

Phthalater i miljøet

Opløselighed, Sorption og
Transport

Faglig rapport fra DMU, nr. 249

Marianne Thomsen
Lars Carlsen
Afdeling for Miljøkemi

Miljø- og Energiministeriet
Danmarks Miljøundersøgelser
Oktober 1998

Datablad

Titel: Phthalater i miljøet
Undertitel: Opløselighed, Sorption og Transport

Forfatter(e): Marianne Thomsen, Lars Carlsen
Afdeling(er): Afd. for Miljøkemi

Serietitel og nummer: Faglig rapport fra DMU nr. 249

Udgiver: Miljø- og Energiministeriet
Danmarks Miljøundersøgelser©

URL: <http://www.dmu.dk>

Udgivelsestidspunkt: Oktober 1998

Referees: Torben Lund, Bo Svenmark
Layout/tegninger: Majbritt Ulrich, Marianne Thomsen & Lars Carlsen

Bedes citeret: Thomsen, M. & Carlsen, L. (1998): Phthalater i miljøet: Opløselighed, Sorption og Transport. Danmarks Miljøundersøgelser. 120s. - Faglig rapport fra DMU nr. 249.

Gengivelse tilladt med tydelig kildeangivelse.

Abstract: The report is a review of the environmental occurrence and fate of the phthalic acid esters (phthalates). The review is based on a simplified compartment model. Thus, separate chapters describe the occurrence of phthalates the atmosphere, the aquatic environment and the terrestrial environment, respectively. Separate chapters are devoted to transport phenomena involving phthalates within and between the single compartments.

Frie emneord: Phthalic acid esters, phthalates, occurrence, fate, sorption, solubility, partitioning, transport, migration.

ISBN: 87-7772-417-8
ISSN: 0905-815X

Tryk: Glostrup Offset Tryk
Sideantal: 120
Oplag: 200

Pris: kr. 45,- (inkl.25% moms, ekskl. forsendelse)

Købes i boghandelen eller hos:

Danmarks Miljøundersøgelser
Postboks 358
Frederiksborgvej 399
DK-4000 Roskilde
Tlf.: 46 30 12 00
Fax: 46 30 11 14

Miljøbutikken
Information og Bøger
Læderstræde 1
1201 København K
Tlf.: 33 37 92 92
Fax: 33 92 76 90

Indholdsfortegnelse

Resume	5
Summary	7
1	Indledning 9
2	Koncentrationer af phthalater i luft 15
2.1	Damptryk-temperatur relationer 15
2.2	Baggrundskoncentrationer 16
2.3	Koncentrationer i land- og by-områder 17
3	Koncentrationen af phthalater i vand 21
3.1	Phthalaters opløselighed 21
3.1.1	Opløselighed som funktion af temperatur 24
3.1.2	Ionstyrkens indflydelse op opløseligheden 25
3.1.3	Effekten af tilstedeværelsen af DOM og POM 27
3.1.4	Effekten af tilstedeværelsen af overfladeaktive stoffer 28
3.2	Vandopløselighed i naturlige systemer 30
3.3	Vandopløselighed i overfladevand 34
4	Phthalater i jord og sediment 41
4.1	Fordelingskoefficienter 41
4.1.1	LFER til estimering af K_{oc} 41
4.1.2	Eksperimentelt bestemte K_{oc} værdier 44
4.1.3	Partikelstørrelse som sekundær faktor med indflydelse på sorptionen af hydrofobe stoffer i naturlige sedimenter og sandede jorder 47
4.1.4	Sorbent-polaritetens indflydelse på K_d 48
4.2	Koncentrationer i sedimenter 49
4.3	Koncentrationer i jord 53
4.4	Koncentrationer i jord som funktion af dybden 54
5	Transport mellem compartments i miljøet 57
5.1	Atmosfærisk deposition 57
5.2	Transport mellem luft og vand 60
5.2.1	Koncentrationseffekter på K_H 60
5.2.2	Salteffekter 61
5.3	Transport over luft-vand skillefladen 62
5.3.1	To-films modellen 62
5.3.2	Transport via aerosol-dannelsen under bølgebrydning 63
5.4	Migration af phthalater i naturlige matricer 64
6	Afsluttende bemærkninger 67
7	Referenceliste 69
	Bilagsoversigt 81
	DMU 119

Resumé

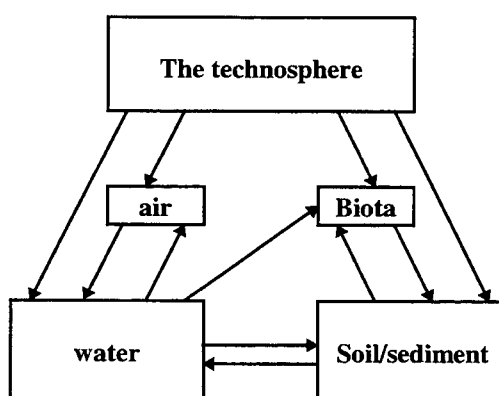
Denne rapport er skrevet m.h.p. at belyse phthalaters forekomst, transport og skæbne i miljøet. Rapportens opbygning tager udgangspunkt i en forsimplet compartment model, bestående af luft, jord/sediment, biota og vand. Rapporten behandler kun overfladisk optagelse og omsætning i biologiske matricer, og er koncentreret omkring en beskrivelse samt en vurdering af phthalaters forekomst og transport i miljøet.

I kapitel 1 gives en generel indledning til emnet, hvor også en række emner der ikke på anden vis behandles i rapporten kort refereres. Kapitel 2 omhandler phthalaters forekomst i luft, kapital 3 deres forekomst i vandige compartments og kapitel 4 deres forekomst i jord og sedimenter. I kapitel 5 er transporten mellem luft og vand i form af depositionsstørrelser og transport over luft-vand skillefladen søgt belyst. Der er i rapporten lagt vægt på at beskrive de i miljøet forekommende omstændigheder og faktorer med indflydelse på phthalaternes forekomst og transport mellem de enkelte compartments, hvilket munder ud i en afsluttende vurdering og diskussion af dominerende transportveje for phthalater i miljøet (kapitel 6).

Summary

The report is a review of the environmental occurrence and fate of the phthalates. The review is based on a simplified compartment model.

The compartment model consist of five compartment. The review gives a briefly introduction to accumulation and decomposition of phthalates in biological matrices. The main focus of the report is the description and evaluation of the occurrence and fate of phthalates in the environment.



The single chapters highlights the different elements in the compartment model. Thus, Chapter 1 is a general introduction, including subjects not being further treated in the report. Chapter 2 concentrates on the occurrence of phthalates in the atmosphere, Chapter 3 on the occurrence of phthalates in fresh and sea water and Chapter 4 on the occurrence of phthalates in sediments and soils. In Chapter 5 the transport of phthalates between the air and water through deposition as well as the transport through the water-air interface are elucidated. The single chapters include a comprehensive description of the various parameters which can be expected to influence the transport and distribution of the phthalates within and between the different environmental compartments. The dominating transport paths for phthalates in the environment based on measured concentrations and transport behavior in and between the different compartments are discussed in Chapter 6.

1 Indledning

Phthalater har været anvendt siden 2. verdenskrig, og har på grund af deres blødgørende effekter fundet udbredt anvendelse i plastbaserede produkter. De igennem årene mest anvendte phthalater er di-butyl phthalat (DnBP) og di-(2-ethyl-hexyl) phthalat (DEHP). I dag findes der på markedet produkter indeholdende et bredt spektrum af phthalater, vis blødgørende evner afhænger af kædelængde og forgrenethed (Hoffmann, 1996). Således vil man kunne forvente at finde en øget udbredelse af et større antal phthalater med forskellige strukturelle karakteristika i miljøet i de kommende år. Et bemærkelsesværdigt aspekt ved phthalaterne er, at der indenfor en specifik homolog gruppe stoffer kan konstateres stærkt varierende fysisk-kemiske egenskaber, der f.eks. betyder en variation helt fra let nedbrydelighed til persistens. En række af stofferne kan tillægges polære egenskaber, mens andre kan karakteriseres som hydrofobe, hvilket afstedkommer en betydelig forskel i stoffernes opførsel og skæbne i miljøet. Phthalaternes struktur varierer i alkylkædelængde og forgrenethed. De har en opløselighed der varierer fra 10^{-2} til 10^{-12} M, og er lavflygtige stoffer.

