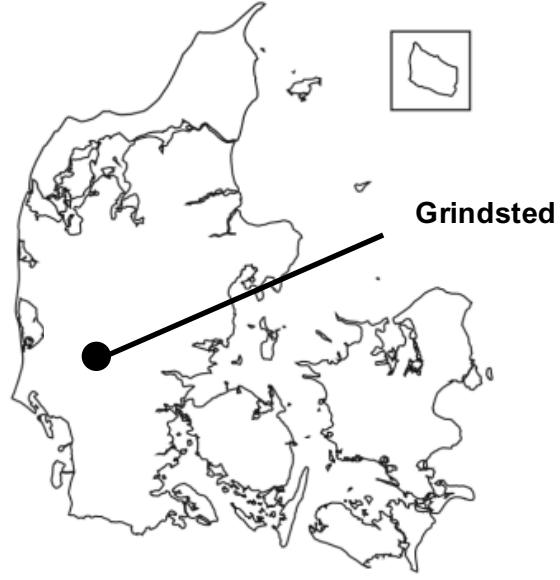


ATV Vintermøde 2022

Mette M. Broholm¹, Laila Vinther¹, Gregory G. Lemaire¹, Helene Draborg¹, Cecilie H.H. Hansen¹, Therese Haugsted¹, Ursula McKnight¹, Ricarda Schittich¹, Poul L. Bjerg¹, Colin Stedmon², Urban Wünch²

¹DTU Miljø og ²DTU Aqua

Udvikling og anvendelse af fluorescens målinger til screening for farmaceutiske stoffer i forureningsfane



N

N



Grindsted. Fabriksgrunden

- Produktion af farmaceutiske stoffer 1924-2013
- Stort areal med inhomogen forureningskilde
- Grundvandsforurening strømmer mod Grindsted Å

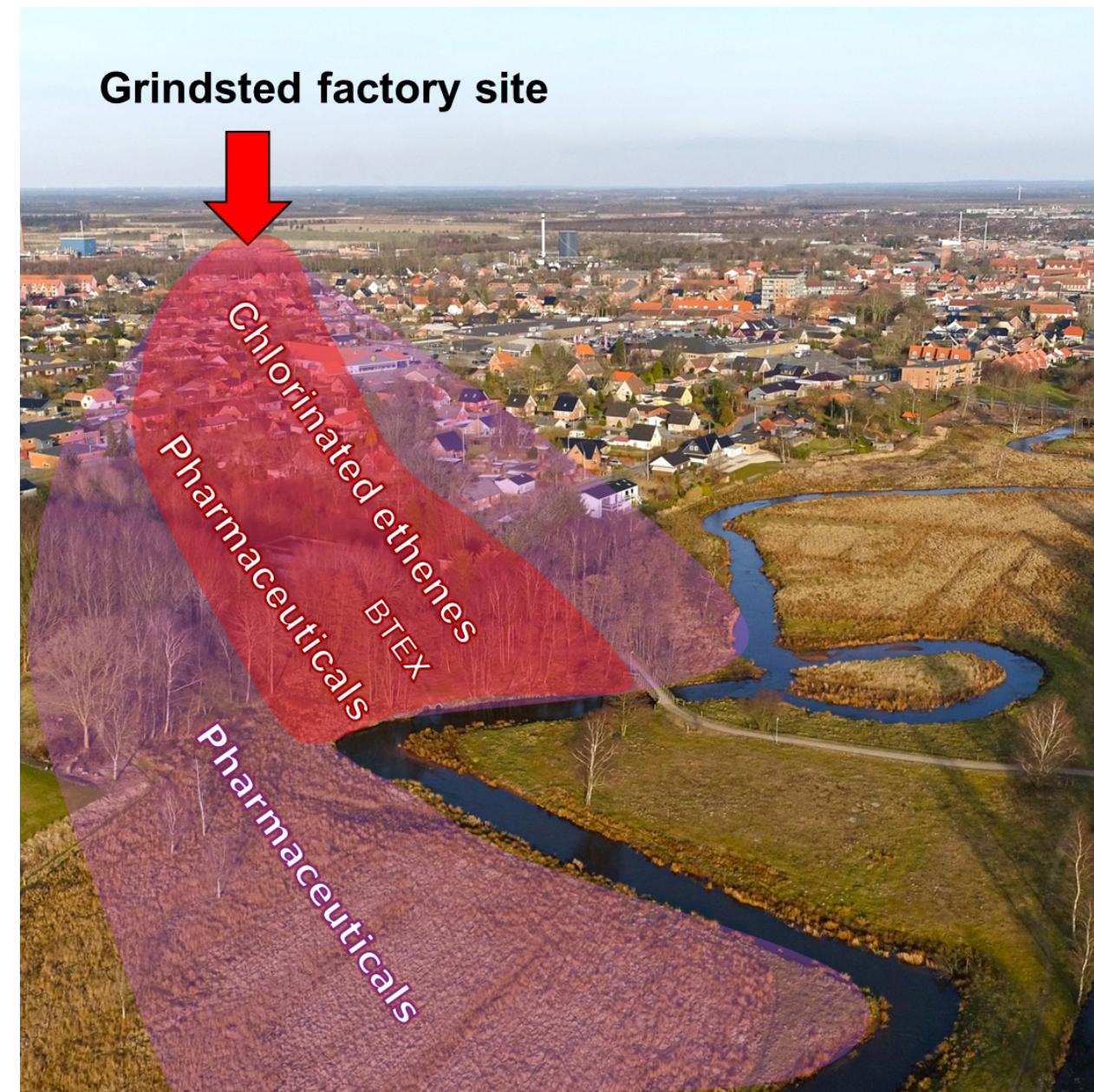
Forureningsfane påvirker Grindsted Å

Kraftig grundvandsforurening med farmaceutiske stoffer, chlorerede ethener og benzen spredes mod Grindsted Å

Betydelig påvirkning af Grindsted Å med chlorerede ethener – specielt vinylchlorid – i primære udstrømningsområde

