Bilaga 6. Passiv provtagning

Miljögifter i vatten

Traditionellt har undersökningar av miljögifter i vattenmiljöer inriktats på mätningar i matriser där gifterna kan antas ackumuleras och uppnå skadliga koncentrationer. Exempel på sådana matriser är sediment och biologiskt material, t.ex. fisk och skaldjur. Inom miljöövervakning har man däremot sällan gjort undersökningar av halterna av miljögifter direkt i vattnet. Anledningen är att koncentrationerna fluktuerar och ofta är mycket låga eftersom många miljögifter är fettlösliga (hydrofoba) och hellre binder till partiklar än är lösta i vattnet. Med ett vanligt stick-/momentanprov i vattnet är det därför ofta svårt att, med befintlig analysmetodik, nå över detektionsgränsen för många miljögifter, särskilt vid höga vattenflöden. Det finns dock ämnen, t.ex. många bekämpningsmedel, som är lättlösliga i vatten (hydrofila) och därför brukar analyseras i vattenfasen.

Trots att man sällan mäter fettlösliga ämnen i vattenfasen, avser gränsvärden och miljöstandarder ofta den lösta halten i vatten. Anledningen är att ekotoxikologiska data, dvs. uppgifter om ett ämnes miljöfarlighet, i regel tagits fram genom undersökning av hur olika organismer påverkas av en känd mängd av ämnet löst i vatten. Detta gäller bland annat de bedömningsgrunder och EQS-värden (Environmental Quality Standards) som utarbetats för EU inom ramdirektivet för vatten (2000/60/EG, 2008/105/EG). EQS-värdena utgår från totalhalter (utom för metaller) och inte från biotillgängliga halter. Många av de miljögiftsdata som finns inom miljöövervakningen är därför svåra att relatera till EQS och att räkna om uppmätta halter i sediment och biota till vattenhalter är ofta inte möjligt.

Enligt vattendirektivet krävs övervakning av vatten för att bestämma förekomst och koncentration av ett antal prioriterade ämnen. Så länge EQS för sediment och biota saknas måste alltså miljögifter övervakas i vattenfas. Det finns dock flera faktorer som talar emot vanliga stick-/momentanprov i vatten, framför allt när fettlösliga ämnen ska analyseras. Ett stick- eller momentanprov är ett – i regel manuellt insamlat – vattenprov av bestämd volym taget på en specifik plats vid en given tidpunkt. Ett stickprov av ytvatten från en sjö eller ett vattendrag ger i de flesta fall enbart en ”ögonblicksbild” av förhållandena. Förändringar i bl.a. temperatur, flöden, nederbörd, vind, solstrålning, mängd partiklar/kolloider och ämnets kemiska egenskaper påverkar halterna av många ämnen. Även efter provtagningen kan koncentrationen av ämnen i vattenprovet förändras genom bl.a. adsorption till provkärl eller partiklar samt nedbrytning eller omvandling genom t.ex. biologisk aktivitet. Analysen av ett stickprov kan därför innehålla stor osäkerhet och resultatet kan vara svårt att utvärdera.

Vad är passiv provtagning?

Tekniken, som har funnits i över 30 år, bygger på diffusion enligt Ficks första diffusionslag[1] och utvecklades ursprungligen för provtagning av luft. Utvecklingen av provtagare för ytvatten, grundvatten och sediment är betydligt yngre och hittills finns endast *en* godkänd standard för användning i ytvatten (British Standard Institute BS PAS 63, 2006).

Passiv provtagning i vatten är uppbyggd för att, i så stor utsträckning som möjligt, efterlikna mekanismen för upptagning av olika ämnen i fisk. Provtagaren tar upp den vattenlösliga fasen av ett ämne, dvs. den biotillgängliga fraktionen. Hydrofoba ämnen fångas upp i en fettfas och hydrofila ämnen i en sorbent. Provtagarna placeras i de vatten som ska undersökas där de kontinuerligt under en viss tid ackumulerar lösta föroreningar i vattnet. Efter upptagning skickas provtagarna till laboratoriet där innehållet extraheras och analyseras. Med kännedom om provtagningsperiodens längd, ett visst ämnes upptagningshastighet och temperaturen i vattnet kan ett tidsintegrerat medelvärde av den vattenlösliga koncentrationen av ämnet i vattendraget under provtagningsperioden beräknas. Vid upphandling av analyser bör dessa beräkningar alltid vara inkluderade.

[1] Diffusionsflödet är proportionellt mot koncentrationsskillnaden.

Passiv provtagning och vattendirektivet

Ett av målen med vattendirektivet är uppskattning av medelkoncentrationen av föroreningar i vattenförekomsterna. Därför kan bestämning av tidsintegrerade medelkoncentrationer vara fördelaktig. Tekniken för passiv provtagning har i detta sammanhang en del brister och försvårande faktorer, men eftersom tekniken har bedömts viktig för att kartlägga miljögifter i vattenmiljön pågår omfattande forskning och fortsatt utveckling inom området. Inom ramen för NORMAN[2] genomförs t.ex. en laboratoriejämförelse för att testa och validera olika typer av passiva provtagare.

Vattendirektivet specificerar inte i detalj vilken teknik eller vilket förfarande som är att rekommendera utan lämnar öppet för utveckling av ny teknik. I Europakommissionens vägledningsdokument för kemisk övervakning av ytvatten (European Commission 2009) respektive övervakning av sediment och biota (European Commission 2010) nämns passiv provtagning som kompletterande/kommande metod. Mycket talar för att passiva provtagare kommer att vara ett sätt att säkerställa implementeringen av EUs vattendirektiv till år 2015. En diskussion har inletts inom NORMAN om vilken information som krävs för att man ska kunna jämföra resultat från passiv provtagning med EQS och vice versa.

För att kunna använda passiv provtagning fullt ut för statusklassning och övervakning enligt vattendirektivet måste sannolikt bedömningsgrunder för ämnenas biotillgängliga halter i vattnet utvecklas.

När syftet är att karakterisera en vattenförekomst och fastställa statusklass inom ramen för EUs vattendirektiv kan inte enbart passiv provtagning användas. Metoden kan emellertid vara ett viktigt komplement för kontrollerande, operativ och undersökande övervakning enligt vattendirektivet.

Passiva provtagare mäter den lösta, och därmed biotillgängliga, fraktionen av ett ämne i vattnet, medan vattendirektivets miljökvalitetsnormer (EQS) avser totalhalter (gäller inte metaller). Totalhalten av ett ämne i vattnet är summan av den lösta fraktionen och den fraktion som är bunden till kolloider och partiklar som är suspenderade i vattnet. Hur omräkning från biotillgänglig fraktion till totalhalt ska göras är i dagsläget inte standardiserat. Om halter som uppmätts med passiv provtagning överskrider EQS kommer emellertid också totalhalten att överskrida EQS.

