



Passive samplere til sporing af NPE, phthalater og bisphenol A
Gladsaxe Erhvervsquarter

Lone Kofoed Rasmussen, Gladsaxe Kommune
Bodil Mose Pedersen, DHI

Passive sampler placeres i kloak



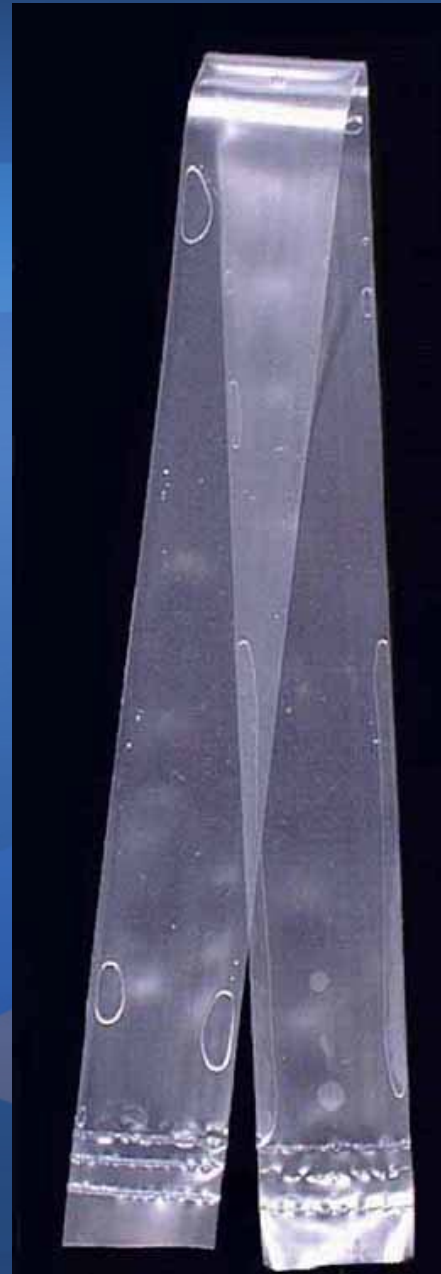
Holder med SPMD placeres i kloak



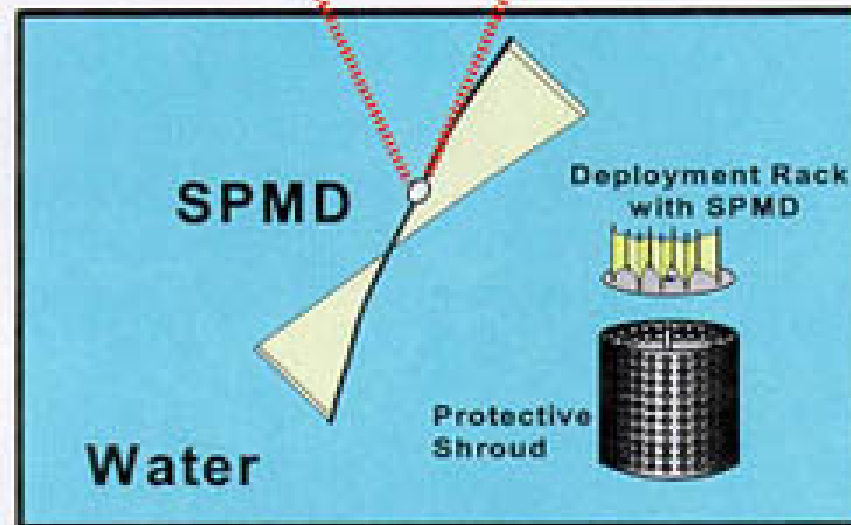
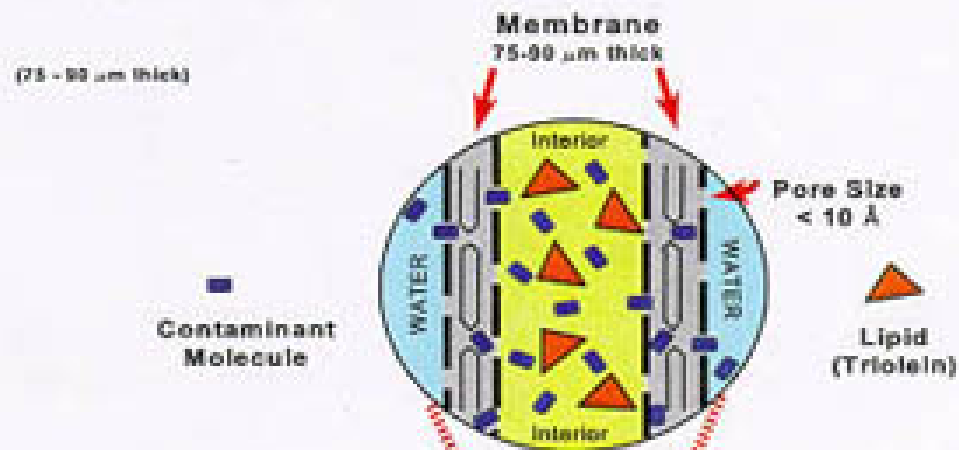
Semipermeable Membrane Divice (SPMD)



