

Miljøprojekt Nr. 542 2000

Nye metoder til overvågning af miljøfremmede stoffer i vandmiljøet

Frank Stuer-Lauridsen og Morten Birkved

Cowi

Miljøstyrelsen vil, når lejligheden gives, offentliggøre rapporter og indlæg vedrørende forsknings- og udviklingsprojekter inden for miljøsektoren, finansieret af Miljøstyrelsens undersøgelsesbevilling.

Det skal bemærkes, at en sådan offentliggørelse ikke nødvendigvis betyder, at det pågældende indlæg giver udtryk for Miljøstyrelsens synspunkter.

Offentliggørelsen betyder imidlertid, at Miljøstyrelsen finder, at indholdet udgør et væsentligt indlæg i debatten omkring den danske miljøpolitik.

Miljøstyrelsen
Nye metoder til
overvågning af
miljøfremmede stoffer i
vandmiljøet
Litteraturudredning

April 2000

Dokument nr. 50020-02

Revision nr. C

Udgivelsesdato April 2000

Udarbejdet Frank Stuer-Lauridsen, Morten Birkved

Kontrolleret Jesper Kjølholt

Godkendt Frank Stuer-Lauridsen

Indholdsfortegnelse

1	Forord	6
2	Ordforklaring og forkortelsesliste	7
3	Sammenfatning	9
4	English summary	13
5	Baggrund	17
5.1	Introduktion	17
5.2	Formål	17
5.3	Afgrænsning	17
6	Oversigt over metoder	18
6.1	Introduktion til passive indsamlingsmetoder	18
6.2	Passive akkumulerende <i>in situ</i> metoder	19
6.2.1	<i>Semipermeable membrane device (SPMD)</i>	21
6.2.2	<i>Solvent-fyldte dialyseslanger</i>	21
6.2.3	<i>Empore disks</i>	21
6.2.4	<i>Passive sampling devices (PSD)</i>	22
6.2.5	<i>Blue cotton</i>	22
6.2.6	<i>Solid phase microextraction (SPME)</i>	22
6.3	Ikke evaluerede metoder	23
7	Moniterede stoffer	25
7.1	Prioriterede stoffer	25
7.2	PAI anvendelse opgjort på stofgrupper	27
7.2.1	<i>Pesticider</i>	27
7.2.2	<i>Alifatiske aminer</i>	28
7.2.3	<i>Aromatiske kulbrinter</i>	28
7.2.4	<i>Phenolforbindelser</i>	28
7.2.5	<i>Halogenerede alifatiske kulbrinter</i>	28
7.2.6	<i>Halogenerede aromatiske kulbrinter</i>	28
7.2.7	<i>Polychlorerede phenyler</i>	29
7.2.8	<i>Chlorphenoler</i>	29
7.2.9	<i>Polyaromatiske kulbrinter (PAH)</i>	29

7.2.10	<i>Phosphor-triestre</i>	29
7.2.11	<i>Blødgørere</i>	29
7.2.12	<i>Anioniske detergenter (LAS)</i>	29
7.2.13	<i>Kationiske detergenter</i>	29
7.2.14	<i>Ethere (MTBE)</i>	29
7.2.15	<i>Organotinforbindelser</i>	29
7.2.16	<i>Dioxiner og furaner</i>	30
7.2.17	<i>Andre</i>	30
7.2.18	<i>Vurdering af monitorering af stofgrupper</i>	30
8	Anvendelsesområder	32
8.1	Matricer (fra NOVA)	32
8.1.1	<i>Grundvand, spildevand og regnvand</i>	32
8.1.2	<i>Vandløb</i>	32
8.1.3	<i>Søer</i>	32
8.1.4	<i>Marint</i>	33
8.1.5	<i>Andet</i>	33
8.1.6	<i>Vurdering</i>	33
8.2	Typer af forekomst	33
8.2.1	<i>Vurdering</i>	35
8.3	Screening	35
8.3.1	<i>Inhomogene stofgrupper</i>	35
8.3.2	<i>Screening for prioriterede miljøfremmede stoffer</i>	36
8.4	Kvantitativ monitorering	38
8.4.1	<i>Koncentrationen i det omgivende medie.</i>	38
8.4.2	<i>Beregning af tidsvægtet vandfasekoncentrationer</i>	39
8.4.3	<i>Måling i andre medier</i>	40
8.4.4	<i>Detektionsgrænser</i>	41
8.5	Sammenligning med biota	42
8.5.1	<i>Vurdering for biota</i>	44
8.6	Sediment	45
8.6.1	<i>Vurdering for sediment</i>	46
8.7	Kvalitetssikring, præcision og nøjagtighed	46
8.7.1	<i>Vurdering af kvalitetssikring</i>	48
8.8	Omkostninger	48
9	Status i andre lande	51
9.1	I forskning og lokal afprøvning	51
9.1.1	<i>Danmark, Sverige, Norge og Finland</i>	51
9.1.2	<i>Holland</i>	51
9.1.3	<i>Tyskland</i>	52
9.1.4	<i>UK</i>	52
9.1.5	<i>Nord Amerika</i>	52
9.1.6	<i>Øvrige Europa</i>	53

9.2	Regional overvågning	53
9.3	National overvågning	53
10	Konklusion	54
11	Referencer	56
Bilag		
	Bilag 1: Videncentre	66
	Bilag 2: Metodebeskrivelse	67

1 Forord

Det danske overvågningsprogram, ”nationalt overvågningsprogram for vandmiljøet”, blev igangsat i sin nuværende form 1. januar 1998 og kører frem til 2003 (NOVA 2003) Programmet inkluderer en række miljøfarlige stoffer med prøvetagning i en række delmiljøer. I NOVA 2003 anvendes standard indsamlingsmetoder med fokus på præcis bestemmelse af koncentrationen af de miljøfarlige stoffer i den udtagne prøve.

I forbindelse med en kommende revision af NOVA 2003 er nærværende projekt igangsat med det formål at afdække eksistensen af alternative indsamlingsmetoder, der kan anvendes til monitorering af miljøfremmede stoffer i vandmiljøet. Det har været et ønske, at de alternative metoder kunne anvendes som screeningsmetoder.

Projektet er igangsat i maj 1999 og afsluttet i april 2000. Det er finansieret af Miljøstyrelsen, og har været fulgt af en styringsgruppe bestående af

- Alf Aagaard, Miljøstyrelsen (Formand)
- Carsten Thyge Agger, Miljøstyrelsen
- Susanne Rasmussen, Miljøstyrelsen
- Lars Heerfordt, Skov- og Naturstyrelsen
- Frank Stuer-Lauridsen, COWI

I rapporten er der vægten lagt på det håndbogsagtige, hvor der er flere ”indgange” til emnet. Rapporten har derfor oversigter for hvert emne: stoffer, matricer, udledningsforhold etc. og mere udførlige metodebeskrivelser bagest i projektrapporten.

2 Ordforklaring og forkortelsesliste

SI enheder anvendes i rapporten. De er ikke medtaget i forkortelseslisten.

Forkortelse	Betydning
2,4-D	2,4-Dichlor phenoxyeddikesyre
AF	Akkumuleringsfaktor
Amberlite	Kolonnemateriale
BAM	2,6-dichlorbenzamid
BCF	Biokoncentrationsfaktor
BTEX	Benzen, toluen, ethylbenzen og xylen
C ₁₈	Kolonnemateriale bestående af octyldecylsilica
C _B	Koncentration i "bulk" fasen
C _F	Koncentrationen af stof ved indsamlerens åbning
C _{PAI}	Koncentrationen i PAI'en
C _{SPMD}	Koncentration af stof i SPMD
C _{VAND}	Koncentrationen i vandfasen
Chelex-100	En styren-divinylbenzen copolymer, der indholder parrede iminodiacetat ioner.
COMMPS	Combined monitoring-based and modelling-based priority setting scheme
CW-DVB	Carbowax-divinylbenzen
CX-PDMS	Carboxen-polydimethylbenzen
DDE	DDT nedbrydningsprodukt. 2,2-bis(4-chlorophenyl)-1,1-dichlorethylen
DDT	Dichlordiphenyltrichlorethan
DEHP	Di-ethylhexyl-phthalate
DGT	Diffusion gel technique
D.I.	Detection limt (detektionsgrænse)
DMSO	Dimethylsulfoxid. Opløsningsmiddel.
DMU	Danmarks Miljøundersøgelser
DYNAMEC	Dynamic selection and prioritisation mechanism for hazardous substances
EAC	Ecotoxicological Assessment Criteria
ELISA	Enzyme linked immuno-adsorbant assay
EPA	Environmental Protection Agency (US)
ETU	Ethylthiourea
EU	Den Europæiske Union.
GC	Gaskromatografi
HCB	Hexachlorbenzen
HCH	Hexachlorcyclohexan (lindan)
HPLC	High performance liquid chromatography
IRA 743	Kolonnemateriale
JAMP	Joint Assessment and Monitoring Programme
JMP	Joint Monitoring Programme
k _e	Konstant for det samlede optag og eliminering af et stof i en PAI

Forkortelse	Betydning
K _{ow}	Oktanøl-vand fordelingskoefficient
K _{PAI}	PAI-vandfordelingskoefficient
K _{SPMD}	SPMD-vandfordelingskoefficienten
K _{tw}	Triolein-vand fordelingskoefficient
LAS	Lineære alkylbenzen sulfonater.
LC	Væskekromatografi
M	Massen af stof
MCPA	(4-Chlor-2-methylphenoxy)edikkesyre.
Min.	Minimum
MS	Massespektrometri
MTBE	Methyl t-butyl ether
NOVA 2003	Nationalt program for overvågning af vandmiljøet
NOAA	National Ocean and Atmospheric Administration
OSPAR	Oslo Paris kommissionen
PA	Polyacrylat
PAC	Passive accumulation collector
PAH	Polyaromatiske hydrocarboner.
PAI	Passiv akkumulerende indsamler
PCB	Polychlorerede biphenyler
PCP	Pentachlorphenol
PCT	Polychlorerede triaziner
PDMS	Poly-dimethylsiloxan
PDMS-DVB	Poly-dimethylsiloxan-divinylbenzen
PICT	Pollution induced community tolerance
PISCES	Passive <i>in situ</i> concentration-extraction sampler
pK _a	Syrestyrkekonstant
POP	Persistent organic pollutant
ppb	Parts per billion (10 ⁻⁹). F.eks. µg/kg.
PSD	Passive sampling device
P-triester	Organiske phosphatester
QSAR	Quantitative structure-activity relationship
Resin	Tykt flydende kunststof.
RIZA	Institute for Inland Water Management and Waste Water Treatment, Holland
R _s	Indsamlingsrate (volumen vand "cleared" per tidsenhed, liter/dag)
RSD	Relativ standardafvigelse
SETAC	Society of Environmental Toxicology and Chemistry
SPE	Solid phase extraction
SPMD	Semipermeable membrane devices
SPME	Solid-phase microextraction
t	Tid. F.eks. eksponeringstid for en PAI
TCA	Trichloreddikesyre
Tenax TA	Porøst polymer resin baseret på 2,6-diphenyloxid
TOC	Total organic carbon.
TVG	Tidsvægtet gennemsnit
XAD, XAD-4 XAD-7	Kolonnematerialer

3 Sammenfatning

Overvågning af miljøfremmede stoffer i vandmiljøet er ofte begrænset til målinger af koncentrationen i biota eller sediment. Ofte er koncentrationen i vandfasen for lav eller forekomsten af stoffet varierer over tid, så der ikke er praktisk muligt at indsamle en repræsentativ prøve ved en simpel prøvetagning. Her vil en indsamlingsteknik, som 1) foregår *in situ*, 2) sker over et længere tidsrum, 3) foretager samtidig opkoncentrering, og 4) fungerer uden energitilførsel, være et godt alternativ til konventionel prøvetagning. I denne litteraturudredning er nogle alternative metoder beskrevet, som lever op til denne karakteristik og som kan anvendes i det akvatiske miljø. Metoderne kaldes samlet for passive akkumulerende indsamlere (PAI'er). De følgende emner er behandlet: de tilgængelige PAI metoder, de testede/indsamlede stoffer, anvendeligheden i akvatiske delmiljøer, og sammenligneligheden med resultater fra konventionel måling af koncentrationen i vand, sediment og biota. Der er givet en samlet evaluering af muligheden for at anvende PAI metoder til monitoringsformål.

I forbindelse med denne rapport er en PAI defineret som et ikke-biologisk objekt der kan optage stoffer imod en koncentrationsgradient uden at få tilført energi. En semipermeabel membran er ikke krævet, selvom der fleste PAI'er har en sådan. På grund af den måde stofferne optages og bindes på, akkumulerer alle PAI'er de frit opløste miljøfremmede stoffer i vandfasen, dvs. de stoffer som ikke er bundet til opløst eller partikulært materiale i vandet.

PAI metoder

Mange PAI'er har kun fundet anvendelse i ganske få studier, og er derfor heller ikke anvendt i monitoringssammenhæng. Den mest succesfulde PAI i dag er semipermeable membrane device (SPMD), men også den solventfyldte dialyseslange har været anvendt i flere undersøgelser og af flere laboratorier. For nylig er en PAI ("Passive Sampler"), som er baseret på tilsvarende anerkendte principper, blevet præsenteret og ringtestet, men resultater fra feltundersøgelser er ikke offentliggjort. Empore disk og solid phase micro extraction (SPME) metoden er baseret direkte på laboratorieudstyr, men har potentiale for anvendelse *in situ*.

Indsamlede eller undersøgte stof typer

Det funktionelle princip i en PAI er næsten udelukkende baseret på akkumulation af stoffet i en hydrofob matrice, og derfor er stort set alle de testede stoffer upolære organiske stoffer.

En forkortet liste over testede stoffer omfatter organochlorerede pesticider, organophosphater, pyrethroider, udvalgte urea derivater, triaziner, aromatiske kulbrinter, alkyphenol forbindelser, halogenerede aliphatiske kulbrinter, halogenerede aromatiske kulbrinter, chlorophenyl (PCB/PCT), chlorophenoler, polycykliske aromatiske kulbrinter (PAH), fosfat-triestre, phthalater, anioniske detergenter (LAS), kationiske detergenter, organotin forbindelser, dioxiner og furanes, og forskellig specielle forbindelser (f.eks. non-nitro musk duftstoffer og algetabolitter).

Tabel 3.1

Oversigt over PAI metoder der er anvendt eller kan anvendes *in situ*. Flere indsamlingsformål kan identificeres: bestemmelse af koncentrationen af stof i vandfasen (kvantitativ), kvalitative eller semi-kvantitativ bestemmelse af forekomst (screening), indsamling af materiale til toksicitetstests (toksicitetstests), bestemmelse af biokoncentrationspotentiale (biokoncentration)

PAI metode (benævnt efter orig. reference)	Indhold/membran	Stoffer	Formål
"Semipermeable membrane devices" (SPMD)	Triolein / polyethylen	Fedtopløselige stoffer	Kvantitativ, screening, toksicitetstest
"Solvent-fuldte dialyseslanger"	Hexan eller heptan/ dialysemembran	Fedtopløselige stoffer	Screening
"Empore disks"	Filter imprægneret med C18 resin /ingen membran	Fedtopløselige stoffer	Biokoncentration
"Passive <i>in situ</i> concentration extraction sampler" (PISCES)	Hexan / polyethylen membraner	Organochlor-forbindelser	Screening
" <i>In situ</i> monitoring"	Polyurethan / fiberglasvæv	Aromatiske forbindelser	Screening, toksicitetstest
"Permeation sampling" (not <i>in situ</i>)	XAD-7, Tenax TA / polycarbonat membran	Phenol-forbindelser	Kvantitativ
Passiv indsamler (testet <i>in situ</i>)	Iso-octan / polyethylen	Chlordan og dieldrin	Kvantitativ
"Ground water monitoring" (direkte i vand)	C18, XAD, Amberlite og polyurethan / keramisk membran	PAH, PCB og pesticider	Kvantitativ
"Ground water monitoring"	Diverse adsorbenter / Gore-tex membran	VOC'er og SVOC'er	Screening
"Passive dosimetry" (ikke <i>in situ</i>)	Aktivt kul / huller i acrylplade	p-xylen og atrazin	Kvantitativ
"Passive sampling devices" (anvendt i jord)	C-18, XAD-4, 2,2,4-trimethylpentan / polyethylen	PCB og pesticider	Screening
Passiv indsamler til flygtige aromater i vand	Porapak Q, Tenax-TA / Silicone polycarbonat	Monocycliske aromater	Kvantitativ (målt via gasfase)
"Passive Sampler"	Forskellige kromatografimaterialer / forskellige membraner	Organiske stoffer og metaller	Kvantitativ
"Blue cotton"	Phthalocyanin trisulfonat / ingen membran	Phthalater og aromatiske forbindelser	Toksicitetstest
Solid phase micro extraction, SPME (ikke <i>in situ</i>)	Div. materialer / ingen membran	Forskellige stoffer afh. af materialevalg	Screening

Generelt er PAI'er ikke blevet anvendt til at indsamle flygtige stoffer (f.eks. MTBE) eller hydrofile stoffer som pesticiderne phenoxysyrer, sulfonyl urea-forbindelser, dithiocarbamater, carbamater, benzonitrilforbindelser, halogenerede carboxylsyrer eller aliphatiske aminer. Disse stoffer er alle med i det danske overvågningsprogram "nationalt overvågningsprogram for vandmiljøet" (NOVA 2003). Der har været undersøgt for anioniske og kationiske detergenter, men de nuværende PAI metoder er ikke velegnede.

Anvendelse i delmiljøer

Der er ingen grundlæggende problemer med at anvende PAI'er i marine matricer i forhold til ferske vand. SPMD'er har været eksponeret i en række matricer: vandløb og floder, søer, kystnære og åbent hav områder, kildevand og spildevand. Solvent-fyldte dialyseslanger har også været eksponeret i en række delmiljøer, men er en mindre robust konstruktion. Flere forskellige PAI'er har været eksponeret i det terrestriske miljø.

Sammenligning med koncentrationen i vand, sediment og biota

PAI'er som er udviklet til kvantitative eller semikvantitative anvendelser *in situ* eksponeres typisk mellem en og fire uger. Under eksponeringsperioden akkumuleres stoffer i PAI'en. Frigivelsesraten er meget langsom, og PAI'er kan derfor anvendes som "vagthunde" til overvågning af forbigående emissioner.

Der er udviklet matematiske beskrivelser af optagelses- og frigivelsesrater for SPMD'er. For en lang række miljøfremmede stoffer er de laboratorie- og kalibreringsdata tilgængelige, som er nødvendige for beregning af vandkoncentrationen fra koncentrationen af et stof i en SPMD. Ved svingende koncentration af en stof i vandfasen vil beregningen give et tidsvægtet gennemsnit for eksponeringsperioden.

Nogle PAI'er (f.eks. Empore disk) kan anvendes direkte til beregning af biokoncentreringspotentialet, og de fleste optager stofferne fra den frit opløste fase, som for mange organismer er lig med den biotilgængelige fase. PAI'er anvendes derfor ofte i kombination med toxicitetstest og til estimering af biotilgængelighed.

PAI'er har været eksponeret til porevand direkte i sediment både *in situ* og i laboratoriet. Eksponeringsforholdene er for komplicerede til direkte beregning af porevandskoncentrationen af et miljøfremmed stof på samme måde som for vandfasen, men PAI'er kan med fordel anvendes til screeningsformål, da detektionsgrænserne for stærkt hydrofobe stoffer er bedre end ved konventionelle analyser.

Omkostninger og kvalitet

Af de nævnte PAI'er er kun SPMD kommercielt tilgængelig. Et overslag viser sammenlignelige priser med konventionel vandprøveindsamling og formodentlig betydelig lavere priser sammenlignet med automatisk prøvetagning *in situ*. Der er kun få *in situ* data på nøjagtighed og præcision af PAI'er. SPMD'er har de bedste data med hensyn til relative standard afvigelse, typisk mellem 5 og 30% (de bedste data for hydrofobe stoffer).

PAI anvendelighed til monitorering

PAI'er kan anvendes til kvantitativ bestemmelse af specifikke miljøfremmede stoffer og til semikvantitativ bestemmelse af en række stoffer afhængig af PAI'ens egenskaber. PAI'er er evalueret i forhold til nationale og internationale lister over prioriterede miljøfremmede stoffer.

Tabel 3.2

Metoders anvendelighed for semi-kvantitativ indsamlings anslået i forhold til lister med prioriterede stoffer (metaller undtaget). Rang: God (>75%), Medium (25-75%), Ringe (<25%).

Liste over Prioriterede stoffer	SPMD	Solvent-fyldte dialyseslanger	PSD ^b	”Passive Sampler”
Vandrammedirektiv (COMMPS) ^a	God	Ringe	Medium	Medium ^c
EU Vandkvalitetskriterier	Medium	Ringe	Ringe	Medium
OSPAR Joint Monitoring Program	God	Medium	Medium	God ^c
OSPAR DYNAMEC	God	Ringe	Medium	God ^c
NOVA 2003	Medium	Ringe	Ringe	Medium ^c

^a Draft First Priority List; ^b Data for jordmiljø medtaget; ^c Ekstrapoleret fra laboratoriedata, ingen *in situ* data tilgængelige.

Den bedst anvendelige PAI metode i dag til miljøfremmede stoffer vurderes at være SPMD. Dette er også den metode som internationalt testes med henblik på anvendelse til monitoring.

4 English summary

Monitoring of organic contaminants in the aquatic environment is often limited to measurement of the concentration in biota or sediment. Typically, the concentration in the water phase is too low or the concentration varies with time, and the collection of a representative sample is not practically feasible. A technique where sample collection occur 1) *in situ*, 2) over an extended time scale, 3) with simultaneous pre-concentration of the contaminants in the sampler, and 4) without requirements of energy, has the characteristics of a possible alternative. These alternatives are described in the report based on a literature survey of the published methods on passive accumulating collectors (PACs) for the aquatic environment. The following issues are addressed: the types of PACs available, the range of compounds collected or tested, the applicability in environmental compartments and conditions, and the possibilities of comparison to concentrations in water, sediment or biota. A final evaluation relative to the usefulness for monitoring purposes is given.

For the purpose of this review a PAC was defined as an abiotic object capable of accumulating compounds against a concentration gradient without an energy source. A semipermeable barrier was not required, although most PACs have this feature. Due to the type of interaction or the barrier all the PACs accumulate compounds from the truly dissolved phase, i.e. not bound to dissolved or particulate matter.

The types of PACs available

Many passive sampling devices have been used only in a few studies and have not gained application in monitoring. The most successful PAC presently, is the semipermeable membrane device (SPMD), but the solvent-filled dialysis tubing has also been used in a number of studies and laboratories. Recently, a "Passive Sampler" based on similar proven principles has been presented and tested in a Round Robin exercise, but results have not yet been presented of *in situ* tests. The Empore disk and the solid phase micro extraction (SPME) methods are based directly on laboratory equipment, but do have potential *in situ* applicability.

The range of compounds collected or tested

The principle of the PACs is almost exclusively based on accumulation of the compound in a hydrophobic matrix, and obviously the majority of tested and detected compounds are non polar organics.

An abbreviated list of tested compounds comprise the groups of organochlorine pesticides, organophosphates, pyrethroids, selected urea derivatives, triazines, aromatic hydrocarbons, alkyphenol compounds, halogenated aliphatic hydrocarbons, halogenated aromatic hydrocarbons, chlorophenyls (PCB/PCT), chlorophenols, polyaromatic hydrocarbons (PAH), phosphate triesters, phthalates, anionic detergents (LAS), cationic detergents, organotin compounds, dioxins and furans, and various special compounds (e.g. non-nitro musk fragrances and algal metabolites).

Table 4.1

Overview of published PAC methods that have been used or can be used *in situ*. Several sampling purposes are identified: determination of contaminant concentration in the water (quantitative), qualitative or semi-quantitative determination of occurrence (screening), collection of material for toxicity tests (toxicity tests), determination of bioconcentration potential (bioconcentration)

PAC method (as named in orig. reference)	Content/membrane	Target compounds	Sampling purpose
"Semipermeable membrane devices" (SPMD)	Triolein / polyethylene	Lipophilic	Quantitative, screening, toxicity tests
"Solvent-filled dialysis membranes"	Hexane or heptane/ dialysis membrane	Lipophilic	Screening
"Empore disks"	Filter with C18 resin /no membrane	Lipophilic	Bioconcentration
"Passive <i>in situ</i> concentration extraction sampler" (PISCES)	Hexane / polyethylene membrane	Organochlorines	Screening
" <i>In situ</i> monitoring"	Polyurethane / fiberglass	Aromatic compounds	Screening, toxicity tests
"Permeation sampling" (not <i>in situ</i>)	XAD-7, Tenax TA / polycarbonate membrane	Phenolic compounds	Quantitative
"Ground water monitoring" (directly in water)	C18, XAD, Amberlite and polyurethane / ceramic membrane	PAHs, PCBs and pesticides	Quantitative
Passive sampler (tested <i>in situ</i>)	Iso-octane / polyethylene	Chlordane and dieldrin	Quantitative
"Ground water monitoring"	Various adsorbents / Gore-tex membrane	VOCs and SVOCs	Screening
"Passive dosimetry" (not <i>in situ</i>)	Activated carbon / perforated acrylic	p-xylene and atrazin	Quantitative
"Passive sampling devices" (used in soil)	C-18, XAD-4, 2,2,4-trimethylpentane / polyethylene	PCBs and pesticides	Screening
"Passive Sampler"	Various chromatographic materials / various membranes	Organic compounds	Quantitative
Passiv sampler for volatile aromatics in water	Porapak Q, Tenax-TA / Silicone polycarbonate	Monocyclic aromatics	Quantitative (via gasphase)
"Blue cotton"	Phthalocyanin trisulfonate / no membrane	Phthalates and aromatics	Toxicity tests
Solid phase micro extraction, SPME (not <i>in situ</i>)	Various materials / no membrane	Various compounds	Screening

Generally, PACs have not been used in water for collection of volatiles (e.g. MTBE) or hydrophilic compounds such as the pesticides phenoxy acids, sulfonyl urea compounds, dithiocarbamates, carbamates, benzonitrils, halogenated carboxylic acids, or for aliphatic amines. These compounds are all on the Danish national monitoring programme for the aquatic environment. Although the ionic detergents have been tested with PACs, accumulation is not feasible.