Det finns ett antal modeller med vilka man kan skatta totalhalten av ett ämne i ytvattnet genom att kombinera passiv provtagning med bestämning av vattnets partikelhalt ett par gånger under mätperioden. Om medelvärden för vattnets halt av DOC (dissolved organic carbon), SPM (suspended material) och halten TOC (total organic carbon) i SPM är kända kan fördelningskoefficienter (log K_{OC}[3] och log K_{OW}[4])användas för uppskattning av totalkoncentrationer i vattnet. Totalhalten blir summan av den lösta fraktionen från den passiva provtagaren plus en haltberoende partikelbunden fraktion. Se Bilaga B *Beräkning av tot-konc från passiva provtagare*.

Ett annat alternativ för de vattendirektivsämnen som har höga log K_{OW}-värden är att förse den passiva provtagaren med en enkel partikel- och sedimentfälla, vars innehåll analyseras med avseende på ämnet (Lilja et al., 2010). Med glödrestbestämning av det sedimentära materialet kan även en ungefärlig korrelation till halten organiskt kol i denna fraktion erhållas.

Det tidsintegrerade beräknade medelvärdet av den vattenlösliga koncentrationen vid passiv provtagning bör alltid relateras till *AA*-EQS (AA=annual average, årsmedelvärde) för vatten som baseras på kroniska eller subletala toxicitetstester till skillnad från *MAC*-EQS som baseras på akuttoxiska tester. Om resultat från passiv provtagning ska användas för övervakning är det viktigt att beakta hur ofta framräknade halter i ytvattnet överskrider AA-EQS. Om halterna aldrig överskrider respektive AA-EQS kan man med fördel relatera halterna i ytvattnet till en percentil av AA-EQS, t.ex. 0,1 AA-EQS (Lilja et al., 2010). En sådan jämförelse blir dock inte helt rättvisande för de ämnen som binder starkt till partiklar, exempelvis PAHer med höga molekylvikter.

[2] Network of reference laboratories and related organisations for monitoring and bio-monitoring of emerging environmental pollutants, www.norman-network.com.
[3] Adsorptionskoefficienten.
[4] Logaritmisk fördelningskoefficient för oktanol/vatten.

Fördelar och nackdelar med passiv provtagning

Passiv provtagning har flera fördelar jämfört med konventionell vattenprovtagning med stick-/momentanprov eller fiskprovtagning. Provtagaren exponeras under en tidsperiod från några dagar till flera veckor och ackumulerar de olika ämnen som finns i hela den vattenvolym som passerar provtagningsutrustningen under exponeringstiden. Resultatet är ett medelvärde av koncentrationen i vattnet under den tid provtagaren har exponerats, vilket minskar risken för att tillfälliga utsläpp undgår upptäckt.

Bedömningsgrunder

För att kunna använda passiv provtagning fullt ut för bedömning enligt vattendirektivet måste bedömningsgrunder för ämnenas biotillgängliga halter i vattnet utvecklas. I dagsläget är passiv provtagning inte en accepterad och vedertagen metod för att kontrollera att halterna inte överstiger vattendirektivets EQS-värden. Se även avsnittet *Passiv provtagning och vattendirektivet* ovan.

Kostnad

Användning av passiv provtagning i miljöövervakning är tilltalande eftersom metoden ger ett tidsintegrerat medelvärde för koncentrationen av organiska föroreningar eller metaller för den tidsperiod provtagaren exponeras i en viss vattenmiljö. Passiv provtagning är dessutom en kostnadseffektiv mätmetod. Att genomföra en motsvarande stickprovtagning med en sådan frekvens att den täcker variationen i de plats- och säsongsspecifika parametrar (flöden, strömmar, lokal belastning, temperatur etc.) som påverkar halterna, blir mycket kostsamt.

Kvantifieringsgränser (LOQ)

Några av de passiva provtagningsmetoderna har vid kalibrering visat sig tillåta kvantifiering av mycket låga koncentrationer av vissa organiska ämnen och metaller. I regel är kvantifieringsgränserna vid passiv provtagning lägre än vid vanlig stickprovtagning av ytvatten (se Tabell 1 *Ämnen som kan mätas med passiva provtagare* sist i denna bilaga).

Alla faktorer som påverkar hur mycket av ett visst ämne som tas upp av provtagaren påverkar också kvantifieringsgränsen. De viktigaste av faktorerna är:

- exponeringstid
- vattnets temperatur
- biologisk påväxt
- antalet parallella provtagare
- halten av ämnet i blankprov
- flödeshastighet (jfr avsnittet *Vilka omgivningsparametrar ska registreras?* nedan).

Kvantifieringsgränsen kan sänkas genom att på samma provtagningslokal och under samma period applicera flera passiva provtagare parallellt. När dessa sedan extraheras på laboratoriet kan extrakten slås samman (poolas) vid analys. Det sammanslagna extraktet motsvarar då en så stor provtagen vattenvolym att den önskade kvantifieringsgränsen kan nås även om den är mycket låg. Antalet passiva provtagare som behövs för att nå önskad kvantifieringsgräns kan beräknas utifrån den lägsta koncentrationen av ämnet som är av intresse (Huckins et al. 2006).

Exponeringstiden för passiva provtagare kan vara från några dagar till flera månader beroende på de provtagna ämnenas upptagningsegenskaper och förväntad koncentration. En exponeringstid på 14-30 dagar har visat sig räcka för att få kvantifierbara halter av de flesta relevanta miljögifter. Praktiska erfarenheter har visat att för ett stort antal ämnen är en provtagare som exponeras under 21 dagar tillräckligt.

Reproducerbarhet

Metoden har god reproducerbarhet, vilket inte gäller för t.ex. fiskprovtagning. Vid provtagning av fisk är det svårt att veta vilket vatten fisken representerar eftersom den förflyttar sig. Dessutom kan miljögifter metaboliseras i fisken, vilket inte sker i en passiv provtagare. Med passiva provtagare vet man att det som provtagaren fångat upp är det som passerat över dess membran under den tid den exponerats.

Biotillgängliga halter

Passiva provtagare mäter lösta, biotillgängliga koncentrationer i vattnet medan partikulärt bundna ämnen inte kan passera provtagaren. Därför kommer resultaten i regel att avvika från de totalkoncentrationer som mäts vid vanlig vattenprovtagning med stick-/momentanprov. Detta kan vara en fördel eftersom man enbart mäter den biotillgängliga fraktion som har störst betydelse för toxiciteten. Vattendirektivets EQS-värde anger dock den totala halten och många av de hydrofoba ämnen som omfattas av vattendirektivet förekommer i en partikelbunden eller kolloidal fraktion som inte registreras med de passiva provtagarna.