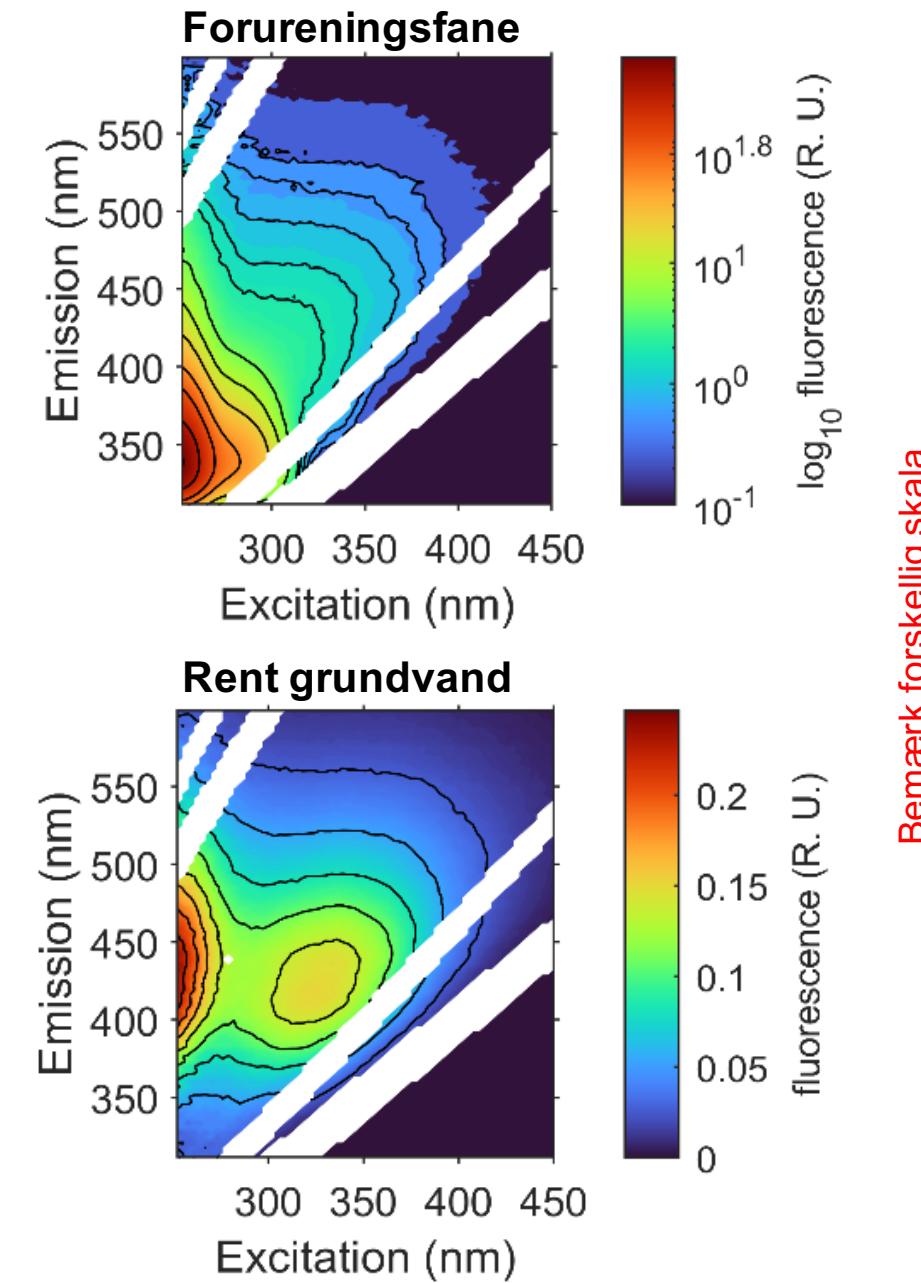
Udbredelse af og påvirkning med farmaceutiske stoffer belyst i mindre grad

Screeningsundersøgelser langs åen er udført og etablering af flere boringer er i gang

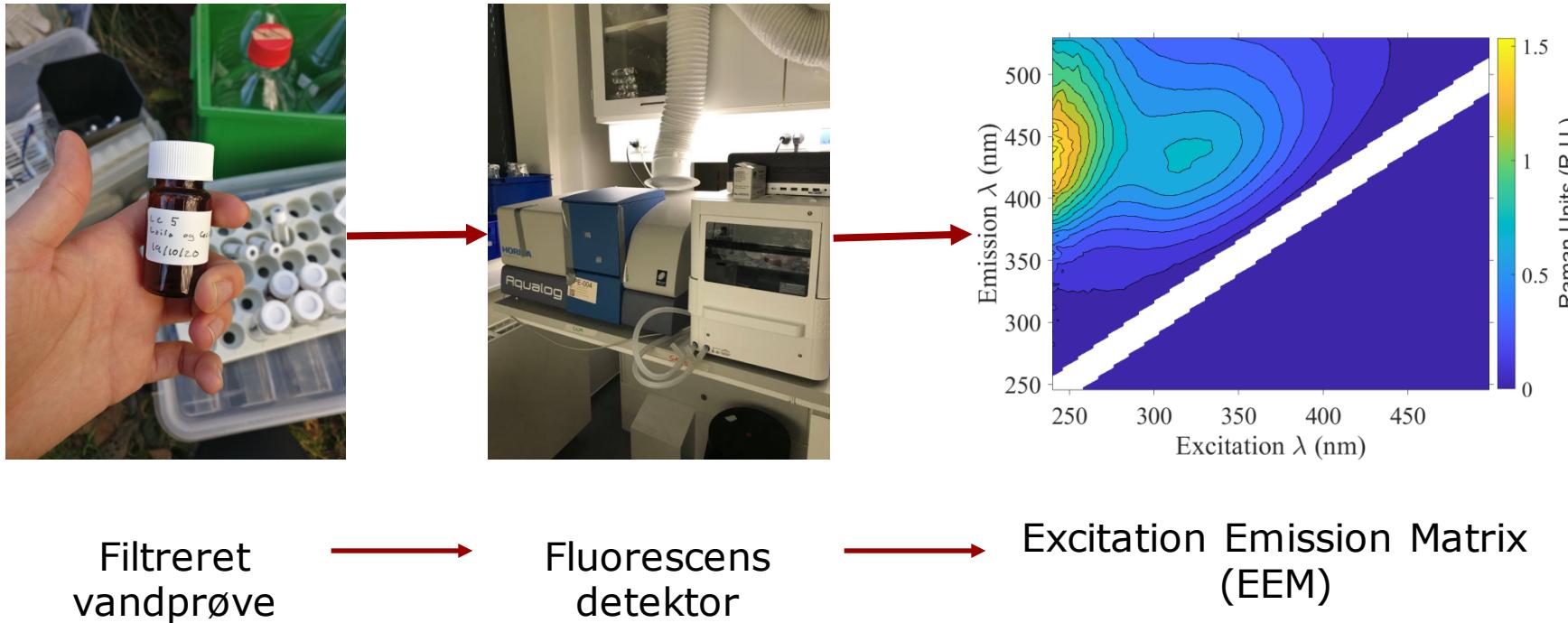


Motivation

- Farmaceutiske analyser er bekostelige
 - fx Grindstedpakke A ~ 6000 Kr/prøve
- Ingen oplagte screeningsmetoder kendt for farmaceutiske stoffer
- Fluorescens EEMs (Emission Excitation Matrix) anvendes i overfladenvand til at skelne mellem naturligt opløst organisk materiale (DOM), fx humusstoffer, og antropogent DOM, fx spildevand
- Prøver fra åbunden/den hyporheiske zone i Grindsted Å viste et kraftigt fluorescens signal i EEM, hvor fanen strømmer op i åen