Applicability in environmental compartments and conditions

There are no fundamental obstacles or technical difficulties in applying PACs in marine and fresh water environments. SPMDs have been exposed in a range of aqueous compartments: small streams and rivers, lakes, coastal zone and open sea, well water and waste water. Solvent-filled dialysis tubes have also been exposed in various compartments, but is a less robust construction. Several PACs have been used in terrestrial studies.

Comparison to water, sediment or biota concentration

PACs developed for quantitative or semi-quantitative use *in situ* are typically exposed from one to four weeks. During the exposure period contaminants are accumulated and contained within the PAC. The compounds are released only very slowly and the PACs can therefore be used as “guard dogs” for monitoring transient emissions.

Mathematical descriptions of uptake and release processes have been developed for SPMDs. For a range of compounds the necessary laboratory calibration data are available, which allow calculation of the water concentration of a compound from the concentration in the SPMDs. At oscillating concentrations in the aqueous phase the concentration calculated will be a time weighted average.

Some PACs (Empore disks) can be used for calculating the bioconcentration potential directly, and most will accumulate from the truly dissolved phase, which for many organisms is also the bioavailable phase. PACs are therefore often used in toxicity tests and for estimation of bioavailability.

PACs have been exposed in interstitial water of sediment *in situ* and in laboratory experiments. The exposure conditions are too complicated for direct calculation of the interstitial water concentration of contaminants, but PACs (presently the SPMDs), may be advantageous for screening purposes, since the detection limits for strongly hydrophobic compounds are superior to conventional water sample analysis.

Cost and quality

Only the SPMD is available commercially. An estimate of the cost shows comparable prices with conventional water sampling and most likely considerably lower cost compared to automatic *in situ* sampling. Only a few *in situ* data on accuracy and precision are available for PACs. Among PACs the SPMDs show the best performance data with relative standard deviations typical from 5-30% (the better data for the more hydrophobic compounds).

PAC usefulness in monitoring

PACs may be used for quantitative determination of specific compounds and for semi-quantitative screening for a range of compounds depending on the characteristics of the PACs. The PACs have been evaluated according to a number of national and international lists of priority pollutants.

Table 4.2

PAC method ranked according to percentage of compounds on the list the method has potential for sampling semi-quantitatively (metals excluded). Rank: Good (>75%), Medium (25-75%), Poor (<25%)

List of Priority Pollutants	SPMD	Solvent-filled dialysis tubes	Various Passive Sampling Devices ^b	"Passive Sampler"
Water Framework Directive (COMMPS) ^a	Good	Poor	Medium	Medium ^c
EU Water Quality Criteria	Medium	Poor	Poor	Medium
OSPAR Joint Monitoring Program	Good	Medium	Medium	Good ^c
OSPAR DYNAMEC	Good	Poor	Medium	Good ^c
Danish Monitoring Programme (NOVA 2003)	Medium	Poor	Poor	Medium ^c

^a Draft First Priority List; ^b Including soil data; ^c Extrapolated from laboratory data, no field data available.

In conclusion, the most useful PAC method for hydrophobic organic contaminants available presently is the SPMD. This is also the method, which has been adopted in several countries for testing as a monitoring device.

5 Baggrund

5.1 Introduktion

Overvågning af miljøfarlige stoffer i vandmiljøet er i Danmark og vore nabolande næsten udelukkende baseret på konventionel prøvetagning og analyse af vand, sediment og biota. Det er også tilfældet i ”nationalt overvågningsprogram for vandmiljøet” (NOVA 2003) i Danmark. Her anvendes klassiske indsamlingsmetoder med de muligheder for kvalitetssikring, ringtest og referencematerialer, som velkendte metoder giver, og de ulemper som begrænsninger i detektionsgrænser giver for valg af stoffer og matricer.

5.2 Formål

I forbindelse med en kommende revision af NOVA 2003 er nærværende projekt igangsat med det formål at afdække eksistensen af alternative metoder, der kan anvendes til monitoring/screening af miljøfremmede stoffer i vandmiljøet.

5.3 Afgrænsning

Rapporten omhandler metoder som kan anvendes eller som har potentiale for anvendelse til monitoring af miljøfremmede stoffer i vandmiljøet. Miljøfremmede stoffer omfatter organiske stoffer, altså ikke metaller. Metaller og miljøfremmede stoffer omtales samlet som miljøfarlige stoffer. Der er altovervejende fokuseret på:

- passive metoder der anvendes direkte i vandmiljøet - *in situ*
- simple prøvetagere med fortolkelige resultater
- metoder som er egnede til screening
- miljøfremmede stoffer

Projektet omfatter derfor ikke en række beslægtede metoder, som kort omtales i afsnit 6.3:

- ◆ laboratoriemetoder (ekstraktion, analyse og detektion),
- ◆ automatiske eller manuelle prøvetagningsmetoder
- ◆ metoder til indsamling af metaller eller flygtige forbindelser
- ◆ biologiske monitoringsmetoder

Med hensyn til valg af stoffer er der lagt vægt på NOVA 2003 programmets stoffer, men relevansen af metoderne er også vurderet i forhold til en række prioriterede stoflister fra internationale organisationer.

6 Oversigt over metoder

6.1 Introduktion til passive indsamlingsmetoder

Passiv indsamling af er kendt fra mange områder af miljøovervågningen. Dosimetre, som det kendes fra arbejde med radioaktive stoffer, er en passiv "indsamling" af radioaktiv stråling, og indenfor måling af luftforurening især i arbejdsmiljø har passiv (eller diffusiv) indsamling af luftarter været kendt i mere end 25 år /1/. Passiv indsamling er også kendt fra økologien, hvor der indsamles epiflora og -fauna, som sætter sig på udsatte kunstige substrater. Det passive princip er også blevet brugt til indsamling af fastsiddende mikroalger i PICT konceptet (Pollution Induced Community Tolerance), hvor effekter af miljøfarlige stoffer måles på algerne /2/.

Indsamlende fase og membran

Passive indsamlingsmetoder for kemiske stoffer omfatter metoder, som kan isolere de relevante stoffer, og hvis virkemåde ikke er baseret på tilført energi, i modsætning til konventionelle manuelle og automatiske metode. Generelt er der tale om en *indsamlende fase* (vand, organisk solvent eller polymer) som er omsluttet af en gennemtrængelig diffusionsbarriere, oftest en semipermeable *membran*. Metoderne er særligt populære, hvor det er upraktisk eller besværligt at anvende mekanisk eller elektrisk apparatur ved indsamlingen, og hvor det anses for vigtig ikke at forstyrre de naturlige ligevægte mere end højst nødvendigt. Det gælder f.eks. ved indsamling af stoffer fra den fase som ikke er bundet til organisk stof, i porevand i sediment, poreluft i jord, og ikke mindst ved længerevarende prøveudtagning. En opdeling af måder prøver kan indsamles på er illustreret herunder:

Aktive metoder :

- Manuelle
- Automatiske

Passive metoder :

- 1 : 1 metoder
- Opkoncentrerende metoder

De tidlige metoder

De første passive metoder (1 : 1 metoder uden opkoncentrering) tog sigte på at måle ligevægte af uorganiske stoffer over dialysemembraner i strømmende vand /3/ og i sediment-vand grænselaget /4/. Dialysemembraner var fordelagtige, fordi de kan fås med så små porestørrelser, at kun frit opløste molekyler af de relevante stoffer kan passere. Desværre er membranen af cellulose og modtagelig for mikrobiel nedbrydning. Disse indsamlere blev senere udviklet til "peepers", små indsamlingskopper med et mere modstandsdygtigt filter over åbningen, som i dag især anvendes i porevand i sedimenter /5/. I sin oprindelige udformning anvendtes passiv indsamling mest på metaller og næringsstoffer. Det skyldes, at det begrænsede volumen vand i indsamleren (få ml) er for lidt til bestemmelse af de typiske miljøfremmede stoffer med de kendte analysemetoders detektionsgrænser.

Opkoncentrerende metoder

I dette projekt er de **opkoncentrerende metoder** i fokus, og det er den "nye" generation af passive indsamlere, som blev lanceret i slutningen af 1980'erne /6/, /7/, /8/ og /9/. I modsætning til den første generation er der nu tale om passive akkumulerende indsamlere (PAI'er), hvor stoffer ophobes i den indsamlende fase til en højere koncentration end den omgivende vand-fase. Akkumuleringsfaktoren (AF) svinger mellem 100-1.000.000 afhængig

af stof og PAI, og det er ofte tilstrækkeligt til at bestemme forekomsten af en række almindelige miljøfarlige stoffer på trods af det begrænsede volumen (<10 mL).

Selektivitet

Det har hidtil oftest været en fedtopløselig (hydrofob) fase, som der er akkumuleret til. Det giver både fordele og ulemper: nogle af de stoffer som det er vanskeligt at måle i vand med traditionelle metoder (PAH'er, PCB'er og andre hydrofobe stoffer) er betydeligt lettere at måle på denne måde pga. opkoncentreringen; til gengæld giver det også en selektivitet, således at vandopløselige og ioniserede stoffer ikke akkumuleres så effektivt.

De fleste PAI-metoder indsamler den del af de overvågede stoffer, som er opløst direkte i vandfasen. Dvs. at stof bundet til suspenderede partikler eller opløst organisk materiale, som i et vist omfang medbestemmes i konventionel prøvetagning og analyse, ikke er med i resultater fra PAI'er.

Kvalitativ/kvantitativ

Der kan være stor forskel på metoderne, ikke blot den fysiske udformning, men også deres formål. Alle de nævnte metoder kan give et kvalitativt svar: ”stof A var her”, ”stof B var ikke”; nogle er videreudviklet især med det formål at gøre det muligt at beregne koncentrationen af stof A i vandet omkring, andre kan bruges til at beskrive bioakkumulation af stoffet.

Økotoxikologiske test

I flere metoderne kan PAI'en tømmes eller ekstraheres, og materialet har været anvendt til at screene prøver i (øko-)toksikologiske test.

Akkumulering i biota

PAI'er kan i et vist omfang erstatte transplantationsudsætninger med organismer i vandfasen, og kan yderligere eksponeres under betingelser, hvor akkumuleringsresultater indhentet med organismer vil være en umulighed eller svært fortolkelige pga. organismernes kondition.

6.2 Passive akkumulerende *in situ* metoder

Der er flere potentielt ”interessante” metoder til overvågningsformål. Det er dog typisk af flertallet af metoder er udviklet og anvendt i et enkelt eller meget få studier. Kun få af PAI-metoderne har været prøvet i et omfang, hvor de kan siges at være slået an til monitoringsbrug. Man kan betragte anvendelsen af PAI som en kemisk ekstraktion der udføres *in situ* i stedet for i laboratoriet. Der er derfor en flydende overgang mellem laboratoriemetoder og metoder, der kan anvendes *in situ*, og flere metoder støtter sig på kendte laboratoriemetoder. Metoderne er yderligere omtalt i bilagsmaterialet.

Frit opløst koncentration og biotilgængelighed

Stort set alle metoderne i Tabel 6.1 indsamler udelukkende fra den frit opløste fase af stofferne uden at få partikler med. Det vil sige, at for stoffer med stor adsorption (høj K_{ow}) eller i matricer med høj koncentration af opløst organisk stof (TOC, humussyre) kan der være forskel på den koncentration en PAI viser og en målt total koncentration i vandfasen. Der er dog mange fordele ved at måle den frit opløste fase: Det er denne fase som står i ligevægt med luft, opløst organisk stof og partikelfaser, ligesom den for de fleste vandlevende organismer regnes som den primære biotilgængelige fase.

Tabel 6.1

Oversigt over PAI metoder der er anvendt eller kan anvendes in situ
Overview of PAC methods that have been used or can be used in situ.

PAI metoder	Indhold/"membran"	Stoffer	Formål ^a
Semipermeable membrane devices (SPMD) /9/	Triolein / polyethylen	Fedtopløselige stoffer	Kvantitativ, screening, toksicitetstest
Solvent-fuldte dialyseslanger /6/	Hexan eller heptan/ dialysemembran	Fedtopløselige stoffer	Screening
Empore disk /10/	Filter med C18 resin / ingen membran	Fedtopløselige stoffer (kun få data)	Biokoncentration
"Passive <i>in situ</i> concentration extraction samplers, PISCES" /11/	Hexan / polyethylen membraner	Organochlorforbindelser	Screening
<i>In situ</i> monitorering /12/	Polyurethan / fiberglasvæv	Aromatiske forbindelser	Screening, toksicitetstest
"Permeation sampling" /8/ (ikke <i>in situ</i>)	XAD-7, Tenax TA / polycarbonat membran	Phenol-forbindelser	Kvantitativ
Grundvandsmonitoring direkte i vandfanen /13/	C18, XAD, Amberlite og polyurethan / keramisk membran	PAH, PCB og pesticider	Kvantitativ
Grundvandsmonitoring direkte i vandfanen /14/	Diverse adsorbenter / Gore-tex membran	VOC'er og SVOC'er	Screening
"Passive dosimetry" (ikke <i>in situ</i>) /7/	Aktivt kul / huller i acrylplade	p-xylen og atrazin	Kvantitativ
Passive sampling devices i jord /15/ og /16/	C-18, XAD-4, 2,2,4-trimethylpentan / polyethylen	PCB og pesticider	Screening
Passiv indsamler (testet <i>in situ</i> /17/)	Iso-octan / polyethylen	Chlordan og dieldrin	Kvantitativ
"Passive sampler" /18/	Forskellige kromatografimaterialer / forskellige membraner	Organiske stoffer og metaller	Kvantitativ
Passiv indsamler til flygtige aromater i vand /19/	Porapak Q, Tenax-TA / Silicone polycarbonat	Monocycliske aromater	Kvantitativ (målt via gasfase)
Blue cotton /20/	Phthalocyanin trisulfonat / ingen membran	Phthalater og aromatiske forbindelser	Toksicitetstest
SPME /21/ (ikke <i>in situ</i>)	Div. materialer / ingen membran	Forskellige stoffer afh. af materialevalg	Screening

^a Flere indsamlingsformål kan identificeres: bestemmelse af koncentrationen af stof i vandfasen (kvantitativ), kvalitative eller semi-kvantitativ bestemmelse af forekomst (screening), indsamling af materiale til toksicitetstests (toksicitetstests), bestemmelse af biokoncentrationspotentiale (biokoncentration).

6.2.1 Semipermeable membrane device (SPMD)

En type PAI er særlig velundersøgt og SPMD (semipermeable membrane device) er begyndt at vinde indpas til vandovervågning, især i USA, hvor metoden er udviklet for ca. 10 år siden /9/. Den anvendte type er en lukket flad polyethylenslange, ca. 1 m lang og fyldt med et fedtstof (triolein), med en samlet vægt på ca. 5 g /22/. SPMD'er kan eksponeres over længere tid i vand (og luft). Alle fedtopløselige stoffer kan optages ($\log K_{ow} > 2-3$), men generelt optages kun stoffer, som ikke er ioner. Man skal derfor være opmærksom på om stofferne forekommer ioniseret ved miljøets pH. For stoffer, som har en oktanol-vandkoefficient < 200 er kapaciteten i membranen lille og SPMD er ikke en optimal indsamler, med mindre der tilsættes kompleksdannere. Der gælder tilsvarende for metaller, som kan optages, men kun ved ændring af SPMD'ens sammensætning. Metoden er beskrevet i detaljer i flere oversigtsartikler /22/, /23/, /24/, og der er publiceret mere end 50 artikler om anvendelsen.

Der er også grupper, som arbejder med tilsvarende SPMD design, men ændrede materialevalg og dimensioner. F.eks. membran med et mere favorabelt overflade/volumen-forhold for hurtig ligevægt /25/, mindre membraner og membraner uden solvent /26/.

I følge J. Huckins (medudvikler af SPMD) /27/, er der arbejde i gang for at udvikle en SPMD indsamler, som er bedre egnet til mere hydrofile stoffer. Der er foreløbig anvendt teststofferne 17α -ethinylestradiol, diazinon og atrazin /28/.

6.2.2 Solvent-fyldte dialyseslanger

Den "oprindelige" PAI metode består af et rør af en almindelig cellulosebaseret dialysemembran, som omslutter et volumen organisk opløsningsmiddel, typisk hexan /6/. Hydrofobe miljøfremmede stoffer søger ind i den fase fra vandet og stofferne opkoncentreres. Membranen tillader samme molekylstørrelser at passere som en biologisk membran (molekylvægt cut-off 1000 Dalton \approx 1000 g/mol). Metoden er baseret på samme diffusionsprincipper som biokoncentring af hydrophobe fremmedstoffer i fisk og invertebrater. Solvent-fyldte dialyseslanger kan bruges til at estimere relative bidrag til bioakkumulation fra den potentielt biotilgængelige frit opløste fase.

Solvent-fyldte dialyseslanger kan kun vanskeligt anvendes til måling af vandkoncentrationen, men er anvendelige til screeningsformål. I forhold til monitorering og analyse af organismer er solvent-fyldte dialyseslanger af ensartede dimensioner og sammensætning, de er simplere at håndtere i laboratoriet end muslinger og kræver ofte mindre oprensning, da en del interfererende stoffer ikke passerer membranen. Metoden er nem og billig, da den kan produceres i eget laboratorium, men har vist sig ikke at have helt samme potentiale som SPMD'er.

6.2.3 Empore disks

Empore disks er filtre imprægneret med et standard kolonnemateriale (ofte en C18 resin), som normalt bruges til ekstraktion af hydrofobe organiske stoffer i vandprøver. De er ikke omsluttet af en membran, men dyppes i vand *in situ* (som en tepose) og ekstraherer miljøfremmede stoffer direkte fra vandet /10/. Imprægnerede filtre er blevet anvendt til at ekstrahere prøver med højt indhold af fine partikler uden at få medbestemt den partikelbundne fraktion /29/. Der er kun ganske få publikationer med Empore metoden, og det er ikke muligt, at vurdere den reelt i forhold til *in situ* anvendelse.

6.2.4 Passive sampling devices (PSD)

Under denne overskrift er der samlet en række forskellige metoder, som lever op til PAI definitionen, men som ikke er anvendt i mere end et eller nogle ganske få projekter, nogle er dog ret nye og kan udvikle sig til mere populære metoder. De består alle af en membran omkring en organisk fase (et solvent eller en absorberende resin).

- ◆ ”Passive *in situ* concentration extraction sampler” (PISCES) som er hexan i et messingrør med polyethylenmembran for åbningerne /11/.
- ◆ Polyurethan propper omsluttet af fiberglasvæv /12/.
- ◆ Polymere adsorbenter (XAD-7 eller Tenax TA) bag en silicone polycarbonatmembran /8/ (ikke *in situ*).
- ◆ Forskellige adsorptionsmaterialer (C18, XAD, Amberlite og polyurethan) bag en keramisk membran eller Gore-tex® til brug ved grundvandsmonitoring for PAH, PCB og pesticider direkte i vandfanen /13/, /14/.
- ◆ Aktivt kul bag en acrylplade med diffusionshuller /7/. Metoden har været testet i laboratoriet på p-xylen og atrazin.
- ◆ Polymerposer med adsorberende resiner /15/ og /11/, som har været brugt i jordluft.
- ◆ Polyethylenslange med iso-octan, som har været testet *in situ* på chlordan og dieldrin /17/.
- ◆ ”Passive sampler” er en indsamler med diffusionsbegrænsende membraner foran diverse absorptionsmaterialer i et PTFE hus /18/. Den har været testet overfor forskellige organiske stoffer og metaller, men er ikke publiceret pga. patentansøgning.
- ◆ En passiv indsamler til flygtige aromater i vand har været testet under laboratoriebetlinger /19/. Princippet er her at opsamle stofferne i gasfasen i indsamleren under eksponering i vandet.

Disse metoder behandles under et og gives samlet benævnelsen PSD (passive sampling devices), hvis de ikke omtales ved eget navn.

6.2.5 Blue cotton

Med opsamlingsmaterialet ”Blue cotton” (nogle gange benævnt ”blue rayon”) kan man opsamle phthalater og aromatiske forbindelser med tre eller flere ringe /20/. Det skyldes disse stoffers affinitet for copper-phthalocyanin trisulfonat, som rayon’en er imprægneret med (og som gør den blå). Metoden anvendes primært i Japan og bruges *in situ* til opsamling af store stofmængder til test for mutagenicitet. Der vil ikke blive lagt vægt på denne metode, som er ganske stofs specifik og ikke er kvantitativ.

6.2.6 Solid phase microextraction (SPME)

Solid phase microextraction (SPME) er egentlig ikke en *in situ* metode, men en ny, effektiv og simpel ekstraktionsmetode til stoffer i vand og luft /21/. Den er baseret på kendte gaschromatografiske kolonnematerialer, som i form af meget fine fibre eksponeres direkte i vandprøven (eller i headspace over prøven) og ekstraherer prøven. Der kræves ofte kun få mL prøve. Fi-

brene analyseres så direkte på en gaschromatograf. Som den anvendes i dag går fibrene meget hurtigt i ligevægt ved eksponering, og metoden tilbyder derfor ikke tidsintegrering, men svarer i sit princip til ekstraktion af en normal prøve uden anvendelse af organisk solvent. Gennemgang af alle laboratorieapplikationer af SPME ligger udenfor projektets rammer, men der er medtaget enkelte relevante referencer i nærværende rapport.

Der er dog ingen tvivl om, at metoden kan modificeres relativt simpelt til længere eksponeringstider i vand, således at SPME kan anvendes til tidsintegrerende prøvetagning i vand. Det er allerede sket for eksponering i luft /30/, /31/. I følge Prof. J. Pawliszyn, som udviklede SPME, er der ikke information om denne type anvendelser i vandmiljø, men der forskes også i dette aspekt /32/. Senest har en hollandsk gruppe korreleret SPME med biokoncentrering /33/.

Der vil dog formodentlig gå adskillige år, før der er udviklet en praktisk standardiseret metode. Der kan også anvendes mange forskellige fibermaterialer afhængig af de undersøgte stoffer, hvilket vil kræve en større kalibreringsarbejde og/eller anvendelse af interne standarder.

6.3 Ikke evaluerede metoder

Aktive og automatiske metoder

Der anvendes en række aktive metoder til at monitere for miljøfremmede stoffer i vandmiljøet. Den hyppigste er utvivlsomt blot at tage en vandprøve i en flaske, men især i åbne farvande eller vandløb, hvor koncentrationen af miljøfremmede stoffer kan være lav eller svingende, overvåges i stedet biota og/eller sediment. Vandprøverne vil kun give et øjebliksbillede, og i det omfang der ønskes prøver fra længere tidsrum anvendes ofte automatiske prøvetagere. Automatiske prøvetagere er typisk en vacuum prøvetager, som tids- eller flowproportionalt udtager en prøve, og som kræver tilførsel af energi (el) for at kunne udføre aktiviteten.

For miljøfremmede stoffer er der flere laboratoriemetoder, som er blevet kombineret med automatiske prøvetagere, så ekstraktionen af stofferne sker *in situ* direkte på kolonnematerialer. Det gælder "Solid Phase Extraction (SPE)" og lignende metoder, f.eks. "C18 filter disks", men det er ikke passive metoder og disse anvendelser er ikke medtaget.

Metoder til metaller

Princippet for passive akkumulerende *in situ* metoder til metaller blev fremsat allerede i 1980 /34/, og metal-PAI'er har tidligere være på banen uden større gennemslagskraft /35/, /36/. Nu er der udviklet en ny metode til *in situ* monitoring (Diffusion Gel Technique, DGT) /37/, som sandsynligvis vil kunne anvendes i monitoring. Den har været anvendt i både vand og sediment, og bygger på samme principper som SPMD.

Flygtige forbindelser

En række passive metoder er udviklet til at måle koncentrationen af flygtige stoffer i luft, og en del af disse er blevet anvendt i vandige miljøer, f.eks. /19/. De er dog ikke medtaget, hvis der udelukkende er fokuseret på luftbåren forurening, som f.eks. måling af letflygtige klorerede kulbrinter /38/.

Sedimentfælder

Metoder til indsamling af miljøfremmede stoffer og metaller på suspenderede partikler er ofte også passive, akkumulerende og tidsintegrerende, f.eks. sedimentfælder, som typisk er oprette rør med en åbning mod vandoverfladen. De opfattes dog normalt ikke som PAI-metoder og er ikke medtaget. En enkelt nyere metode har dog stærke lighedstegn med passiv indsamling /39/.

*Biologiske metoder
(biosensors)*

Passiv overvågning ved hjælp af indsamlede organismer er standard monitoreringsteknik verden over. Visse monitoreringsprogrammer er baseret på eksponering af transplanterede organismer *in situ* og bygger på samme principper som PAI. Nogle metoder anvendes helt parallelt med PAI'er, f.eks. akkumulering i muslinger og SPMD /40/, i krebsdyr og solvent-fyldte dialyseslanger /6/ eller samtidige målinger af co-migration af stoffer og mikroorganismer /12/.