Se även avsnittet *Passiv provtagning och vattendirektivet* ovan.

Biologisk påväxt

Ett problem vid användning av passiv provtagning är biologisk påväxt (biofouling) som i vissa ytvatten mycket snabbt gör att provtagaren förlorar sin permeabilitet. Ett sätt att undvika detta är att förkorta utsättningstiden. För att kompensera för den mindre provtagningsvolymen vid kortare utsättningstid bör antalet provtagare utökas så att flera provtagare placeras på samma plats under samma tidsperiod.

Passiv provtagning vid övervakning

Enbart passiv provtagning kan inte användas när syftet är att karakterisera en vattenförekomst och fastställa statusklass inom ramen för EUs vattendirektiv. Metoden kan emellertid vara ett viktigt komplement för kontrollerande, operativ och undersökande övervakning enligt vattendirektivet. Metoden är framför allt användbar vid utformning av övervakningsprogram bl.a. för att välja ämnen, lokaler, provtagningsfrekvens och eventuellt matris.

Huvudsyftet med undersökande övervakning är att identifiera orsakerna till att vattendirektivets miljökvalitetsnormer överskrids och omfattning och konsekvenser av tillfälliga utsläpp. Passiv provtagning påverkas mindre av kortvariga fluktuationer i koncentrationen än stickprovtagning och lämpar sig väl för att upptäcka och övervaka långsiktiga förändringar och trender av lösta halter av föroreningar. Eftersom exponeringstiden är relativt lång minskar risken för att tillfälliga utsläpp undgår upptäckt. Såväl stickprovtagning som tidsintegrerad passiv provtagning kan dock undgå att upptäcka tillfälliga utsläppstoppar över akuttoxiska nivåer (>MAC-EQS) av starkt säsongsvarierande substanser (t.ex. pesticider).

Passiv provtagning är utmärkt för att:

- inleda en undersökning (t.ex. som screening)
- välja provtagningslokaler för övervakning
- undersöka en provlokals representativitet
- välja vilka ämnen som behöver övervakas
- verifiera andra mätningar
- identifiera föroreningskällor – nära eventuella utsläppskällor kompletteras metoden med stick-/momentanprov.

Provtagningslokaler

Passiv provtagning kan användas för utformning av övervakningsprogram och val av lämpliga provtagningslokaler vid övervakning. Den kan användas för att visa en viss lokals representativitet för en grupp vattenförekomster, men även för att identifiera områden med och utan föroreningsproblem eller för att, tillsammans med resultat från påverkansanalys, identifiera föroreningskällor. Passiv provtagning kan även användas för att bekräfta/dementera statusklassning och resultat från stickprovtagning av vatten.

Metoden är särskilt lämplig för vattenförekomster där föroreningskoncentrationerna förväntas vara mycket låga, uppvisa stora variationer över tiden eller om utsläppen är av tillfällig karaktär. Om provtagningslokalen är föremål för stora variationer i flöden eller belastning av föroreningar så är det tidsintegrerade medelvärde som erhålls med passiv provtagning betydligt mer intressant än den ”ögonblicksbild” man får med stickprovtagning.

För att resultat från olika provtagningslokaler ska kunna jämföras ska förhållandena vara så lika som möjligt med avseende på vattenflöde, temperatur och utsättningsperiodens längd. Vid stora skillnader mellan lokalerna måste kompensation för detta göras vid beräkningarna.

Provtagningsfrekvens

Passiv provtagning ger tidsintegrerade medelvärden och upprepade provtagningar kan ge en uppfattning om variationen över tiden så att lämplig provtagningsfrekvens kan bestämmas.

Provtagningstidpunkt

För att få värden som kan spegla årsgenomsnittet är det viktigt att välja rätt provtagningsperiod. Välj en årstid då industriernas utsläpp representerar full produktion och då både lågt och högt vattenstånd kan förväntas. Undvik om möjligt extremsituationer. Undvik också perioder med stora temperaturvariationer och då is kan försvåra eller förhindra provtagning. Det senaste utesluter vintern (åtminstone november-mars) som provtagningsperiod. Risken för tidig isläggning och/eller sen islossning gör även andra halvan av oktober och hela april till osäkra årstider. Detta varierar naturligtvis med såväl breddgrad som höjd över havet. Under sommarperioden är det många industrier som har lägre produktionskapacitet eller är helt stängda. Detta utesluter framförallt juli som provtagningsperiod. Kvarstår gör alltså perioderna maj till juni och mitten av augusti till mitten av oktober (Lindström, 2006).

Ämnen

Ett flertal av vattendirektivets prioriterade ämnen och många andra miljögifter som ska hanteras inom vattendirektivet (särskilda förorenande ämnen) kan provtas med passiv teknik (Tabell 1 *Ämnen som kan mätas med passiva provtagare* sist i denna bilaga).

Passiv provtagning är en mycket lämplig metod – bättre än stick-/momentanprovtagning – för att i ett inledande skede av övervakningen konstatera vilka organiska föroreningar och metaller som förekommer, eller inte förekommer, i ytvattnet. Vid en bred screening av många ämnesgrupper med passiv provtagning kan även tidigare ”okända” föroreningar, t.ex. särskilt förorenande ämnen, upptäckas även i mycket låga koncentrationer.

Matriser

Passiva provtagare kan användas för provtagning i en mängd olika vattenmiljöer: älvar, sjöar, hav, grundvatten, porvatten i sediment, avlopp, lakvatten, utsläpp, spillvatten, vattenodling, hamnar m.m. Den mycket robusta konstruktionen gör att provtagarna klarar även mycket påverkade och turbulenta vattenmiljöer.

I ytvatten står valet mellan att mäta i den fria vattenmassan eller mäta halter i porvatten i sediment. Vilken av dessa matriser man väljer beror på det aktuella ämnets fysikaliska och kemiska egenskaper. Ett ämne med log K_{OW}>5 och som företrädesvis förekommer bundet till partiklar/kolloider bör mätas i sediment. Passiv provtagning för övervakning av halter i sediment kan genomföras *in situ* med nedgrävda provtagare eller på laboratoriet med insamlade sedimentprover. Resultatet visar de lösta halterna av ämnen i sedimentets porvatten.

Ett alternativ är passiv provtagning i både sediment och i den fria vattenmassan samtidigt på samma lokal. Skillnaden mellan *in situ*-halten av ett ämne i sediment och i det överliggande vattnet visar ämnets diffusionsriktning, dvs. om ämnet frigörs från eller fastläggs i sedimentet och därmed om sanering/efterbehandling av sedimentet kan vara en lämplig åtgärd.