Emission og migration

Der er tilsyneladende flere grunde til phthalaternes allestedsnærværelse i miljøet. En af de primære årsager til phthalaternes forekomst i miljøet er at de ikke bindes kemisk i polymermaterialer. Dette bevirker at de kan migrere ud af materialerne og ved kontakt med andre faser dissociere med en koncentrationsgradient over i disse. Der er således lavet undersøgelser der viser en afdampning af phthalater fra polyvinylgulve (Hoffmann, 1996), udvaskning af phthalater fra plasttryk på tøj med sæbe udløbsvandet (Hoffmann, 1996), migration af phthalater fra diverse plastbaserede emballager og halvfabrika til omgivende medier (Hoffmann, 1996). Når emballage fra husholdningsartikler, vareemballage, plastfilm og andet plastholdigt materiale destrueres ved forbrænding (Hoffmann, 1996; Clement & Karasek, 1992; Mallon et al., 1985) eller deponeres på lossepladsen, sker der ligeledes en betydelig emission af phthalater til luft såvel som den omgivende jord. Emission via husholdningsspildevand kan bl.a. ske ved brug af phthalatholdige rengøringsmidler samt andre produkter der opbevares i plastflasker, ligesom ved rengøring af redskaber som f.eks. malerpensler eller udskylning af andet phthalatholdigt materiale.

Der sker løbende en migration af phthalater fra, i naturen, henlagt plastaffald til vand og jordmatricer. Selvom de enkelte migrationsstørrelsesordener ikke umiddelbart synes opsigtsvækkende, har undersøgelser af naturlige matricer vist, at phthalaterne i høj grad opkoncentreres i miljøet (jf. Afs. 4.2).

Opløselighedsforøgelse

Opløste humus og fulvus syrer i naturlige jordmatricer er i stand til at danne komplekser med phthalater og andre hydrofobe stoffer (Matzuda & Schnitzer, 1971; Ogner & Schnitzer, 1970), hvorved opløseligheden i f.eks. jordvand kan forøges (Chiou et al., 1987; Eganhouse & Calder, 1976; Boehm & Quinn, 1973). Ligeledes har en tilstedeværelse

af overfladeaktive stoffer vist sig, at modificere de hydrofobe stoffers mobilitet, samt deres aktivitet i det vandige miljø (Kuhnt, 1993; Cini et al., 1994; Grimberg et al., 1996; Haigh, 1996).

For år tilbage tydede en række undersøgelser på at phthalaterne til dels var af biologisk oprindelse, idet der kunne detekteres et indhold af phthalater i humus og planterester af nyere oprindelse såvel som i fossiler (Graham, 1973; Giam et al., 1984; WHO-working-group, 1992; Mathur, 1974). Undersøgelser af nyere data viser imidlertid, at en stor del af målingerne må tilskrives kontamineringsproblemer under den analytiske proces (WHO-working-group, 1992; Ogner & Schnitzer, 1970; Mathur, 1974; Giam & Chan, 1976).

Phthalater findes i dag i flere tilfælde i koncentrationer der overstiger koncentrationen af bl.a. pesticider og PCB'ere i jord og sedimenter (Murray et al., 1981; Murray et al., 1981). Der ses en tydelig relation mellem industriel aktivitet og forekomster i forskellige compartments i miljøet (Peterson & Freeman, 1982; Giam et al., 1984; Atlas & Giam, 1981).

Mikrobiel nedbrydning

Det der begrænser, eller kan begrænse akkumuleringen af phthalater i miljøet, synes at være nedbrydning via kemiske (Wolfe et al., 1980) og biologiske nedbrydningsprocesser (Inman et al., 1984; Keyser et al., 1976; Engelhardt & Wallnöfer, 1975; Herring & Bering, 1988; Shanker et al., 1985; Engelhardt & Wallnöfer, 1978).

Phthalaterne kan nedbrydes af jordbakterier (Inman et al., 1984; Keyser et al., 1976; Engelhardt & Wallnöfer, 1975; Herring & Bering, 1988; Shanker et al., 1985; Engelhardt & Wallnöfer, 1978) og ligeledes sker der en betydelig biologisk nedbrydning af phthalater i spildevandsslam (Saeger & Tucker, 1976; Ziogou et al., 1989; O'Gradt et al., 1985). Forsøg med forskellige jordbakterier har vist signifikante lavere nedbrydningshastigheder under anaerobe betingelser (Ziogou et al., 1989) relativt til aerobe nedbrydningshastigheder (Leo et al., 1971, BUA, 1986). Under anaerob nedbrydning af slam er DnOP og DEHP tilsyneladende persistente (Ziogou et al., 1989). I forsøg med jord såvel som slam nedbrydes DnOP og DEHP tilsyneladende ikke (Rogers, 1996) eller kun i ringe omfang relativt til phthalater med lavere molekylvægt (Keyser et al., 1976; Engelhardt & Wallnöfer, 1975; Shanker et al., 1985; Saeger & Tucker, 1976; Engelhardt & Wallnöfer, 1978; O'Gradt et al., 1985; Lu & Metcalf, 1975). Nedbrydningshastigheden er faldende i rækkefølgen DnBP > DMP > BzBP > DEP > DEHP ≈ DnOP (Ziogou et al., 1989). Der er tilsyneladende en generel korrelation mellem bio-nedbrydningshalveringstider og alkyl kædelængde i phthalaterne (Group, 1986).

Bionedbrydningen af phthalater varierer afhængig af den tilstedeværende mikrobielle aktivitet og diversitet, samt de fysisk-kemiske forhold i det omgivende miljø. Herring et al. konkluderer at phthalater nedbrydes af et antal jord og aquatiske bakterier, men at nedbrydningen er relativt langsom (Herring & Bering, 1988). Den stigende koncentration af phthalater i miljøet gennem årene (Herring & Bering, 1988; Peterson & Freeman, 1982; Murray et al., 1981; Müller et al., 1980)

indikerer at emissionen af phthalater til miljøet har oversteget den mikrobielle nedbrydningskapacitet i flere økosystemer.

Fotokemisk nedbrydning

Fotokemisk nedbrydning af phthalater i overfladefilm kan være meget hurtig (Zepp *et al.*, 1975). Således er der målt en halveringstid på en dag for DEHP i overfladefilm (BUA, 1986).

Bioakkumulering

En vigtig biologisk parameter, udover bionedbrydningshastigheden, er biokoncentreringsakkumulerings-faktoren (BCF), som i modelforsøg måles som forholdet mellem ligevægtskoncentrationen i forskellige testorganismer og det omgivende i medie.

Der er lavet undersøgelser, der viser, at den økologisk magnifikation (akkumulering gennem fødekæden) i såvel det aquatiske (Macek *et al.*, 1979; Fürtmann, 1996) såvel som det terrestriske miljø er negligibel. Dette skyldes en tilsyneladende højere metaboliseringskapacitet på de højere trofiske niveauer (pattedyr) (Peakall, 1975). Undersøgelser indikerer således at bioakkumuleringen når et maksimum på de intermediære trofiske niveauer (Peakall, 1975), hvorefter den synes at aftage (Giam *et al.*, 1984).

Bioakkumuleringen er for organismer der ernærer sig i overfladesediment og i overfladefilm i vand-luft skillefladen signifikant højere relativt til akkumuleringen af phthalater i organismer i de mellem-liggende vandlag (bulk waterphase) (Södergren, 1982; Kenaga & Goring, 1980; Blanchard, 1975). Bioakkumuleringen gennem aquatiske organismer ligger for DEHP fra 10^2 for fisk og 10^4 for invertebrater (BUA, 1986), for DnBP ligger den fra 10^2 til 10^3 (BUA, 1993). BzBP har en beregnet biokoncentreringsfaktor (BCF) på 510 (Gledhill *et al.*, 1980), mens biokoncentreringsforsøg i fisk har givet en BCF på 663 (Brown *et al.*, 1996). En $K_{ow} \geq 3$ eller en $BCF \geq 100$ indikerer, ifølge EU's klassificeringsregler (Brown *et al.*, 1996), et potential for bioakkumulering, hvilket for BzBP betyder, at dette stof har et potentiale for akkumulering i fisk. Phthalaterne vurderes generelt at have moderate biokoncentreringspotentialer (Group, 1986).