I en rummelig fortolkning er biomarkørområdet og passiv indsamling parallelle metoder: De bygger på *in situ* (ofte langtids-)eksponering, der tilføres ikke menneskeskabt energi, der overvåges typisk for mange stoffer på een gang. Nogle metoder er "cross over" metoder, f.eks. eksponering af ferskvandsmøsser i glasfiberposer /41/. Standard immunokemiske metoder (f.eks. immobiliseret ELISA) og andre metoder baseret på et biokemisk/biologisk respons (biosensors) kan i princippet anvendes til både passiv og aktiv overvågning, men har endnu kun fundet begrænset anvendelse /42/.

Der er enkelte monitoreringsprogrammer som anvender fysiologiske parametre ("mixed function oxygenase", "stress proteins") *in situ*, blandt har det britiske monitoreringsprogram i 1995 målt EROD (7-ethoxyresorufin-O-deethylase) i fladfisk omkring to skotske kilder til olieforurening /43/. Tilsvarende målinger har været udført i forbindelse med store oliespild (tankskibulykkerne med *Braer* og *Sea Empress*).

Denne type effektmonitoring er stadig ikke almindelig eller udbredt i nationale monitoreringsprogrammer. Biologisk effekt måles typisk som vækst eller biomasse i forhold til et referenceområde. For organotinforbindelser anvendes dog nu graden af imposex i snegle som en generel biologisk indikator for belastningen med disse stoffer, og denne indikator monitoreres i NOVA 2003.

7 Moniterede stoffer

PAI metoder har været anvendt på en lang række enkeltstoffer og stofgrupper, der især skal findes blandt de mere hydrofobe stoffer. Det skyldes til dels at de anvendte solventer, materialer og absorberende resiner udøver en positiv selektivitet overfor hydrofobe stoffer, men også at det er blandt disse stoffer de største vanskeligheder findes ved konventionel ekstraktion og analyse, og derfor det største behov for alternativer.

7.1 Prioriterede stoffer

Myndigheder og organisationer har med forskellige udgangspunkter stillet lister op med "priority pollutants/substances", når det gælder miljøpåvirkning. For en vurdering af PAI metodens anvendelighed overfor "relevante" stoffer kan der tages afsæt i f. eks. den internationale POP konventions 12 stoffer /44/, men fremfor en så snæver liste er der vurderet :

- Udkast til prioriterede stoffer til vandrammedirektivet (COMMPS) /45/
- EU's vandkvalitetskriterier for 129 stoffer /46/,
- OSPARs Joint Monitoring Programme (inkl. frivillige stoffer) /47/,
- NOVA 2003's egen stofliste med ca. 300 stoffer og samlegupper /48/.

I Tabel 7.2 er det vist for disse lister, hvor mange af listernes stoffer de mest relevante metoder har været anvendt på. I det prioriteringsarbejde for kemikalier OSPAR har i gangsat (DYNAMEC) /49/ udvælges de miljøproblematiske stoffer efter kriterier for oktanol-vandkoefficienten ($\log K_{ow}$). Skæringsværdierne er for $\log K_{ow}$ er fire, fem eller seks, og stoffer over disse værdier vil alle kunne akkumuleres i SPMD og andre PAI'er. Også OSPARs Ecotoxicological Assessment Criteria for PAH'er i vand /50/ vil kunne overvåges med SPMD. I den danske QSAR database over betænkelige industrikemikalier har 1046 listede stoffer $\log K_{ow}$ større end fire, mens der er 165 prioriterede stoffer i Nordic Substance DataBase med $\log K_{ow}$ over tre (enkelte er angivet $\log K_{ow} < 3$), ligesom BCF forventeligt er > 500 for disse stoffer. For disse prioriterede stoffer vil passivt akkumulerende indsamlere være relevant ved monitoring i hydrosfæren.

Der er dog ikke hverken pesticider eller biocider med i ovenstående opgørelser. Det er der derimod i NOVA 2003, hvor hele programmet omfatter ca. 300 stoffer og stofgrupper /51/, heraf næsten 100 pesticider og biocider. Udvalgelseskriterierne for NOVA 2003 er betydeligt bredere end i DYNAMEC og baseres på en række konventioner, direktiver, bekendtgørelser og principper med relevans for miljøadministrationen i Danmark. I spildevand måles for mere end 200 miljøfremmede, mens der i vandovervågning (inkl. grundvandsmonitoring) overvåges for ca. 100 miljøfremmede stoffer.

Tabel 7.1

Sammenligning mellem stofgrupper som er målt med SPMD og stofgrupper som optræder på lister over prioriterede stoffer (for NOVA 2003 kun vandløb, søer og marine områder). Symboler: Testet med SPMD (X); ikke med på liste (-); Med på liste, ikke testet med SPMD (O).

Comparison between groups of compounds which have been monitored by SPMD and which are listed on priority substances lists (for NOVA 2003 only streams, lakes and marine environment). Legend: Tested with SPMD (X); not included on list (-); Included on list, not tested with SPMD (O).

Stofgrupper	Vandramme COMMPS ^a	EU vandkvali- tetskrav	OSPAR Joint Monitoring Programme	NOVA 2003	
				Fersk	Marin
Pesticider					
Organochlorerede pesticider	-	X	X	X	X
Organophosphater	X	X	-	X	-
Pyrethroider	-	-	-	X	-
Phenoxysyrer	-	X	-	X	-
Sulfonylurea	-	-	-	X	-
Andre ureaderivater	X	X	-	X	X
Triaziner	X	X	X	X	X
Dithiocarbamater	-	-	-	X	-
Carbamater	-	-	-	X	-
Benzonitril	-	X	-	X	-
Halogenerede carboxylsyrer	-	-	-	X	-
Andre ^b	X	X	-	X	-
Alifatiske aminer	-	O	-	-	-
Aromatiske kulbrinter	X	X	-	-	X
Alkyphenolforbindelser	X	-	-	X	X ^c
Halogenerede alifatiske kulbrinter	X	X	-	X	X
Halogenerede aromatiske kulbrinter	X	X	X	X ^d	X ^d
Polychlorerede phenyler	-	X	X	X	X
Chlorphenoler	X	X	X	X ^f	X ^f
Polyaromatiske kulbrinter (PAH)	X	-	X	X	X
Phosphor-triestre	-	X	-	-	-
Blødgørere	X	-	-	X	X
Anioniske detergenter (LAS)	-	-	-	X	X
Kationiske detergenter	-	-	-	-	-
Ethere (MTBE)	-	-	-	-	-
Organotinforbindelser	X	X	X	X	X
Dioxiner og furaner	-	-	X	-	-
Bromerede diphenylethere	O	-	-	-	-

^a Både stoffer fra monitoring- og modelleringsbaseret liste er medtaget; ^b blandt andet anilin-, azol-, og andre derivater; ^c kun nonylphenol måles; ^d kun HCB måles; ^f kun PCP måles.

I Tabel 7.2 gives der en vurdering af de enkelte metoders anvendelighed i forhold til de lister over prioriterede stoffer, som er nævnt her. I opgørelsen

er der set på stofgrupper, f.eks. hvis metoden har været anvendt på en phosphor-triester er der markeret "X" i gruppen, selvom det er en anden phosphor-triester som monitoreres. Så længe grupperne er homogene kan dette med rimelighed antages.

Tabel 7.2

Metoders anvendelighed for semi-kvantitativ indsamling anslået i forhold til lister med prioriterede stoffer (metaller undtaget). Rang: God (>75%), Medium (25-75%), Ringe (<25%).

Method applicability for semi quantitative sampling assessed in relation to lists of prioritised substances (metals excluded). Rank: Good (>75%), Medium (25-75%), Poor (<25%)

Liste over Prioriterede stoffer	SPMD	Solvent-fyldte dialyseslanger	PSD ^b	"Passive Sampler"
Vandrammedirektiv (COMMPS) ^a	God	Ringe	Medium	Medium ^c
EU Vandkvalitetskriterier	Medium	Ringe	Ringe	Medium
OSPAR Joint Monitoring Programme	God	Medium	Medium	God ^c
OSPAR DYNAMEC	God	Ringe	Ringe	God ^c
NOVA 2003	Medium	Ringe	Ringe	Medium ^c

^a First priority list /45/; ^b Der er især lagt vægt på PSD'er fra jord og grundvand; ^c Endnu kun få felt data, der er anvendt ekstrapolerede laboratorieresultater.

7.2 PAI anvendelse opgjort på stofgrupper

Der er her udvalgt de grupper som overvåges i NOVA 2003, dvs. for de ferske vande omfatter er det vandløb og søer, og for de marine områder både vand, sediment og biota. For hver stofgruppe nævnes hvilke stoffer og PAI'er der har været undersøgt.

7.2.1 Pesticider

Organochlor pesticider

Organochlor pesticider har været blandt de mest populære stoffer ved afprøvning af SPMD (den primære *in situ* metode). Der er typisk tale om hexachlorcyclohexan (HCH) og dichlordiphenyltrichlorethan (DDT) og deres nedbrydningsprodukter /52/. Især i amerikanske undersøgelser optræder også hexachlorbenzen (som i NOVA 2003 er en halogeneret aromatisk kulbrinte), aldrin, dieldrin, heptachlor, chlordan, nonachlor, endrin, toxaphen og mirex /9/, /25/, /40/, /53/, /54/ og /55/. Der er dog også europæiske *in situ* undersøgelser med disse stoffer i SPMD /56/.

Solvent-fyldte dialyseslanger har også være anvendt til monitorering af organochlorine pesticider /57/, /58/ og /59/, ligesom "Passive Sampler" rapporteres at være kalibreret og testet *in situ* for disse stoffer (dieldrin) /18/. Chlordan og dieldrin har også været målt med en PSD metode /17/.

Organophosphater

Chlorpyrifos og malathion er tilsyneladende de eneste repræsentanter for organophosphater, som har været testet i PAI'er, og det var ved eksponering af SPMD'er /60/, /61/.

Pyrethroider

Der er undersøgt for flere pyrethroider med SPMD'er: deltamethrin og fen-

valerat /60/, fenvalerat /9/, esfenvalerat /62/, /63/ og allethrin /64/. Pyrethroider har ikke været testet med andre PAI'er.

Phenoler

I en enkelt undersøgelse har SPMD'er været anvendt på 4-nitrophenol (p-nitrophenol) /64/. En af de første PAI'er, "Permeation Sampling", blev også anvendt på phenoler /8/.

Triaziner

Atrazin er tilsyneladende den eneste triazin SPMD'er har været anvendt på /65/. "Passive Sampler" har været testet på atrazin og irgarol /18/.

Andre pesticider

Der er ikke publiceret PAI undersøgelser af dithiocarbamater, phenoxy-syrer, sulfonylurea, benzonitril eller halogenerede carboxylsyrer (aliphatiske), som findes på NOVA 2003 programmet. Der er dog testet for diuron ("andre urinsyrederivater") med "Passive Sampler" /18/.

7.2.2 Alifatiske aminer

Alifatiske aminer er ikke blevet undersøgt med nogle af de identificerede PAI-metoder.

7.2.3 Aromatiske kulbrinter

Benzen, toluen, ethylbenzen, xylen ("BTEX") og to-ringede aromater hører til i den mere vandopløselige del af stofspektret og har været mindre undersøgt end de fler-ringede aromater. Både SPMD /64/, /66/ og SPME /67/, /68/, /69/ har været anvendt til undersøgelser af de små aromater, SPME dog ikke *in situ*. Polyurethan i glasfiberposer har været anvendt i jordporevand til detektion af methylnaphthalener /12/.

7.2.4 Phenolforbindelser

I denne gruppe findes ud over phenol, de rene alkylphenoler og forbindelser med ethoxylater, f.eks. nonylphenoethoxylater, hvis vandopløselighed stiger dramatisk med kædelængden. Der er dog kun krav om analyse af mono- og diethoxylatforbindelserne. For disse er der *in situ* data for nonylphenol og -ethoxylater i SPMD /70/, mens PSD /8/ og SPME /71/ har været afprøvet i laboratorier på forskellige andre phenolforbindelser (methyl-, nitro- og chlorphenoler).

Der er ikke i det tilgængelige materiale rapporteret studier med langkædede alkylphenoethoxylater. Det er tvivlsomt om de her omtalte metoder kan anvendes på alkylphenoethoxylater med lange ethoxykæder, da vandopløseligheden af stofferne er for høj (fedtopløseligheden for lille).

7.2.5 Halogenerede alifatiske kulbrinter

De korte chlorerede kulbrinter har været ekstraheret fra væsker med SPME /72/ gennem "headspace" (luftlaget over en væskeflade) og chloreret eddikesyre har været målt direkte i vand /71/. SPMD har anvendt på trichlorethylen direkte i vandfasen /70/, men de korte chlorerede kulbrinter er dog typisk for flygtige til måling i vand med SPMD og lignende PAI'er.

7.2.6 Halogenerede aromatiske kulbrinter

For de halogenerede aromater har flere metoder været anvendt. Empore disk metoden har været brugt på chlorerede benzener *in situ* /73/. I en række undersøgelser har SPMD'er målt diverse halogenerede aromatiske kulbrinter /52/, /53/ og /56/. En metode baseret på opsamling af gasfasen i indsamleren

eksponeret i vandet har været testet på chlorerede benzener og toluener, samt på nitroaromater /19/.

7.2.7 Polychlorerede phenyler

PCB'er har været blandt de mest populære stoffer når der er tale om SPMD, som er den primære *in situ* metode /40/, /54/, /64/, /74/, /75/, /76/, /77/ og /78/. Også andre *in situ* metoder har været brugt til monitorering af PCB'er: Solvent-fyldte dialyseslanger /79/, /80/, /81/, solvent-fyldte polyethylenposer /16/, "Passive Sampler" /18/ og PISCES metoden /11/. SPME har været brugt på PCB'er under laboratorieforhold, f.eks. /82/.

7.2.8 Chlorphenoler

Der er målt chlorerede phenoler med SPMD /64/, /83/, og med SPME /84/.

7.2.9 Polyaromatiske kulbrinter (PAH)

Ligesom PCB'er har PAH'er været blandt de mest populære stoffer, når der er tale om *in situ* måling med SPMD. Der er både målt "klassiske" PAH'er kun med ringe /78/, /85/, /86/, PAH'er og methylderivater /60/, /77/, PAH'er og heteroforbindelser (thiophener og carbazoler) /66/, /87/.

Det er inden for denne stofgruppe "blue cotton" finder anvendelse /20/. Solvent-fyldte dialyseslanger har også været brugt til PAH monitorering /59/, ligesom phenanthren har været testet med "Passive Sampler" /18/.

7.2.10 Phosphor-triestre

Phosphor-triestre er nye stoffer i overvågningssammenhæng i Danmark og er endnu ikke specielt velundersøgte. Der er kun fundet et enkelt SPMD eksempel på monitorering af phosphor-triestre /70/.

7.2.11 Blødgørere

Blødgørere har, indtil debatten om deres eventuelle hormonforstyrrende egenskaber dukkede op, ikke været særlig undersøgt. Der er kun fundet et enkelt SPMD-eksempel på monitorering af blødgørere (DEHP) *in situ* /70/ og et forsøg med anvendelse af "blue cotton" /88/.

7.2.12 Anioniske detergenter (LAS)

Anioniske detergenter er ikke blevet undersøgt med nogle af de fundne metoder *in situ*, men der findes en mesocosmosundersøgelse med optagelsen af LAS i solvent-fyldte dialyseslanger /89/.

7.2.13 Kationiske detergenter

Kationiske detergenter er ikke blevet undersøgt med nogle af de fundne metoder *in situ*, men der findes en mesocosmosundersøgelse med optagelsen af benzalkoniumchlorid i solvent-fyldte dialyseslanger /89/.

7.2.14 Ethere (MTBE)

Der er endnu ikke undersøgt for ethere med passivt akkumulerende indsamlere. Flygtige stoffer måles sandsynligvis bedst med metoder baseret på luftholdige indsamlere, f.eks. /13/.

7.2.15 Organotinforbindelser

Antibegroningsmidlet tributyltin og dets nedbrydningsproduktet, dibutyltin, er blevet undersøgt *in situ* med solvent-fyldte dialyseslanger /90/. Triphenyltin er også detekteret i solvent-fyldte dialyseslanger fra dansk vandmiljø /91/.

7.2.16 Dioxiner og furaner

Polychlorerede dioxiner og furaner er blandt de vanskeligste stoffer at detektere i vandfasen på grund af deres ringe opløselighed. SPMD'er har været anvendt til at monitorere polychlorerede dioxiner og furaner i kontaminerede flodsystemer i USA /75/, /54/ og Canada /92/.

7.2.17 Andre

Der har været målt andre stoffer end de her nævnte, bl.a. duftstoffer med Empore disks /93/, organiske nitroforbindelser med SPMD'er /64/. Med SPME har en række mere specielle anvendelser været præsenteret, f.eks. substituerede og cykliske alkaner /94/ og krigsgasser /95/, dog ikke *in situ*.

7.2.18 Vurdering af monitorering af stofgrupper

Af de vurderede PAI'er er der flest *in situ* anvendelser af SPMD metoden. Der er for SPMD også mange resultater for stoffer, der er relevante for NOVA 2003.

For nogle af de pesticidgrupper, som er vandopløselige, er der kun fundet ganske få applikationer, og der skal formentlig anvendes en mere hydrofil PAI (som er under udvikling, både for SPMD og andre PAI'er). Vandopløseligheden ligger også til grund for manglen på data for aliphatiske aminer. Kationiske og anioniske detergenter har været testet på de eksisterende PAI'er, men sætter sig i grænselaget mellem SPMD'ens overflade og vandfasen, det vil gælde for de fleste PAI'er. For de stoffer og andre ioniske stoffer er anvendelse af den eksisterende SPMD og andre PAI'er ikke fordelagtig. Flere PAI'er som er baseret på diverse kolonnematerialer og resiner kan modificeres til de "problematisk" stoffer, men det kræver nye kalibreringsforsøg.

Alle hydrofobe stoffer ($\log K_{ow} > 3$) i vand vil kunne monitoreres med eksponeringer på 2-4 uger. For de hydrofobe stoffer, synes især SPMD'er at være velegnede på det nuværende udviklingsniveau. Der er flest data på stofgrupperne PAH, PCB, organochlorerede pesticider, pyrethroider og polychlorerede dioxiner og furaner.

Table 7.1

Stofgrupper, der er undersøgt med de listede PAI metoder (både *in situ* og laboratoriedata), samt monitoringskrav i NOVA 2003 program.

Substances and groups detected with PAC in the aquatic environment (both *in situ* and laboratory data) and requirement for monitoring in NOVA 2003 programme.

Stofgruppe (efter NOVA 2003)	SPMD	Empore disks	Solvent-fyldte dialyseslanger	PSD ^a	SPME ^b	NOVA 2003	
						Fersk	Marin
Pesticider (generelt)							
Organochlorerede pesticider	X		X	X	X	X	
Organophosphater	X				X	X	
Pyrethroider	X						
Phenoxysyrer						X	
Sulfonylurea						X	
Andre ureaderivater				X		X	X
Triaziner	X			X	X	X	X
Dithiocarbamater						X	
Carbamater						X	
Benzonitril						X	
Halogenerede carboxylsyrer						X	
Andre						X	
Alifatiske aminer							
Aromatiske kulbrinter	X		X		X		
Alkyphenolforbindelser					X	X	
Halogenerede alifatiske kulbrinter	X				X	X	X
Halogenerede aromatiske kulbrinter	X	X					
Polychlorerede phenyler	X		X	X	X	X	
Chlorphenoler	X		X		X	X	X
Polyaromatiske kulbrinter (PAH)	X		X		X	X	
P-triestre	X						
Blødgørere	X					X	
Anioniske detergenter (LAS)	X					X	X
Kationiske detergenter	X						
Ethere (MTBE)							
Organotinforbindelser			X		X	X	
Dioxiner og furaner	X					X	
Andre (chlorforbindelser, duftstoffer, algetmetabolitter)	X	X		X			

^a PSD omfatter alle metoder nævnt i afsnit 6.2.4.

^b SPME er endnu ikke udviklet til *in situ* anvendelse, og er ikke litteratursøgt i detaljer. Det vurderes, at der findes eller i nær fremtid vil findes metoder for alle organiske NOVA 2003 stoffer.

8 Anvendelsesområder

8.1 Matricer fra NOVA 2003

PAI metoder har været anvendt i meget forskelligartede matricer. De fleste anvendelser har dog været i marint og ferskt overfladevand. I sammenligning med monitoring med biota skulle PAI'er have en fordel i specialmatricer, som grundvand, spildevand og regnvand, mens PAI'ens tidsintegrerende egenskaber er en fordel i vand med fluktuerende koncentrationer af miljøfremmede stoffer. Her beskrives, hvilke metoder der har været anvendt i de af NOVA 2003 programmets matricer, hvor der skal monitoreres for miljøfremmede stoffer.

Tabel 8.1

*Udvalgte NOVA 2003 matricer, hvor PAI metoder har været anvendt.
Selected NOVA 2003 matrices where PAC methods have been used.*

Matrice	SPMD	Empore disks	Solvent-fyldte dialyse membraner	Andre (PSD)	SPME - ikke <i>in situ</i>
Grundvand, spildevand og regnvand	•	•	•	•	•
Vandløb	•	•	•	•	•
Søer	•		•		•
Marine områder	•		•	•	•
Andet	•		•	•	

8.1.1 Grundvand, spildevand og regnvand

I spildevand, som må regnes for den mest "aggressive" matrix af disse tre, har SPMD'er /70/, empore disks /93/, /73/, og solvent-fyldte dialyseslanger /6/ vist sig at kunne anvendes. Der er dog kun de solvent-fyldte dialyseslanger, som har været eksponeret direkte i et spildevandssystem i længere tid (>7 dage). SPME har også været brugt i spildevandsprøver, men ikke *in situ*. Der er udviklet PAI metoder specifikt med henblik på grundvandsmonitoring /13/, /7/. Der har tilsyneladende ikke være eksponeret PAI'er direkte i drænrør, men en PSD har været eksponeret i forbindelse med afløb fra en vaskeplads for sprøjteudstyr /15/. På trods af at behovet for lave detektionsgrænser er der ikke fundet undersøgelser af regnvand med PAI'er. SPMD'er er flere gange er anvendt i regnvandsoverløb f.eks. /78/.

8.1.2 Vandløb

Den hyppigst anvendte matrix for eksponering af SPMD'er har været direkte i vandløb /53/, lige fra små bække /54/ til Mississippi floden /55/. Solvent-fyldte dialyseslanger har også været testet i flodvand /58/, ligesom flere af de øvrige metoder /93/, /11/. Der berettes i øvrigt ofte om tab af indsamler og vandalisering af udstyr, når det har været sat op i bynære områder.

8.1.3 Søer

I forbindelse med overvågningsprogram for papirmøller i Finland har SPMD'er /52/ og solvent-fyldte dialyseslanger /58/ været brugt til at måle

organochlorforbindelser i vandfasen. Begge gange side om side med muslinger. De to metoder har også været brugt til opsamling af PCB'er i denne matrix /75/, /80/ og til PAH'er /54/. Det er også her det er vist, at de miljøfremmede stoffer akkumuleres fra den frit opløste fraktion i vandfasen /53/, /81/.

8.1.4 Marint

Det er primært SPMD'er som har fundet anvendelse til monitorering i det marine miljø. Ofte er der dog tale om havne /25/ eller udløbsnære lokaliteter /77/, men der er også rapporteret om detektérbare forekomster af stoffer i åbne bugter /107/ og havområder (Skagerak) /56/. Solvent-fyldte dialyseslanger har været anvendt i havnemiljø /90/. SPME metoden er også virksom i saltvand, og der er rapporteret et antal applikationer i marine prøver, f.eks. /95/. Blandt PSD metoderne har en enkelt /17/ været eksponeret i et estuarie.

8.1.5 Andet

SPMD'er anvendes også i atmosfærisk luft /96/, /97/, /98/, og SPMD'er og flere af PSD metoderne har været anvendt til indsamling miljøfremmede stoffer i jordporeluft /76/, /15/, /16/ og i gasfasen over en vandflade /19/.

8.1.6 Vurdering

Der er ingen tekniske problemer (f.eks. holdbarhed) ved eksponering af PAI'er i matricerne i hydrosfæren, heller ikke marine i forhold til ferske vande. SPMD skiller sig ud som den mest anvendte, men for alle PAI'er er der kun begrænsede erfaringer i industrielle udløb, hvor pH, temperatur og indholdet af suspenderet stof kan afvige markant fra miljømatricer. De typiske problemer vedrører tab af indsamler, vandalisering og begroning.

Tekniske problemer

SPMD'er anvendes ofte til beregning af koncentrationen af stof i vandfasen, og der opgives ofte estimater af effekten af begroning på overfladen. Solventen i solvent-fyldte dialyseslanger er ofte tilstrækkelig giftig til at forhindre begroning. Der er sandsynligvis for få *in situ* undersøgelser for de øvrige PAI'er til at begroning endnu er observeret som et problem.

Begroning

Især i marine område overvåges der primært i sediment og biota i NOVA 2003. I et vist omfang har indsamlingsstrategien baggrund i, at sediment og biota opkoncentrerer de miljøfremmede stoffer til målbare niveauer, mens konventionelle vandprøver indeholder for lidt stof til detektion af stoffet. For disse stoffer findes der i PAI-metoderne et alternativ, som gør det muligt at overvåge vandfasen.