Vilka omgivningsparametrar ska registreras?

Vid användning av passiva provtagare måste ett antal omgivningsvariabler beaktas. Provtagarens upptagningshastighet påverkas av vattnets flödeshastighet och temperatur under exponeringstiden och av eventuell biologisk påväxt. För att kunna beräkna halten i vattnet utifrån halten i den passiva provtagaren måste du mäta och notera

- datum och klockslag vid utsättning och upptagning[5]
- vattnets temperatur, åtminstone i början och slutet av exponeringsperioden
- flödeshastighet (vissa laboratorier korrigerar dock automatiskt för flödeshastighet) och
- gör en okulär bedömning av påväxtens omfattning (kraftig, medium, lätt eller ingen).

Flödeshastigheten bör registreras. Det uppmätta värdet används inte alltid vid beräkningar av vattenhalt, men det måste vara ett visst flöde på vattnet för att förutsättningarna för beräkningarna ska vara uppfyllda. Flödet behöver inte vara stort, det räcker med några centimeter per sekund. Om flödeshastigheten är noll bildas ett gränsskikt (diffusive boundary layer) närmast provtagaren. För att molekyler ska kunna ta sig in i provtagaren måste de först diffundera genom detta gränsskikt. Vissa laboratorier utgår i sina beräkningar från att detta gränsskikt är försumbart. I helt stillastående vatten kommer således den beräkningsmetod som vissa laboratorier använder och som automatiskt korrigerar för flödeshastighet att ge felaktigt resultat.

Följande omgivningsparametrar är inte nödvändiga, men planering, genomförande och utvärdering underlättas om du känner till

- exakta koordinater för platsen där provtagaren placeras (underlättar vid upptagningen)
- grumlighet
- konduktivitet (se avsnittet om *DGT* nedan)
- vattnets pH (se avsnittet om *DGT* nedan)
- vattendjup (det måste vara tillräckligt för att provtagaren under hela mätperioden ska vara nedsänkt under vattenytan, särskilt viktigt i reglerade vattendrag)
- på vilket djup provtagaren placeras (jfr avsnittet *Några praktiska råd* nedan).

Upptagshastigheter för många ämnesgrupper vid olika temperaturer och flödeshastigheter har fastställts både under fält- och laboratorieförhållanden (Huckins et al. 2006). Om inte dessa kalibreringsdata är tillämpbara kan *in situ*-kalibrering med referensämnen utföras (gäller än så länge enbart SPMD-provtagare).

Man kan skatta totalhalten av ett ämne i ytvattnet genom att kombinera passiv provtagning med bestämning av vattnets partikelhalt ett par gånger under mätperioden. Om medelvärden för vattnets halt av DOC (dissolved organic carbon), SPM (suspended material) och TOC (total organic carbon)halten i SPM är kända kan fördelningskoefficienter (log K_{OC} och log K_{OW}) användas för uppskattning av totalkoncentrationer i vattnet. Totalhalten blir summan av den lösta fraktionen från den passiva provtagaren plus en haltberoende partikelbunden fraktion. Se Bilaga B *Beräkning av tot-konc från passiva provtagare*.

Ett annat alternativ för de vattendirektivsämnen som har höga log K_{OW}-värden är att förse den passiva provtagaren med en enkel partikel- och sedimentfälla, vars innehåll analyseras med avseende på ämnet (Lilja et al., 2010). Med glödrestbestämning av det sedimentära materialet kan även en ungefärlig korrelation till halten organiskt kol i denna fraktion erhållas.

Några praktiska råd

Vid användning av passiva provtagare i större sjöar och i havet måste vattnets skiktning beaktas. Ytvatten är ofta stratifierade i lager med olika temperatur, densitet och kemisk sammansättning. Denna skiktning behöver i regel inte beaktas i sjöar som är grundare än 5 meter. Vid provtagning i sjöar bör man sträva efter att placera provtagaren i närheten av sjöns in- eller utlopp för att garantera en viss flödeshastighet hos vattnet.

[5] Noggrannheten i tidsangivelser (på minuten när) kan tyckas omotiverad när provtagaren sitter ute i flera veckor. Även tiden kan dock vara en felkälla och det är onödigt att introducera ett fel om det går att undvika. Därför gäller att ju noggrannare tidsangivelse desto bättre.

Även vid provtagning av rinnande vatten måste systemets heterogenitet beaktas. Inte ens ett litet, tydligt avgränsat vattendrag är alltid välblandat och helt homogent. Provpunkten måste ligga tillräckligt långt nedströms eventuella utsläppspunkter eller andra tänkbara föroreningskällor, i annat fall ska provet tas från samma sida av vattendraget som den misstänkta föroreningskällan.

Den generella rekommendationen är att provtagningsutrustningen ska placeras minst 0,5 meter under vattenytan (för att undvika påverkan av solljus och/eller torrläggning, särskilt viktigt i reglerade vattendrag) och minst 0,5 meter ovanför botten (särskilt viktigt om det är en sedimentbotten från vilken material kan röras upp). I sjöar och vattendrag som är mycket djupa är det svårt att ge en generell rekommendation för vilket djup i vattenmassan som är lämpligt för placering av provtagaren. Det är beroende av ett flertal faktorer såsom strömmar av ytvatten eller utträngande grundvatten och eventuella utsläppskällor. Den viktigaste faktorn är naturligtvis syftet med undersökningen, dvs. vad det är man vill mäta. Om man inte känner till hur det ser ut i vattendraget/sjön eller var eventuella föroreningar kan finnas så kan det vara lämpligt att placera provtagaren på ett djup mitt emellan yta och botten. Är man särskilt intresserad av att mäta ett eventuellt läckage från bottensediment ska provtagaren naturligtvis placeras närmare botten.

Om vattendraget är reglerat kan stora flödesvariationer och skillnader i vattennivåer förekomma vilket riskerar att spola iväg provtagaren. Om vattennivån sjunker drastiskt under provtagningsperioden kan provtagningsutrustningen bli torrlagd.

Risken att provtagarna blir vandaliserade, stulna eller på annat sätt utsatta för åverkan måste beaktas. I grunda vatten kan provtagaren döljas under t.ex. broar eller träd, vilket både skyddar membranet från direkt solljus och från upptäckt av obehöriga. I djupt vatten fästs provtagaren med ett ankare och en boj som placeras strax under vattenytan (med en separat tyngd för bojen) för att undvika upptäckt. Då underlättar det om GPS-koordinater kan noteras.