Optagelse i afgrøder og planter

Kirchmann & Tengsved (1991) har undersøgt indholdet af udvalgte stoffer fra tre grupper af miljøfarlige stoffer, polyaromatiske hydrocarboner (PAH'ere), phenoler og phthalater i jord, gylle, spildevandsslam og i afgrøder dyrket på jorde behandlet med disse gødningstyper. I gylle var stoffer som phenol, cresol and dibutyl phthalat tilstede i signifikante koncentrationer, mens der i spildevandsslam fandtes høje koncentrationer af phenol, cresol, nonyl-phenol og di-2-ethylhexyl phthalat (DEHP) (Kirchmann & Tengsved, 1991). I afgrøderne fandtes lave koncentrationer af PAH'er uanset gødningstype og ingen optag af phenoler. Phthalaterne fandtes i en noget højere koncentration, når gødningmidlet var tilført jorden i form af gylle og spildevandsslam. Optagelsesprocenten af tilførte phthalater gennem afgrøden målt til 0,1 to 0,2 % (Kirchmann & Tengsved, 1991). O'Connor *et al.* har fundet en gennemsnitligt BCF for DEHP i salathoveder dyrket på slamgødede jorder på fra $0,03 \pm 0,01$ (frisk vægt) til $0,51 \pm 0,24$ (tørvægtbaseret) (O'Connor, 1996). Andre undersøgelser har vist en betydelig overfladeakkumulering af luftbårne phthalater på planterne (Müller & Kördel, 1993). Translokation af phthalater til andre

dele af planten detekteres ikke (Müller & Kördel, 1993). Biotilgængeligheden af phthalater i jord synes således negligibel (Müller & Kördel, 1993). Luftbårne phthalater kan ifølge Müller et al. (Müller & Kördel, 1993) betragtes som værende en vigtig kilde til akkumulering af phthalater på planter, samt optagelsesvej for herbivorer (Müller & Kördel, 1993). BCF beregnet for DEHP indikerer, at der sker bioakkumulering i invertebrater, mens tendensen til akkumulering i vertebrater er meget lille (Fürtmann, 1996).

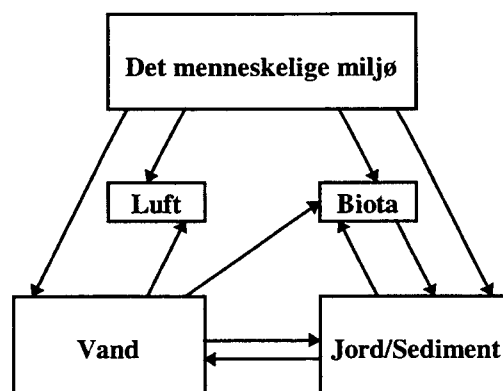
Humantoxikologiske effekter

Flere af phthalaterne er påvist at have mutagene og teratogene effekter i de i miljøet forekommende koncentrationer (Herring & Bering, 1988; Giam et al., 1984; Mayer et al., 1972; WHO-working-group, 1992; Fishbein, 1972; Peakall, 1975; Rhodes et al., 1995; Toppari et al., 1995; Fürtmann, 1996). Tilsyneladende ses der ingen eller kun ringe akutte effekter af de i miljøet forekommende koncentrationer. For DEHP er der indikeret langtidseffekter i form af carcinogene effekter på lever og testikler, mens DnBP og BzBP er vist at have østrogenlignende effekter (Toppari et al., 1995).

Nærværende rapport tager udgangspunkt i et litteraturstudie af eksperimentelle data over phthalaternes forekomst i miljøet. Herudfra søges en kortlægning af dominansen af de forskellige transportveje samt faktorer med indflydelse på transporten mellem de forskellige compartments belyst. Vi vil i rapporten, så vidt det er muligt, beskæftige os med et bredt spektrum af phthalater, der alle er forekommende i miljøet. Dette gøres med henblik på at generere det nødvendige materiale til udvikling af struktur-aktivitets relationer for phthalater generelt.

Compartments i miljøet

I beskrivelsen af phthalaternes forekomst og transport i miljøet har vi taget udgangspunkt i en forsimplet compartment model (jf. Fig.1). Der findes fem overordnede miljø compartments. I Figur 1 angiver pile de mest dominerende transportretninger.



Figur 1.1 Simplificeret compartment model. Pilene viser de mulige transportveje mellem de enkelte compartment.(Med det menneskelige miljø, menes alle områder af den menneskelige aktivitet, hvorfra phthalater emitteres til andre compartments) (Giam et al., 1984).

Koncentrationen af phthalater i de forskellige compartments kan beskrives som værende en funktion af tid og rum. Med udgangspunkt i denne compartment model følger en beskrivelse af koncentrationsniveauerne i de enkelte compartments, samt en vurdering af dominerende transportveje mellem disse. Der er fokuseret på faktorer og mekanismer, der er af afgørende betydning phthalaternes skæbne i miljøet.

Nærværende rapport behandler ikke transport af phthalater mellem hhv. vand og jord/sediment og biota.

2 Koncentrationer af phthalater i luft

Phthalater befinder sig i atmosfæren på gasform, bundet til partikler eller associeret i aerosoler. Koncentrationsvariationen af phthalater i luft kan tilsyneladende tilskrives den menneskelige aktivitet, idet de laveste koncentrationer måles i havluft (*Atlas & Giam, 1988; Giam et al., 1984; Atlas & Giam, 1981*), hvorimod der findes højere koncentrationer i byerne med kildevariation (jf. afs. 2.3). Generelt høje koncentrationer findes i industriområder (*Giam et al., 1984*). Ud over proportionaliteten mellem den menneskelige aktivitet og de målte luftkoncentrationer er der, som forventet, en årstidsvariation i de målte luftkoncentrationer.

2.1 Damptryk-temperatur relationer

Ud fra data over damptryk målt ved forskellige temperaturer (*Mathur, 1974, Bilag 1, Tabel B1.1*) er der i Tabel 2.1 angivet lineære fri energi relationer mellem damptryk og temperatur for et antal af phthalaterne.

$$\ln P^o = - \frac{dH_{vap}}{R} \cdot \frac{1}{T} + \text{konstant}$$

Relationen (jf. Bilag 1) gælder for en ren ideal opløsning af phthalater i en vandfase uden cosolutter eller andre faktorer med effekt på opløseligheden. Fordampningsenthalpien antages uafhængig af temperaturen i det betragtede temperatur område.

Fordampningsenthalpien stiger som forventet med stigende molekylvægt (jf. Tabel 2.1). De ligekædet isomerer (DnBP, DnP(3)P og DnOP) har ifgl. Tabel 2.1 en mindre fordampningsenthalpi relativt til de forgrenede isomere (DiBP, DiP(3)P og DEHP).

En estimering af damptrykket ved miljørelevante temperaturer kan bl.a. anvendes i estimeringen af stoffers fordeling mellem luft og vand i atmosfæren (*Schwarzenbach et al., 1993*), i vand-luft skillefladen af kontinentale og havvande (*Schwarzenbach et al., 1993*), samt til en vurdering af årstidsvariationen i koncentrationen af de enkelte phthalater.

Flere undersøgelser har påvist en signifikant variation af phthalater i luften med årstiden (*Atlas & Giam, 1988; Giam et al., 1984*). Således har Thyrén (1988) fundet en positiv korrelation mellem totale luftkoncentrationer og temperatur på forskellige lokaliteter i Sverige. Yamasaki et al. (*Müller et al., 1980*) har ligeledes fundet en årstidsvariation for DnBP og DEHP med størst koncentration i sommerperioden over Osaka (*Müller et al., 1980*).

Tabel 2.1

LFER mellem de enkelte phthalaters damptryk som funktion af temperatur.