Fluorescensmålinger



- Prøve påvirkes med lys af varierende bølgelængde (excitation).
- Derved exciteres fluorescerende stoffer og emiterer ved tilbagefald lys af specifik bølgelængde (emission) som måles.
- Derved opnås en excitation–emission matrix (EEM)

- Prøvemængde: 3 mL cuvette pr måling
- Hurtig måling
- ~30-40 prøver pr laboratoriedag incl. let databehandling

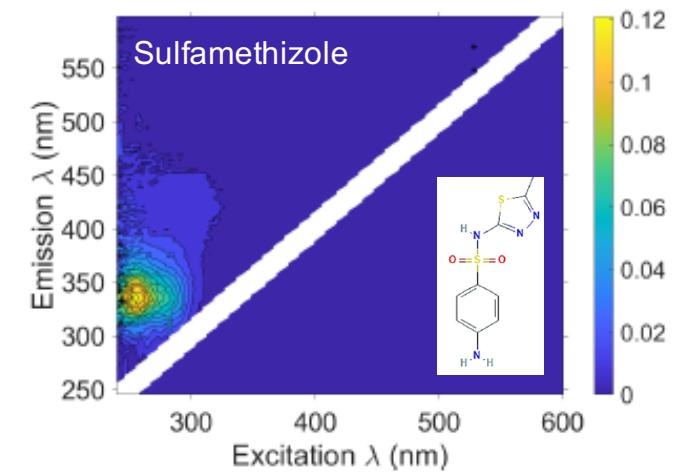
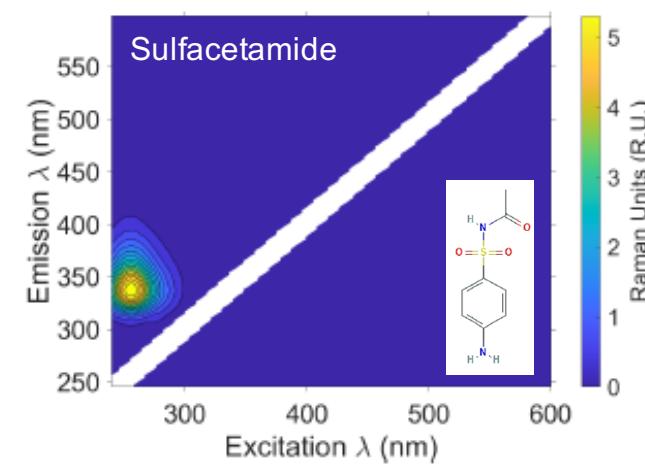
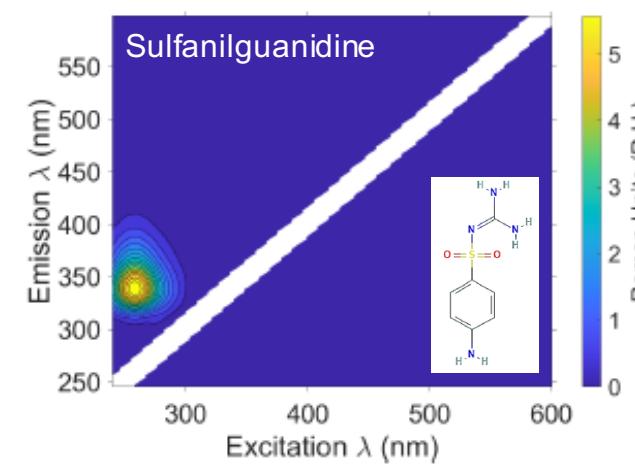
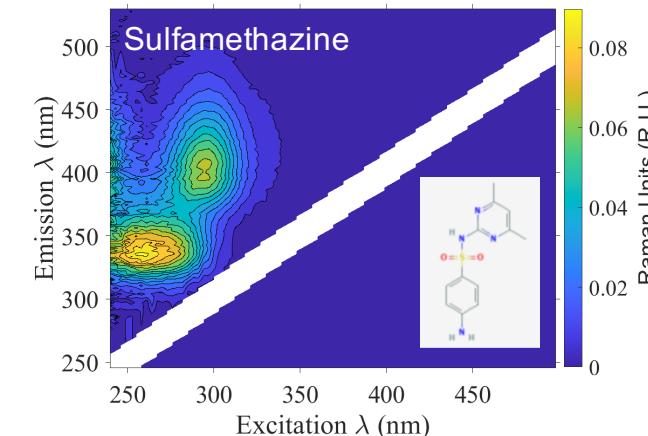
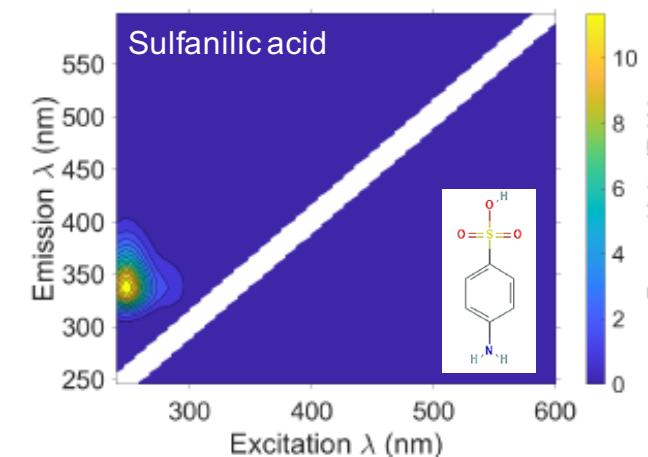
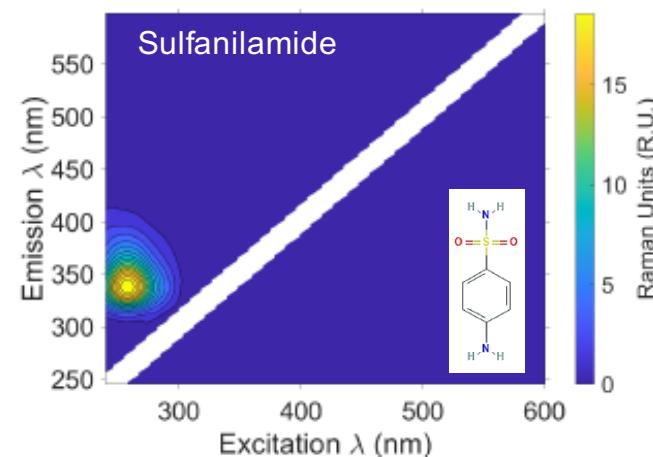
Fluorescens af forskellige forureningskomponenter

- Fluorescens forventes for aromatiske stoffer med substituent
- Dominerende stoffer fra hver stofgruppe:
 - VC og cDCE for chlorerede ethener
 - Benzen for BTEX
 - Sulfanilamid for sulfonamider
 - Et barbiturat (tilgængelighed)
- Mindre betydende stoffer, som forventes at fluorescere
 - Anilin
 - Naphthalen