Olika typer av passiva provtagare

På marknaden finns flera olika typer av passiva provtagare med olika utformning, men med i stort sett samma grundläggande beståndsdelar och funktion. Principen bygger på ett membran/filter som tillåter organiska ämnen eller metaller att passera, medan bakterier, partiklar, kolloider och liknande inte kan ta sig igenom. Detta membran/filter innesluter en substans (lipid, sorbent, jonbytare, vatten) som har förmåga att ta upp ämnen med vissa kemiska egenskaper från omgivande vatten tills jämvikt eller mättnad uppnås.

- Semipermeabla membran (Semi Permeable Membrane Devices, SPMD) används för provtagning av icke-polära fettlösliga (hydrofoba) ämnen.
- Polära organiska kemiska provtagare (Polar Organic Chemical Integrative Sampler, POCIS) används för att mäta polära (hydrofila) ämnen.
- PDB (Polyethylene Diffusion Bag) används för provtagning av flyktiga organiska ämnen (VOC) lösta i vattnet.
- DGT (Diffusive Gradients in Thin films) används för provtagning av metaller.

De olika passiva provtagarna (utom DGT) placeras på hållare (spindlar/bärare) i provtagarburar av rostfritt stål. En bur rymmer 1-5 spindlar/bärare med provtagare. Burarnas perforering medger tillräckligt vattenflöde och konstruktionen säkerställer att provtagarnas membran inte utsätts för mekanisk påverkan genom kontakt med varandra eller med burens väggar . En mer detaljerad beskrivning av några olika provtagare finns i avsnitt nedan. Det finns dessutom ett flertal andra modeller av passiva provtagare som inte beskrivs här.

SPMD (PS Organic)

SPMD (Semi Permeable Membrane Devices) är en passiv provtagningsmetod som baseras på ett membran innehållande en lipid i vilken opolära (hydrofoba) organiska ämnen lätt löser sig. Koncentrationen i vatten av fettlösliga ämnen är i regel så låg att direkt kemisk analys av vattenprov är problematisk, men den passiva provtagaren ger betydande koncentrering av ämnena vilket möjliggör mer tillförlitliga analyser. SPMD visar inte de halter som redan ackumulerats i sediment och biota utan endast

den biotillgängliga fraktionen som finns löst i vattnet under mätperioden. SPMD är utformad för hydrofoba ämnen med molekylvikter på <600 och värden mellan 3 och 8 på log K_{OW}. Metoden lämpar sig för ämnen såsom PAH, PCB, dioxiner, furaner, PBDE, pentaklorbensen, alkylfenoler m.m. Den lämpar sig inte till t.ex. vattenlösliga pesticider.

Membranet består av en platt slang av polyetylen (LPDE=low-density polyethylene) med porer som tillåter organiska molekyler att passera. För stora molekyler kommer inte igenom, inte heller partiklar, ämnen som är bundna till partiklar eller kolloider eller mikroorganismer. Detta gör att enbart den lösta eller gasformiga, biotillgängliga, fraktionen av ämnet kan vandra genom membranet. Slangen är 92 x 2,5 cm, 75-90 µm tjock och väger 4,50 g. Membranslangen är utformad för att maximera upptaget. Slangen är fylld med 1-2 ml av en neutral, högmolekylär, inert lipid (fett). Ofta används triolein som finns i bl.a. fiskar. Det lipidfyllda membranet zigzag-monteras i en s.k. spindel av metall. Spindeln placeras i en perforerad cylindrisk behållare (”bur”) i rostfritt stål i vilken 1-5 spindlar med SPMD kan monteras. Praktiska instruktioner finns i Bilaga I *Praktiska instruktioner för passiva provtagare*.

Eftersom icke-polära ämnen har en mycket högre affinitet (10 000 – 10 000 000 ggr) för fett än för vatten sker ett upptag genom slangen in i trioleinet där ämnena ackumuleras. I princip imiterar SPMD den upptagning – biokoncentration – som sker i naturen. SPMD-metoden gör alltså att små mängder av föroreningar koncentreras upp över en längre tid. Med uppgifter om upptagshastigheter, temperatur, provtagningsperiodens längd m.m. kan genomsnittshalten av miljögifter i det omgivande vattnet på provtagningslokalen beräknas.

Upptaget till lipiden i SPMD varierar, precis som hos en fisk, mellan olika ämnen. Detta gör att man experimentellt behöver beräkna upptagshastigheter för olika ämnen om man skall kunna räkna ut vilken medelhalt vattnet haft under provtagningsperioden. Sådana kalibreringsdata finns för ett flertal ämnen (Huckins et al., 2006). Upptaget i SPMD påverkas inte av vattnets temperatur. Däremot kan fotolytisk nedbrytning ske i provtagaren som därför måste skyddas från solljus under hela exponeringen. Vattnets pH och halten DOC (dissolved organic carbon) kan påverka halten av t.ex. PAH, PBDE och PCB.

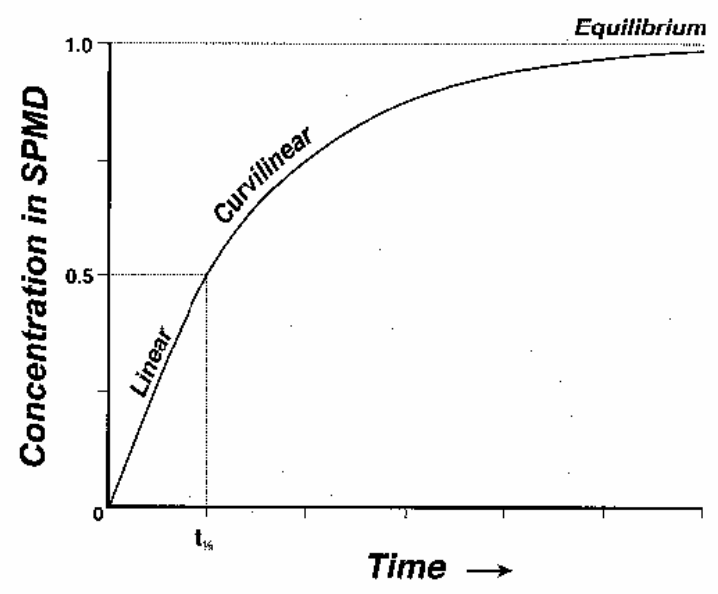
Upptaget varierar också över tiden. När provtagaren är ”tom” tas ett ämne upp snabbare än när lipiden börjar närma sig mättnad. Tidsintegrerade medelvärden för koncentrationer i vatten kan endast beräknas för ämnen vilka fortfarande befinner sig i ”upptagningsfas” vid provtagningsperiodens slut. Därför bör inte provtagarna sitta ute så länge att jämvikt/mättnad uppnås mellan provtagaren och omgivande vatten (i regel 14-30 dagar). Knappt en månad (i regel 21 dagar) brukar vara lämpligt, men det kan vara kortare om vattnet är mycket förorenat. Upptagningshastigheten påverkas nämligen inte bara av flöde, turbulens och temperatur, utan dessutom av omfattningen av eventuella beläggningar. Även om det går att korrigera för beläggningar så kan SPMD i vissa vatten, där påväxten är kraftig, snabbt förlora sin funktion. För att kontrollera mättnadsgraden i lipiden kan denna laddas med referenssubstanser vars kvarvarande halter mäts efter upptagning.