Bredde 2,5 cm
Længde 91,4 cm lang
Vægtykkelse 70-90 μm
Overfladeareal 450 cm^2
Indhold 0,915 g triolein

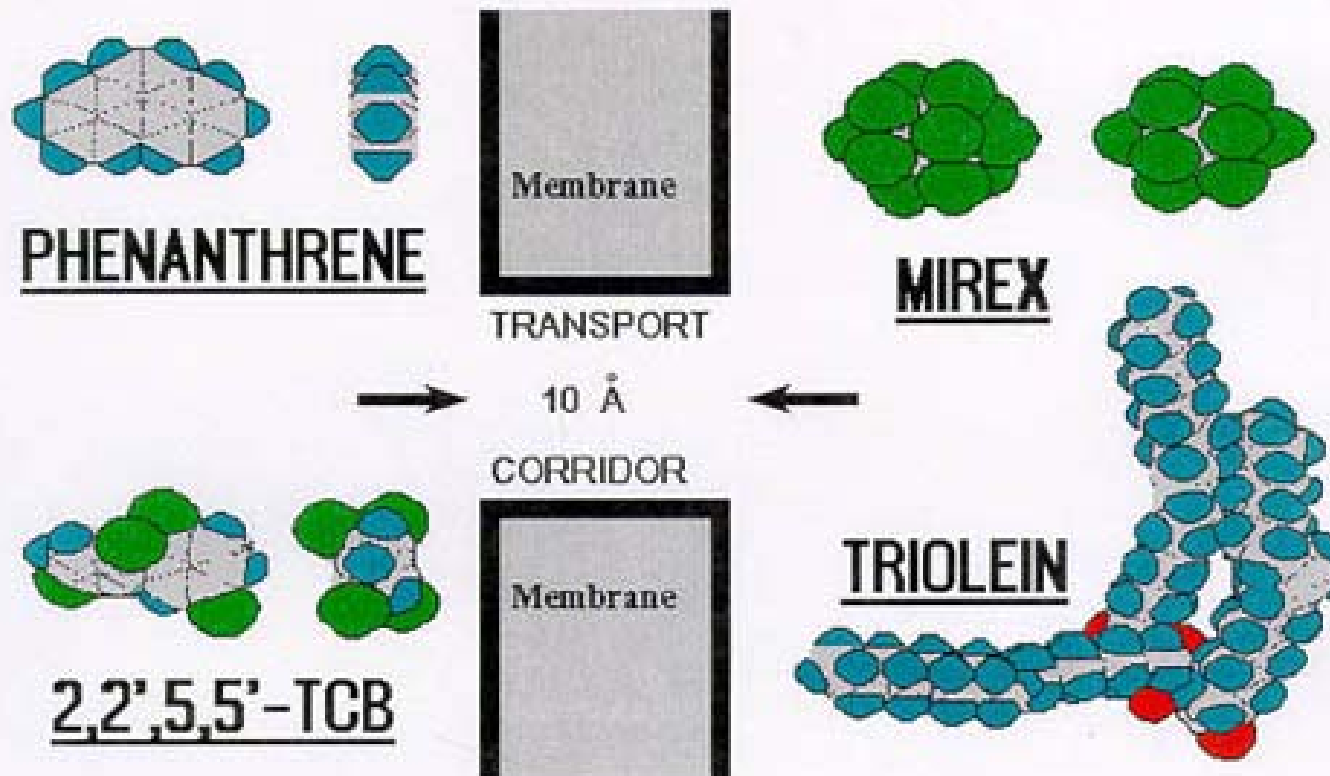


Semipermeable Membrane Device (SPMD)