Stof	Emmision max (nm)	Exitation max (nm)	Mol fl. (R.U./mg)	DL (µg/L)
VC	-	-	-	-
cDCE	-	-	-	-
Benzen	-	-	-	-
Sulfanilamid	338,5	259	174	10
Isobutyl-barbitursyre	-	-	-	-
Anilin	336,7	280	56	100
Naphthalen	321,7	274	313	1

**Fluorescens i forureningsfane stammer sandsynligvis fra sulfonamider
Karakteristisk EEM peak**

EEMs for sulfonamider

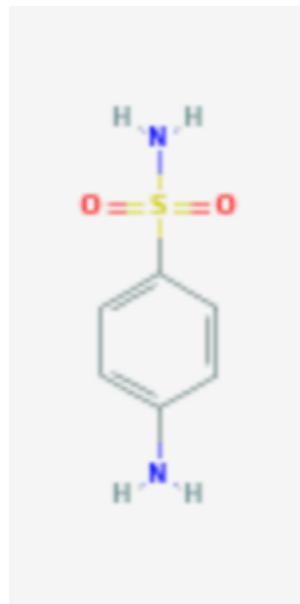


- 1000 µg/L rent stof i milliQ-vand, karakteristisk "æggeformet" signal

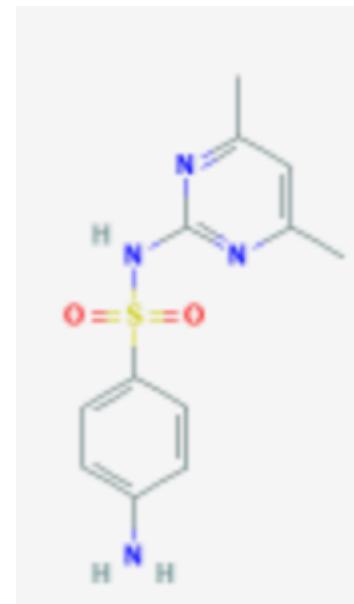
Bemærk forskellig skala

Fluorescens af sulfonamider og sulfanilsyre

- Simple sulfonamider og sulfanilsyre
 - stækt signal
 - karakteristisk peak
- Heterocyklistisk substituent
 - dæmper/eliminerer signal



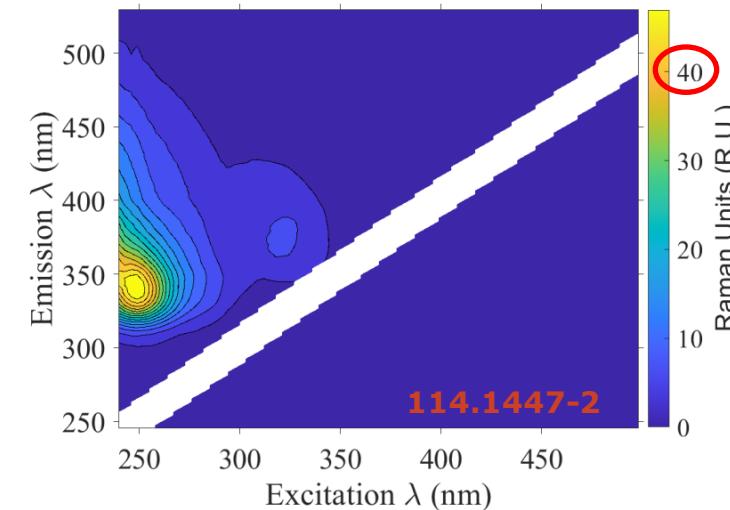
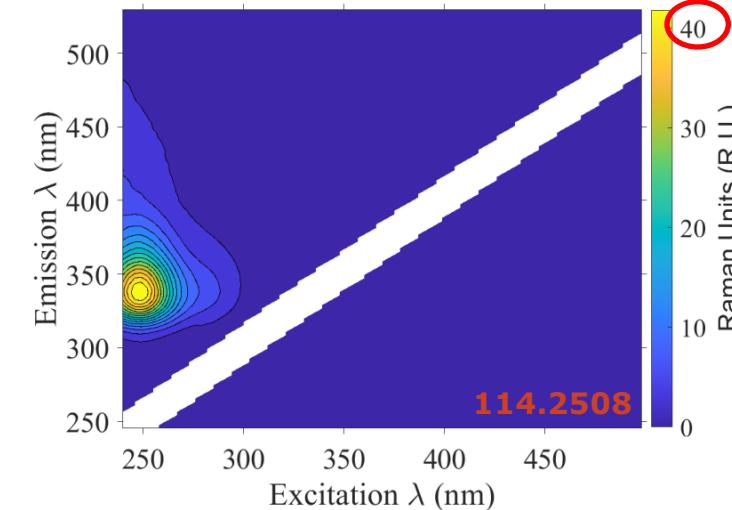
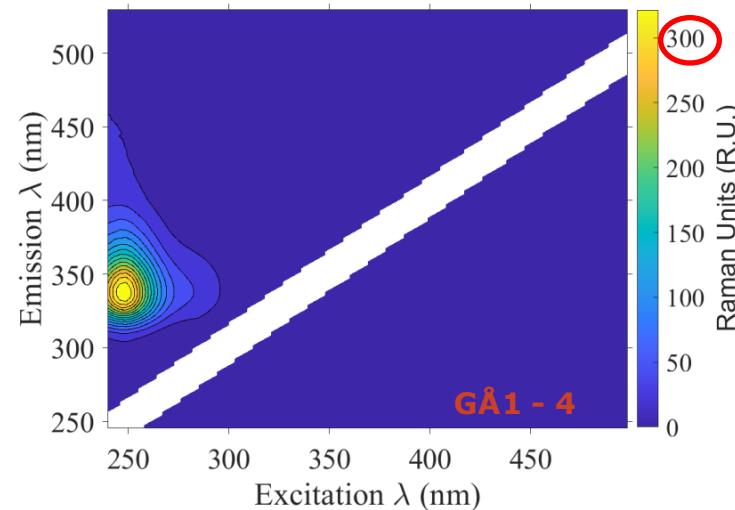
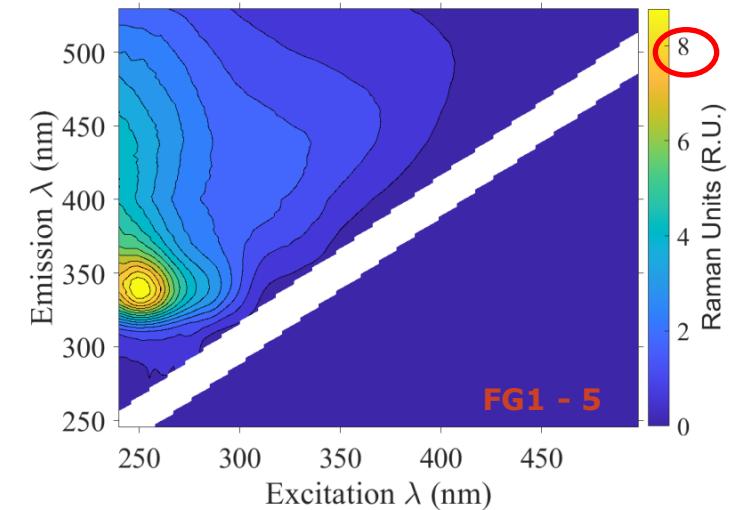
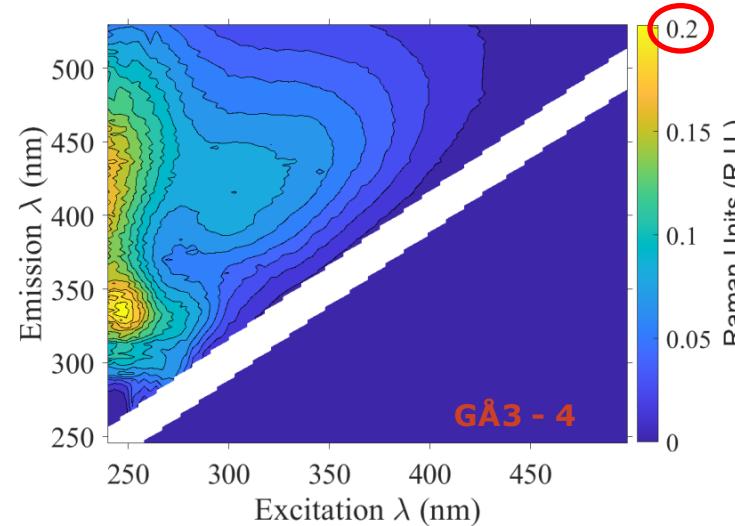
Sulfanilamid