SPMD tar upp ämnen i gasfas vid luftexponering och ”provtagningen” startar så snart SPMD tas ut ur den lufttäta transportbehållaren. Åtgärder måste vidtas för att undvika kontaminering under förvaring innan, under och efter utsättning. Se till att inte gasformiga föroreningar finns i närheten vid utsättning, t.ex. avgaser, bensin, diesel, olja, vägdamm, tjära, målarfärg, lösningsmedel och cigarrettrök. Handkräm, parfym, pudrade plasthandskar etc. får inte användas vid utsättning/upptagning av SPMD. Förvara membranen i lufttäta, rena metallbehållare i frystemperatur (<-15 °C) före och efter utsättning i vatten. Vissa kylklampar kan innehålla bakteriedödande organiska ämnen, t.ex. triclosan, som kan kontaminera proverna under transport.

SPMD transporteras till laboratoriet i en lufttät, inert metallbehållare. På laboratoriet extraheras de organiska ämnena från SPMD för att genomgå kemisk analys. Från analysresultaten kan sedan koncentrationen i det provtagna mediet beräknas. Exempel på en sådan beräkning finns här nedan.

För kvantifiering av eventuella föroreningar under transport, utsättning, upptagning, lagring, och laboratoriehantering kan en eller flera fältkontroller (”fältblank”) användas. En fältblank är ett SPMD som behandlas som de verkliga provtagarna bortsett från att den inte exponeras för vatten på provtagningslokalerna. Mellan utsättning och upptagning förvaras fältblanken i sin burk som i sin tur förvaras fryst under exponeringsperioden.

Beräkning av koncentrationen i vatten – SPMD



Figur 1. Utveckling av den analytiska koncentrationen över tid.

Uträkningen av vattenkoncentrationen som baseras på den analytiska koncentrationen i den passiva provtagaren är beroende av om upptaget är linjärt eller om jämviktsförhållanden kontrollerar upptaget. Om upptaget är linjärt tillämpas följande ekvation:

$$C_W = (C_{SPMD} \bullet M_{SPMD}) / (R_S \bullet t)$$

där C_W är den analytiska koncentrationen i vattnet (g/l), C_{SPMD} är den analytiska koncentrationen i SPMD-membranet (g/g), M_{SPMD} är massan hos SPMD-membranet (4,5 g), R_S är upptagshastighet (l/d) och t är provtagningsperiodens längd (dygn). R_S är bestämt på laboratoriet för de ämnen som provtas.

Om upptaget sker under jämviktsförhållanden gäller följande ekvation:

$$C_W = C_{SPMD\text{-}E} / K_{SPMD}$$

där $C_{SPMD\text{-}E}$ är uppmätt jämviktskoncentration i membranet och K_{SPMD} är den analytiska jämviktshastighetskonstanten mellan vatten och SPMD-membranet.
Mer information om beräkningar finns bl.a. i Huckins et al. 2002.

POCIS (PS Polar)

POCIS (Polar Organic Chemical Integrative Sampler) är en passiv provtagningsmetod för polära (hydrofila) organiska ämnen i vatten. POCIS ger reproducerbara medelvärden och är till stor del opåverkad av många miljöfaktorer som kan påverka halten av dessa ämnen i organismer. Metoden efterliknar den respiratoriska exponeringen hos vattenlevande organismer. POCIS mäter lösta koncentrationer av ämnen med log K_{OW}-värden mellan 0 och 3. Många pesticider som är lättlösliga i vatten hör till denna kategori, t.ex. alaklor, glyfosat, klorpyrifos, klorfenvios, isoproturon, diuron, simazin, atrazin, cyanazin, hydroxyatrazin, terbutylazin, triclosan. Till denna kategori hör även alkylfenoler, PFOS/PFOA, läkemedel, narkotika, steroider, hormoner, antibiotika, kosmetika, hygien- och kroppsvårdsprodukter.

POCIS är en beprövad metod som under ett flertal år har använts inom miljöövervakningen i bl.a. USA och England för att övervaka vattenlösliga organiska föroreningar.

POCIS består av ett fast uppsugande material (sorbent) inneslutet mellan två mikroporförsedda membranskivor som monterats mellan två ringar i rostfritt stål. Membranen tillverkas i regel av polyetersulfonat.

Vatten och polära lösta ämnen passerar genom membranen och de lösta ämnena fastnar och ackumuleras i sorbentmaterialet. Mikroorganismer, partiklar, kolloider o dyl. kan däremot inte passera membranen.

I standardutförande har en POCIS diametern 10 cm (det porösa membranet 5,4 cm), tjockleken 0,6 cm, mängden innesluten sorbent är 200 mg och en provtagare väger totalt 175 g. En typisk POCIS-provtagare har ett yt/volymsförhållande på ca 180-200 cm^2 polyetersulfonat/gram sorbent. För standardprovtagarens 200 mg sorbent ger detta en specifik membranyta på ca 40 cm^2 (ITRC, 2005). POCIS monteras i en s.k. bärare som kan hålla 1-3 POCIS. Bäraren placeras i en perforerad cylindrisk behållare (”bur”) i rostfritt stål i vilken 1-5 spindlar/bärare kan monteras. Praktiska instruktioner finns i Bilaga I *Praktiska instruktioner för passiva provtagare*.

Val av sorbent måste göras på basis av egenskaperna (polariteten) hos de ämnen som ska analyseras. Det finns en ”allmän” typ av POCIS (POCIS-Pest) som innehåller en blandning av tre olika sorbentmaterial och som används för flertalet pesticider, naturliga och syntetiska hormoner, många avloppsrelaterade kemikalier och andra vattenlösliga organiska ämnen. ”Läkemedels-POCIS” innehåller en enda sorbent speciellt utformad för provtagning av flertalet farmaceutiska ämnen.

Samma provtagningsrutin gäller som för SPMD. POCIS är inte lika känslig för beläggningar som SPMD. POCIS transporteras till laboratoriet i en lufttät, inert metallbehållare. På laboratoriet extraheras de organiska ämnena från sorbenten för att genomgå kemisk analys med standardmetodik. Med hjälp av uppgifter om upptagshastigheten för olika ämnen (bestäms experimentellt på laboratorium, Alvarez et al., 2004) kan medelkoncentrationen i det omgivande vattnet på provtagningslokalen under provtagningsperioden beräknas utifrån halten i sorbenten.