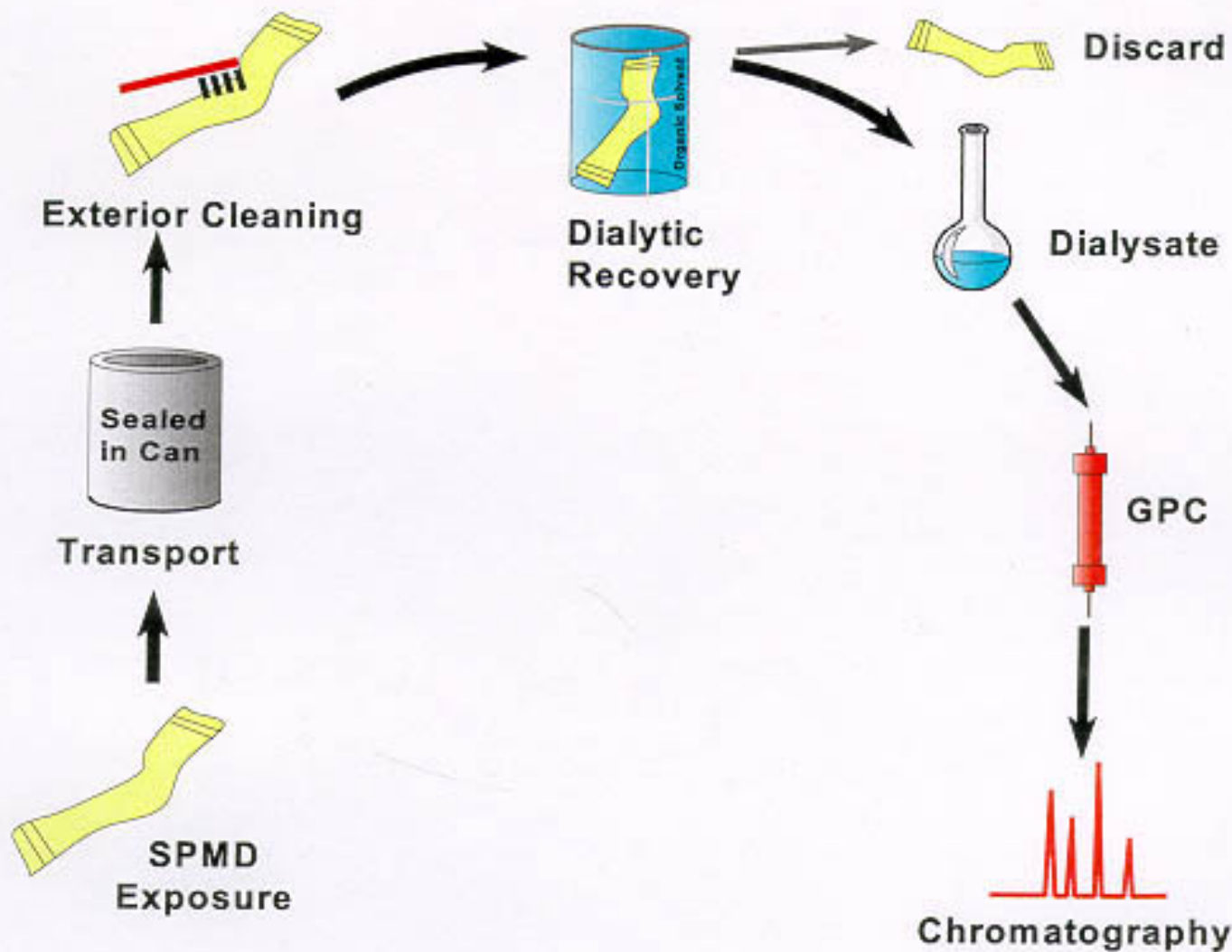
The lipid containing semipermeable membrane device (SPMD) and a typical deployment apparatus.