Stof	$\ln P^\circ = -dH_{vap} \cdot \frac{1}{RT} + \text{konstant}$
DMP	$\ln P^\circ = -6848,3K \cdot (RT)^{-1} + 12,3$ ($r^2 = -0,999$)
DEP	$\ln P^\circ = -7676,12K \cdot (RT)^{-1} + 13,5$ ($r^2 = -0,999$)
DnP(3)P	$\ln P^\circ = -7840,05K \cdot (RT)^{-1} + 31,82$ ($r^2 = -0,986$)
DiP(3)P	$\ln P^\circ = -8501,90K \cdot (RT)^{-1} + 15,01$ ($r^2 = -0,999_s$)
DnBP	$\ln P^\circ = -7457,2K \cdot (RT)^{-1} + 9,9$ ($r^2 = -0,617_8$)
DiBP	$\ln P^\circ = -10241,93K \cdot (RT)^{-1} + 18,39$ ($r^2 = 0,999_{97}$)
DnP(5)P	$\ln P^\circ = -13196,12K \cdot (RT)^{-1} + 23,848$ ($r^2 = -0,993$)
DnH(6)P	$\ln P^\circ = -1083,38 \cdot (RT)^{-1} + 6,95$ ($r^2 = -0,861$)
DcH(6)P	$\ln P^\circ = -70692,7K \cdot (RT)^{-1} + 12,4$ ($r^2 = -0,990_8$)
DEHP	$\ln P^\circ = -99404,2K \cdot (RT)^{-1} + 19,0$ ($r^2 = -0,999_7$)
DnOP	$\ln P^\circ = -16290,95K \cdot (RT)^{-1} + 28,02$ ($r^2 = -0,999$)
DnNP	$\ln P^\circ = -19754,44K \cdot (RT)^{-1} + 37,38$ ($r^2 = -0,999_s$)
DiDP	$\ln P^\circ = -125962,0K \cdot (RT)^{-1} + 24,7$ ($r^2 = -0,999$)

* beregnet fra data i Bilag 1, Tabel B1.1, samt eksperimentelle data fra *Potin-Gautier et al., 1982*.

2.2 Baggrundskoncentrationer

Der er målt koncentrationer af phthalater i fjernmarine områder, der indikerer en signifikant levetid for phthalater i atmosfæren (*Atlas & Giam, 1981*). Specielt aerosol-associerede samt gasformige phthalater vil kunne transporteres over længere afstande med de troposfæriske vindstrømninger (*Asman & Jensen, 1992*).

De i Tabel 2.2 givne luftkoncentrationer må i en vis udstrækning være relateret til transport over længere afstande, idet disse koncentrationer er målt i områder fjernt fra kontinentale kilder. De målte koncentrationer kan betragtes som minimal koncentrationer (baggrundsværdier) af antropogene stoffer i jordens atmosfære (*Atlas & Giam, 1981*).

De gennemsnitlige luftkoncentrationer målt i fjernmarine områder ligger ca. 1-2 størrelsesordener lavere end de målte luftkoncentrationer i byområder (Tabel 2.3).

Tabel 2.2

Luftkoncentrationer i marine/kyst områder angivet i ng/m³ (Atlas & Giam, 1988; Atlas og Giam, 1981).

Stof	Enewetak Atoll i det nordlig Stillehav	Nordlige del af At- lanterhavet	Mexicanske Golf	College Station, Texas
DnBP	0,87 ^c 0,9 ^a	1,0 ^{ab}	0,3 ^b 1,3 ^a 0,42 ^c	3,8 ^a
DEHP	1,4 ^a	2,9 ^{ab}	1,2 ^a 0,4 ^b 0,62 ^c	2,4 ^{ab}

a: Atlas og Giam, 1981

b: Giam et al., 1978

c: Atlas og Giam, 1988

*: Der er tale om middel luftkoncentrationer, hvor der ikke er skelnet mellem partikulært bundet phthalat og gasfase koncentrationer.

2.3 Koncentrationer i land- og by-områder

I byområder er koncentrationsniveauerne signifikant højere, og kan relateres til den menneskelige aktivitet (byens størrelse samt industrielle aktivitet).

Tabel 2.3

Luftkoncentrationer i byområder angivet i ng/m³ (Atlas og Giam, 1988, Giam et al., 1984, Müller et al., 1980).

Stof	Antwerp, Belgien	Barrow, Alaska	College Station, Texas	Houston, Texas	La Paz, Bolivia	New York City	Osaka, Japan	Sterling Skov, New York
DnBP	55-79 ^c	1,0 ^d	2,1 ^d 3,8 ^a	6,2	19-36 ^c	4 ^c 3,73 ^d	25-60 ^a 192 ^b	1 ^c
DEHP	21-44 ^c	20 ^d	2,0 ^d 2,4 ^a	23,5	17-20 ^c	14 ^c	27-36 ^a 99 ^b	3 ^c
DEP		0,1						
DnH(6)P							5-6 ^a	

a: gas fase;

b: gas fase + partikelbundet;

c: partikuler; d: atmosfærisk uden definition af gas eller partikulært bundet stof (Atlas & Giam, 1988).

I Tabel 2.3 er tallene markeret med c koncentrationen af partikulært bundet phthalat. DEHP er tilsyneladende i højere grad end DnBP partikulært bundet, hvilket kan tilskrives dens lavere flygtighed.

Gasfasekoncentrationen af DnBP er omtrentlig dobbelt så høj som DEHP i Osaka (Japan), hvor der også observeres højest luftkoncentrationer sammenlignet med andre storbyer. Produktionsforholdet mellem de enkelte phthalater spiller selvfølgelig en rolle for deres relative forekomst på forskellige geografiske beliggenheder i miljøet.

Frit contra partikulært bundet phthalat i atmosfæren

Målingerne fra Osaka, som er middelkoncentrationer over året (Tabel 2.3), viser endvidere at ca. 27% af den i atmosfæren forekommende DnBP er partikulært bundet, mens ca. 36% af atmosfærisk DEHP er partikulært bundet. Årstidsvariationen i koncentrationen af DEHP kan korreleres til koncentrationen af støv, mens der ikke findes samme korrelation mellem støv og DnBP koncentrationer (Müller et al., 1980). Dette er i overensstemmelse med en højere affinitet for faste faser for de høj molekylære phthalater.

Atlas et al. (1988) har ved en luftmålestation i Texas, i overensstemmelse med målingerne fra Osaka, fundet et procentvist indhold af DnBP og DEHP i filtrerbart materiale på 27% hhv. 26% i vinterperioden kontra et indhold på 8,1% hhv. 20% i sommerperioden. Den gennemsnitlige temperaturforskelle mellem sommer og vinterperioden var 8-10 grader. Tallene indikerer en højere fordampningsenthalpi for DEHP relativt til DnBP (jf. Tabel 2.1), der i langt højere grad befinder sig på dampform under sommerperioden. Sidstnævnte er i overensstemmelse med en stigende fordampningsenthalpi ($-dH_{vap}$) med stigende molekylvægt i relationen mellem damptryk og temperatur (jf. Tabel 2.1).

De målte koncentrationer af DnBP og DEHP i New York City er lavere end forventet, idet disse koncentrationer ligger på niveau med de højest målte fjernmarine luftkoncentrationer (jf. Tabel 2.2).

Tabel 2.4

Koncentrationer i industrielle kontra beboelsesområder angivet i ng/m³ (Danish Environmental Protection Agency, 1996, Brown et al., 1996).

Stof	Kina (Chengdu)		Vest Tyskland	
	beboelsesareal	industrikvarter	landligt areal	byområde
DnBP	356	568	1-2	10-200
DEHP			0,4	20-100

Relationer mellem den menneskelige aktivitet og forekomsten af phthalater

I Tabel 2.4 ses en tydelig variation i luftkoncentrationen med den menneskelige aktivitet. Endvidere ses en afstandsvariation, idet tallene fra Kina stammer fra beboelses hhv. et industrikvarter der ligger i umiddelbar nærhed af hinanden, mens dette ikke er tilfældet for de tyske lokaliteter. Dette indikerer en relation til antallet af punktkilder. Ved at sammenholde de relative koncentrationsforskelle mellem højt og lavt belastede områder, ses en tydeligt relation mellem kildeafstand og koncentrationsniveau. Koncentrationerne i beboelseskvarteret i Chendu-området er omtrentlig en faktor to lavere end i det industrielle område og mere end en faktor 100 højere end den

gennemsnitlige målte baggrundskoncentration (jf. Tabel 2.2). Derimod ligger koncentrationsniveauet af både DnBP og DEHP i et landligt område i Tyskland på niveau med baggrundskoncentrationer målt i fjernmarine områder.