PDB (PS VOC)

PDB är en passiv provtagare baserad på PDB-teknik (Polyethylene Diffusion Bag) utvecklad i USA. Med denna provtagare erhålls tidsvägda medelvärden av flyktiga organiska ämnen (Volatile Organic Compunds, VOC) lösta i vattnet. PDB ger inte tillförlitliga resultat för MTBE (metyl-tert-butyleter), acetone och de flesta svårflyktiga organiska föreningar. PDB ska heller inte användas för att mäta halter av ftalater eftersom materialet som membranet är tillverkat av tycks avge ftalater.

Membranet består av en platt slang av polyetylen (LPDE=low-density polyethylene) med porer som tillåter de flesta lättflyktiga organiska ämnen att passera, medan bakterier, partiklar o.likn. inte kan ta sig igenom. Detta gör att enbart den lösta eller gasformiga, biotillgängliga, fraktionen av ämnet kan vandra genom membranet. Membranslangen är utformad för att maximera upptaget. Slangen är fylld med avjoniserat vatten. Lättflyktiga organiska ämnen i vattnet rör sig genom membranet in i det avjoniserade vattnet tills jämvikt har uppnåtts mellan innehållet i membranet och det omgivande vattnet. Det tar ungefär två veckor innan denna jämvikt har uppnåtts och provet kan tas in för analys.

Det fyllda PDB-membranet monteras i en perforerad ”strumpa” av hårdplast försedd med en tyngd nedtill. Om provtagning med rostfri provtagarbur sker samtidigt som provtagning med PDB ska den senare placeras utanför och en bit ifrån buren. Praktiska instruktioner finns i Bilaga I *Praktiska instruktioner för passiva provtagare*.

DGT (PS Metal)

DGT (Diffusive Gradient in Thin film) är en passiv provtagare för provtagning av metaller och joner i vatten som baseras på jonbytarteknik. Den mäter i likhet med SPMD och POCIS den biotillgängliga fraktionen och halten i det provtagna vattnet kan beräknas med hjälp diffusionskoefficienter. DGT tar upp katjoner och är utvecklad för att koncentrera spårmetaller, t.ex. Al, Cd, Co, Cr, Cu, Fe, Mn, Ba, Ni, Pb, V, U, Mo och Zn, men andra metaller kan också mätas liksom fosfater och sulfider. För provtagning av kvicksilver (Hg) finns en särskild variant av DGT (DGT-Hg). Det finns även DGT-provtagare för anjoner (t.ex. As).

Den enkla plastprovtagaren innehåller ett lager hydrogel som impregnerats med en bindande jonbytarmassa (vanligen akrylamid). Den bindande massan överlagras av ett genomsläppligt lager av hydrogel och ett filter. Vattenlösta metaller och joner i vattnet diffunderar genom filtret och gelen och ackumuleras till sist i jonbytarmassan. När metaller provtas med DGT-metoden kommer partikelbundna och starkt komplexbundna metaller att uteslutas på ett sätt som motsvarar deras låga tillgänglighet för

biota. Följaktligen är DGT-provtagningen inte direkt jämförbar med vare sig totala eller lösta koncentrationer i vanliga vattenprov.

Ju längre provtagningstid (exponeringstid) desto större mängd joner ackumuleras. I opåverkade vatten och om det inte blir mycket beläggningar på provtagaren kan den lämnas ute i flera månader. Diffusion kontrollerar upptagningen i DGT-provtagaren och diffusionshastigheten kontrolleras av vattnets temperatur. Det är därför önskvärt att vattentemperaturen är relativt konstant under provtagningsperioden. I regel är det nödvändigt att mäta temperaturen åtminstone vid utsättning och upptagning. Om stora temperaturvariationer kan förväntas ska temperaturen mätas kontinuerligt under den period provtagaren är utsatt.

DGT fungerar bäst vid en konduktivitet >0,2 mmol/l (dvs. >30 µS). Vid lägre konduktivitet sker en gradvis försämring av provtagarens kapacitet. DGT bör därför inte användas om konduktiviteten underskrider 30 µS. Problem kan också uppstå om pH är under 4,5 eller över 11. Dessutom bör vattenflödet vid användning av DGT vara minst ca 0,05 m/s.

Om provtagning med SPMD och/eller POCIS i rostfri provtagarbur sker samtidigt som provtagning med DGT ska den senare placeras uppströms buren för att undvika kontaminering av metaller. Praktiska instruktioner finns i Bilaga I *Praktiska instruktioner för passiva provtagare*.

På laboratoriet tvättas jonerna ut ur jonbytarmassan med en syra och bestäms därefter med ICP-AES eller ICP-MS. Om vattentemperaturen och upptagshastigheten (bestäms experimentellt på laboratoriet) är känd kan medelkoncentrationen av respektive metall i vattenfasen under provtagningsperioden beräknas utifrån halten i jonbytaren i DGT-provtagaren.

Referenser

Alvarez D.A. et al. (2004). Development of a passive, in situ, integrative sampler for hydrophilic organic contaminants in aquatic environments. Environmental Toxicology and Chemistry: Vol. 23, No. 7 pp. 1640-1648.

Analytica AB (2006). Nationella screeningen 2006: Passiv provtagning. Instruktioner.

Augulyte, Lijana (2008). Use and Development of Diffusive Samplers to Analyse the Fate of Polycyclic Aromatic Compunds, Polychlorinated Biphenyls and Pharmaceuticals in Wastewater Treatment Processes. Department of Chemistry, Umeå University, Sweden.

Bergqvist, Per-Anders and Zaliauskiene, Audrone (2007). Field study considerations in the use of passive sampling devices in water monitoring. Comprehensive Analytical Chemistry Vol. 48 (Ed. R. Greenwood, G. Mills, B. Vrana), pp 311-328.

European Commission (2009). Guidance on surface water chemical monitoring under the Water Framework Directive. Guidance Document No. 19. Technical Report 2009-025.

European Commission (2010). Guidance document No. 25 on chemical monitoring of sediment and biota under the Water Framework Directive. Guidance Document No. 25. Technical Report 2010-041.

Exposmeter AB (2008). Exposmeter Lipophilic for Water series Sampling Operation. Sampling Procedures for lipophilic compounds in water. Standard Operating Procendure SPMD-00001. Version 2.0. February 2008.

Huckins J.N. et al. (2002). A guide for the use of semipermeable membrane devices (SPMDs) as samplers of waterborne hydrophobic organic contaminants. American Petroleum Institute, Publication Number 4690.

Huckins J.N. et al. (2006). Monitors of Organic Chemicals in the Environment. Springer Science + Business Media, LLC, New York.