Transport gennem membran

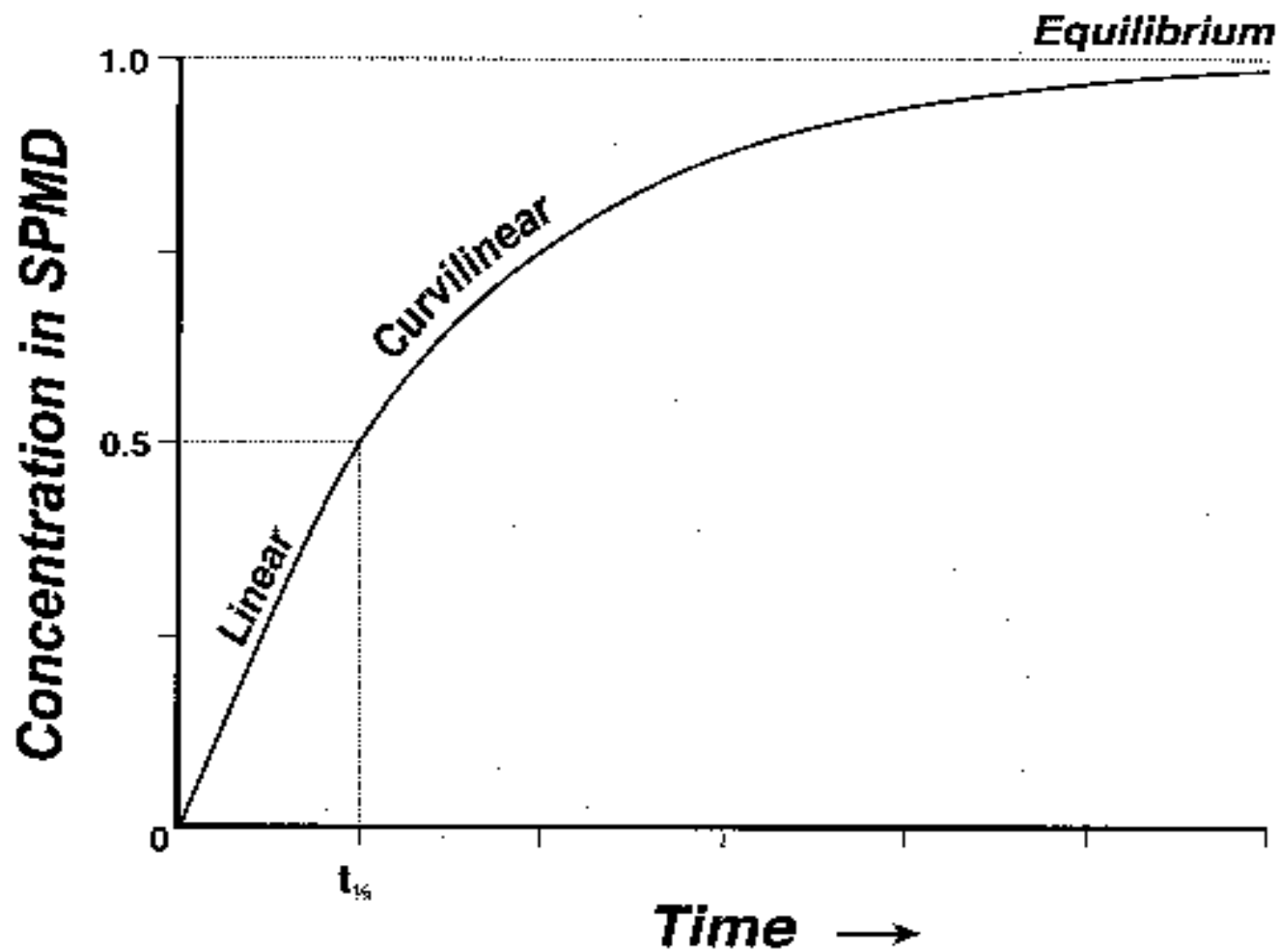


SPACE-FILLED MOLECULAR MODELS (GENERATED USING THE SAME SCALE) OF SELECTED TEST CHEMICALS, ILLUSTRATING SIZE AND SHAPE DIFFERENCES THAT APPEAR TO AFFECT DIFFUSION RATES THROUGH MEMBRANE TRANSPORT CORRIDORS