Biota og sediment

Der er med PAI-metoder også mulighed for at overvåge miljøer, hvor biota ikke kan monitoreres på grund af miljøets giftighed eller andre biologiske stressfaktorer.

8.2 Typer af forekomst

Den måde en forekomst af miljøfremmede stof kan variere på har betydning for indsamlingsstrategi. Forekomsten er ofte knyttet til den udledningstype recipienten belastes af, men er ikke nødvendigvis afhængig af hvilken slags rør den kommer ud af. I forhold til valg af indsamlingsmetode er der tre forskellige kildetyper:

- I. Udledningen eller koncentrationen af miljøfremmede stof er den samme i måleperioden.

I grundvandet, større søer, fjorde og havet kan dette være situationen.

- II. Udledningskoncentrationen varierer med kendte regulære mellemrum i tid (regulært pulserende).
Mange udløb fra renseanlæg varierer i strømhastighed og stofkoncentration mellem nat og dag, hverdag og weekend, med velkendte intervaller.
- III. Udledningskoncentrationen varierer med ukendte mellemrum i tid (irregulært pulserende).
Industriudledninger og nedbørsbetingede udløb falder i denne kategori, men også udslip ved sprøjtning, fra vaskepladser o.lign. er irregulære.

I Teknisk anvisning for punktkilder for NOVA 2003 /99/ er der angivet fire variationsmønstre (for spildevand), hvor de her nævnte kategorier samler kat. 3 og 4, som har varierende flow. I forhold til de seks strategier for vandløb og dræn, som er nævnt i NOVA 2003 programmet for ferskvand /104/, vil PAI'er kunne kombineres med strategierne 1-4 og 6, men ikke strategi 5 (kvantificering af transport af miljøfremmede stoffer).

Kontinuerte udledninger

Hvis koncentrationen af de relevante stoffer er konstant er der ikke noget specielt behov for PAI'ers tidsintegrerende egenskaber. En almindelig stikprøve kan være tilstrækkeligt til at bestemme koncentrationen af miljøfremmede stoffer (i det omfang der er kemiske analysemetoder til rådighed med relevante detektionsgrænser). Imidlertid kan der være situationer, hvor en lav eller nul-koncentration formodes og en PAI vil da kunne anvendes til overvågning af kortvarige forekomster af stoffet/stofferne (se "irregulært pulserende").

Dog er der en særlig situation for monitorering af hydrofobe stoffer i vandfasen, f.eks. PCB og PAH i søer og marine områder, som kan være umulige at indsamle i detektérbare mængder uden anvendelse af meget store vandmængder eller som kræver specielt apparatur. Her kan PAI'er med bedre detektionsgrænser relativt simpelt indgå som *in situ* ekstraktion og give monitoringsdata. Eksempelvis er der med SPMD opsamlet polychlorerede dioxiner og furaner i flodvand, som kan beregnes til vandkoncentrationer på ca. 2 pg/L (10^{-12} g/L) /54/, hvilket er væsentlig under konventionelle metoders detektionsgrænser for den type stoffer i vandprøver. I grundvandet, større søer, fjorde og havet kan koncentrationen af miljøfremmede stof være konstant over praktiske tidsrum (måneder til år).

Regulært pulserende

I denne type udledning vil der ved konventionel prøveindsamling være behov for at anvende automatisk prøvetagningsudstyr, med mindre udledningsmønsteret kendes så godt, at det er muligt at tage prøven ved maksimal udledning og det i øvrigt er relevant at anvende "worst case" overvågning. I Finland har SPMD'er været anvendt under disse udledningsforhold, og der blev målt diverse akkumulerede chlorerede forbindelser nær papirmøller /52/. Der blev dog ikke gjort forsøg på at beregne vandkoncentration af stofferne, men sammenligning med muslinger viste bedre reproducébarhed for SPMD.

Irregulært pulserende

Dette er den type forekomst som principielt antages, med mindre andet kan sandsynliggøres, men en række industriudledninger og nedbørsbetingede

udløb og afstrømninger vil falde i denne kategori. I et vandløb, som modtager bidrag fra en bys regnvandsoverløb og en bæk der kun løber efter regnvej, er SPMD'er blevet eksponeret /86/. Her kunne PAH'er opsamles efter både 14, 28 og 64 dage, og genfindning af interne standarder var 46-76%. Også i et vandløb som modtager irregulær afstrømning fra kunstvandede områder identificeredes en række af de pesticider som anvendtes i området /53/.

8.2.1 Vurdering

PAI'er kan anvendes i alle tre kildetyper. Der er særlige fordele ved anvendelse under forhold, hvor koncentrationen svinger, f.eks. små vandløb, drænrør og spildevand, men PAI'er er ikke flowmålere, og hvor udledningsmængden styres af stærkt svingende strømhastigheder må de kombineres med andre metoder. Ved lave, men formodede konstante koncentrationer, f.eks. i havmonitoring, kan SPMD'ers detektionsgrænser være en fordel.

SPMD'er kan med fordel anvendes til overvågning, hvor der er mistanke om kortvarige udledninger til vandmiljøet. SPMD'er optager fedtopløselige stoffer hurtigere end de afgiver dem, fordi de er baseret på opkoncentrering i et medie med "uendelig" opløselighed af de miljøfremmede stoffer sammenlignet med opløseligheden i vand ($C_{SPMD} \gg C_{vand}$). SPMD'er og flere andre PAI'er afgiver meget langsomt det stof, som allerede er optaget, og vil derfor registrere forbigående høje koncentrationer af stoffet selvom koncentrationen i vandet udenfor falder igen.

Sammenlignet med konventionel stikprøvetagning mindsker PAI'er også risikoen for at konkludere "ingen stoffer", selvom der har været en episode med udledning (falsk negative).

8.3 Screening

8.3.1 Inhomogene stofgrupper

De fleste PAI'er vil, som tidligere nævnt kunne anvendes til screening for miljøfremmede stoffer, når blot stofferne har en vis fedtopløselighed. Der er imidlertid grupper af miljøfremmede stoffer, især blandt pesticiderne, som indeholder enkeltstoffer der er så vandopløselige, at de enten ikke kan monitoreres med de kendte PAI metoder eller kun kan overvåges ved korte eksponeringer. Blandt pesticiderne kan stoffer med en $\log K_{ow}$ over 3 ($K_{ow} > 1000$) forventes at kunne opsamles (semi)kvantitativt med SPMD'er og PAI'er baseret på lignende principper. Det skal huskes, at nogle stoffer ikke analyseres i vandfasen i NOVA 2003, fordi der ingen analysemetoder er til rådighed med tilstrækkelig lave detektionsgrænser. Det er typisk stoffer med meget lav vandopløselighed (høj fedtopløselighed). For netop de stoffer, som måles i sediment og biota af denne grund, vil SPMD'er kunne give flere og hidtil ikke opnåelige data. Det er muligt, at SPMD også vil kunne give oplysninger om andre stoffer som forekommer i meget lave koncentrationer pga. lav dosering/anvendelse.

Pesticider som forekommer i lave koncentrationer kan f.eks. være pyrethroider, og SPMD vil sandsynligvis være en velegnet PAI pga. stoffernes høje oktanol-vandkoefficienter. Til gengæld har en anden relevant stofgruppe, sulfonylurea-forbindelser, K_{ow} 'er på ca. 1, og det vil sandsynligvis ikke umiddelbart være nok til optagelse af detekterbare mængder i SPMD'er. På længere sigt må det formodes at den "hydrofile SPMD" /28/ eller andre nyudviklede PAI'er vil kunne anvendes på denne type stoffer.

I Tabel 8.1 er vist $\log K_{ow}$ og pK_a for et antal pesticider, som kan være relevante ved overvågning. Nogle få har pK_a -værdier i et miljømæssigt relevant område (fenpropimorph og glyphosat), heraf vil glyphosat bevare sin ionform, da der er adskillige ladede grupper i molekylet. Det fremgår at 19 ud af 58 stoffer har en $\log K_{ow}$ værdi over 3 og de vil kunne måles ved normal SPMD eksponering. Der er 16 med en værdi mellem 2 og 3, som sandsynligvis vil kunne måles kvantitativt i SPMD'er ved kort eksponering (max. 1-2 uger), mens de sidste 23 stoffer med lavere $\log K_{ow}$ må henvises til den "hydrofile SPMD". Der er ikke på nuværende tidspunkt data til rådighed for at vurdere om mulighederne for andre PAI'er strækker sig længere end til kvalitativ screening.

8.3.2 Screening for prioriterede miljøfremmede stoffer

I forbindelse med screening for miljøfremmede stoffer med konventionelle indsamlings- og analysemetoder anvendes ofte gaschromatografiske (GC) teknikker til separation af enkeltstoffer. Da GC kræver en vis grad af apolaritet af stofferne, og dette er den samme egenskab som får stofferne til at akkumuleres i en PAI, vil det typisk være muligt at lave screeninger for de samme stoffer med en PAI som normalt analyseres med GC.

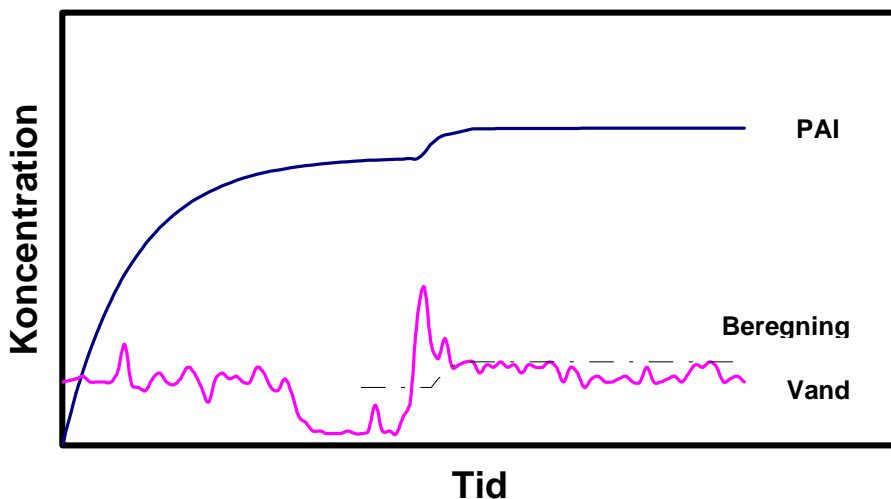
Tabel 8.1*LogK_{ow} og pK_a for NOVA 2003 pesticider og for visse andre relevante pesticider.**LogK_{ow} and pK_a for NOVA 2003 pesticides and other relevant pesticides.*

Navn	pK _a	log K _{ow}	Navn	pK _a	log K _{ow}
Aldrin	-	6,5	Fenitrothion	-	3,3
Alfa-cypermethrin	-	6,9	Fenpropimorph	7,02	4,06
Aminomethylphosphorsyre	-	-	Glyphosat	5,7	-4,59
Atrazin	1,68	2,6	Hexazinon	-	-
Azinphos-ethyl	-	3,4	Hydroxyatrazin	-	-
Azinphos-methyl	-	2,8	Hydroxycarbofuran	-	-
Bentazon	-	2,3	Hydroxysimazin	-	-
Bromoxynil	-	-	Ioxynil	3,96	3,5
Carbofuran	-	2,3	Isodrin	-	-
Chloridazon	-	1,1	Isoproturon	-	2,9
Chlorsulfuron	-	2,0	Lenacil	-	-
Cyanazin	-	2,2	Lindan (HCH)	-	3,7
Cypermethrin	-	6,6	Malathion	-	2,4
2,4-D	2,64-3,31	2,8	Maleinhydrazid	-	-0,84
Dalapon	1,74	0,76	MCPA	3,06	2,8
DDT-DDE	-	6,9	Mechlorprop	3,78	0,1
2,6-dichlorbenzamid (BAM)	-	0,77	Methabenzthiazuron	-	-
Deltamethrin	-	5,4	Metamitron	-	0,83
Desethylatrazin	-	1,5	Metazachlor	-	-
Desethylisopropylatrazin	-	-	Metoxuron	-	1,6
Desethylbutylazin	-	-	Metribuzin	-	1,7
Desisopropylatrazin	-	1,1	Metsulfuron-methyl	-	2,2
Dichlobenil	-	2,6	Mevinphos	-	0,13
Dichlorprop	2,68	3	p-Nitrophenol	-	1,9
Dichlorvos	-	1,5	Parathion-ethyl (parathion)	-	3,8
Dieldrin	-	5,4	Parathion-methyl	-	2,9
Dimethoat	-	0,78	Pendimethalin	-	5,2
Dinoseb	-	3,6	Permethrin	-	6,1
Disulfoton	-	4	Primicarb	-	1,7
Diuron	-	2,7	Propachlor	-	2,2
DNOC	-	-	Propiconazol	-	3,5
Endosulfan	-	-	Simazin	1,7	2,2
Endrin	-	5,2	Terbutylazin	-	3,1
Esfenvalerat	-	6,2	Thiram	-	1,8
Ethofumesat	-	2,7	Trichloreddikesyre (TCA)	0,7	0,10 - 2,0
Ethylthiourea (ETU)	-	-0,66	Trifluralin	-	5,3

8.4 Kvantitativ monitoring

8.4.1 Koncentrationen i det omgivende medie.

De fleste publicerede PAI metoder tilstræber at kunne beregne koncentrationen af de optagne stoffer i det omgivende medie på basis af den optagne mængde. Dette er illustreret med et simuleret eksempel for en ligevægts-PAI i Figur 8.1.



Figur 8.1

*Eksempel på gennemsnitskoncentration i PAI og koncentration i vand.
Example of average concentration in a PAC and the concentration in the ambient environment.*

Den simpleste måde at estimere koncentrationen i den omgivende medie (vand, C_{VAND}) fra koncentrationen i en PAI (C_{PAI}) er ved ligevægt mellem PAI'en og vandfasen (fuldt optrukne linier i Figur 8.1). Det kræver blot, at fordelingskoefficienten K_{PAI} er kendt, hvor efter koncentrationen i vand beregnes (stiplet linie)

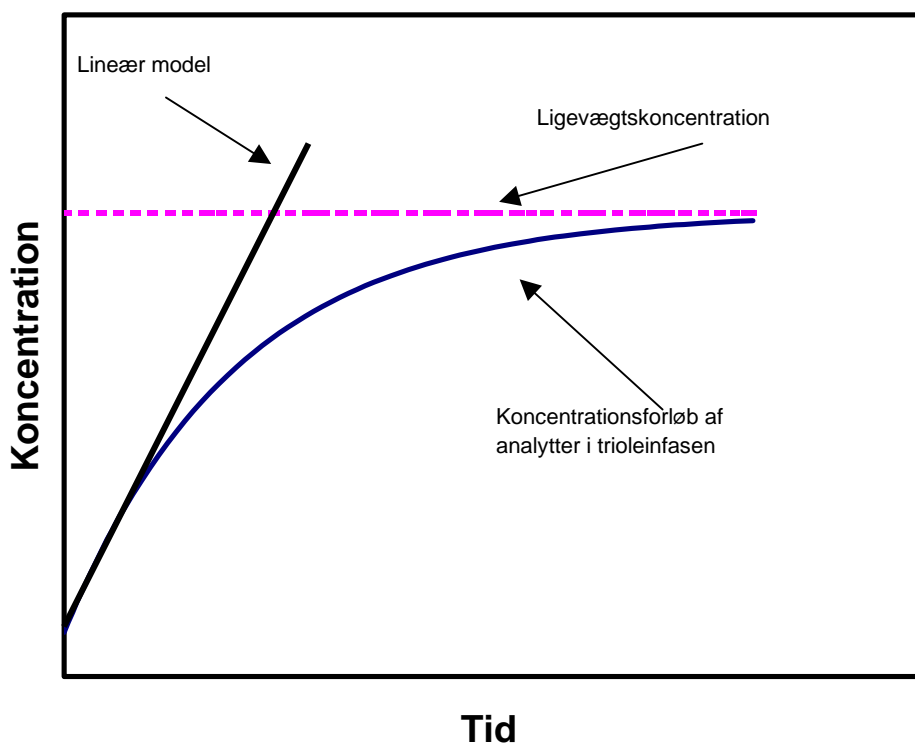
$$K_{PAI} = \frac{C_{PAI}}{C_{VAND}} \Rightarrow C_{VAND} = \frac{C_{PAI}}{K_{PAI}}$$

Med lidt behændighed skulle en PAI kunne konstrueres således, at K_{PAI} ikke skal bestemmes, men at eksisterende data, f.eks. for K_{ow} kan anvendes. Det har dog vist sig ikke at være uden problemer for både SPMD /22/ og solvent-fyldte dialyseslanger /80/, blandt andet fordi der ikke opnås ligevægt indenfor praktiske tidsrum, og fordi kontrol med optagelsesraten for denne type PAI'er i visse tilælde kontrolleres af membranegenskaber og i andre af det uomrørte vandlag /26/, /101/.

Der er ikke veldokumenterede metoder til beregning af vandkoncentration af miljøfremmede stoffer for andre PAI'er end SPMD, om end der i flere andre undersøgelser også er givet beregningsformler, f.eks. /7/, /13/, /17/, /19/. De følgende afsnit er derfor koncentreret om SPMD'er.

8.4.2 Beregning af tidsvægtet vandfasekoncentrationer

Da ligevægt ikke har vist at være fremkommeligt som princip til beregning for af stofkoncentrationen i vandfasen, anvendes i stedet estimeringer baseret på 1. ordens kinetik. Til beregning af koncentrationer af stofferne i vandfasen ud fra koncentrationen af stofferne i SPMD'en anvendes der en model, som enten er relateret til koncentrationen i trioleinfasen af SPMD'en eller en model som er baseret på ekstraktion af hele SPMD'en. Da eksponeringen typisk foregår over et længere tidsrum, er den koncentration, der beregnes et samlet integreret udtryk for mediets koncentration af stoffet i tidsrummet (tidsvægtet gennemsnit, TVG). Det skal understreges, at de fleste PAI'er anvendes til beregning af TVG for vandkoncentration, mens de befinder sig i den lineære optagelsesfase, altså helt ude mod venstre side af Figur 8.1.



Figur 8.1

Koncentrationsforløb af stoffer i trioleinfasen i SPMD'er som funktion af tiden. Fuldt optrukken linie viser den lineære model (1. ordens model) og stiplede linie ligevægtskoncentrationen.

Idealised concentration profile for substances in the triolein phase of SPMD as a function of time. Solid line represents a linear first order model and dotted line the equilibrium concentration.

I begge modeller forudsættes det, at trioleinfasen ikke er i ligevægt med det omgivne medium. I dette tilfælde kan det antages, at koncentrationsforløbet af stofferne i trioleinfasen er lineært (se Figur 8.1). Den oprindelige anvendelse af modellen forudsætter, at man kun bestemmer koncentrationerne af de i trioleinfasen akkumulerede stoffer (og ikke indrager de stoffer, der er akkumuleret i selve membranen) /100/, men der er senere udviklet en ligning for den samlede stofmængde i hele SPMD'en (triolein og membran) /24/:

$$C_{VAND} = \frac{C_{SPMD}}{K_{SPMD} (1 - \exp[-k_e t])}$$

hvor k_e er en rate konstant for det samlede optag og eliminering, K_{SPMD} er fordelingskoefficienten mellem SPMD og vand, og t er eksponeringstiden. Afhængig af om det hastighedskontrollerende trin er membranen eller diffusion i det uomrørte vandlag har k_e forskellige udtryk. Det vigtige er dog, at udtrykket kan erstattes af

$$C_{VAND} = \frac{C_{SPMD} \times V_{SPMD}}{R_s \times t}$$

hvor V_{SPMD} er voluminet af SPMD'en og R_s er SPMD'ens indsamlingsrate (volumen vand "cleared" per tidsenhed, liter/dag). R_s er specifik for et stof (og indsamleren) og bestemmes ved laboratorieforsøg, f.eks. ved tre temperaturer. R_s værdier for en standard SPMD findes blandt i /22/ for PAH'er, PCB'er og visse pesticider. Denne simple model er baseret på at optagelsen gennem membranen er langsommere end diffusionen i det uomrørte vandlag. Der er dog nogen diskussion om, ved hvor lave strømhastigheder dette egentlig gælder /26/.

Der findes en mere fuldstændig tredje model, som er en 3-lags model (vand - polyethylen (membran) - triolein) og inddrager fordelingen af stof mellem alle 3 lag /101/. Modellen bliver udelukkende brugt i studier af akkumuleringen af stoffer i trioleinfasen, da det ved hjælp af de numeriske løsninger til denne model er muligt at lokalisere "flaskehalse" i akkumuleringen af stof (f.eks. diffusion over polyethylen membranen). Til bestemmelse af vandfasekonzentrationen af stof stiger nøjagtigheden dog ikke ved anvendelse af den noget komplicerede 3. model frem for de øvrige, og modellen vil derfor ikke blive beskrevet her. På Danmarks Miljøundersøgelser er der fremsat en forsimplet ligning /63/, som er anvendt på laboratoriedata.

Der er også udviklet en model som gør det muligt at beregne af vandkoncentrationen af et stof baseret på koncentrationen i en SPMD, men hvor der korrigeres for den mindre tilgængelighed af stoffet, som en funktion af indholdet af opløst organisk stof i vandfasen /102/.

Den centrale parameter for beregning i SPMD metoden er den lineære initiale optagelsesrate (i dette tilfælde udtrykt ved R_s). Hvis/når der forekommer begroning på indsamleren nedsættes optagelsesraten, og man vil underestimere koncentrationen i vandfasen ved at bruge optagelsesrater fundet i laboratorieforsøg uden korrektion. For at korrigere disse tilsættes et mindre hydrofobt stof til SPMD'en inden eksponering ("permeability reference compound") /100/. Den "normale" tabsrate af dette stof er kendt, og under forudsætning af at tabsraten og optagelsesraten nedsættes lige meget, kan optagelsesraten korrigeres til de aktuelle forhold /26/. I princippet kan dette gennemføres for de fleste PAI'er og der også for "Passive Sampler" rapporteret brug af en tilsvarende fremgangsmåde /18/.

8.4.3 Måling i andre medier

Ved målinger af forureningskomponenter i luft, især i forbindelse med arbejdsmiljø, er TVG som tidligere nævnt udbredt, og der udviklet en matematisk beskrivelse af TVG for SPME'er eksponeret i luft /30/. I denne side SPME fibre inde i et rør, som eksponeres direkte i luft. Ved hjælp af

Fick's lov, afstand til og tværsnit af rørets åbning kan det vises at for en indsamler der virker ved diffusion beskrives koncentrationen af indsamlet stof som funktion af tiden med

$$M = R \int_{t_1}^{t_2} C_F dt ,$$

hvor M = massen af stoffet, t er tiden, C_F er koncentrationen af stoffet ved åbningen af indsamleren og R er indsamlingsraten for stoffet. Ved steady state, hvor koncentrationen ved åbningen er lig koncentrationen i "bulk" fasen (C_B), er

$$C_B = C_F = \frac{M}{R \times t}$$

Indsamlingsraten R er specifik for stoffet og visse egenskaber ved indsamleren og skal blot bestemmes én gang (f.eks. ved laboratorieforsøg). Som det fremgår er denne metode i sit princip helt parallel til beregninger med SPMD eksponeret i vand, og det formodes derfor at SPME'er i fremtiden kan komme til at spille en rolle som PAI i vandmiljøet.

Selvom SPMD'er også anvendes i luft er denne anvendelse ikke af samme omfang, som applikation i vandmiljøet og der er endnu ikke gjort samme teoretiske arbejde.

8.4.4 Detektionsgrænser

I Tabel 8.1 er vist de detektionsgrænser eller laveste måleværdier som er publiceret for anvendelse af SPMD'er i vand (og få andre PAI-metoder), sammenlignet med krævede detektionsgrænser for stofferne i NOVA 2003 og i forhold til EU vandkvalitetskrav. Det generelle indtryk er, at SPMD'er kan detektere de hydrofobe stoffer (organochlorede pesticider, PAH'er o. lign.), idet detektionsgrænsen typisk ligger en faktor 2-4 under den krævede i NOVA 2003 programmet, mens andre PAC metoder ikke kan leve op til disse krav. Detektionsgrænsen for PAH'er i vand var mellem 2,1 og 13 ng/L målt med SPMD'er i felten /85/, hvilket er op til 2.000 gange lavere end for metoder, hvor der anvendes solvent ekstraktion og HPLC med spektrofotometrisk detektion. Lavere detektionsgrænser forekommer for hydrofobe stoffer /54/, men for mere vandopløselige stoffer, som chloredikesyre og visse pesticider kan SPMD ikke anvendes i den publicerede udformning.

For EU vandkvalitetskriterier vil SPMD'er tilsvarende kunne monitorere på de krævede niveauer for hydrofobe stoffer og stofgrupper, men ikke for vandopløselige. Også OSPAR's Ecotoxicological Assessment Criteria for vand nås for PAH'er og lindan, mens det vurderes at kriterierne for naphthalen og organotin ligger på grænsen for metodens kapacitet i sin nuværende udformning. Der er dog ingen resultater for disse stoffer.

Der er ikke i litteraturen angivet mere end nogle få detektionsgrænser for monitorering af miljøfremmede stoffer i alternative PAI'er. Det vurderes, at de ældre metoder ikke vil i stand til at overholde de krævede detektionsgrænser. Nogle intervaller for operationelle måleområder er angivet. Detektionsgrænser for detektion med SPME i vandprøver er endnu generelt for høje (faktor 5-100) til anvendelse i NOVA 2003 sammenhæng.