Middelkoncentrationen af det totale indhold af phthalater i den danske atmosfære er estimeret til 22 ng phthalater/m³ (Wams, 1987), mens den i Sverige er bestemt til 1,7 ng/m³ for DnBP hhv. 2,0 ng/m³ for DEHP (Thyrén, 1988).

Afsluttende bemærkninger

Der er målt phthalater i den fjernmarine atmosfære, hvilket indikerer at emissionen af phthalater til miljøet har nået en status, hvor det kan detekteres på globalt niveau. Byområder med en høj industriel aktivitet er i højere grad belastet med phthalater i den omgivende luft. Et forhold der, for de længerekædede phthalater, er indikeret forværret af tilstedeværelsen af støvpartikler i den omgivende luft.

3 Koncentrationen af phthalater i vand

Forekomsten af phthalater i overfladevand og grundvand, kan tilskrives både direkte og indirekte kontamineringskilder.

Direkte kontaminering

Direkte kontaminering kan ske via phthalatholdigt spildevand fra industrien, samt dumpning af phthalatholdigt materiale f.eks. i form af eksterne plastic objekter. Direkte kontaminering fra i naturen henlagte plastmaterialer skyldes, at phthalaterne ikke bindes kemisk i polymer materialer, og derfor vil kunne migrere fra plastmatricer (Smistad & Waaler, 1989, Kenley & Jenke, 1990, Cruz et al., 1990) med en koncentrationsgradient og efterfølgende findes opløst i det omgivende vand.

Indirekte kontaminering

Indirekte kontaminering sker via udvaskning fra atmosfæren (jf. afs. 5.1). De højeste luftkoncentrationer vil, som det fremgår af kapitel 2, kunne findes i områder med industriel aktivitet (Mayer et al., 1972), hvilket bl.a. skyldes en forøget emission under produktionen af phthalatholdige produkter, der foregår ved høje temperaturer (Hoffmann, 1996).

Deponering af forskellige typer fast affald, der giver anledning til udvaskning af miljøfarlige stoffer til grundvandet, er tilsyneladende også en vigtig kilde til emissionen af phthalater i miljøet (Hoffmann, 1996).

I Danmark er affaldsbortskaffelsesprocesser (affaldsforbrænding, kompostering, deponering af fast affald, kommune kemi, kommunalt spildevand og spildevandsslam), og primært kommunalt spildevand (Hoffmann, 1996), tilsyneladende de dominerende kilder til emissionen af phthalater til vandige compartments. Den årlige emission er (Hoffmann, 1996) estimeret til 13-18 ton. I forbindelse med nærværende studie har forfatterne ikke fundet rapporterede målinger af phthalater i vandige miljøer i Danmark.

3.1 Phthalaters opløselighed

Phthalater karakteriseres ofte som non-polære stoffer, hvis opløselighed varierer fra 10^{-2} til 10^{-12} mol/l.

Der er størst variation på opløselighedsbestemmelserne for DEHP og DnBP (jf. Bilag 2, Tabel B2.1). Disse to stoffer er de mest brugte blødgørere, hvilket, grundet phthalaternes allestedsnærværelse i miljø og materialer (Hoffmann, 1996), medfører en risiko for kontaminering, af en størrelsesorden der ikke er gældende for de øvrige phthalater.

Opløseligheden falder med stigende molekylvægt som forventet. For phthalater med længerekædede alkyl substituentter (C_6 og derover, Howard et al., 1985, Staples et al., 1997) er der observeret en tendens til

dannelse af kolloide opløsninger (Pedersen og Jørgensen, 1996; Staples et al., 1997), hvilket resulterer i en overestimering af den ideale opløselighed (unimer-opløseligheden). Således er opløseligheden af DiDP er i et tilfælde er angivet mere end dobbelt så stor som opløseligheden af DEHP (jf. Bilag 2, Tabel B2.1).

Tabel 3.1

Gennemsnitlige vandopløseligheder og octanol-vand fordelingskoefficienter for phthalater.

Stofnavn	$-\log C_w^{sat}$	$\log K_{ow}$
DMP	1,646	1,831
DEP	2,364	2,764
DiP(3)P	2,877	2,830
DnP(3)P	3,401	3,636
DAP	3,242	2,975
DiBP	4,238	4,480
DnBP	4,402	4,369
DnP(5)P	5,839	4,850
DnH(6)P	6,144	6,303
DcH(6)P	2,630	4,900
DPhP		4,530
BzBP	5,180	4,587
DEPH	6,374	7,056
DnOP	6,137	6,990
DiDP	8,650	7,700
DDcP	(6,173)	
DBoEP	4,049	
DTdP	6,194	8,4
DUP	<3,676	

* Eksakte data og referencer er angivet i Tabel B2.1.

DEHP kan tilsyneladende ligeledes danne kolloide dispersioner ved overmætning af opløsningen (Pedersen og Jørgensen, 1996; Howard et al., 1985), hvilket fører til en tilsyneladende forhøjet opløselighed (Pedersen og Jørgensen, 1996). Denne overmætning af den vandige fase er indikeret at forekomme ved eksperimentelle metoder baseret på de konventionelle shake-flask metoder (Staples et al., 1997; Pedersen et al., 1996). Hvis sidstnævnte er tilfældet kan der stilles spørgsmål ved størrelsen af de parametre (f.eks. biokoncentreringsfaktorer) der er estimeret ud fra stoffernes opløselighed (Howard et al., 1985).

I Tabel 3.1 er der, udover de gennemsnitlige eksperimentelt bestemte vandopløseligheder, også angivet stoffernes octanol-vand fordelingskoefficienter (K_{ow}). Der er for K_{ow} værdier observeret en tendens til underestimering af disse (Pedersen et al., 1996; Staples et al., 1997). Dette gælder især de længerekædede phthalater, for hvilke der er indikeret tendens til dannelse af kolloide dispersioner i den vandige fase (Pedersen et al., 1996). Tilstedeværelsen af kolloide partikler i form af mikro-olie-dråber vil medføre en nedsat aktivitetskoefficient i den vandige fase, og dermed en nedsat K_{ow} værdi. For de længerekædede phthalater, der har densiteter som ligger lige under vands (Hoffmann, 1996; Richardson, 1992), ses endvidere en tendens til ophobning i skilleflader mellem luft og vand (Davey et al., 1990) såvel som mellem heptan og vand (Aveyard et al., 1994; jf. endvidere Bilag B2). Der mangler yderlige undersøgelser til belysning af phthalaternes kolloid kemiske natur.

Lineære fri energi relationer mellem K_{ow} og C_w^{sat}

Der findes flere lineære fri energi relationer (LFER) mellem opløselighed og octanol-vand fordelingskoefficienter (K_{ow}) (Hancsh et al., 1968, Leo et al., 1971, Kenaga & Goring, 1980, Miller et al., 1985, Krop et al., 1997). Ligeledes er der udviklet andre korrelationer mellem opløselighed og forskellige modificerede udgaver af UNIFAC-estimerede aktivitetskoefficienter (Yalkowsky et al., 1975, Chen et al., 1993, Lee et al., 1996), opløselighed og K_{oc} (Wolfe et al., 1980) samt fysisk kemiske egenskaber generelt og molekylære descriptorer (Hall et al., 1975, Kier & Hall, 1990 og 1991), hvoraf sidstnævnte høre til de såkaldte kvantitative struktur aktivitets relationer (QSAR's).