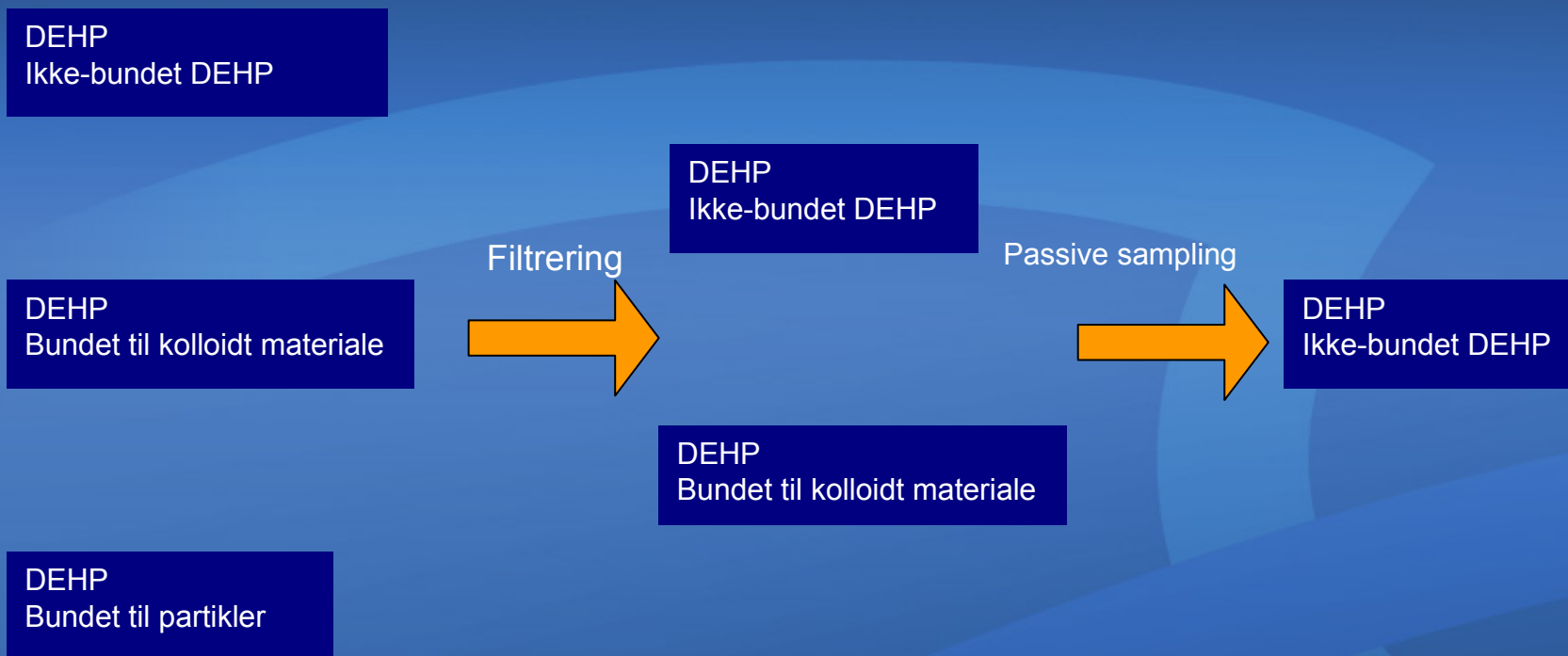
SPMD Sampling and GC Analysis



Udvikling af koncentration af f.eks NPE over tid



Stofffraktionen der optages i passive sampler



Data til beregning af middelkoncentration C_w



K_{SPMD} beregnes først

K_{MW} er fordelingskoefficienten for membran–vand og beregnes ud fra octanol/vand-forholdet