Tabel 8.1

Krævet detektionsgrænse ved præstationsprøvning i NOVA 2003 program, EU kvalitetsmålsætning for vandmiljø, og laveste værdi eller detektionsgrænse (mærket *) i vand for stoffer på NOVA 2003-programmet målt ved SPMD eller andre PAI'er (in µg/l).

Detection limits required in NOVA 2003, EU quality objectives and the lowest estimated aqueous concentrations or detection limit (marked *) for SPMD or other PACs (in µg/l).

Stofgruppe (NOVA 2003)	NOVA 2003-krav ved præstationsprøvning /48/	EU-kvalitetskrav for vandmiljø /46/	SPMD baseret d.l. eller måling	Ref.	PAI-baseret d.l. eller måling	Ref.
Organochlorerede pesticider		0,001-0,01				
4,4'-DDT	0,01	0,002	0,00002	/119/		
DDT-metabolitter	0,01	0,002	0,00001	do		
Dieldrin	0,01	0,01	0,00025	do	0,004	/17/
Endrin	0,01	0,005	0,028	/53/		
Lindan	0,01	0,01	0,0001	/55/		
Organophosphater	0,01	0,01-0,2	0,3 ^b	/60/		
Triaziner	0,01	1,0				
Atrazin			0,1	/65/	0,03	/18/
Irgarol					~0,4	do
Andre pesticider	0,01	0,01-10				
Diuron					~0,07	/18/
Aromatiske kulbrinter						
Benzen	0,05 ^a	10				
Toluen	0,1 ^a	10	0,1 ^c	/65/		
Ethylbenzen	0,1 ^a	10				
o, m & p-Xylen	0,1 ^a	10	0,1 ^c	/65/		
Naphthalen	0,05 ^a	1,0				
Chlorphenoler						
2,4-dichlorphenol	0,03		23,5	/83/	5,0	/8/
4-chloro-3-methylphenol	0,05				5,0	do
2,4,6-trichlorphenol	0,05		3,3	/83/	5,0	do
Polychlorerede phenyler ^d	0,01					
PCB-52			0,00085	/100/	0,0005	/18/
PCB-80			0,00001	/92/		
PCB-79			0,000009	do		
PCB-78			0,000001	do		
PCB-81			0,0000058	do		
PCB-77			0,00077	do		
PCB-126			0,000022	do		
PCB-153					0,0008	/18/
PCB-169	0,01		0,000004	/92/		
Halogenerede aromatiske kulbrinter	0,05-0,1	0,01-1,0			0,7-0,8*	/19/
Hexachlorbenzen	0,005	0,01	0,0040	/119/	1,2*	do
Polyaromatiske kulbrinter (PAH)						
Acenaphthen	0,01		0,0094*	/85/		
Fluoren	0,01		0,0049*	do		
Phenanthren	0,01		0,0030*	do	~0,01	/18/
Anthracen	0,001	0,01	0,0051*	do		
Fluoranthen	0,01		0,0028*	do		
Pyren	0,01		0,0023*	do		
Benzo[a]anthracen	0,01		0,0021*	do		
Benzo[b]fluoranthen	0,01		0,0028*	do		
Benzo[k]fluoranthen	0,01		0,0033*	do		
Benzo[a]pyren	0,01		0,0045*	do		
Dibenzo[a,h]anthracen	0,01		0,013*	do		
Benzo[g,h]perylene	0,01		0,086*	do		

^a måles ikke i overfladevand i NOVA 2003; ^b Chlorpyrifos, ikke fra felt undersøgelse; ^c kvantitativ sammenhæng mellem koncentration i SPMD og vand ikke bestemt; ^d I NOVA 2003 analyseres for PCB kongener 28, 31, 52, 101, 105, 118, 138, 153, 156 og 180.

8.5 Sammenligning med biota

NOVA 2003 programmet indeholder anvisninger på overvågning af miljøskadelige stoffer i både fisk og muslinger i marine områder /103/ og i fersk-

vand /104/. Der lægges vægt på, at biota er tidsintegrerende og at der eksisterer et ligevægtsforhold mellem vand og biota med hensyn til koncentrationen af miljøskadelige stoffer.

Der er angivet følgende basale forudsætninger, der skal tages hensyn til ved valg af art:

Den valgte art bør:

- afspejle en forandring i koncentrationen i omgivelserne, dvs. der er en sammenhæng mellem eksponering og indhold i organismen
- den enkelte art skal have den samme biokoncentrationsfaktor i hele undersøgelsesområdet
- akkumulere stoffet uden at blive alvorligt påvirket af det
- være repræsentativ for området
- forekomme hyppigt i området
- den valgte størrelse skal altid kunne indsamles i området
- være af en tilstrækkelig størrelse, for at sikre en passende mængde vævsmateriale til analyse
- være hårdfør og nem at håndtere, så at der f.eks. kan udføres relevante forsøg i laboratoriet som f.eks. studier af optagelse af stoffet

Passive indsamlere vil kunne leve op til disse betingelse ligeså godt eller bedre end biota, når undtages "være repræsentativ for området", og den vigtige tidsintegrerende funktion er fuldt dækket med de fleste PAI'er. Der er dog stadig en begrænsning i hvor lidt hydrofobe stofferne kan være for, at f.eks. SPMD er relevant ($\log K_{ow}$ skal være over 2,3; helst over 3). Der er dog ikke meget forskelligt fra organismer, hvor BCF heller ikke forudsiges kvantitativt for stoffer med $\log K_{ow} < 2$, hvis der alene anvendes fordeling mellem lipid og vandfase kan, idet koncentrationen i organismens kropsvæsker får for stor indflydelse /105/. Generelt anbefales det dog ikke at sammenligne akkumulation i SPMD og bioakkumulation direkte, idet SPMD'er sjældent befinder sig i ligevægt med omgivelsernes stofkoncentration.

SPME går ganske hurtigt i ligevægt med stofkoncentrationen i omgivelserne og for denne metode er der vist en sammenhæng mellem SPME-vand fordelingsfaktoren og stoffets biokoncentrationsfaktor /33/. Fra samme forskergruppe er tidligere vist, at opkoncentrering på Empore disk kan sammenlignes med biokoncentration /10/.

Fisk

I NOVA 2003 programmet anbefales skrubbe, ålekvabbe, sild og rødspætte som monitoringsarter, men der findes endnu ingen sammenlignende studier med PAI'er og disse arter. De fleste forsøg med sammenligninger mellem PAI og fisk er udført med de typiske test fisk som "fathead minnow" eller ørredarter. Huckins *et al.* /106/ har sammenlignet optagelsen af PCB i ørred *Salmo trutta* og SPMD. Der kunne være op til 6 gange forskel i optagelsesraten for SPMD'er, mens optagelsesraten i fiskearter kan variere op til 250 gange. En sammenligning med guldfisk (*Carassius auratus*) /64/ viste, at optagelsesraten for SPMD og fisk var sammenlignelige for nitrosaminer, og at SPMD nettooptag var højere end fisks, sandsynligvis pga. manglende nedbrydning i SPMD. Mønsteret for optag af organochloriner var det samme i demersale fisk og SPMD'er i både vand og sediment i den forurenede Fraser River i Canada /92/. Både for fisk (*Salmo trutta*) og SPMD'er var sammenhængen mellem optagelsesrate og $\log K_{ow}$ for PCB'er lineær op til $\log K_{ow}$ på seks, hvorefter den aftog /102/. Størstedelen af linearitetstabet kunne

dog forklares med tab af tilgængelighed af PCB'er gennem sorption til opløst organisk stof i vandfasen.

Solvent-fyldte dialyseslanger har også været testet i laboratoriet ved sammenligning med akkumulationen af PCB og DDT i fisk /57/. Opkoncentringsfaktoren var dog kun omkring 100 for disse stærkt hydrofobe stoffer i PAI'en (log K_{ow} er > 6 for DDT og 4-8 for PCB'er).

Muslinger

Muslinger er de mest anvendte organismer til overvågning. Der er en række artikler om sammenligninger af SPMD med muslinger /40/, /77/, /107/, /108/, blandt andet fordi der i USA har været stor interesse for alternativer til de organismer der anvendes i det amerikanske "Mussel watch program". Der er dog også i Europa lavet undersøgelser i forbindelse med overvågningsprogrammer, hvor der normalt anvendes muslinger /52/, og det er vist at der optages PAH'er direkte fra vandfasen til SPMD, mens muslinger optager fra vand og især fra partikler /109/. Generelt er optagelsesmønsteret for stofgrupper ens i muslinger og SPMD'er. I /106/ er der lavet en sammenligning af SPMD både med østers (*Crassostrea gigas*) og med blåmuslinger (*Mytilus edulis*). Optagelsesraten for østers var 50-100% af optagelsesraten for PCB i SPMD i laboratorieforsøg. Der er dog ofte en tendens til at SPMD'er indeholder relativt mere af de stoffer som kan metaboliseres i muslingerne, men der er også eksempler på mere "uforklarlige" mønstre. I en finsk undersøgelse /52/ optog kun muslingerne chlorphenoler, mens kun SPMD'er optog chloranisoler og -veratroler. I feltforsøg i Nordsøen var der op til 10-gange højere akkumulering af PAH'er i SPMD'er end i muslinger formodentlig pga. udskillelse af PAH'er i muslingerne /108/.

Solvent-fyldte dialyseslanger har også været anvendt i sammenligning med akkumulationen af organochloriner i blåmuslinger /58/, men viste betydelige forskelle.

Andre organismer

Akkumulationen af organochloriner i krebsdyr (*Gammarus pulex*) er blevet sammenlignet med solvent-fyldte dialyseslanger /6/. Der var ca. 100 gange større akkumulering i *Gammarus* end i solvent-fyldte dialyseslanger i løbet af forsøgsperioden, hvilket muligvis kan tilskrives et ringe overflade/volumen forhold for PAI'en.

Opsamlingen af miljøfremmede stoffer på Empore disks rapporteres at kunne sammenlignes med biokoncentrering /10/ og "total body residues" /73/, og bør derfor også kunne anvendes til evaluering af bioakkumulering generelt, men metoden er endnu for ny og ikke afprøvet på biota.

SPMD'er og organismer indeholder ikke lige meget fedt, det er ikke samme type fedt, og de har ikke samme overflade-volumen forhold. Lipidnormalisering kan derfor føre til sammenligning af to koncentrationer på forskellige dele af optagelseskurven, hvis der ikke er demonstreret ligevægt. Det anbefales derfor i /106/, at hvis sammenligning ønskes anvendes hel-SPMD data (membran + lipid) og biota vådvægtdata.

8.5.1 Vurdering for biota

De fleste PAI'er er designet til at måle vandkoncentration, og anvendes derfor ikke under ligevægtsbetingelser, som det er situationen ved sammenligning med bioakkumulering/biokoncentrering. Simple og lettilgængelige metoder, som solvent-fyldte dialyseslanger, opkoncentrerer for lidt af typiske fedtopløselige stoffer og kan ikke anvendes kvantitativt.

SPMD'er

SPMD'er har et favorabelt overflade-volumen forhold og har opkoncentreringsfaktorer for miljøfremmede stoffer tæt på de biologiske, men er ikke direkte sammenlignelige med muslinger eller fisk før ligevægt nærmer sig. Når SPMD'en er nær ligevægt vil der typisk være en svag overrepræsentation af metaboliserbare stoffer i forhold til biologiske koncentrationer. Stærkt lipofile stoffer er lang tid (>60 dage) om at gå i ligevægt i SPMD'er. Med den nuværende viden kan de anvendes semi-kvantitativt, men optagelsesrater kan sammenlignes. SPMD'er er ikke påvirket af biologisk variation.

8.6 Sediment

Den overordnede strategi for indsamling af sedimentprøver i et fjordområde i NOVA 2003 programmet er at indsamle prøver på tre stationer langs en gradient fra en kilde /110/. PAI'er er i princippet velegnede til denne type sammenligninger, og anvendes da også hyppigt med det formål ved eksponering i vandfase.

"Peepers"

Passiv indsamling i sediment har hidtil især været koncentreret omkring uorganiske stoffer som er blevet opsamlet i "peepers". Peepers er små kopper med en membran over åbningen eller beholdere af porøse materialer, som vand og opløste stoffer passerer, og som ikke akkumulerer stofferne til højere koncentration end omgivelserne /4/, /111/. Nogle af disse metoder anvendes i monitoring /5/, og der sker stadig ny-udvikling indenfor området /112/. Senest er en peeper med PAI egenskaber blevet lanceret til metaller i sediment /113/.

De relativt små volumener i almindelige "peepers" forhindrer dog anvendelse generelt til miljøfremmede stoffer – det er simpelthen for lidt til en ekstraktion og analyse. Hertil kommer nogle vanskeligheder med at "oversætte" data fra PAI'er til porevandskoncentration, da porevandsvolumet omkring en PAI muligvis vil blive "tømt" for miljøfremmede stof hurtigere end frigivelsen fra partikler og diffusionshastigheden i porevandet kan "fylde op igen". En ligevægt i en PAI i sediment kan derfor være en pseudo-ligevægt.

SPMD i sediment

Huckins et al. /22/ målte akkumulering i SPMD for modelstoffer fra grupperne PAH, organochlorerede pesticider og PCB på 10.900 til 42.500 i forhold til porevandsfasen. Efter 28 dage var fordelingskoefficienten til SPMD mellem 25 og 89% af fordelingskoefficienten til organisk kulstof i sedimentet. Målt i forhold til indholdet i SPMD lipidfasen opnås kun 10-42%, og forfatterne konkluderer at længere tid kræves for at opnå ligevægt. I et re-suspensionsforsøg var optagelsen af miljøfremmede stoffer dog hurtigere og tilnærmet ligevægt blev opnået på 1-4 uger, dog ikke for tunge PAH'er /114/. Koncentrationen af polychlorerede dioxiner og furaner steg også fortsat i SPMD'er ved et 62 dages *in situ* forsøg i Fraser River, Canada, hvori mod koncentrationen af sumPCB tilsyneladende nærmede sig ligevægt /92/.

SPMD'er optager ikke pyren (en PAH), og formodentlig heller ikke andre miljøfremmede stoffer, fra det partikulære materiale i sedimentet, men fra den frit opløste koncentration af pyren i porevandet /115/. I dette forsøg med danske sedimenter opnås en tilnærmet (pseudo) ligevægt for pyren i SPMD i løbet af 30-40 dage. Koncentrationen af pyren i porevandet kan beregnes indenfor en faktor 2-5 baseret på SPMD koncentrationen, hvis der anvendes initiale optagelsesrater (7 dage) som grundlag.

SPMD'er er også blevet eksponeret i sediment sammen med en række andre PAI-lignende frembringelser med det formål at undersøge deres evne til afgiftning af forurenede sedimenter /116/ og /117/.

I den anden metode som har været anvendt i sediment, solvent-fyldte dialyseslanger, indstiller der sig tilsyneladende også en (pseudo-)ligevægt med modelstofferne PCB /79/ og TBT /90/. Der er flere metoder, som har været anvendt i jord til PCB'er /76/, /16/ og pesticider /15/, og som derfor sandsynligvis også kan anvendes i sedimenter.

8.6.1 Vurdering for sediment

PAI'er er primært anvendelige til kvalitative og semi-kvantitative formål i sedimenter, hvor sammenligninger mellem stationer eller indsamlingstidspunkter er relevante. Der er ikke beskrevet beregningsmetoder til estimering af bioakkumulation fra sediment, men potentialet for bioakkumulering fra porevand i sediment kan estimeres med SPMD'er. Beregning af porevandskoncentrationer af miljøfremmede stoffer er mulig, men skal sandsynligvis gennemføres med initiale rater for optag som grundlag for vandkoncentrationen. Anvendelsesområdet i sediment er ikke veludviklet.

8.7 Kvalitetssikring, præcision og nøjagtighed

Kvalitetssikring

Kvalitetssikring af længerevarende passiv indsamling er for alle metode muligt på det overordnede niveau, hvor integriteten af PAI'en og de ydre eksponeringsforhold tjekkes med samme formål som man ville undersøge muslinger eller en automatisk prøveindsamler:

- Er PAI'en hel, er der tab af solvent o.lign.
- Er der voldsom begroning på, har strøm og andre forhold ændret sig under eksponeringen.

Hvis eksponeringen tjener et screeningsformål – ”forekomst eller ej” - vil denne del være fyldestgørende. Den kvalitetssikring som ønskes, når der er tale om bestemmelse af TVG eller andre kvantitative formål, er mulig for flere af de passive metoder. Der er dog kun for enkelte (SPMD og SPME) beskrevet og gennemført praktiske efterprøvninger.

Der kan bruges stoffer (Permeability Reference Compound, PRC), som til sættes PAI'en inden eksponering og anvendes til korrigerende af effekten af begroning på indsamleren, eller tab ved tilbage-diffusion til mediet under langvarig eksponering, f.eks. /26/.

Der har været afholdt en slags ringtest (Round Robin Trial) for tre typer af ”Passive Sampler” /18/, hvor PAI'en blev afprøvet i feltsituationer i flere lande. Projektet finansieres af EU, men der foreligger endnu ikke resultater eller yderligere oplysninger på denne indsamler, som er genstand for en patentansøgning og derfor ikke publiceres i detaljer /118/.

Præcision

Præcision er metodens evne til at reproducere resultater, dvs. at en metode med høj præcision rammer næsten samme værdi hver gang. Dette kan udtrykkes ved den relative standardafvigelse (RSD), 95% konfidensinterval e. lign. I de fleste undersøgelser er det RSD som er givet for afvigelsen mellem flere replikater, og den kan ligge fra nogle få procent til 50-60 % i metoder som i øvrigt er relevante for kvantitative formål. De identificerede data er præsenteret i Tabel 8.1 med angivelse af, hvilket formål undersøgelsen hav-

de da det ikke er ligegyldigt om det var en simpel screening eller en omhyggelig måling af koncentrationen.

Tabel 8.1

Typiske relative standardafvigelser for PAI metoder, som har været anvendt til kvantitative formål.

Typical relative standard variations for passive accumulating samplers used for quantitative purposes.

Metode	Parameter	Stoffer	RSD %	Reference
SPMD	Koncentration	PAH'er	14 – 56 ^a	/85/
	Optagelsesrate	PAH'er	3 - 11	/24/
	Koncentration	Dioxiner & furaner	5	/54/
	Beregnet koncentration i vand	Pesticider	1,9 – 4,7	/60/
	Lipid-vand koefficient	Chlorphenoler	5,2 – 14,9	/83/
	Optagelsesrate konstant	Chlorphenoler	10,2 – 28,9	/83/
	Optagelsesrate i felt	PCB'er	21 – 55 ^b	/64/
	Lipid-vand koefficient	Pesticider	21,7 – 31,0	/60/
	Optagelsesrate konstant	Pesticider	31,4 – 44,8	/60/
	Replikate feltmålinger	Organochlorerede pesticider	Lavest Højst	1 – 18 28 - 72
Solvent-fyldte dialyseslanger	Replikate feltmålinger	Organotin	30-50	/90/
Passiv indsamling via gasfase	Permeation koefficient	Chlorerede monoaromater og nitroforbindelser	1,6 – 8,8	/19/
PSD (estuarie)	Koncentration	Chlordan og dieldrin	23-49 ^c	/17/
SPME (ikke <i>in situ</i>)	Koncentration	Phenol, benzen, toluen og p-xylen	4,6-5,6	/67/
	Koncentration	Parathion	0,8 - 5,4	/21/
	Koncentration	Toluen	4,9 - 11,2	/94/

^aOpgivet som "relative percent difference"; ^b Opgivet som "variance"; ^c baseret på 95% konfidensinterval

Nøjagtighed

En metodes nøjagtighed viser hvor tæt den er i stand til at ramme den "sande" værdi, som kan være kendt på anden vis, f.eks. målt med en anden metode eller fundet i ringtest. Der er ikke publiceret ringtest for PAI metoder endnu. Der har dog været upublicerede ringtest aktiviteter for "Passive Sampler" /18/.

I NOVA 2003 programmets "Teknisk anvisning for marin overvågning" (biota) /103/ angives det at "resultater i præstationprøvninger skal ligge inden for "den sande værdi" ± 25% som acceptabelt resultat. Undtagelsesvis kan afvigelser op til 37,5% fra "den sande værdi" accepteres".

Målt som genfundet intern standard (spike) i SPMD'er var nøjagtigheden for genfindingen af en række PCB'er og chlorerede pesticider mellem 60 og 103 % i SPMD, og for PAH'er mellem 63% (acenaphthylen) og 82% (fluoranthen) i /85/, og mellem 44% (chrysen) og 120% (naphthalen) i /87/. Under eksponeringstider op til 64 dage var den laveste genfinding af pyren og benz(a)anthracen 48 og 46%, og den højeste 76 og 74% efter udsætning i vandløb /86/. For. En metode, som er baseret på passiv indsamling via gasfase, har en nøjagtighed på 91-110% overfor en række chlor- og nitroforbindelser /19/.

8.7.1 Vurdering af kvalitetssikring

De få data for PAI'er der findes på dette område er fra SPMD. Variationen mellem replikater for SPMD'er afhænger af stoffet (mere vandopløselige stoffer har højere variation). Den relative standard afvigelse svinger mellem <5% op til 50%. PAI'er kan kvalitetssikres med interne standarder som måler permeabiliteten af membranen under eksponering. Det er afprøvet på SPMD, men har ikke fundet generel anvendelse endnu. Der er grund til at tro, at SPMD'er kan overholde NOVA 2003 programmets mål for præcision og nøjagtighed for de hydrofobe stoffer. For stærkt hydrofobe stoffer kan SPMD'er muligvis bidrage med lavere detektionsgrænser.

8.8 Omkostninger

I disse overslag på priser er der udelukkende medtaget SPMD priser, som er den eneste metode der er kommercielt tilgængelig. Omtrentlige priser på SPMD'er og udstyr er:

- SPMD i standardstørrelse kr. 400,-
- Enkelt holder til feltbrug, leje kr. 100,-/prøvetagningsmåned
- Bur inkl. 5 holdere, leje 1000,-/prøvetagningsmåned

Disse priser kan sandsynligvis forhandles når der indkøbes større partier. I Holland er der parallelimporteret polyethylenmateriale og startet en lokal produktion af SPMD. For at gøre beregning af priser mere realistisk er der indregnet en analysepris på 4.000 kr. pr. prøve for GC-MS screening. Denne pris vil naturligvis ændres afhængig af de valgte stoffer.

Kvantitativ monitorering af vandkoncentration

Indsamlingen af en SPMD-prøve til beregning af vandkoncentration kræver naturligvis en SPMD, men også en holder til feltbrug, hvor SPMD kan monteres. Holderen kan produceres lokalt og genbruges, her er der dog regnet med en udgift til leje.

Tabel 8.1

Overslagspris på overvågning med SPMD (pr. prøve)

Approximate prices on monitoring with SPMD (for one sample)

Aktivitet	Specificering	Pris
Prøvetager	1 SPMD	400
Holder til feltbrug	Leje i en måned	100
Udsætning og indsamling	Forskellig efter omstændigheder	Variabel
Analyse	F. eks. GS-MS	4.000
<i>Samlet pris</i>		<i>4.500</i>

Der er knyttet et oprensningstrin til den nuværende SPMD-metode (passiv dialyse og gelpermeering), som formodes at svare til ekstraktion og oprensning af konventionelle vandprøver. Det er derfor ikke regnet som en omkostning i forbindelse med analyse. I forhold til konventionel indsamling af vandprøver er der en tidsmæssigt adskilt udsætning og indhentning af prøvetager. Denne omkostning er naturligvis afhængig af om prøvestationen er i åbent farvand eller i en lille lokal bæk, og måske især om der tages prøver på en station, som jævnlig besøges, således at PAI røgtning kan kombineres med andre aktiviteter. Den samlede belastning af mandskab og materiel ved anvendelse af PAI'er behøver derfor ikke at stige eller stiger kun ganske lidt. Der gøres opmærksom på, at nogle af de stoffer som ikke er med i NOVA 2003 i vandfasen, men kun i sediment/biota, sandsynligvis vil kunne monitoreres med SPMD, f.eks. PAH'er, PCB'er og chlorerede pesticider, samt eventuelt pyrethroider, bromerede biphenylethere og dioxiner/furaner.

Automatisk prøvetagning i vandløb m.m.

Der er ikke krav om anvendelse af automatisk prøvetager i overvågningsprogrammet for ferskvand (strategi V og VI) /104/, som der er det til prøvetagning ved punktkilder /99/. PAI'er vil have en fordel fremfor automatiske prøvetagere, fordi inspektion af automatisk prøvetagningsudstyr ofte er en tung post på budgettet. Der er ofte også kun et begrænset antal automatiske prøvetagere til rådighed, og der kan kun vanskeligt gennemføres overvågning på flere end to-tre lokaliteter samtidig. PAI'er er væsentlig billigere at anskaffe og kræver langt mindre intensiv inspektion.

Hvis der er behov for automatisk flowmåling som supplement til den tidsproportionale indsamling med PAI'er vil inspektionsture muligvis skulle inkluderes. Det afhænger dog af, hvor automatisk (on-line) udstyret er.

I forhold til overvågning i dræn og lignende med ujævn vandføring kan SPMD'er anvendes som screeningskontrol på udledningen. Hvis SPMD efter eksponering på lokaliteten udskiftes f.eks. en gang per måned, vil der kunne gennemføres en overvågning for ca. 6.000 kr. til SPMD materialer plus analyser (48.000 kr.) eller i alt ca. 54.000 kr. for et helt år.