Wolfe et al. (1980) har anvendt en generel relation for hydrofobe stoffer til estimering af K_{ow} for DEHP:

$$\log K_{ow} = -0.60 \log C_w^{sat} + 1.53$$

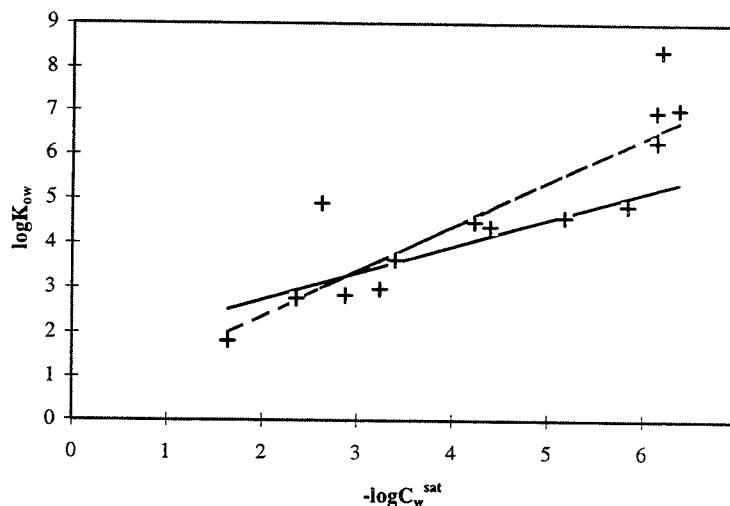
hvor C_w^{sat} er opløseligheden angivet i mol/liter.

Baseret på eksperimentelle data i Tabel 3.1 kan der imidlertid opstilles følgende specifikke relation mellem K_{ow} og C_w^{sat} for phthalaterne¹:

$$\log K_{ow} = -1.008 \log C_w^{sat} + 0.35 \quad (n=13, r^2=0.766)$$

Korrelationskoefficienten for den specifikke relation er lav, og afslører de problemer og eksperimentelle artefakter, der kan skyldes de længerekædede phthalaters afvigelse fra opførsel som ideale solutter i eksperimentelle undersøgelser (jf. Figur 3.1).

¹Relationen er udviklet på baggrund af de gennemsnitlige C_w^{sat} og K_{ow} værdier for hver enkelt phthalat angivet i Tabel 3.1. Specifikke data og referencer er angivet i Bilag 2, Tabel B2.1. I beregningen af de gennemsnitlige data er der foretaget en eliminering af outliers baseret på en F-test; Hvis test værdien $TV = s_1^2 / s_2^2 > F(f_1, f_2, 95\%)$, så er spredningen i datasættet inklusiv den suspekterede outlier, s_1^2 signifikant større end spredningen i datasættet eksklusiv den suspekterede outlier, s_2^2 , og den suspekterede outlier ekskluderes fra datasættet.



Figur 3.1 $\log K_{ow}$ som funktion af $-\log C_w^{sat}$ for udvalgte phthalater. Punkter markeret med krydser repræsenterer de eksperimentielle data, angivet i Tabel 3.1, den stiplede linie repræsenterer K_{ow} estimerede data udfra den generelle relation for hydrofobe stoffer, mens fuldt optrukne linie repræsenterer den phthalat-specifikke relation udviklet på baggrund af eksperimentelle data (+).

Figur 3.1 illustrerer at anvendelsen af LFER til estimering af K_{ow} for phthalaternes giver signifikant underestimerede værdier for de længerekædede phthalater. Endvidere viser de to relationer, at LFER's afhængighed af de i modellen indgående stoffer er signifikant. Underestimeringen af K_{ow} er mest signifikant for den generelle relation (Wolfe *et al.*, 1980). Figur 3.1 illustrer endvidere at forskellige stofklassers vekselvirkninger i octanol-vand systemet begrænser den universelle brug af K_{ow} - C_w^{sat} relationer. Der kan normalt opnås meget pæne relationer for specifikke non-polære stofklasser (Schwarzenbach *et al.*, 1993), og den ringe korrelation i den LFER udviklet på eksperimentelle phthalat datasæt må i høj grad tillægges usikkerhederne på de eksperimentelle data.

I naturlige miljøer influeres vandopløseligheden af flere faktorer, som ionstyrke, pH, tilstedeværelsen af co-solutter samt temperaturen i det omgivende miljø. I en betragtning af co-solut og solvent effekter, kompliceres billedet yderligere af at disse ligeledes er under indflydelse af ionstyrke, pH og temperaturforhold samt koncentrationsniveau.

3.1.1 Opløselighed som funktion af temperatur

Opløseligheden, kan udtrykkes som funktion af temperaturen, idet det antages at enthalpiændringen ved opløsning i vand, samt det molære volumen, er uafhængigt af temperaturen (jf. Bilag 2):

$$\log C_w^{sat} = \frac{dH_s}{2,303 \cdot RT} + \text{konstant}$$

De fleste opløselighedsdata er, som det fremgår af Bilag 2, Tabel B2.1, bestemt ved stuetemperatur. For enkelte phthalater findes dog opløselighedsdata ved forskellige temperaturer. Disse er angivet i Tabel 3.2.

Tabel 3.2

Opløselighed for DEP og DnBP ved 10, 20 og 30 °C (Schwarz og Miller, 1980).

Stofnavn	10° C*	20° C	30° C
DEP	$5,94 \cdot 10^{-3} \pm 5,4 \cdot 10^{-4}$ *	$5,4 \cdot 10^{-3} \pm 1,8 \cdot 10^{-4}$	$6,17 \cdot 10^{-3} \pm 1,35 \cdot 10^{-4}$
DnBP	$4,46 \cdot 10^{-5} \pm 2,9 \cdot 10^{-6}$ *	$3,9 \cdot 10^{-5} \pm 1,1 \cdot 10^{-6}$	$4,1 \cdot 10^{-5} \pm 7,2 \cdot 10^{-7}$

* De høje koncentrationer målt ved 10 grader kan skyldes kontamineringsproblemer (Schwarz og Miller, 1980), eller en højere tendens til dannelse af associeret i den vandige fase ved lavere temperaturer.

I forbindelse med estimering af antropogene stoffers opløselighed i miljøet er det bl.a. i QSAR sammenhæng yderst relevant, at kunne estimere opløseligheden ved miljørelevante temperaturer.

Ud fra de i Tabel 3.2 angivne opløselighedsdata kan der opstilles følgende relationer mellem opløselighed og temperatur, der dog, på baggrund af det yderst spinkle datamateriale må tages med forbehold.

Tabel 3.3

Lineære fri energi relationer mellem opløselighed og temperatur for DEP og DMP.

Stofnavn	$\log C_w^{sat} = \div dH_s \cdot (2,303 \cdot RT)^{-1} + \text{konstant}$
DEP	$\log C_w^{sat} = \div 9791,36 \cdot \frac{1}{2,303 \cdot RT} \div 0,5$
DnBP	$\log C_w^{sat} = \div 3995,73 \cdot \frac{1}{2,303 \cdot RT} \div 3,7$

Relationerne er beregnet ud fra eksperimentelt målte data ved 20°C og 30°C.

3.1.2 Ionstyrkens indflydelse på opløseligheden

De dominerende uorganiske salte der findes i naturligt vand (Na^+ , K^+ , Ca^+ , Mg^{2+} , Cl^- , SO_4^{2-} , HCO_3^-) nedsætter generelt den vandige opløselighed af organiske non-polære og lav-polære stoffer; dvs. de medfører en forøgelse af deres aktivitetskoefficient i vand. Effekten kaldes udsaltnings, og kan forklares ved, at salte binder vandet i en kappe omkring sig (elektrostriktion), hvorved det tilgængelige vandvolumen for solutten mindskes.