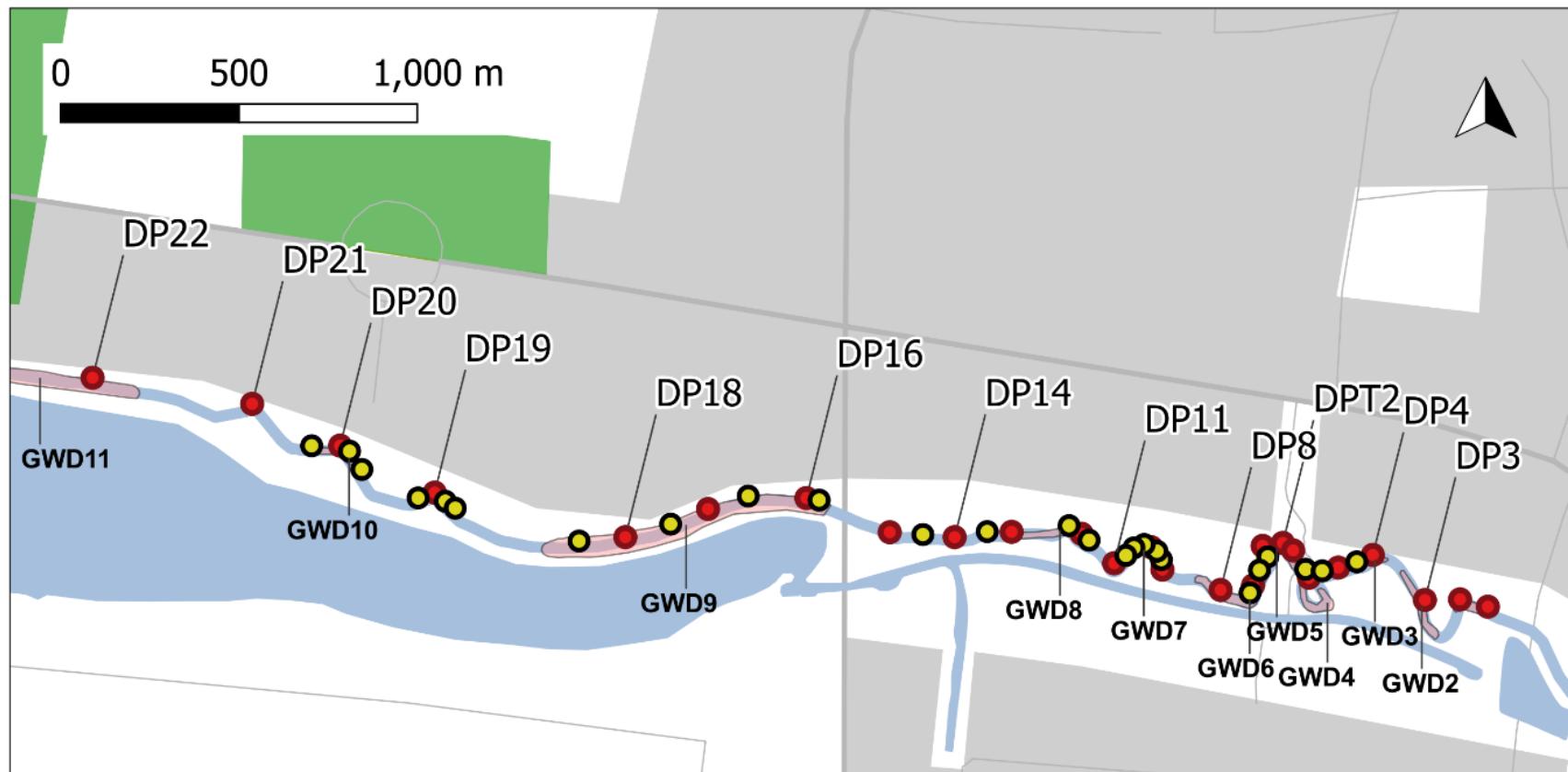
Sulfamethazin

Stof	Emmision max (nm)	Exitation max (nm)	Mol fl. (R.U./mg)	DL (µg/L)
Sulfanilamid	338,5	259	174	10
Sulfaguanidin	339,7	258	86	
Sulfacetamid	337,0	256	69	
Sulfanilsyre	337,4	248	83	
Sulfamethazin	340,2	261	2	1000
Sulfamerazin	-	-	-	
Sulfamethizol	-	-	-	(1000)
Sulfathiazol	-	-	-	
Sulfapyridin	-	-	-	