Alternativ for monitoring af muslinger

NOVA 2003 programmets tekniske anvisning for det marine område foreskriver monitoring med muslinger på:

- tre lokaliteter i en gradient og med
- tre prøver på hver lokalitet.

Det anslås, at der vil blive tale om en SPMD per station. Det vil sige 9 SPMD, og hvis der medtages blindprøve anvendes 10 SPMD'er (Tabel 8.2). Der gøres opmærksom på, at koncentrationen i en SPMD ikke umiddelbart er kvantitativt sammenlignelig med biokoncentrationen i muslinger, så længe der ikke er indtrådt ligevægt. Hvis den generelle akkumuleringsfaktor for stoffet er kendt kan der beregnes bioakkumulation via koncentrationen i vandfasen, også under lineære optagelsesbetingelser i PAI'en.

Tabel 8.2

Overlagspris på indsamling af 10 prøver med SPMD og analyse af miljøfremmede stoffer i følge NOVA 2003.

Approximate price on collection of 10 samples with SPMDs and analysis of anthropogenic substances according to NOVA 2003.

Aktivitet	Specificering	Pris (kr.)
Prøvetager	10 SPMD	4.000
Holder til feltbrug	Leje i en måned	1.000
Udsætning og indsamling	Forskellig efter omstændigheder	Variabel
Analyse	F. eks. GS-MS	40.000
<i>Samlet pris</i>		<i>45.000</i>

Den mest markante udgift er analyseprisen, som er sat uændret sammenlignet med muslingeprøver. SPMD er dog som analysekemisk matrice betydeligt simplere end biologisk materiale, og det er muligt prisen for oprensningssprocedurer vil ændres. På længere sigt vil en investering i SPMD-holdere og bøger vil være krævet, ligesom der oprindeligt er investeret i trekanter til muslingeindsamling. En del af det nødvendige udstyr til afmærkning m.m. findes i forvejen hos amtslige myndigheder. Det kan være afgørende for omkostningerne om hvorledes udgift til sejlads med miljøskib medregnes; f.eks om indsamling/udsætning kombineres med anden overvågningssejlads så den samlede belastning af mandskab og materiel ikke stiger. I øvrigt er forbehandling og ekstraktion af SPMD mindre arbejdskrævende end for muslinger og der skal ikke måles lipidindhold, ligesom analyseprøven typisk kræver færre oprensningstrin. Dette forhold kan betyde priser som kan gøre det økonomisk attraktivt at anvende SPMD'er eller andre PAI'er fremfor muslinger eller biologisk materiale.

9 Status i andre lande

9.1 I forskning og lokal afprøvning

Der synes at være en generel interesse for passive indsamlingsmetoder blandt myndigheder og forskere på grund af :

- 1) muligheden for *in situ* anvendelse og
- 2) for mulighederne for tidsintegrerede resultater.

I forlængelse af 2) ses passiv indsamling inden for bioindikatorområdet som en mulighed for få information om koncentrationen af flere stoffer over tidsperioder som er relevante for bioindikatorer (flere uger). Den primære metode til *in situ* anvendelse internationalt er semipermeable membrane device (SPMD). Der er på kongresser jævnligt en speciel session for denne metode, som også i monitoringsøjemed er lovende.

Der er også aktivitet omkring andre PAI'er. Der er dog stadig typiske tale om helt ny-udviklede metoder, som endnu ikke er blevet anvendt af andre end udviklerne. En mulig undtagelse er "Passiv Sampler", som imidlertid på tidspunktet for nærværende rapport er begrænset af en patentansøgning.

Der foregår i "grundvandsverdenen" en lignende udvikling mod passive indsamlere (diffusions- eller sorptionsmetoder). Indsamling af stoffer i gasfase har været kendt her, men der arbejdes nu også på at indsamle miljøfremmede stoffer direkte i grundvandfanen.

En anden metode med stor aktivitet er solid phase microextraction (SPME). SPME er egentlig ikke en *in situ* metode, men en særlig effektiv ekstraktionsmetode til stoffer i vand og luft.

9.1.1 Danmark, Sverige, Norge og Finland

SPMD'er har været anvendt i forskningsøjemed og i enkeltstående monitoringsundersøgelser i Nordsøen og Sandefjord (Norge), Skagerak, ferske vande og rensningsanlæg (Sverige), søer og elve (Finland) og i bække, damme og spildevandssystemer (Danmark). En sammenligning mellem forskellige overvågningsmetoder for PAH'er ved norske offshore platforme viser, at muslinger og SPMD'er bedømmes lige godt på følsomhed, anvendelse i nær- og fjernområder og prøvehåndtering. Begge metoder bedømmes bedre end automatisk og manuelle prøvetagningsmetoder til vandovervågning /120/.

Solvent-fyldte dialyseslanger har været anvendt, men er nu erstattet af SPMD i disse lande. Begrænsede upublicerede undersøgelser med metal-PAI'er har været udført i Danmark. SPME har tilsyneladende ikke været særligt brugt endnu til monitoring, men videnscentre er under opbygning pga. omfattende laboratorieanvendelse.

9.1.2 Holland

I Holland forskes der i anvendelse af SPMD'er på flere institutioner, hvor hovedformålet er *in situ* ekstraktion af POP'er og hydrofobe stoffer i almindelighed. Der er arbejdet med flere miljøer: luft, hav, ferskvand og spildevand.

På universitetet i Utrecht arbejdes der med SPME i miljøprøver og laboratorietest, hvor studier af biotilgængelighed er formålet. Her skønnes fordelene ved SPME især at være den biologisk relevante indsamlede fase, men også hurtig ligevægt og frihed fra organiske solventer og ekstraktion er vigtige. Senest er der også arbejdet med Empore disks.

Der er på RIZA (Ministry of Inland Water Management and Waste Water) arbejdet med Empore disks, der eksponeres som en "tepose" direkte i prøven. Metoden måler opløst (biotilgængeligt) stof på samme måde som SPME, SPMD og de fleste andre passive metoder.

Der er i Holland tanker om anvendelse af SPMD'er i monitoringsøjemed. Der er i gangsat et udviklings- og afprøvningsprogram som omfatter laboratoriestudier med PCB og PAH. Her undersøges indflydelsen af strømhastighed, temperatur, alternative materialer og brug af referencestoffer. Der foretages også feltundersøgelser, hvor muslinger og SPMD'er sammenlignes. I nær fremtid er det tanken, at bruge SPMD'er til overvågning af sediment "hot spots" i forskellige estuarier og nær klappladser.

9.1.3 Tyskland

I Tyskland er en gruppe på universitetet i Leipzig i gang med større studier af SPMD'er over for en bred vifte af hydrofobe fremmedstoffer og POP'er i lokale floder og vandløb, hvor der lægges vægt på udsivninger fra depoter med farligt affald.

På universitetet i Heidelberg er SPMD aktiviteter i en startfase med henblik på monitoring i Rhinen og i tilledninger. Her er fokus på stoffer med hormonlignende effekter, mens der på universitetet i Tübingen udvikles PAI metoder til brug ved grundvandsmonitoring for generelt hydrofobe stoffer.

Flere steder i Tyskland arbejdes der med SPME, men ikke *in situ*. Der er typisk tale om udnyttelse af metodens besparelse af organisk solvent og til meget små prøver.

9.1.4 UK

Der foregår en diskussion i UK om anvendelse af bioindikatorer eller passive indsamlere i forbindelse med monitoring af stoffer med hormonlignende effekter. SPMD har været anvendt til luftundersøgelse i en transekt UK-Nordsø-Norge.

Der er dog betydelig aktivitet med en metal-PAI på universitetet i Lancaster og med "Passive Sampler" på universitetet i Portsmouth.

9.1.5 Nord Amerika

I USA er man længst fremme med disse metoder, især SPMD. Der er megen aktivitet på området med feltforsøg, som falder i tre hovedgrupper:

- Semikvantitative kildestyrkeundersøgelser
- Sammenligninger mellem SPMD og organismer (især fisk og muslinger)
- Estimering af vandkoncentrationen med SPMD.

American Petroleum Institute har fået udarbejdet en manual for anvendelse af SPMD i overvågning, men der er ikke igangsat noget program endnu.

Der er flere grupper som arbejder med SPMEer i miljøprøver m.m., men tilsyneladende ikke *in situ*.

9.1.6 Øvrige Europa

I Spanien, Italien og Frankrig er der tilsyneladende ingen større aktivitet med henblik på anvendelse af simple monitoringsmetoder. I nogle foreløbige projektforslag til EUs 5te rammeprogram om anvendelse af SPMD er der nævnt deltagere fra Spanien, Italien, Cypern og Grækenland.

9.2 Regional overvågning

Der er stillet forslag om (eventuelt nu vedtaget) at olieindustrien i Norge skal monitorere udledninger af produceret vand fra off-shore platforme med både SPMD'er og transplanterede muslinger /121/.

Det overvejes at anvende SPMD'er til overvågning af sediment "hot spots" i forskellige estuarier og nær klappladser i Holland /122/. Tjekkiet er ved at udarbejde et testprogram for anvendelse af SPMD i vandovervågningen /123/. Slovakiet er interesseret i SPMD'er til et regionalt studie af PCB forurening /124/. Litauen ønsker at anvende SPMD i vandovervågning /125/.

Der foregår en del (non-føderal) monitoring med SPMD i de amerikanske stater, blandt andet via US Geological Surveys National Stream Quality Accounting Network, hos US Fish and Wildlife og i National Ocean and Atmospheric Administration (NOAA) /126/.

9.3 National overvågning

US EPA har anbefalet SPMD som en metode for overvågning af hydrofobe stoffer i grundvand /126/. Der er endnu ingen nationale overvågningsprogrammer som anvender PAI'er.

10 Konklusion

Passive akkumulerende indsamlere

Der er et antal passive akkumulerende indsamlere (PAI'er) til rådighed for overvågning af miljøfremmede stoffer i vand. "Semipermeable membrane device" (SPMD) fremstår som den bedst undersøgte og mest anvendte. Det er også den metode, som i andre lande er nærmest en status som monitoringsinstrument. Der er ikke blandt PAI'er med samme "alder" (10 år) andre som kan komme på tale til generelle monitoringsformål. Blandt helt nye indsamlere er der konstruktioner med sammenligneligt princip og kapacitet, som muligvis kan opnå samme funktion. Der er dog endnu yderst begrænsede resultater på disse.

Stofgrupper

Af de vurderede PAI'er er der flest *in situ* anvendelser af SPMD metoden. Her er der også mange resultater for stoffer, der er relevante for det nuværende Nationale Overvågningsprogram for Vandmiljøet (NOVA 2003). Alle hydrofobe stoffer vil kunne monitoreres ($\log K_{ow} > 3$). For nogle af de mere vandopløselige pesticidgrupper er der ikke data og der skal formodentlig anvendes anden type PAI. Kationiske og anioniske detergenter har været testet på de eksisterende PAI'er, men sætter sig i grænselaget mellem PAI'ens overflade og vandfasen. For disse stoffer og andre ioniske stoffer er anvendelse af den eksisterende SPMD og andre PAI'er ikke fordelagtig.

Matricer

Der er ingen tekniske problemer (f.eks. holdbarhed) ved eksponering af PAI'er i matricerne i hydrosfæren, heller ikke marine i forhold til ferske vande. SPMD skiller sig ud som den mest anvendte. De typiske problemer vedrører tab af indsamler, vandalisering og begroning. Langtidseksponering vil give bevoksning af PAI'en, men effekten på optagelseshastighed kan kvantificeres med interne standarder.

Der er særlige fordele ved anvendelse af SPMD'er til screeningsformål under forhold, hvor koncentrationen svinger, f.eks. vandløb, drænrør og spildevand. De afgiver meget langsomt det stof som allerede er optaget, og vil derfor registrere forbigående høje koncentrationer af stoffet selvom koncentrationen i vandet udenfor falder igen. PAI'er er ikke flowmålere, og hvor udledningsmængden styres af stærkt svingende strømhastigheder må de kombineres med andre metoder. Ved lave, men formodede konstante koncentrationer, f.eks. i havmonitoring, kan SPMD'ers lave detektionsgrænser være en fordel fremfor konventionelle metoder.

Biota

Solvent-fyldte dialyseslanger, som er en simpel og lettilgængelig PAI-metode, opkoncentrerer for lidt af typiske fedtopløselige stoffer og kan ikke anvendes kvantitativt i forhold til bioakkumulering. SPMD'er har et favorabelt overflade-volumen forhold og opkoncentrerer miljøfremmede stoffer til koncentrationer tæt på de biologiske. Med den nuværende viden kan de ikke anvendes til kvantitativ monitoring af biokoncentrering, men optagelsesrater i SPMD kan sammenlignes med biota.

Sedimenter

PAI'er er primært anvendelige til kvalitative og semikvantitative formål i sedimenter, hvor sammenligninger er relevante. Potentialet for bioakkumulering fra porevand i sediment kan estimeres med SPMD'er. Beregning af porevandskoncentrationer af miljøfremmede stoffer er mulig, men skal sandsynligvis gennemføres med initiale rater for optag som grundlag for vandkoncentrationen. Anvendelsesområdet i sediment er ikke veludviklet.

Kvalitetssikring

De få data for PAI'er der findes på dette område er fra SPMD. Variationen mellem replikater for SPMD'er afhænger af stoffet (vandopløselige stoffer har højere variation). Den relative standard afvigelse svinger mellem <5% op til 30-50%. PAI'er kan kvalitetssikres med interne standarder som måler permeabiliteten af membranen under eksponering (afprøvet på SPMD). Der er grund til at tro, at SPMD'er kan overholde NOVA 2003 programmets mål for præcision og nøjagtighed for de hydrofobe stoffer. For stærkt hydrofobe stoffer kan SPMD'er muligvis bidrage med lavere detektionsgrænser.

11 Referencer

1. Palmes, E.D. & A.F. Gunnison (1973). *Personal monitoring device for gaseous contaminants*. Am. Ind. Hyg. Assoc. J. 34, 78-81. Citeret i /30/.
2. Dahl, B. & H. Blanck (1996). *Pollution-induced community tolerance (PICT) in periphyton communities established under tri-n-butyltin (TBT) stress in marine microcosms*. Aquatic Toxicology 34, 305-325.
3. Benes, P. & E. Steinnes (1974). *In situ dialysis for the determination of the state of trace elements in natural waters*. Water Res. 8, 947-953.
4. Mayer, L. M. (1976). *Chemical water sampling in lakes and sediments with dialysis bags*. Limnol Oceanogr 21, 909-912.
5. Bufflap, S.E. & H.E. Allen (1995). *Sediment pore water collection methods for trace metal analysis: a review*. Wat. Res. 29, 165-177.
6. Södergren, A. (1987). *Solvent-filled dialysis membranes simulate uptake of pollutants by aquatic organisms*. Environ. Sci. Technol. 21, 855-859.
7. DiGiano, F.A., Elliot, D. & D. Leith (1989). *Application of passive dosimetry to the detection of trace organic contaminants in water*. Environ Sci. Technol. 22, 1365-1367.
8. Zhang, G-Z. & J.K. Hardy (1989). *Determination of phenolic pollutants in water using permeation sampling*. J. Environ. Sci. Health. A24(3). 279-295.
9. Huckins, J.N., Tubergen, M.W. & G.K. Manuweera (1990). *Semipermeable Membrane Devices Containing Model Lipid: A New Approach to Monitoring the Bioavailability of Lipophilic Contaminants and Estimating their Bioconcentration Potential*. Chemosphere 20, 533-552.
10. Verhaar, H. J.M., Busser, F.J.M., & J.L.M Hermens (1995). *Surrogate Parameter for the Baseline Toxicity Content of Contaminated Water: Simulating the Bioconcentration of Mixtures of Pollutants and Counting Molecules*. Environ. Sci. Technol. 29, 726-734.
11. Litten S., Mead B. & J. Hassett (1993). *Application of passive samplers (PISCES) to locating a source of PCBs on the Black River, New York*. Environ. Toxicol. Chem. 12, 639-647.
12. Madsen, E.L., Thomas, C.T., Wilson, M.S., Sandoli, R.L. & S.E. Bolotta (1996). *In Situ Dynamics of Aromatic Hydrocarbons and Bacteria Capable of AH Metabolism in a Coal Tar Waste-Contaminated Field Site*. Environ. Sci. Technol. 30, 2414-2416.
13. Grathwohl, P. & T. Schiedek (1997). *Passive Samplers as a Long-Term Monitoring System for Hydrophobic Organic Contaminants*. In: Gottlieb, J. et al. Field Screening Conference, Karlsruhe '97, Kluwer Academic Publs., 33-36.
14. Mehlretter, C. & H. Sorge (1995). *Gore-Sorber screening surveys – a passive sorptive method for detecting organic compounds in soil and groundwater*. In: Contaminated Soil '95 (W.J. van den Brink, R. Bosman & F. Arendt (eds.), Kluwer Academic Publishers, the Netherlands) pp 523-524.

15. Zabik J.M., Aston L.S. & J.N. Seiber (1992). *Rapid characterization of pesticide residues in contaminated soils by passive sampling devices*. Environ. Toxicol. Chem. 11,765-770.
16. Johnson, K.A., Naddy, R.B. & C.P. Weisskopf (1995). *Passive sampling devices for rapid determination of soil contaminant distributions*. Toxicol. Environ. Chem. 51, 31-44.
17. Peterson, S.M., S.C. Apte, G.E. Batley & G. Coade (1995). *Passive sampling for chlorinated pesticides in estuarine waters*. Chem. Spec. Bioavail. 7, 83-88.
18. Kingston, J., Mills, G. & R. Greenwood (1999). Letter and hand-outs from Workshop on Passive Sampler Round Robin Trial held in Ijmuiden, the Netherlands 12th Nov. 1999.
19. Lee, H.L. & J.K. Hardy (1998). *Passive sampling of monocyclic aromatic priority pollutants in water*. Intern. J. Environ. Anal. Chem. 72, 83-97.
20. Sayato, Y., Nakamuro, K., Ueno, H., & R. Goto (1990). *Mutagenicity of adsorbates to a copper-phthalocyanine derivative recovered from municipal river water*. Mutation Research, 242, 313-317.
21. Eisert, R. & K. Levsen (1996). *Solid-phase microextraction coupled to gas chromatography: a new method for the analysis of organics in water*. J. Chromat. A 733, 143-157.
22. Huckins, J., Petty, J.D., Lebo, J.A., Orazio, C.E., Prest, H.F., Tillitt, D.E., Ellis, G.S., Johnson, B.T. & G.K. Manuweera (1996). *Semipermeable Membrane Devices (SPMDs) for the Concentration and Assessment of Bioavailable Organic Contaminants on Aquatic Environments*. In: Techniques in Aquatic Toxicology (Ed: G. Ostrander,.), Lewis Publisher, Boca Raton, Florida.
23. Prest, H.F., Huckins, J.N., Petty, J.D., Herve, S., Paasivirta, J., & P. Heinenon, (1995) *A Survey of Recent Results in Passive Sampling of Water and Air by Semipermeable Membrane Devices*. Mar. Pollut. Bull. 31, pp.306-312.
24. Huckins, J.N., J.D. Petty, H.F. Prest, C. E. Orazio & R.C. Clark (in press). *A guide for the use of semipermeable membrane devices (SPMDs) as samplers of waterborne hydrophobic organic contaminants*. American Petroleum Institute, Report no. 4690.
25. Hofelt, C. & D. Shea (1997). *Accumulation of organochlorine pesticides and PCBs by Semipermeable membrane devices and Mytilus edulis in New Bedford Harbor*. Environ. Sci. Technol. 31, 154-159.
26. Booij, K., Sleiderink, H.M. & F. Smedes (1998). *Calibrating the uptake kinetics of semipermeable membrane devices using exposure standards*. Environ. Toxicol. Chem. 17, 1236-1245.
27. Huckins, J. *E-mail om SPMD udvikling*, maj 1999.
28. Alvarez, D.A., Huckins, J.N., Petty, J.D. & S.E. Manahan (1999). *Progress towards the development of a passive, in situ, spmd-like sampler for hydrophilic organic contaminants in aquatic environments*. Poster presentation at the 20th Annual US SETAC meeting held in Philadelphia Nov. 14-18 1999.

29. Mattice, J.D., Park, S.K. & T.L Lavy (1998) *Potential passive Empore C18 disk extraction for analysis of water samples containing fine particulates*. Bull. Environ. Contam. Toxicol. 60, 202-208.
30. Martos, P. A. & J. Pawliszyn (1999). *Time weighted average sampling with Solid - Phase Microextraction device: Implications for enhanced personal exposure monitoring to airborne pollutants*. Anal. Chem. 71, 1513-1520.
31. Gorlo, D., Zygmunt, B., Dudek, M., Jaszek, A., Pilarczyk, M. & J. Namiesnil (1999). *Application of solid-phase microextraction to monitoring of indoor air quality*. Fresenius' J. Anal. Chem. 363, 696-699.
32. Pawliszyn, J. (1999). *Personlig kommunikation*, september 1999.
33. Verbruggen, E.M.J., W.H.J. Vaes, T.F. Parkerton & J.L.M. Hermens (2000) *Polyacrylate-coated SPME fibers as a tool to simulate body residues and target concentrations of complex organic mixtures for estimation of baseline toxicity*. Environ. Sci. Technol. 34, 324-331.
34. Benes, P. (1980) *Semicontinuous monitoring of truly dissolved forms of trace elements in streams using dialysis in situ – I. Principle and conditions*. Wat. Res. 14, 511-513.
35. Srikameswaran, K., H.D. Gesser, M. Venkateswaran (1984). *Extraction of cadmium from natural waters by passive complexing agent loaded foam strips*. J. Environ. Sci. Health A19(1), 83-91.
36. Morrison, G. M. P. (1987). *Bioavailable metal uptake rate determination in polluted waters by dialysis with receiving resins*. Environ. Technol. Lett. 8, 393-402.
37. Davison, W. & H. Zhang (1994). *In Situ speciation measurements of trace components in natural waters using thin-film gels*. Nature, vol 367, 546-548.
38. Vorkamp. K., Haas, B.S. & R. Herrman (1998). *Development of passive samplers for the detection of chlorinated hydrocarbons in sewers*. Wat. Sci. Tech. 37, pp 311-318.
39. Weisbrod, N., Ronon, D. & R. Nativ (1996) *New method for sampling groundwater colloids under natural gradient flow conditions*. Environ. Sci. Technol. 30, 3094-3101.
40. Prest, H. F., Jarman, W.M., Burns, S.A., Weismüller, T., Martin, M. & J.N. Huckins (1992). *Passive Water Sampling via Semipermeable Membrane Devices (SPMDS) in Concert with Bivalves in the Sacramento/San Joaquin River Delta*. Chemosphere 25, 1811-1823.
41. Roy, S., Sen, C.K., & O. Hänninen (1996). *Monitoring of polycyclic aromatic hydrocarbons using "moss bags": Bioaccumulation and responses of anti-oxidant enzymes in Fontinalis antipyretica*. Chemosphere 32, 2305-2315.
42. van der Lelie, D., P. Corisier, W. Baeyens, S. Wuertz, L. Diels & M. Mergey (1993). *The use of biosensors for environmental monitoring*. 10th Forum in Microbiology, Res. Microbiol. 144, 67-74.
43. Marine Pollution Monitoring Management Group (1998). *Survey of the Quality of UK coastal waters*. National Monitoring Programme, ISBN 0 9532838 3 6.

44. United Nations (1998). *Protocol to the Convention on Long-Range Trans-boundary Air Pollution on Persistent Organic Pollutants*. Adopted in Aarhus 24th June 1998.
45. Anonym (1999). *Revised proposal for a List of Priority Substances, Chap. 7 Processing and combination of ranked lists*. Materiale modtaget fra Miljøstyrelsen 29. sept. 1999.
46. Miljø- og Energiministeriet (1996). *Bekendtgørelse om kvalitetskrav for vandområder og krav til udledning af visse farlige stoffer til vandløb, søer eller havet*. Bekendtgørelse nr. 921 af 8. Oktober 1996.
47. Joint Monitoring Programme of OSPAR . Information fra Miljøstyrelsen modtaget marts 2000.
48. Miljøstyrelsen (1997a). *Stofliste af 30. Oktober 1997* (for NOVA programmet).
49. Miljøstyrelsen (1999). *E-mail modtaget 30. Juni 1999 med DYNAMEC liste og kriterier*.
50. OSPAR (1996). *Report of the third OSPAR workshop on Ecotoxicological Assessment Criteria Held in The Hague 25-29 November 1996*.
51. Miljøstyrelsen (1997b). *Opgørelse over antal stoffer der skal analyseres for i hver delmatrice under vandmiljøplanens reviderede overvågningsprogram (NOVA 2003)*. Notat af 6. November 1997.
52. Herve, S., Prest, H.F., Heinonen, P., Hyötyläinen, T., Koistinen, J. & J. Paasivirta (1995). *Lipid-filled semipermeable membrane devices and mussels as samplers of organochlorine compounds in lake water*. Environ. Sci. & Pollut. Res., 2, 24-30.
53. Petty, J.D., Huckins, J.N., Martin, D.B.. & T.G. Adornato (1995). *Use of semipermeable membrane devices (SPMDS) to determine bioavailable organochlorine pesticide residues in streams receiving irrigation drainwater*. Chemosphere 30, 1891-1903.
54. Lebo, J.A., Gale, R.W., Petty, J.D., Tillitt, D.E., Huckins, J.N., Meadows, J, Orazio, C.E., Echols, K.R. & D.J. Schroeder (1995). *Use of the semipermeable membrane device as an in situ sampler of waterborne bioavailable PCDD and PCDF residues at sub-parts-per-quadrillion concentrations*. Environ. Sci. Technol. 29, 2886-2892.
55. Ellis, G.E., Huckins, J.N., Rostad, C.E., Schmitt, C.J., Petty, J.D. & P. MacCarthy (1995). *Evaluation of lipid-containing semipermeable membrane devices for monitoring organochlorine contaminants in the upper Mississippi River*. Environ. Toxicol. Chem. 14, 1875-1884.
56. Bergqvist, P-A., Strandberg, B., Ekelund, R., Rappe, C. & Å. Granmo (1998). *Temporal monitoring of organochlorine compounds in seawater by semipermeable membranes following a flooding episode in Western Europe*. Environ. Sci. Technol. 32, 3887-3892.
57. Södergren, A. & L. Okla (1988). *Simulation of interfacial mechanisms with dialysis membranes to study uptake and elimination of persistants in aquatic organisms*. Verh. Internat. Verein. Limnol. 23, 1633-1638.
58. Herve, S., Pauku, R., Paasivirta, J., Heinonen, P. & A. Södergren (1991). *Uptake of organochlorines from lake water by hexane-filled dialysis membranes and by mussels*. Chemosphere 22, 997-1001.