Udsaltningseffekten

Upolære organiske stoffers opløselighed i saltholdige opløsninger relativt til deres opløselighed i rent vand, kan udtrykkes ved følgende:

$$\log \frac{C_w^{sat}}{C_{w,salt}^{sat}} = K^s [\text{salt}]_{tot}$$

hvor $[\text{salt}]_{\text{tot}}$ er den totale molære saltkoncentration og K^s er saltningskonstanten (Setschenow konstanten). I havvand er $[\text{salt}]_{\text{tot}} \approx 0,5$ M (hvoraf 80% er NaCl), og opløseligheden af upolære organiske solutter kan her sænkes med 10 til 50 % relativt til opløseligheden i rent vand (Schwarzenbach et al., 1993, Sutton & Calder, 1975). For neutrale solutter, der ikke vekselvirker med de opløste uorganiske salte, er effekten af en saltblanding additiv, hvilket betyder, at saltningskonstanten, K^s , kan udtrykkes som summen af bidragene fra de tilstedeværende salte i opløsningen:

$$K^s = \sum_i K_i^s \cdot x_i$$

hvor er molfraktionen af det i 'et salt og K_i^s er saltningskonstanten for det i 'et salt i opløsningen. I havvand kan K^s approximativt angives som K_{NaCl}^s med $x_{\text{NaCl}}=1$ (Schwarzenbach et al., 1993). Salt-effekterne er fundet additive for naphthalen (Gordon & Thorne, 1967), og vil givetvis kunne overføres til andre non-elektrolytter. Den lineære sammenhæng forventes at gælde for non-polære stoffer, dvs. hvor der ikke forekommer specifikke vekselvirkninger, som dipol-dipol eller ion-dipol vekselvirkninger mellem solut og vandmolekyler hhv. salte.

Howard et al. (1985) har målt opløseligheden af phthalaterne DEP og DEHP i henholdsvis destilleret vand, kildevand og saltvand. Resultatet indikerer tydeligt en udsaltnings effekt for phthalaterne i saltvand relativt til ferskvand.

Tabel 3.4

Opløseligheden af DMP og DEHP i forskellige medier (Howard et al., 1985).

Stof	Destilleret vand	Kildevand	Saltvand
$C_{w,DMP}$	$2,06 \times 10^{-2} \pm 3,09 \times 10^{-4}$	$2,04 \times 10^{-2} \pm 2,06 \times 10^{-7}$	$1,63 \times 10^{-2} \pm 8,24 \times 10^{-4}$
$C_{w,DEHP}$	$8,71 \times 10^{-7} \pm 1,02 \times 10^{-7}$	$7,68 \times 10^{-7} \pm 1,28 \times 10^{-7}$	$4,10 \times 10^{-7} \pm 1,02 \times 10^{-7}$

Opløselighedsforholdene i destilleret vand:kildevand:saltvand er 1,0:0,94:0,82 for DMP og 1,0:0,85:0,58 for DEHP. Udsaltnings effekten er således størst for DEHP, hvilket er i overensstemmelse med, at effekten stiger med stigende hydrofobicitet. Den hydrofobe effekt spiller selv for DMP, tilsyneladende, en større rolle end ion-dipol og ion-quadropol vekselvirkninger mellem pi-system og kationer. Dette kan forklares ved at vekselvirkningerne mellem kationer og vand er stærkere end ovennævnte vekselvirkningstyper.

Den additive salteffekt forventes ikke at gælde for mere polære non-elektrolytter, hvor der vil forekomme tætte, og dermed mere specifikke, vekselvirkninger mellem nonelektrolytten og saltene. Den additive effekt kan således forventes mest udtalt for phthalater med længere og mere forgrenede sidekæder, hvorimod et stoffer som

DMP og DEP forventes at have mere polære egenskaber, hvilket dataene i Tabel 3.4 også indikerer er tilfældet.

3.1.3 Effekten af tilstedeværelsen af DOM og POM

Salte af humus syrer danner molekulære aggregater i opløsning, og graden af aggregering er en funktion af bl.a. pH. De forskellige fraktioner har forskellig aggregerings/disaggregerings-egenskaber som funktion af pH, hvilket afspejler forskellige kemiske egenskaber (Wershaw, 1986). Det organiske materiale kan findes i en tæt kontakt med fine uorganiske partikler i vandet (POM) eller som kolloider af organisk materiale (DOM). Den samlede mængde organisk materiale der findes i vandfasen kalder vi, i det følgende, uden hensyntagen til partikelstørrelse for suspenderet organisk materiale (SOM). Normalt betegnes DOM som den fraktion af opløst organisk materiale med en diameter på under 0,45µm (jf. Bilag B4., afs. B4.1).

Udsaltnings-effektens indvirkning på fordelingen til suspenderet organisk materiale i vand

Udsaltningen af nonpolære stoffer under tilstedeværelsen af SOM resulterer i en forøget fordelingskoefficient mellem organisk materiale og vand (Al-Omran og Preston, 1987). Herved har ionstyrken ikke blot indflydelse på stoffernes vandopløselighed, men forårsager via en forøgelse af phthalaternes aktivitetskoefficient i den vandige fase en forskydning af fordelingsligevægten og dermed sorption til SOM. Sidstnævnte kan have en signifikant indflydelse på phthalaternes skæbne i miljøet.

Bindingstyper naturligt organisk materiale

Opløst organisk materiale i form af humus og fulvus syrer antages, at være sammenholdt via svage bindingsmekanismer som hydrogenbindinger, pi-bindinger og charge-transfer komplekser (Ogner & Schnitzer, 1970; Ghosh & Schnitzer, 1980).

Struktureffekter i eksperimentelle undersøgelser af FA bundne phthalater

Ogner et al. (1970) har efter methylering af FA, kunnet måle en frigørelse af di-alkyl phthalater, samt en øget mængde fede syrer og alkaner i ekstraktet efter adsorption af FA på neutral aluminiumoxid. Methylering af humus materialet forårsager nedsat aggregering, hvilket indikerer, at aggregaterne er holdt sammen af hydrogenbindinger. Matzuda et al. (1971) har endvidere fundet, at mængden af kompleks-bundet phthalat faldt med ca. 25% ved en pH stigning i FA opløsninger fra 2,45 til 7.

Membranlignende strukturer i FA

Selv om man ikke kender de nøjagtige molekulære kræfter, der binder organiske stoffer til FA, må antallet af hydrogen bindinger i humusstrukturen altså spille en vigtig rolle for sorptionskapaciteten. Frigivelse af stoffer fra FA efter methylering giver en indikation af, at humus materialets generelle struktur i jord, sediment og vand er membranlignende (Ogner & Schnitzer, 1970). Undersøgelsen indikerer at der i FA strukturer findes intramolekulære sorptionssites, der kollapser ved en methylering af de H-bindinger der holder strukturen sammen (Matzuda & Schnitzer, 1971).

Med stigende DMSO cosolut har Spurlock et al. (1994) vist, at mængden af DOM stiger, hvilket tyder på at humus har svellende egenskaber med faldende polaritet af det omgivende medie.

Endvidere har ionstyrken indflydelse på FA's og HA's makromolekylære karakteristika (Ghosh & Schnitzer, 1980). Specielt ved lave humuskoncentrationer gør indflydelsen af de nævnte faktorer sig gældende (Ghosh & Schnitzer, 1980), og strukturen af humus og fulvus syrer kan udtrykkes som værende en funktion af ionstyrken, pH, mediepolaritet og HA/FA koncentration.

I vandige miljøer vil kolloide humus- og fulvusstrukturer have en overflade bestående af hydrofile grupper, mens de intramolekylære delstrukturer kan have mere eller mindre hydrofob karakter (jf. Kapitel. 2.3).

System specifikke faktorer med indflydelse på validiteten af eksperimentelt bestemte fordelingskoefficienter

I shake flask forsøg med forskellige naturlige sedimenter eller jorde er koncentrationen af kolloidt humus (DOM) bl.a. en funktion af forholdet mellem fast fase og vand (Williams *et al.*, 1995; Ghosh & Schnitzer, 1980). Der observeres således et stigende indhold af DOM med et stigende sediment:vand forhold, hvilket, afhængig af koncentrationsniveaet, kan medføre signifikante opløselighedsforøgelses-effekter. Tilstedeværelsen af DOM vil kunne resultere i en underestimering af K_d og dermed K_{oc} , afhængig af mængden af tilstedeværende kolloider som ikke frafiltreres vandfasen før en kvantificering af solut indholdet i denne (jf. Bilag 4, afs. B4.1). I en bestemmelse af K_d er det derfor vigtigt at tage højde for opløselighedsforøgelsen af solutter grundet tilstedeværelsen af DOM, samt andre system-specifikke faktorer med indflydelse på validiteten af de eksperimentelt bestemte fordelingskoefficienter (Chin *et al.*, 1988).