EEMs fra indledende feltkampagne



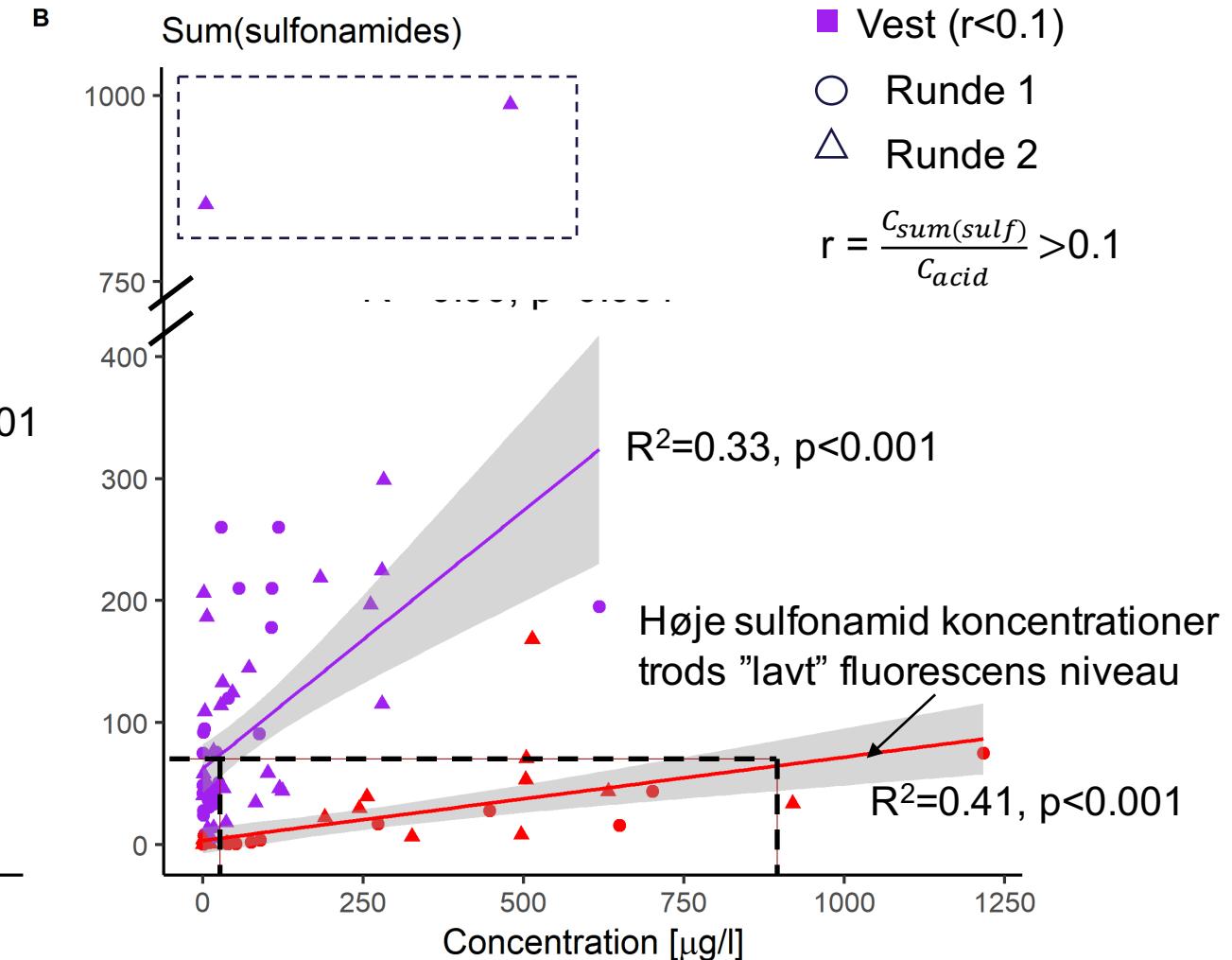
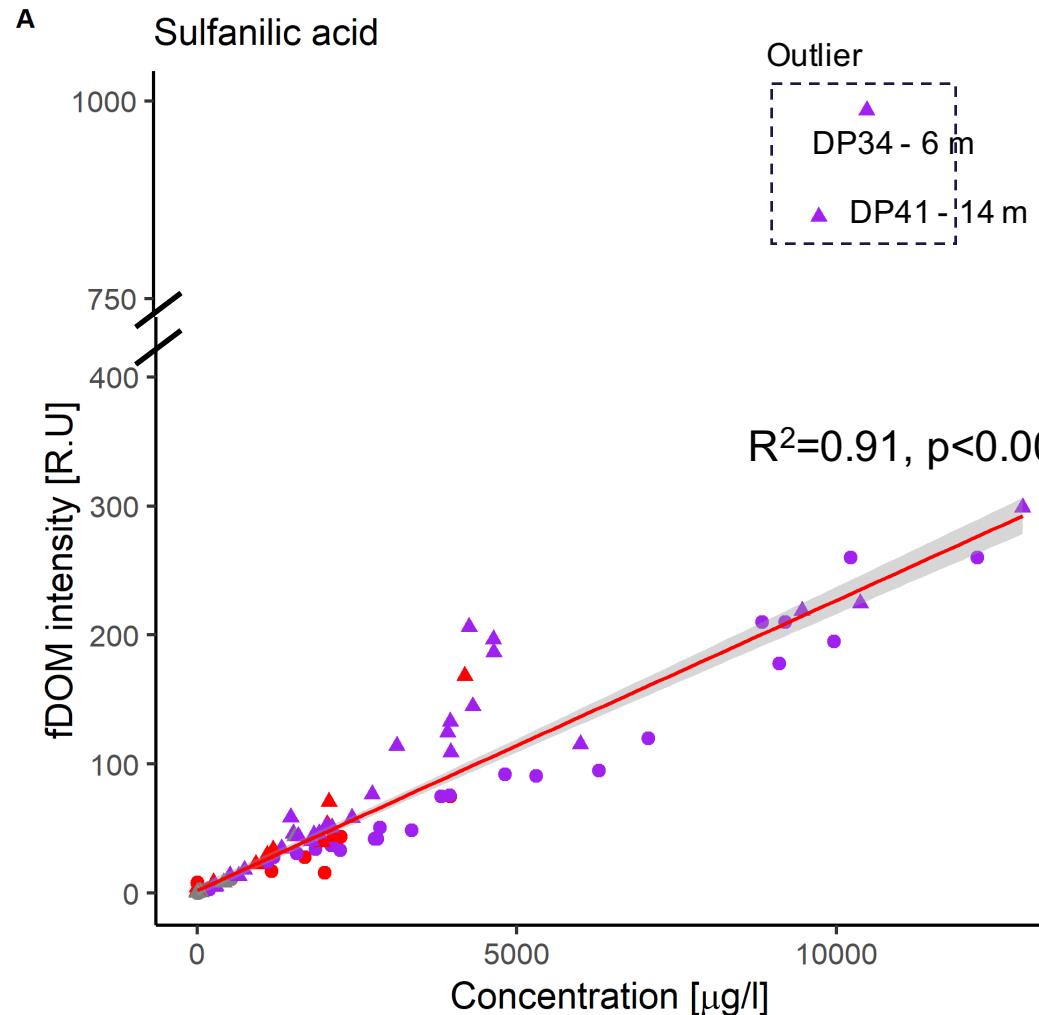
Undersøgelser langs Grindsted Å