ITRC (Interstate Technology & Regulatory Council) (2005). Technology Overview of Passive Sampler Technologies. DSP-4. Washington, D.C.: ITRC, Authoring Team.

Lilja, K. et al. (2010). Bedömning av miljögiftspåverkan i vattenmiljö. Samordnad metodutveckling. IVL Rapport B1891. 151 pp.

Lindström, P. (2006). Miljögifter i ytvatten – en studie av förekomsten av vattendirektivsämnen och andra miljögifter i västsvenska ytvatten. Länsstyrelsen i Västra Götalands Län, Rapport 2006:68, 40 pp.

Länsstyrelsen Dalarnas län (2009). Organiska miljögifter I Dalälven – Inledande undersökningar. Rapport 2009:22.

Länsstyrelsen Västra Götalands län (2006). Miljögifter i ytvatten – en studie av förekomsten av vattendirektivsämnen och andra miljögifter i växtsvenska ytvatten. Rapport 2006:68.

SWECO (2007). Nationwide screening of WFD priority substances. Screening Report 2007:1.

SWECO (2008). (Co-)occurrence in different matrices of WFD priority substances. An expanded analysis of data from an earlier screening. SWECO Environment Screening Report 2008:5. 43 pp.

Ämnen som kan mätas med passiva provtagare

PRIO = prioriterade ämnen, VAFÄ = vissa andra förorenande ämnen, SFÄ = särskilda förorenande ämnen. Eftersom många faktorer påverkar kvantifieringsgränsen går det inte att ange generella LOQ för passiva provtagare (se avsnittet *Kvantifieringsgränser (LOQ)* ovan). Tabellens LOQ är exempel på faktiskt uppmätta halter.

Informationen hämtad från laboratoriet ALS Scandinavia AB i februari 2012. Flera av de ämnen som enligt tabellen idag inte går att mäta med passiv provtagningsteknik, bl.a. flertalet pesticider, kan mätas i vanligt vattenprov med relativt låg LOQ.

Ämne/ämnesgrupp	Typ av ämne enligt WFD	Passiv provtag-ningsmetod	Kvantifie-ringsgräns (LOQ) * Mängd per passiv provtagare
Alaklor	PRIO	POCIS	0,1-3 ng/L
Antracen	PRIO		
Atrazin	PRIO	POCIS	0,1-3 ng/L
Bensen	PRIO	PDB	0,1 µg/L
Bromerade difenyletrar (PBDE)	PRIO	SPMD	25 pg/L
Kadmium och kadmiumföreningar	PRIO	DGT	0,005 µg/L
C_{10-13} Kloralkaner	PRIO		
Klorfenvinfos	PRIO	POCIS	0,1-3 ng/L
Klorpyrifos	PRIO	SPMD	0,01 ng/L
1,2-dikloretan	PRIO	PDB	0,2 µg/L
Diklormetan	PRIO	PDB	0,2 µg/L
Di(2-etylhexyl)ftalat (DEHP)	PRIO		
Diuron	PRIO	POCIS	0,1-3 ng/L
Endosulfan	PRIO	SPMD	0,5 ng/SPMD*
Fluoranten	PRIO		
Hexaklorbensen	PRIO	SPMD	0,5 ng/SPMD*
Hexaklorbutadien	PRIO		
Hexaklorcyklohexan	PRIO	SPMD	0,5 ng/SPMD*
Isoproturon	PRIO	POCIS	0,1-3 ng/L
Bly och blyföreningar	PRIO	DGT	0,02 µg/L
Kvicksilver och kvicksilverföreningar	PRIO		
Naftalen	PRIO		
Nickel och nickelföreningar	PRIO	DGT	0,02 µg/L
Nonylfenol	PRIO	SPMD	0,5-2 ng/SPMD*
Oktylfenol	PRIO	SPMD	0,5-2 ng/SPMD*
Pentaklorbensen	PRIO	SPMD	0,5 ng/SPMD*
Pentaklorfenol (PCP)	PRIO	SPMD	2 ng/SPMD*
PAH (antracen, fluoranten)	PRIO	SPMD	varierar mycket
Simazin	PRIO	POCIS	0,1-3 ng/L
Tributyltennföreningar (TBT)	PRIO	SPMD	0,6 ng/L
Triklorbensener	PRIO	SPMD	2-5 ng/SPMD*
Triklormetan (kloroform)	PRIO	PDB	0,1 µg/L
Trifluralin	PRIO	SPMD	0,002-0,05 ng/L
Koltetraklorid	VAFÄ	PDB	0,2 µg/L
Aldrin	VAFÄ	SPMD	0,5 ng/SPMD*

Ämne/ämnesgrupp	Typ av ämne enligt WFD	Passiv provtag-ningsmetod	Kvantifie-ringsgräns (LOQ)
Dieldrin	VAFÄ	SPMD	0,5 ng/SPMD*
Endrin	VAFÄ	SPMD	0,5 ng/SPMD*
Isodrin	VAFÄ	SPMD	0,5 ng/SPMD*
DDT (samt para-para DDT)	VAFÄ	SPMD	0,5 ng/SPMD*
Tetrakloretylen	VAFÄ	PDB	0,2 µg/L
Trikloretylen	VAFÄ	PDB	0,2 µg/L
Krom	SFÄ	DGT	
Zink	SFÄ	DGT	0,6 µg/L
Koppar	SFÄ	DGT	0,3 µg/L
Aklonifen	SFÄ		
Bentazon	SFÄ		
Cyanazin	SFÄ		
Diklorprop	SFÄ		
Diflufenikan	SFÄ		
Dimetoat	SFÄ		
Fenpropimorf	SFÄ		
Glyfosat	SFÄ		
Kloridazon	SFÄ		
MCPA	SFÄ		
Mekoprop	SFÄ		
Metamitron	SFÄ		
Metribuzin	SFÄ		
Metsulfuronmetyl	SFÄ		
Primikarb	SFÄ		
Tifensulfuronmetyl	SFÄ		
Sulfosulfuron	SFÄ		
Tribenuronmetyl	SFÄ		
Bronopol	SFÄ		
Irgarol 1051	SFÄ		
Triclosan	SFÄ	SPMD	0,5 ng/SPMD*
C_{14-17} Kloralkaner (MCCP)	SFÄ		
PCB (dioxiner och furaner)	SFÄ	SPMD	0,1 pg/SPMD*
Perfluorooktansulfonat (PFOS)	SFÄ	POCIS	
Hexabromcyklododekan (HBCD)	SFÄ		
Bisfenol A	SFÄ		
Nonylfenoletoxilater	SFÄ	SPMD	0,5-2 ng/SPMD*