59. Burmaster, D.E., Menzie, C.A., Freshman, J.S., Burris, J.A., Maxwell, N.I. & S.R. Drew (1991). *Assesment of methods for estimating aquatic hazards at superfund-type sites: A cautionary tale*. Environ. Toxicol. Chem. 10, 827-842.
60. Sabaliunas, D. & A. Södergren (1997). *Use of semi-permeable membrane devices to monitor pollutants in water and assess their effects: a laboratory test and field verification*. Environ. Pollut. 96, 195-205.
61. De la Torre, A.I., Fernandez, C., Tarazona, J.V. & M.J. Munoz (1995). *Detection of Aroclor, DDT, malathion and HCB using semipermeable membranes as concentration method*. Chemosphere 32, 2727-2737.
62. Stuer-Lauridsen, F. & P. Nielsen (1999). *Semipermeable membrane devices for pesticide monitoring in surface waters*. Proceedings of the 5th International HCH and Pesticide Forum, Leioa, Spain, 25-27 June, 373-377.
63. Bügel Mogensen, B., P. Lassen, P.B. Sørensen & L. Krüger (1998). *Uptake rate of Esfenvalerate in standard SPMDs*. Presented at SPMD workshop, Kansas City 18-20 May 1998.
64. Wang, Y., Wang, Z., Wang, C. & W. Wang (1999). *Uptake of weakly hydrophobic nitroaromatics from water ny semipermeable membrane devices (SPMDs). and by Goldfish (Carassius auratus)*. Chemosphere 38, 51-66
65. Wang, Y., Wang, Z., Liu, J., Ma, M. & N. Belzile (1999) *Monitoring priority pollutants in the Yanghe River by dichloromethane and semipermeable membrane device (SPMD)*. Chemosphere 39, p 113-131.
66. Moring, J.B. & D.R. Rose (1996). *Occurrence and Concentrations of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in Semipermeable Membrane Devices and Clams in three urban streams of the Dallas-Fort Worth Metropolitan Area, Texas*. Chemosphere 34, 551-566.
67. James, K. J. & M.A. Stack (1997). *Rapid determination of volatile organic compounds in environmentally hazardous wastewaters using solid - phase microextraction*. Fresenius' J. Anal. Chem. 358(7-8), 833-837.
68. Valor, I., C. Cortada & J.C. Molto (1996). *Direct solid phase microextraction for the determination of BTEX in water and wastewater* J. High Resolut. Chromatogr. 19(8), 472-474.
69. Langenfeld, J. J., S. B. Hawthorne & D. M. Miller (1996). *Quantitative Analysis of Fuel-Related Hydrocarbons in Surface Water and Wastewater Samples by Solid-Phase Microextraction*, Anal. Chem. 68, 144-155.
70. Kjølholt J. & F. Stuer-Lauridsen (1999). *Kildesporing af miljøfremmede stoffer i kloaknet*. Rapport fra Rådet for Renere Teknologi og Mindre Forurenende Produkter, 110 p.
71. Boyd-Boland, A.A., S. Magdic & J. B. Pawliszyn (1996). *Simultaneous Determination of 60 Pesticides in Water Using Solid Phase Microextraction and Gas Chromatography-Mass Spectrometry*, Analyst 121, 929-938.
72. Page, B. D. & G. Lacroix (1993). *Application of solid-phase microextraction to the headspace gas chromatographic analysis halogenated volatiles in selected foods*. J. Chromat., 648, 199-211.
73. van Loon, W.M.G.M., Wijnker, F.G., Verwoerd, M.E. & J.L.M. Hermens (1996). *Quantitative Determination of Total Molar Concentrations of Bioac-*

- cumulatable Organic Micropollutants In Water Using C₁₈ Empore Disk and Molar Detection Techniques*. Anal. Chem. 68, 2916-2926.
74. Huckins, J.N., Tubergen, M.W., Manuweera, G.K. (1990). *Semipermeable Membrane Devices Containing Model Lipid: A New Approach to Monitoring the Bioavailability of Lipophilic Contaminants and Estimating their Bioconcentration Potential*. Chemosphere 20 no. 5, 533-552.
 75. Gale, R.W., Huckins, J.N., Petty, J.D., Peterman, P.H., Williams, L.L., Morse, D., Schwartz, T.R. & D.E. Tillitt (1997). *Comparison of the uptake of dioxin-like compounds by caged Catfish and semipermeable membrane devices in the Saginaw River, Michigan*. Environ. Sci. Technol. 31, 178-187.
 76. Rantalainen A-L., Paasivirta, J., & S. Herve (1998). *Uptake of chlorohydrocarbons from soil by lipid-containing semipermeable membrane devices (SPMDs)*. Chemosphere, 36, . 1415-1427.
 77. Peven, C.S., Uhler, A.D. & F.J. Querzoli (1996). *Caged mussels and semi-permeable membrane devices as indicators of organic contaminant uptake in Dorchester and Duxbury bays, Massachusetts*. Environ.Toxicol. Chem., 15, 144-149.
 78. Bennett, E.R., Metcalfe, T.L., & C.D. Metcalfe (1996). *Semi-permeable membrane devices (SPMDs) for monitoring organic contaminants in the Otonabee river, Ontario*. Chemosphere 33, 363-375.
 79. Södergren, A. (1990). *Monitoring of persistent, lipophilic pollutants in water and sediment by solvent-filled dialysis membranes*. Ecotoxicol. Environ. Safety 19, 143-149.
 80. Johnson, G. D. (1991). *Hexane-filled dialysis bags for monitoring organic contaminants in water*. Environ. Sci. Technol. 25, 1897-1903.
 81. Knulst, J.C.C. (1992). *Effects of pH on the availability of 2,2',4,4',5,5'-hexachlorobiphenyl-14C in lake water*. Environ. Toxicol. Chem. 11, 1209-1216.
 82. Potter, D.W. & J. Pawliszyn (1994). *Rapid determination of polyaromatic hydrocarbons and polychlorinated biphenyls in water using solid-phase microextraction and GC/MS*. Environ. Sci. Tehcnol. 28, 298-305.
 83. Wang, Y., C. Wang & Z. Wang, (1998). *Uptake of moderately hydrophobic chlorophenols from water by semipermeable membrane devices (SPMDs) and by Goldfish (Carassius auratus)*. Chemosphere 37, 327-339
 84. Möder, M., S. Schrader, U. Franck & P. Popp (1997). *Determination of phenolic compounds in waste water by solid-phase micro extraction*. Fresenius' J. Anal. Chem. 357, 326-332.
 85. DeVita, W.M. & R.L. Crunkilton (1998). *Quality Control Associated with the Use of Semipermeable Membrane Devices*. In: Environmental Toxicology and Risk Assessment: Seventh Volume, ASTM STP 1333. Little, E.E., B.M. Greenberg & A.J. DeLonay (eds.). American Society for testing and Materials.
 86. Lebo, J.A., Zajicek, J.L., Orazio, C.E., Petty, J.D., Douglas, E.H. (1996). *Use of semipermeable membrane device (SPMD) to sample polycyclic aromatic hydrocarbon pollution in a lotic system*. Polycyclic Aromatic Compounds 8, 53-65

87. Lebo, J.A., Zajicek, J.L., Huckins, J.N., Petty, J.D. & P.H. Peterman (1992). *Use of semipermeable membrane devices for in situ monitoring of polycyclic aromatic hydrocarbons in aquatic environments*. Chemosphere 25, 697-718.
88. Sayato, Y., Nakamuro, K., Ueno, H., & R. Goto (1993). *Identification of polycyclic aromatic hydrocarbons in mutagenic adsorbates to a copper-phthalocyanine derivative recovered from municipal river water*. Mutation Research 300, 207-213.
89. Gustavson, K., Pedersen, F., Damborg, A. & Stuer-Lauridsen, F. (1994). *Overfladeaktive stoffer i overfladevand og sediment - Fordeling, nedbrydning og effekter*. Arbejdsrapport fra Miljøstyrelsen 60, 62 p.
90. Stuer-Lauridsen, F. & B. Dahl (1995). *Source of organotin at a marine water/sediment interface - a field study*. Chemosphere 30, 831-845.
91. Stuer-Lauridsen, F. (1996). *In situ extraction of organometals by solvent-filled dialysis membrane bags in water and sediment – The development of chemical analysis and sampling methodology*. Ph.D. Thesis, Odense Universitet.
92. Rantalainen, A-L., Ikonomou, M.G., Rogers, I.H. (1998). *Lipid-containing semipermeable membrane devices (SPMDs) as concentrators of toxic chemicals in the lower Fraser River, Vancouver, British Columbia*. Chemosphere 37, 1119-1138.
93. Verbruggen, E.M.J., van Loon, W.M.G.M., Tonkes, M. , van Duijn, P., Seinen, W. & J.L.M. Hermens (1999). *Biomimetic Extraction as a Tool to Identify Chemicals with High Bioconcentration Potential: An Illustration by two Fragrances in Sewage Treatment Plant Effluents and Surface Waters*. Environ. Sci. Technol. 33, 801-806.
94. Santos, F.J., Galceran, M.T. & D. Fraisse (1996). *Application of solid-phase microextraction to the analysis of volatile organic compounds in water J*. Chromatogr. A, 742(1+2), 181-189.
95. Lakso, H., & W.F. Ng (1997). *Determination of Chemical Warfare Agents in Natural Water Samples by Solid - Phase Microextraction*. Anal. Chem. 69(10), 1866-1872.
96. Petty, J.D., Huckins, J.N. & J.L. Zajicek (1993). *Application of semipermeable membrane devices (SPMDs) as passive air samplers*. Chemosphere, Vol. 27, No. 9, 1609-1624.
97. Prest, H.F., Huckins, J.N., Petty, J.D., Herve, S, Paasivirta, J. & P. Heinonen (1995). *A survey of recent results in passive sampling of water and air by semipermeable membrane devices*. Mar. Pollut. Bull. 30, 543-554
98. Ockenden, W.A., Sweetman, A.J., Prest, H.F., Steinnes, E. & K.C. Jones (1998). *Toward an understanding of global atmospheric persistent organic pollutants: The use of semipermeable membrane devices as time-integrated passive samplers*. Environ. Sci. Technol. 32, 2795-2803
99. Miljøstyrelsen (1999). *Teknisk anvisning for punktkilder, Version 1*. Spildevands- og Vandovervågningskontoret.
100. Huckins, J.N., G.K. Manuweera, J.D.Petty, D. Mackay & J. Lebo (1993). *Lipid-containing semipermeable membrane devices for monitoring organic contaminants in water*. Environ. Sci. Technol. 27, . 2489-2496

101. Gale, R.W. (1998). *Three-compartment model for contaminant accumulation by semipermeable membrane devices*. Environ. Sci, Technol. 32, . 2292-2300.
102. Meadows, J.C., Echols, K.R., Huckins, J.N., Borsuk, F.A., Carline, R.F. & D.E. Tillitt (1998). *Estimation of uptake rate constants for PCB congeners accumulated by semipermeable membrane devices and brown trout (Salmo trutta)*. Environ. Sci. Technol. 32, 1847-1852.
103. Pedersen, B., J. Jacobsen & M. Cleeman (1998). *Teknisk anvisning for marin overvågning. 15. Miljøskadelige stoffer i biota*. Danmarks Miljøundersøgelser.
104. Kronvang, B., M. Søndergaard, B. Mogensen, B. Nyeland, K.J. Andersen, R.C. Schwærter, L. Wiggers & P.V. Andersen (1998). *Teknisk anvisning, Overvågning af miljøfremmede stoffer i ferskvand*. Danmarks Miljøundersøgelser.
105. Hawker, D.H. (1989). *The partition mechanism*. In: D.W. Connell (ed.) *Bioaccumulation of xenobiotic compounds*. CRC Press, Inc., Boca Raton, . 76-95
106. Huckins, J.N., H.F. Prest, J.D. Petty, T.I. Roe, J.C. Meadows, K.R. Echols, J.A. Lebo & R.C. Clark (1998). *An overview of the results of several comparisons of lipid-containing semipermeable membrane devices (SPMDs) and biomonitoring organisms for assessing organic chemical exposure*. Presentation at 19th annual SETAC meeting.
107. Prest, H.F., Richardson, B.J., Jacobson, L.A., Vedder, J. & M. Martin (1995). *Monitoring organochlorines with semipermeable membrane devices (SPMDs) and mussels (Mytilus edulis) in Corio Bay, Victoria, Australia*. Mar. Pollut. Bull. 30, 543-554
108. Røe, T.I., & S. Johnsen (1999). *Bioavailability of polycyclic aromatic hydrocarbons in the North Sea*. Environ. Sci. Technol. 33, . 1963-1969
109. Axelman, J., Næs, K., Näf, C., & D. Broman (1999) *Accumulation of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in Semipermeable Membrane Devices and Caged Mussels (Mytilus edulis L.) In Relation to Water Column Phase Distribution*. Environ. Toxicol. Chem. 18, pp 2454-2461.
110. Pedersen, B. & G. Pritzl (1998). *Teknisk anvisning for marin overvågning. 16. Miljøskadelige stoffer i sediment*. Danmarks Miljøundersøgelser.
111. Hesslein, R.H. (1976). *An in situ sampler for close interval pore water studies*. Limnol. Oceanogr. 21, 912-914.
112. Bertolin, A., Rudello, D. & P. Ugo (1995). *A new device for in-situ pore-water sampling*. Mar. Chem. 49, 233-239.
113. Davison, W., G.R. Fones & G.W. Grime (1997). *Dissolved metals in surface sediment and a microbial mat at 100- μ m resolution*. Nature 387, . 885-888.
114. Lefkovitz, L.F. & E.A. Crecelius (1995). *The use of SPMDs to predict bioaccumulation of PAHs and PCBs from sediment*. 3rd Annual SPMD workshop and symposium, June 13-15, 1995, Columbia, Missouri.
115. Stuer-Lauridsen, F., P. Lassen & H. Larsen (1998). *Accumulation of pyrene in SPMDs exposed in sediment*. The 5th Annual International Semipermeable Membrane Device (SPMD). SPMD Workshop and Symposium, Kansas City, Missouri 18-20 May, 1998.

116. Lebo, J.A., J.N. Huckins, J.D. Petty & K.T. Ho (1999) *Removal of organic contaminant toxicity from sediments – Early work toward development of a toxicity identification evaluation (TIE) method*. Chemosphere 39, p 389-406.
117. Lebo, J.A., J.N. Huckins, J.D. Petty, K.T. Ho & E.A. Stern (2000) *Selective removal of organic contaminants from sediments: a methodology for toxicity identification evaluations (TIEs)*. Chemosphere 40, p 811-819.
118. Greenwood, R. (1999). *E-mail regarding information on “Passive Sampler”*, November 1999.
119. Petty, J.D., Huckins, J.N., Orazio, C.E., Lebo, J. A., Poulton, B.C., Gale, R.W., Charbonneau, C.S. & E.M. Kaiser (1995). *Determination of water-borne bioavailable organochlorine pesticide residues in the Lower Missouri River*. Environ. Sci. Technol. 29, 2561-2566
120. Frost, T.K., S. Johnsen & T. I. Røe Utvik (1998). *Produced water discharges to the North Sea. Fate and Effects in the water column*. Summary Report fra Oljeindustriens Landsforening, Norge.
121. Brevik, E.M. (1999). *Personlig kommunikation*, maj 1999.
122. Evers, E. (1999). *Personlig kommunikation*, juni 1999
123. Bergquist, P. (1999). *Personlig kommunikation*, juni 1999.
124. Vrana, B. (1999). *Personlig kommunikation*, maj 1999.
125. Södergren, A. (1999). *Personlig kommunikation*, maj 1999.
126. Huckins, J. (1999). *E-mail on SPMD status in US*. Received May 1999.

Bilagsfortegnelse

- 1 Videncentre**
- 2 Metodebeskrivelse**

1 Videncentre

Land	Metode	Institut
Danmark	SPMD, "Passive Sampler", Solvent-fyldte dialyseslanger	COWI, DMU, VKI
Sverige	SPMD, Solvent-fyldte dialy- seslanger, "Passive Sampler"	Universiteterne i Umeå og Lund, Chalmers i Gøteborg
Norge	SPMD, "Passive Sampler"	Norsk Hydro, NIVA, Aquateam
Finland	SPMD, Solvent-fyldte dialy- seslanger	Central Finland Re- gional Environment Centre, Universitetet i Jyväskylä
Holland	SPMD, Empore disks	Netherland Institute for Sea Research (NIOZ), National Inst. For In- land Waters (RIKZ), Universitetet i Utrecht
Tyskland	SPMD, SPME	Universitetet i Leipzig
Storbritannien	"Passive Sampler"	Universitetet i Ply- mouth
Nordamerika	SPMD	Midwest Science Cen- ter, Columbia, Missouri

2 Metodebeskrivelser

2.1 Semipermeable membrane device (SPMD)

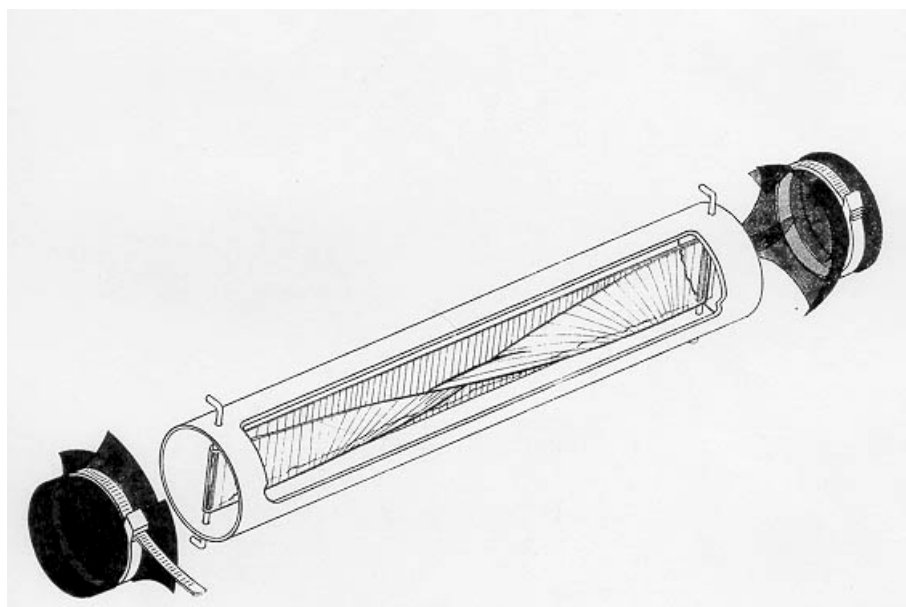
2.1.1 Dimensioner og materialer

SPMD'er er tynde polyethylenmembraner som omslutter en lipidopløsning bestående af triolein. Membranerne tillader samme molekylstørrelser at passere som en biologisk membran (< ca. 600 Dalton), og lipidet er det typiske neutrale lipid i fisk /1/.

Dimensionerne for en standard SPMD er 2,54 x 91,4 cm (ca. 400 cm²), og 0,915 g (1 mL) af vægten er triolein (20%). Membranen er ca. 75-90 µm tyk.

Figur 2.1 Feltholder til SPMD (fra SPMD hjemmeside).

Deployment device for SPMDs (from SPMD homepage).



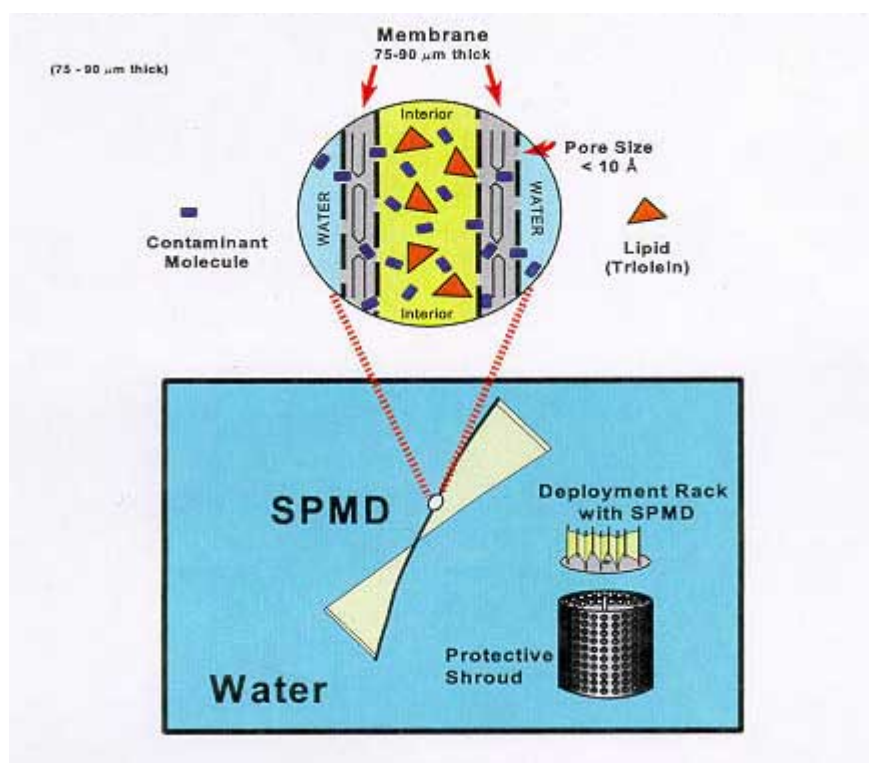
Alle fedtopløselige stoffer kan optages over membranen, men generelt optages kun stoffer som ikke er ioner. Man skal derfor være opmærksom på om de stoffer som er relevante forekommer ioniseret ved miljøets pH. Særligt har visse pesticider og overfladeaktive stoffer denne egenskab.

Den mængde af et stof som kan optages i en SPMD er relateret til dets fordelingskoefficient mellem triolein og vand (K_{tw}). Der findes en opgørelse over K_{tw} for en række stoffer, men den langt mere almindelige oktanol-vand fordelingskoefficient (K_{ow}) kan anvendes i stedet, og vil kun give anledning til en lille fejl.

For stoffer som har en oktanol-vand fordelingskoefficient <1000 ($\log K_{ow} < 3$) er kapaciteten i membranen lille og SPMD er ikke en optimal indsamler, med mindre der tilsættes kompleksdannere.

Figur 2.2 *Triolein indeholdende SPMD vist med opstillingsaggregat (fra SPMD hjemmeside)*

Triolein containing SPMD. Here illustrated with deployment rack (from SPMD homepage).



2.1.2 Anvendelse

SPMD'er blev præsenteret i 1990, hvor de blev anvendt til opkoncentrering af pesticider i ferskvand. Siden har de været anvendt til monitoring af en lang række fedtopløselige miljøfremmede stoffer.

- Organochlorerede pesticider
- Organophosphater
- Pyrethroider
- Phenoler
- Triaziner
- Pyrethroider

Bioakkumulering

Metoden har vist sig at simulere biokoncentrering af fedtopløselige fremmedstoffer i fisk og invertebrater, både i laboratoriet og i felten. SPMD vil dog også akkumulere molekyler (især 1- og 2-rings aromater inkl. heterocykliske og halogenerede forbindelser), som ikke akkumuleres i biota. Disse stoffers toksicitet udtrykkes ofte akut, men i monitoring med organismer kan de let overses som miljøproblem, fordi de når at blive nedbrudt, inden organismerne kan indsamles.

Det er kun den opløste fraktion af stoffer, som optages og det er også den biotilgængelige fraktion for de fleste akvatiske organismer. Biokoncentrering af fedtopløselige stoffer i fisk sker på samme måde som optagelsen i SPMD'er, som derfor kan bruges til at estimere potentialet for biokoncentrering (BCF potentialet) i et bestemt vandmiljø. SPMD'er er lavet af syntetisk materiale og er selvfølgelig mere standardiserede end selv omhyggeligt udvalgte organismer.

Miljøfremmede stoffer i vandfasen

SPMD'er kan under konstante eksponeringsbetingelser anvendes til måling af vandkoncentrationen af de i membranen akkumulerede stoffer. Dette kan med fordel anvendes ved forekomst af persistente stoffer i lave koncentrationer, som ikke, eller kun med store vanskeligheder, kan måles med traditionel kemisk analyse. Dette gælder f.eks. PAH, heterocykliske polyaromatiske forbindelser, PCB og andre halogenerede biphenyler.