- GWD: groundwater discharge, udsivningsområde
- DP/DPT: Drivepoint prøvetagning
 - : kun lab-fDOM
 - : felt- og lab-fDOM

- GWD5: primært udstrømningsområde
- GWD 5 og øst derfor: sulfanilsyre og andre sulfonamider
- Vest for GWD 5 overvejende sulfanilsyre

FDOM laboratorie vs kvantitativ analyse

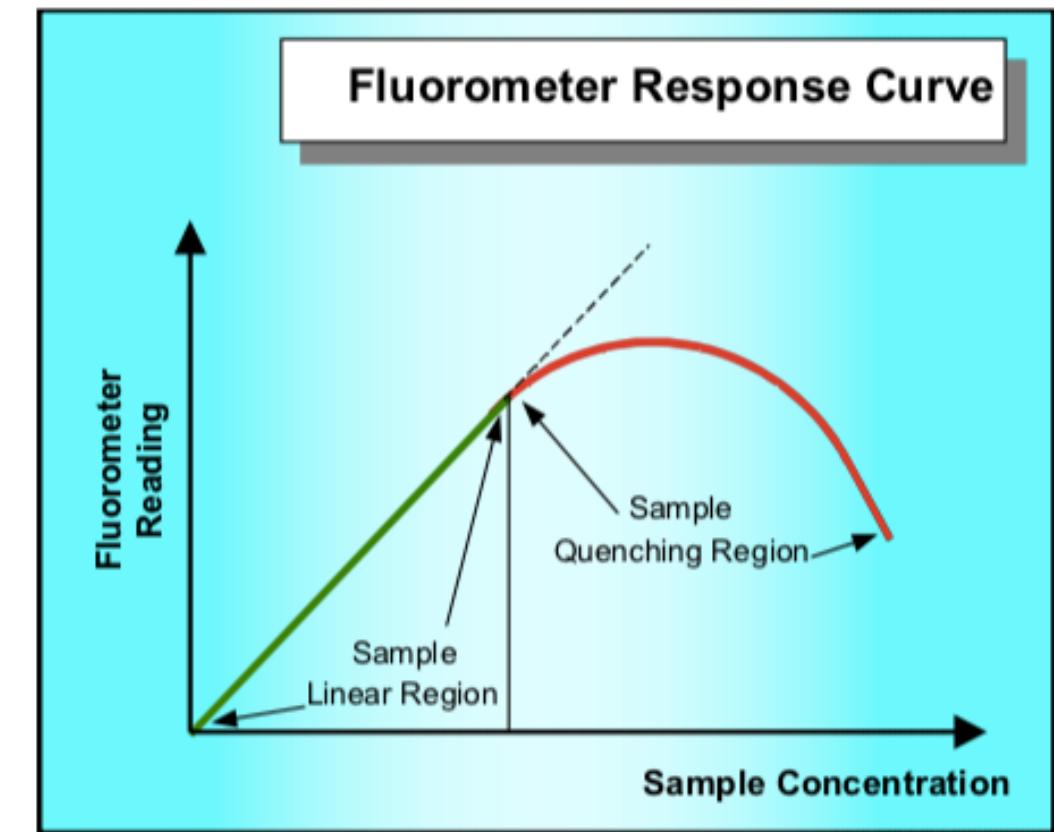


FDOM sensor

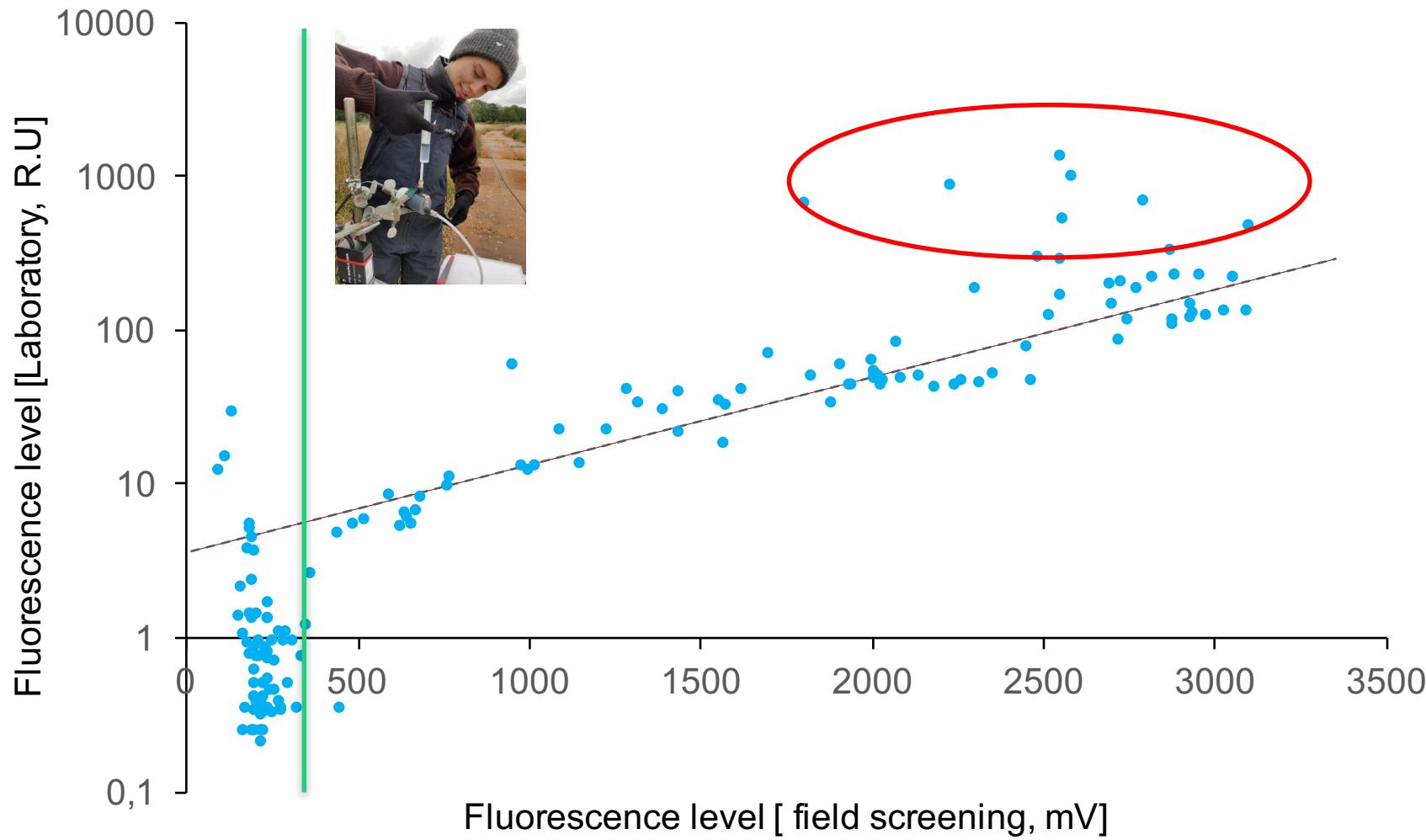
- 7F - Refined Fuel Optics em/ex 255/350, ukendt følsomhed
- 7F - Tryptophan Optics em/ex 275/350, kendt fra spildevand (antropogent DOM), DTU Aqua