V_M er voluminet af membranen

K_L er fordelingskoefficienten for membran–lipid og beregnes ud fra octanol/vand-forholdet

V_L er voluminet for lipidet

V_{SPMD} er det totale voluminet af SPMD'en

Endelig beregnes $C_{w,A} = C_{SPMD}/K_{SPMD}(1-\exp[-k_e t])$

K_e beregnes under forudsætning af lineær optagelseshastighed og K_{SPMD}

Fysisk/kemiske parametre



Parameter	CAS	MW g/mol	log K _{ow}	Opløselighed µg/l
4-tert-octylphenol	140-66-9	206,33	4,1	12600
4-n-octylphenol	1806-26-4		4,1	
4-n-nonylphenol			4,48	5430
4-nonylphenol	25154-52-3	220,35	4,48	
4-N-monoethoxylat			4,14	3020
4-N-dieethoxylat			4,21	3380
Bisphenol A	80-05-7	228,29	3,32	120-300
dimethylphthalat	131-11-3	194,19	2,12	svagt
diethylphthalat	84-66-2	222,2	2,47	89600
di-isobutylphthalat	84-69-5	278,35	4,31	
di-n butylphthalat	84-74-2	278,35	4,63	1100000
di-cyclohexylphthalat	84-61-7	330	4,8	meget svagt
di-(2-ethylhexyl)phthalat	117-81-7	390,56	7,5	340
di-n-octylphthalat	117-84-0	390,56	8	3000
di-isononylphthalat	28553-12-0	418,6	9	<1

Di-isononylphthalat: høj log K_{ow} – lav opløselighed - hydrofob

Diethylphthalat: lav log K_{ow} – høj opløselighed - hydrofil

Vandprøver og passive samplere



Parameter [µg/l]	Vand	Vand	Sampler	Sampler	Sampler	Sampler	Sampler	Sampler	Sampler	Sampler
	Br. 500 uge 47 A 5 dage	Br. 500 uge 47 B 6 dage	Br. 500 19.nov.-3.dec 14 dage	Br.500 3.-19.dec 16 dage	Br. 1002 9.nov.-3.dec 14 dage	Br. 1002 3.-19.dec 16 dage	Br. 1500 19.nov.-3.dec 14 dage	Br. 1500 3.-19.dec 16 dage	Br. 2100 19.nov.-3.dec 14 dage	Br. 2100 3.-19.dec 16 dage
4-tert-octylphenol	23	6,5	0,029	0,008	0,094	0,51	0,004	0,001	0,0009	0,0011
4-n-octylphenol	<0,18	<0,14	<0,006	<0,008	<0,02	<0,15	<0,002	<0,001	<0,0009	<0,0011
4-n-nonylphenol	<0,13	<0,1	<0,006	<0,009	<0,009	>0,064	<0,002	<0,001	<0,0008	<0,0009
4-nonylphenol	12	3,6	0,085	0,056	0,11	2,8	0,028	0,006	0,0054	0,0094
4-N-monoethoxylat	110	9,7	1,3	<0,29	<0,019	<0,14	0,087	<0,029	<0,032	<0,036
4-N-diethoxylat	6,4	0,23	<0,099	<0,14	<0,025	<0,18	<0,031	<0,014	<0,014	<0,017
Bisphenol A	1,2	1,0	<0,078	0,34	0,42	2,6	<0,019	<0,013	<0,014	<0,016
dimethylphthalat	0,15	<0,076	2,7	7,4	4,5	1,8	0,69	1,8	0,63	1,5
diethylphthalat	0,87	0,64	0,34	0,81	4	0,49	0,93	0,22	0,15	<0,092
di-isobutylphthalat	2,2	1,7	0,0055	0,069	0,057	0,001	0,039	0,02	0,037	0,027
di-n butylphthalat	1,7	1,3	0,073	0,07	0,24	<0,001	0,023	0,011	0,015	0,016
di-cyclohexylphthalat	0,5	<0,89	0,028	0,016	0,25	0,12	0,013	0,002	<0,0024	<0,0017
di-(2-ethylhexyl)phthalat	53	25	0,82	2	1,2	0,54	0,12	0,058	0,065	0,053
di-n-octylphthalat	2,1	1,2	0,061	0,16	0,016	0,013	<0,001	<0,001	<0,0005	<0,0003
di-isononylphthalat	5,5	4,6	0,15	0,54	0,009	0,011	0,002	0,002	0,0002	0,0043