Udsætning af biota

SPMD'er kan erstatte udsætninger med organismer fra rene områder til overvågningslokaliteten (transplantation), og kan yderligere eksponeres under betingelser, hvor akkumuleringsresultater indhentet med organismer vil være en umulighed eller svært fortolkelige pga. organismernes kondition.

SPMD'er kan med fordel anvendes til overvågning, hvor der er mistanke om kortvarige udledninger til vandmiljøet. SPMD'er optager fedtopløselige stoffer hurtigere end de afgiver dem, fordi de er baseret på opkoncentrering i et medie med "uendelig" opløselighed af de miljøfremmede stoffer, sammenlignet med opløseligheden i vand, $C_{SPMD} \gg C_{vand}$. De afgiver meget langsomt det stof som allerede er optaget, og vil derfor registrere forbigående høje koncentrationer af stoffet selvom koncentrationen i vandet udenfor falder igen.

Sammenlignet med konventionel stikprøvetagning mindsker SPMD'er også risikoen for at konkludere "ingen stoffer", selvom der har været en episode med udledning (falsk negative).

Sediment

SPMD'er kan også anvendes i sediment, hvor forholdet mellem bundne og opløste faser af miljøfremmede stoffer formodes at være afgørende for biotilgængeligheden for mange sedimentlevende organismer. SPMD'er optager lipofilt fremmedstof gennem passiv diffusion fra vandets opløste fase i lighed med organismer, og SPMD'er kan derfor bruges som et mål for fremmedstof i den biotilgængelige fase. SPMD har ikke været brugt ret meget til eksponeringer i sediment, hvor faktorer, som styrer biotilgængelighed og frigivelse af fremmedstof fra partikler til vandfase, er dårligt kendte.

Begrænsninger

SPMD'er er ikke organismer og vil derfor typisk "overestimere" forekomsten af bionedbrydelige stoffer, sammenlignet med resultater fra muslinger etc. ligesom stoffer med kort opholdstid i organismer (højt turnover) vil "overestimeres" af SPMD'er. Metoden er også kun anvendelig på stoffer som optages passivt og igennem vandfasen. Forekomsten af næringsstoffer, vitaminer og mineraler som optages gennem organismernes aktive transportsystem kan ikke estimeres, og bioakkumuleringen af meget fedtopløselige stoffer (typisk $\log K_{ow} > 6-7$), som primært optages gennem føden, vil heller ikke kunne estimeres.

Begroninger

Der vil typisk begynde at vokse alger o. lign. på SPMD'en i løbet af en uges tid. Begroningen er ikke en fare for SPMD'en kapacitet, men vil efterhånden sænke optagelseshastigheden. Ved ekstreme begroninger nær spildevandsudløb er der målt op til 70% reduktion i optagelseshastighed. Hvis det øn-

skes kan dette tjekkes med en intern standard med kendt tabsrate fra SPMD'en (PRC=permeability reference compound).

2.2 Solvent-fyldte dialyseslanger

Den ”oprindelige” PAI metode består af et rør af en almindelig cellulosebaseret dialysemembran, som omslutter et volumen organisk opløsningsmiddel, typisk hexan /2/. Hydrofobe miljøfremmede stoffer søger ind i den fase fra vandet og stofferne opkoncentreres. Metoden er simpel og billig at udføre.

Membranen tillader stort set samme molekylstørrelser (molekylvægt cut-off 1000 Dalton \approx 1000 g/mol) at passere som en biologisk membran (600 Da). Metoden er baseret på samme diffusionsprincipper som biokoncentrering af hydrophobe fremmedstoffer i fisk og invertebrater. Solvent-fyldte dialyseslanger kan bruges til at estimere relative bidrag til bioakkumulation fra den potentielt biotilgængelige frit opløste fase. Solvent-fyldte dialyseslanger akkumulerer ikke fra den partikulært bundne fase, men udelukkende fra vandfasen, og kan derfor bruges til at estimere relative bidrag til bioakkumulation fra disse potentielt biotilgængelige faser både i felten og i laboratoriet.

Solvent-fyldte dialyseslanger kan principielt under konstante eksponeringsbetingelser anvendes til måling af vandkoncentrationen af de i membranen akkumulerede stoffer, men er ikke velegnede. Dette gælder f.eks. PCB, som har meget lange ligevægtstider. Solvent-fyldte dialyseslanger kan erstatte transplantationsudsætninger med organismer i vandfasen, og kan yderligere eksponeres under betingelser, hvor akkumuleringsresultater indhentet med organismer vil være er umulighed eller svært fortolkelige pga. organismernes kondition, men der vil især genereres kvalitative data.

I forhold til monitorering og analyse af organismer er solvent-fyldte dialyseslanger af ensartede dimensioner og sammensætning, de er simple at håndtere i laboratoriet end muslinger og kræver ofte mindre oprensning, da en del interfererende stoffer ikke passerer membranen. Det har dog vist sig vanskeligt at beskrive akkumulationen prediktivt.

Anvendelse af solvent-fyldte dialyseslanger betyder, at der ikke anvendes mere end få mL organiske opløsningsmidler til ekstraktion af vandprøver. Typiske opløsningsmidler er hexan, heptan m.v.

Solvent-fyldte dialyseslanger kræver ingen strøm eller mekanisk påvirkning, og tidsintegreret indsamling af prøver vil derfor være billig og simpel med stor sikkerhed for indhentning af intakte prøver

2.3 Empore filtre

2.3.1 Dimensioner og materialer

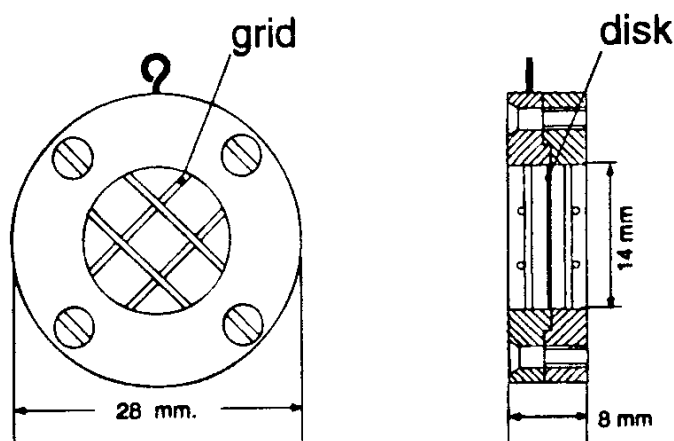
I Empore disks består den adsorberende fase af C₁₈-kolonne materiale på et filter. I konventionel analyser anvendes Empore disks til samtidig filtrering og ekstraktion af vandprøver. Som PAI eksponeres Empore disken i prøven eller *in situ* og opsamler hydrofobe fremmedstoffer i vandfasen.

På samme vis som for SPMD og SPME benyttes det i denne metode, at stofferne har en langt større affinitet over for denne fase (C₁₈) end for vandfasen.

Diskene kan både bruges *in situ* eller til analyse af separate prøver i laboratoriet. Ved anvendelse *in situ* monteres diskene i en specielt fremstillet holder (se Figur 2.1) og henligger/hænger i vandløb eller søer.

Figur 2.1: *Empore disk monteret i diskholderen /3/.*

Empore disk mounted in disk holder /3/.



Metoden benytter sig analogt med SPMD metoden af, at det ikke er nødvendigt at opnå ligevægt mellem den adsorberende fase og vandfasen for at kunne bestemme vandfasekoncentrationen eksakt. Koncentrationen kan dog også bestemmes ved, at man lader de to faser komme i ligevægt.

Efter endt prøvetagning desorberes stofferne igen ved ekstraktion i cyclohexan, der slutteligt analyseres kromatografisk.

2.4 Passive sampling devices (PSD)

Under denne overskrift er der samlet en række forskellige metoder, som lever op til PAI definitionen, men som ikke er anvendt i mere end nogle ganske få projekter. De består alle af en membran omkring en organisk fase (et solvent eller en absorberende resin). De engelske navne er bevaret for at lette identifikationen i forhold til beskrivelserne i litteratur.

2.4.1 PISCES

En PISCES består af to 10 cm stykker forkromet messingrør med en diameter på 3,8 cm sat sammen med rørfittings således at disse former et T. De to ender i den øverste del er lukket med en polyethylen membran, mens bunden af T'et er lukket med en messing kapsel (se Figur 2.1).

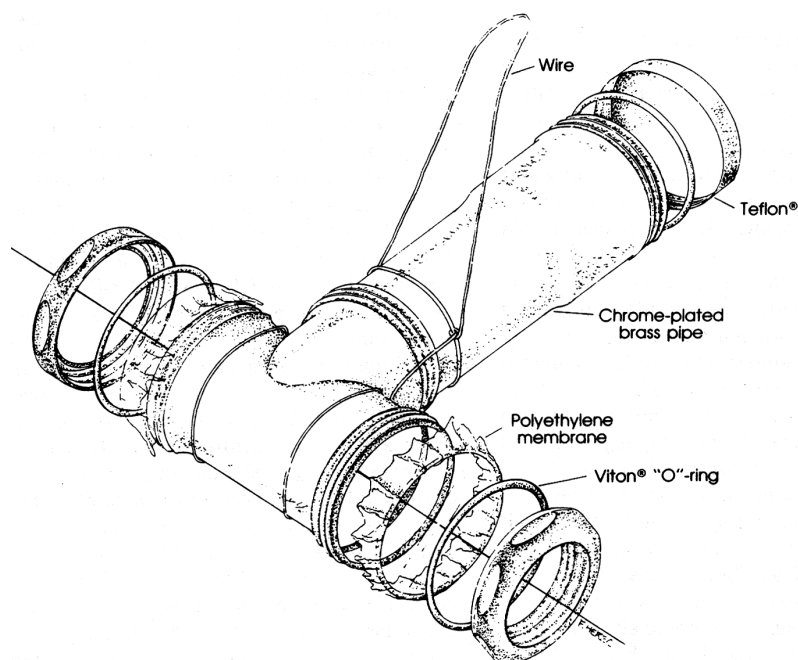
PISCES'en fyldes før anvendelse delvist op med hexan, der i denne metode fungerer som akkumulerende fase.

Denne metode benytter sig ligeledes af at lipophile stoffer har en lagt større affinitet overfor hexanen end for vandfasen og derved opkoncentreres i hexanfasen.

Hexanfasen kan umiddelbart efter oprensning og inddampning analyseres kromatografisk.

Figur 2.1: Opbygning af PISCES /4/

Illustration of PISCES /4/



2.4.2 Permeation sampling

I overvågning af elleve phenoliske stoffer, som er på US EPAs liste over prioriterede stoffer i vandmiljøet, er denne metode blevet anvendt /5/. Som i andre PSD metoder omslutter en membran (silicone polycarbonat) et sorptionsmateriale (XAD-7, Tenax-TA), som blev eksponeres mellem 4 timer og 2 dage i testen. Vandkoncentrationen bestemmes efter ligevægt er indtrådt og metoden blev afprøvet ved koncentrationer af phenolforbindelser mellem 5 og 200 ppb. Begge materialer kommes på glasrør (1,2 gram i 55×66 mm for XAD-7 og 0,2 gram i 21×66 for Tenax-TA), der i den ene ende er lukket med en gummiprop mens den anden ende er lukket med en silikone polycarbonat membran.

2.4.3 Amberlite

I overvågning af perkolat og grundvand bruges rutinemæssigt kolonnematerialer, f.eks. Tenax, til opsamling af flygtige organiske stoffer. Der er for nyligt lanceret en passiv akkumulerende indsamler, hvor kolonnematerialet Amberlite (IRA 743) eksponeres bag en keramisk membran. Denne type prøveopsamlere består af et keramisk rør (10 cm i diameter og 1,5 mm. vægtykkelse) fyldt med Amberlite (C_{18} -kolonne har også været anvendt). Enderne af røret er indvendigt lukket med en silikone prop og udvendig med et teflon/silikone septum. Hele røret indsættes før brug i et beskyttende lille bur af finmasket ståltrådsnet.

I denne metode er der ikke direkte kontakt mellem sorbenten og vandfasen, idet den keramiske membran er impermeabel for vand /6/. Optagelsesraten var lineær så længe testen varede (10 dage). Metoden har været testet til brug for grundvandsmonitoring for PAH, PCB og pesticider direkte i vandfanen, men der foreligger endnu ikke ret mange data, ligesom metoden ikke har været anvendt i overfladevand.

Indsamlerne eksponeres typisk i 30 dage og indholdet ekstraheres efter endt prøveopsamling i et passende solvent.

2.4.4 Polyurethan propper

Anvendelsen af polyurethan propper følger samme principper som f.eks. Blue Cotton. Polyurethan propperne, der vejer ca. 2 g., er under anvendelsen indpakket i et fiberglasnet, der er lukket med kobbertråd /7/. Propperne akkumulerer stoffer indtil der er etableret ligevægt mellem vandfasen og polyurethanen, hvilket typisk sker efter ca. 15 dage. Efter endt prøveopsamling tages propperne ud af netten og vrides, så overskydende vand løber af, hvorefter propperne anbringes i en 1:1 blanding af acetone og hexan til ekstraktion af de akkumulerede stoffer.

Ekstraktet anvendes direkte til kvantifikation og evt. identifikation vha. GC i kombination med MS til identifikation af stofferne.

2.4.5 Polymerposer med adsorberende resiner

Disse passive prøveopsamlere består af en polyethylen pose fyldt med enten XAD-4, C₁₈ kolonne materiale eller 2,2,4-trimethylpentan /8/ og /9/. Poserne eksponeres typisk i 21 dage og ekstraheres efter endt prøveopsamling i et passende solvent. En egentlig sammenhæng mellem den akkumulerede mængde stof og f.eks. koncentrationen i mediet er så vidt vides ikke etableret.

2.4.6 Passiv dosimetri

Dette dosimeter består af en akrylglas cylinder (1 cm. høj og 5 cm i diameter) med 72 huller (1 mm i diameter) /10/. Cylinderen er skruet på en bund, hvori der befinder sig ca. 1,5 gram aktivt kul. Kullet og cylinderen adskilles af et fint net. Princippet i dette dosimeter er, at stofferne i vandfasen, der ønskes analyseret, skal bevæge sig (ved passiv diffusion) gennem kanalerne og ned til det aktive kul, hvortil stofferne adsorberes.

Dosimeterne eksponeres i tidsrummet 5-49 dage afhængig af stofkoncentrationen. Efter endt prøveopsamling ekstraheres det aktive kul i f.eks. carbon-disulfid eller methylenchlorid og solventen analyseres på traditionel vis.

2.4.7 "Passive Sampler"

Denne PAI består af en PTFE cylinder med en PTFE bund, hvor på der er monteret et filter med et kromatografisk materiale og yderst mod eksponeringsmediet en diffusionsbegrænsende membran /11/. Princippet er tilsvarende SPMD, at stofferne i vandfasen skal bevæge sig (ved passiv diffusion) gennem et diffusionsbegrænsende lag og ind i en fase med stor kapacitet. PAI findes i tre udgaver: non-polære stoffer, polære stoffer og metaller. Det anbefales at eksponere i 1-2 uger for alle type.

2.4.8 Passiv indsamler testet i estuarier

Passiv indsamling i en "klassisk" simpel udformning er testet med denne PAI /12/. I gennemstrømningsakvarier er dialyseslanger, low og high density polyethylen slanger testet med forskellige organiske opløsningsmidlersom akkumulerende fase (tetradecan, iso-octan, n-octan og hexan). Den type som blev testet i et floddelta (estuarie) var iso-octan omsluttet af low density polyethylen. Vandkoncentration af chlordan og dieldrin kunne estimeres efter 21 eller 42 dages eksponering *in situ*.

2.4.9 Indsamler til flygtige aromater i vand

Denne PAI er af en type som indsamler stoffer fra et luftfyldt rum i indsamleren /13/. Ofte ved eksponering til en omgivende luftfase, men i dette til-

fælde eksponeres der til en vandfase, og der måles for flygtige aromater. Membranen er en silicone polycarbonat membran med enten Porapak Q eller Tenax-TA kolonne materiale. Metoden er kun anvendt i laboratorieundersøgelser.

2.5 Andre passive metoder

2.5.1 Blue cotton

Blue cotton metoden har så vidt vides ikke været kvantificering af stoffer. Metoden anvendes derimod til opsamling af stoffer til div. *in vitro* forsøg. /14/. Metoden benytter sig analogt med SPME metoden af stoffernes har langt større affinitet for den faste fase, der her er phthalocyanin trisulfonat, end for vand fase.

Blue cotton kan anvendes *in situ* eller til ekstraktion af prøver i laboratoriet. Materialet (ofte flere kg) lægges blot i prøven eller f.eks. vandløbet i ca. 1 døgn, hvorefter stofferne frigøres fra materialet ved ekstraktion i methanol. Stofferne isoleres derefter ved inddampning af methanolfasen og opløses efterfølgende i DMSO, hvorefter blandingen kan anvendes i f.eks. et salmonella/microsome assay.

2.6 Solid phase micro extraction (SPME)

2.6.1 Dimensioner og materialer

Som det fremgår af navnet på denne metode er der tale om meget småt udstyr. Pga. størrelsen på udstyret er dette også temmelig skrøbeligt.

Traditionelle SPME'er er udformet som en sprøjte med påmonteret kanyle. På stemplet i sprøjten er der monteret en fiber, som ved aktivering af stemplet, trykkes ud gennem kannylen og ned i selve prøven (se Figur 2.1).

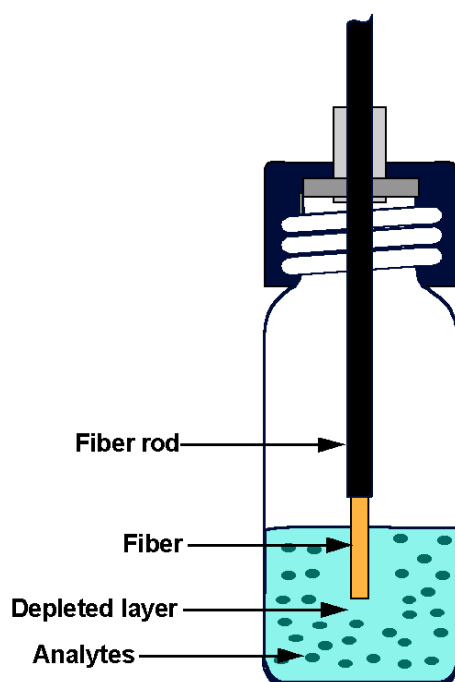
Man kan med metoden enten måle direkte på væskefasen af prøven eller på gasfasen over prøven (head space sampling). Head space sampling egner til bedst til flygtige stoffer som f.eks. VOC'er, men kan anvendes bredt.

SPME-fibre er hyppigst belagt med poly-dimethylsiloxan (PDMS), men kan være belagt med andre materialer. Af andre coatingmaterialer kan nævnes polyacrylate (PA), poly-dimethylsiloxan-divinylbenzen (PDMS-DVB), carbowax-divinylbenzen (CW-DVB) og carboxen-polydimethylbenzen (CX-PDMS).

Valget af coating foretages ud fra stoffernes polaritet. Chlorerede organiske forbindelser og non-polære pesticider, som metoden i miljøsammenhæng, oftest har været anvendt til, har størst affinitet over for non-polære coatinger som PDMS og PDMS-DVB. Der er derfor mulighed for at målrette anvendelsen mod specielle stoffer.

Figur 2.1 : SPME fiber eksponeret til den flydende del af en prøve.
(fra Varian Inc. hjemmeside).

SPME fiber exposed to the liquid phase of the sample
(from Varian Inc. homepage).



Tykkelsen af fiberen varierer alt efter stofkoncentrationen og den ønskede præcision, fra enkelte μm til flere hundrede μm i diameter. Man opnår ved anvendelse af de tykkere fibre at ekstrahere (sorber) større mængder stoffer, men samtidig sænkes præcisionen, da den efterfølgende desorption kræver længere tid.

Som noget relativt nyt er det blevet muligt at derivatisere svært analyserbare stoffer (stoffer der ikke egner sig til f.eks. GC) direkte på fiberen. Det er på denne måde muligt at foretage ekstraktion og derivatisering i et trin.

2.6.2 Benyttede principper

SPME metoden benytter sig af, at der mellem de opløste stoffer (og evt. stoffer i gasfasen) og de på fiberen sorberede stoffer eksisterer en ligevægt, der favoriserer sorption på fiberen. Fordelingskoefficienten mellem de frie stoffer i væske- eller gasfasen og stofferne sorberet på fiberen benævnes K_{SPME} og er for non-polære stoffer proportional med stoffernes oktanol-vand fordelingskoefficient

Idet sorptionen for stofferne er termodynamisk favorabelt kan man ved selv relativt lave koncentrationer sorbere relativt meget stof på fiberen, da stofferne har langt større affinitet over for coatingen end overfor f.eks. vandfasen.

For at øge aktiviteten af stofferne og dermed deres affinitet overfor coatingen er det ofte nødvendigt at tilsætte salte til prøven. Endvidere benyttes det ofte at justere prøvens pH-værdi således at stofferne med sikkerhed befinder sig på deres ikke-ioniserede form.

Den typiske eksponeringstid for SPME'er ligger på 10 - 30 min. Hyppigst udføres ekstraktionen over så langt et tidsrum således, at der når at etableres ligevægt mellem sorberede og ikke-sorberede stoffer.

Når ekstraktionen er fuldenst desorberes stofferne igen ved opvarmning af fiberen i en specielt injektions port til enten GC eller LC. Den resterende analyse udføres analogt med traditionelle kromatografiske analyser.

SPME metoden udmærker sig i forhold til den traditionelle liquid-liquid-extraction ved at være solvent fri og dels ved at have et relativt lavt tidsforbrug pr. analyse (i størrelsesordenen af timer).

Derimod er metoden på dens nuværende stadie ikke egnet til tidsvægtet gennemsnit ved *in situ* prøveopsamling i vandmiljø.

Referencer

1. Huckins, J., Petty, J.D., Lebo, J.A., Orazio, C.E., Prest, H.F., Tillitt, D.E., Ellis, G.S., Johnson, B.T. & G.K. Manuweera (1996). *Semipermeable Membrane Devices (SPMDs) for the Concentration and Assessment of Bioavailable Organic Contaminants on Aquatic Environments*. In: Techniques in Aquatic Toxicology (Ed: G. Ostrander,), Lewis Publisher, Boca Raton, Florida.
2. Södergren, A. (1987). *Solvent-filled dialysis membranes simulate uptake of pollutants by aquatic organisms*. Environ. Sci. Technol. 21, 855-859.
3. van Loon, W.M.G.M., Wijnker, F.G., Verwoerd, M.E. & J.L.M. Hermens (1996). *Quantitative Determination of Total Molar Concentrations of Bioaccumulatable Organic Micropollutants In Water Using C₁₈ Empore Disk and Molar Detection Techniques*. Anal. Chem. 68, 2916-2926.
4. Litten S., Mead B. & J. Hassett (1993). *Application of passive samplers (piscines) to locating a source of PCBs on the Black River, New York*. Environ. Toxicol. Chem. 12, 639-647.
5. Zhang, G-Z. & J.K. Hardy (1989). *Determination of phenolic pollutants in water using permeation sampling*. J. Environ. Sci. Health. A24(3). 279-295.
6. Grathwohl, P. & T. Schiedek (1997). *Passive Samplers as a Long-Term Monitoring System for Hydrophobic Organic Contaminants*. In: Gottlieb, J. et al. Field Screening Conference, Karlsruhe '97, Kluwer Academic Publs., 33-36.
7. Madsen, E.L., Thomas, C.T., Wilson, M.S., Sandoli, R.L. & S.E. Bolotta (1996). *In Situ Dynamics of Aromatic Hydrocarbons and Bacteria Capable of AH Metabolism in a Coal Tar Waste-Contaminated Field Site*. Environ. Sci. Technol. 30, 2414-2416.
8. Zabik J.M., Aston L.S. & J.N. Seiber (1992). *Rapid characterization of pesticide residues in contaminated soils by passive sampling devices*. Environ. Toxicol. Chem. 11, 765-770.
9. Johnson, K.A., Naddy, R.B. & C.P. Weisskopf (1995). *Passive sampling devices for rapid determination of soil contaminant distributions*. Toxicol. Environ. Chem. 51, 31-44.

10. DiGiano, F.A., Elliot, D. & D. Leith (1989). *Application of passive dosimetry to the detection of trace organic contaminants in water*. Environ Sci. Technol. 22, 1365-1367.
11. Kingston, J., Mills, G. & R. Greenwood (1999). Letter and hand-outs from Workshop on Passive Sampler Round Robin Trial held in Ijmuiden, the Netherlands 12th Nov. 1999.
12. Peterson, S.M., S.C. Apte, G.E. Batley & G. Coade (1995). *Passive sampling for chlorinated pesticides in estuarine waters*. Chem. Spec. Bioavail. 7, 83-88.
13. Lee, H.L. & J.K. Hardy (1998). *Passive sampling of monocyclic aromatic priority pollutants in water*. Intern. J. Environ. Anal. Chem. 72, 83-97.
14. Sayato, Y., Nakamuro, K., Ueno, H., & R. Goto (1990). *Mutagenicity of adsorbates to a copper-phthalocyanine derivative recovered from municipal river water*. Mutation Research, 242, 313-317.