- Lineært koncentrationsinterval
- Høje koncentrationer → signaldæmpning
- Mulighed for valg af forstærkning

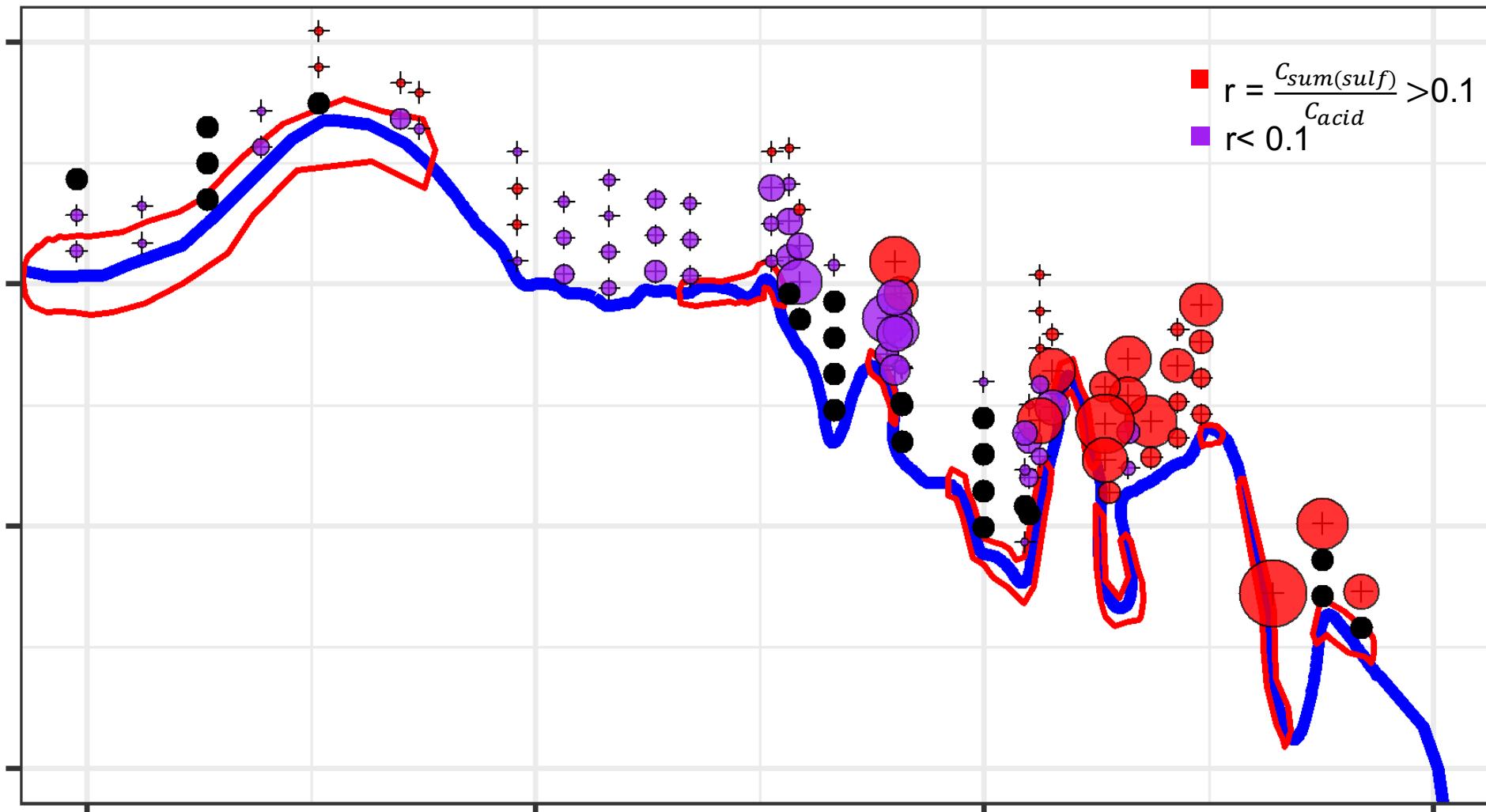


FDOM sensor vs FDOM laboratorie



- Sensor signalforstærkning: 10
- Baggrund: 200-300 mV
 - Flowcap ændres
- Signal-dæmpning:
ved > 300 R.A
Sensor signal burde
være > 3000 mV
 - Variere
signalforstærkning
- Valg af prøver til
kvantitativ analyse
- Relativ koncentration
- Perspektiv – placeres i
probe tilsvarende fx
UVOST eller OIP

Sum sulfonamider og sulfanilsyre langs åen



Konklusion

- Sensor brug i felten er velegnet til udvælgelse af prøver til kvantitativ analyse for sulfanilsyre og simple sulfanilamider
- Laboratorie fDOM giver efter lokalitetsspecifik kalibrering mulighed for bedømmelse af relativ koncentration til supplement af kvantitative analyser
- Sensor og laboratorie fDOM har været af stor betydning for screeningsundersøgelsen langs Grindsted Å
- Brugen giver en stor besparelse sammenholdt med kvantitative analyser

Perspektiver

- Brug af sensor i felten forventes at kunne optimeres:
 - opnå bedre detektionsgrænse
 - Korrigere for signaldæmpning ved at måle ved flere signalforstærkninger
- Bedømmelse af relativ koncentration
- Sensor kan muligvis indbygges i probe – tilsvarende UVOST eller OIP
- fDOM for lave koncentrationer i fx åvand
 - muligt at opkoncentrere sulfanilamid (men ikke sulfanilsyre) ved SPE til lab-fDOM
 - tolkning ved model (PARAFAC)

Taksigelser

- Lone Dissing og Jørn K. Pedersen, Region Syddanmark, for finansiering og diskussioner af udvikling og undersøgelser i Grindsted med fDOM
- Dorte Harrekilde m.fl., Rambøll, for projektstyring og udførelse af screening ved Grindsted Å, herunder anvendelse af sensor

Se også

- Grindsted fanen – screening af udstrømningsområder for chlorerede ethener og farmaceutiske stoffer til Grindsted Å
 - *Teamleder Dorte Harrekilde, Rambøll*
- Nedbrydning af farmaceutiske stoffer i Grindstedfanen – værktøjer og vurdering
 - *Civilingeniør Helene Draborg, WSP Danmark*
- Udsivning af pharmaceutiske stoffer til Grindsted Å
 - *PostDoc Gregory Lemaire, DTU Miljø*