Bestemmelser over detektionsgrænse



Parameter [$\mu\text{g/l}$]	Over detektionsgrænse	Brønd med højest målt koncentration
4-tert-octylphenol	8/0	1002
4-n-octylphenol	0/8	-
4-n-nonylphenol	0/8	-
4-nonylphenol	8/8	1002
4-N-monoethoxylat	2/8	500
4-N-die thoxylat	0/8	-
Bisphenol A	3/8	1002
dimethylphthalat	8/8	500
diethylphthalat	7/8	1002
di-isobutylphthalat	8/8	500
di-n butylphthalat	7/8	500
di-cyclohexylphthalat	6/8	1002
di-(2-ethylhexyl)phthalat	8/8	500
di-n-octylphthalat	4/8	1002
di-isononylphthalat	8/8	500



Fordele:

- Langtidsmonitoring (uger, måneder)
- Flere stoffer kan monitoreres på en gang
- Mindre tilsyn
- Billigere monitoring i flere kloakknudepunkter på en gang
- Biotilgængelig fraktion (fraktionen der har miljøeffekter)
- Den relative standard afvigelse $< 20\%$

Ulemper:

- Biotilgængelig fraktion (vanskelig at sammenligne med kravværdier opgivet som koncentrationer)
- Vanskelig at anbringe SMPD'en i kloaksystemer
- Der er ingen spildevandtilladelser, der refererer til målinger med passive samplere
- Fouling (vedhæftning af suspenderet stof – reducerer optagelseshastigheden)

Positive aspekter ved passive samplere



Det aktuelle projekt har vist:

- Metoden kan benyttes til at identificere deloplande med forhøjede stofkoncentrationer eller deloplande, hvor der ikke umiddelbart er grundlag for yderligere kildeidentifikation
- Kilder til bisphenol A kan lettere identificeres ved hjælp af passive samplere
- Passive samplere vil fange "peaks"

Mere information:

http://wwwaux.cerc.cr.usgs.gov/SPMD/SPMD-Tech_Tutorial.htm

Negative aspekter ved passive samplere



Det aktuelle projekt har vist:

- Stor forskel i koncentrationsniveauer mellem total koncentrationer og den biotilgængelige fraktion
- Ved monitoring for forbindelser med meget lave $\log K_{ow}$ og høje K_{ow} bør der anvendes flere samplere (stoffer med $\log K_{ow} < 4,9$ når hurtigere ligevægt)
- Vanskeligt at placere holderne under vandoverfladen i brønde med lav vandstand
- Trævler og store partikler sætter sig fast på holderne
- Meget arbejde med at sikre stabil fastgørelse af holderne i brøndene
- Få erfaringer med spildevandsmonitoring – mange flere erfaringer med "mere rent vand"
- Det statistiske aspekt har være under-prioriteret (relativ standard afvigelse, variationskoefficient, replikater)



- Analysering af filtrerede prøver (45 my m) og passive samplere
- Afprøvning med samplere nedsat i forskellige tidsrum (1-4 uger lineær, kurvelineær, ligevægt)
- Sammenligning mellem tidsproportionale konventionelle spildevandsprøver og passive samplere
- Monitering med flere samplere på en gang – reproducerbarhed
- Større viden om "standard deviation" (spredning)
- Variationer i flow
- Laboratiebestemmelser af SPMD-udvekslingshastigheder (optagelse og eliminering) og K_{SPMD} for flere miljøfremmede stoffer (fordelingskoefficient ved ligevægt)
- Behov for vurdering af om andre typer af passive samplere (POCIS polære stoffer) kan benyttes
- Modelstof –bisphenol A

Tak for opmærksomheden