3.1.4 Effekten af tilstedeværelsen af overfladeaktive stoffer

Effekten af tilstedeværelsen af overfladeaktive stoffer (OAS) er en parameter, der udover DOM, har vist sig at have stor indflydelse på opløseligheden og dermed migrationspotentiallet af nonpolære solutter (Cini *et al.*, 1994; Grimberg *et al.*, 1996; Haigh, 1996).

I salte vandige compartments vil opløseligheden af non-elektrolytter kunne forventes at være lineært faldende med en stigning i koncentrationen af uorganiske salte, sålænge koncentrationen af OAS er under den kritiske micelle dannelseskonzentration (CMC) :

$$\log_{w,OAS,salt}^{sat} = \log C_{w,OAS}^{sat} - K^s [\text{salt}]_{tot}$$

Ligningen er analog til første ligning i afs. 3.1.2, der beskriver udsaltningen i ren vand. Blot er solut aktiviteten ændret under tilstedeværelsen af co-solutter; her i form af OAS.

Indsaltnings-effekt; inversion af salteffekten under tilstedeværelsen af overfladeaktive stoffer i en koncentration der ligger over CMC

Når koncentrationen af micelle-dannende co-solutter er så høj, at CMC overskrides, vil opløseligheden i salt-AOS-vandsystemer stige, men ikke nødvendigvis lineært med saltkoncentrationen. Da CMC er en funktion af saltkoncentrationen, $[\text{salt}]_{tot}$, fås en V-formet kurve, når $\log C_{w,OAS,salt}^{sat}$ afbildes mod $[\text{salt}]_{tot}$, hvor minimum vil være det punkt, hvor der lige nøjagtigt ikke dannes miceller i opløsningen (Gordon & Thorne, 1967). Over dette punkt overskrides CMC og der ses en såkaldt indsaltnings-effekt, eller forøget opløselighed af non-polære solutter grundet en fordelingseffekt af solutter mellem

miceller og det omgivende vand. Fordelingen til miceller vil være stigende med antallet samt størrelsen af de tilstedeværende miceller (Gordon & Thorne, 1967).

Der er såvidt vides ikke lavet eksperimentelle undersøgelser der belyser OAS's indflydelse på opløseligheden af phthalater. I det omfang phthalaterne kan betragtes som hydrofobe stoffer vil effekten af overfladeaktive co-solventer være analogt til, hvad der observeres for naphthalen illustreret af tallene i Tabel 3.5. Gordon og Thorne (1967) har fundet en inversion af salteffekten på opløseligheden af naphthalen, når koncentrationen af det overflade-aktive stof, natriumdecanoat, overstiger den kritiske micelle dannelseskonzentration (CMC).

Tabel 3.5
Inversion af salteffekt ved overskridelse af CMC for natriumdecanoat.

Opløseligheden af naphthalen ($M \cdot 10^4$)					
Tilsat mængde Na-decanoat (mol/l) \Rightarrow	0,025	0,0375	0,050	0,075	0,100
[NaCl] i mol/l	<u>1</u>	<u>2</u>	<u>3</u>	<u>4</u>	<u>5</u>
\Downarrow					
0,0000	2,693	2,713	2,801	<u>2,929</u>	<u>3,193</u>
0,1000	2,579	2,598	2,673	<u>2,958</u>	<u>7,801</u>
0,2000	2,414	2,449	<u>2,519</u>	<u>5,585</u>	<u>11,97</u>
0,3000	2,280	2,343	<u>2,678</u>	<u>8,299</u>	<u>14,79</u>
0,3999	2,176	<u>2,211</u>	<u>3,900</u>	<u>10,35</u>	<u>17,13</u>
0,4999	2,067	<u>2,485</u>	<u>5,276</u>	<u>12,02</u>	<u>19,08</u>

CMC for natriumdecanoat

I rent vand, dvs. [salt]=0, er den kritiske micelle dannelseskonzentration (CMC) for natriumdecanoat 0,098 M. De i Tabel 3.5 understregede værdier markerer målte opløseligheder, $C_{w, \text{nonan-carboxylat, salt}}^{\text{sat}}$ hvor CMC for natriumdecanoat (nonan-carboxylat) er overskredet, og der observeres en indsættningseffekt. De ikke understregte data markerer opløseligheder ved tilstedeværelsen af nonan-carboxylat under CMC.

Udsættning ved koncentrationer af Na-decanoat under CMC

I kolonne 1 eksperimenterne, med lav koncentration af nonan-carboxylat er der tale om udsættningseffekter (jf. Tabel 3.5), hvorved opløseligheden af naphthalen falder med stigende saltkoncentration.

Indsættning ved koncentrationen af Na-decanoat over CMC

Ved høje koncentrationer af nonan-carboxylat ses derimod en indsættningseffekt, hvilket betyder, at opløseligheden af naphthalen stiger med stigende saltkoncentration (kolonne 4 og 5). Dette skyldes at saltene nedsætter CMC, og forårsager herved en stigning i micelle vægt, hvilket er årsagen til den forøgede opløselighed af non-elektrolytter.

Salteffekten på neutrale solutter under tilstedeværelsen af OAS er således direkte omvendt af hvad der observeres i saltvand uden tilstedeværelsen af OAS (heraf udtrykket inverts salteffekt).

Inversion af salteffekt

Tallene i kolonne 3 viser, at CMC ved en saltkoncentration på 0,3 M ligger under 0,05 M, idet der ved denne kombination, $[\text{salt}]_{\text{tot}} = 0,3$ og $C_{w,\text{nonan-carboxylat,salt}}^{\text{sat}} = 2,678$, er sket en inversion af salteffekten. Inversionen af salteffekten ved overskridelse af CMC er tydeligt illustreret af tallene i kolonne 3.

Inversionen af salteffekten beviser således at der sker en sorption eller fordeling af hydrofobe stoffer til miceller, hvilket kan have afgørende betydning for hydrofobe stoffers migrationspotentiale i miljøet.

Tilstedeværelsen af micelledannende solutter kan i ovenstående eksempel forøge opløseligheden af non-polære stoffer, ved en saltkoncentration på 0,5 M med op til en faktor 10. Ovenstående indikerer at opløseligheden af nonpolære stoffer i naturlige miljøer i nogle tilfælde kan være væsentligt højere end eksperimentelt bestemte data viser.

Afsluttende bemærkninger

Afhængig af forekommende koncentrationen af micelledannende stoffer i miljøet, vil disse under de rigtige betingelser kunne øge opløseligheden af hydrofobe stoffer. Dette vil kunne betyde en øget transporthastighed i specielt salte vandreservoirer og i jordvæsker. Denne effekt kan i sin ultimative form kan tænkes at bidrage signifikant til årsager som stigende indhold af lavt opløselige antropogene stoffer i grundvandet, samt en signifikant kilde til den stigende ophobning af bl.a. DEHP og DnBP i havsedimenter.

3.2 Vandopløselighed i naturlige systemer

De i litteraturundersøgelsen fundne data på forekomsten af phthalater i salte samt ferskvands compartments savner for nogle data's vedkomne angivelse af i hvilken dybde vandprøverne er udtaget. Dette er imidlertid en vigtig parameter, idet de antropogene stoffer ikke findes homogent fordelt ned igennem en lodret søjle i de respektive vandige compartments. Der er, som nævnt, flere faktorer der spiller en rolle i fordelingen af antropogene stoffer i naturlige vand systemer. Sorption og dermed en fordeling mellem vand og SOM synes at være parametre med afgørende betydning for phthalaternes skæbne i miljøet. SOM findes i havvand homogent fordelt ned til en dybde på mere end 200 meter (*Blanchard, 1975*). Partikulært og opløst organisk materiale (POM hhv. DOM) i havvand har hidtil været betragtet, som et resultat af omsætningen af phyto- og zoo-plankton. De mængder af DOM og POM der findes i de dybere vandlag overstiger imidlertid kraftigt det naturlige bidrag, idet der her er målt koncentrationen af DOM og POM, der er 30 til 150 gange større end den årlige produktion af organisk materiale (*Blanchard, 1975*).

Den høje koncentration af DOM og POM i de dybere lag kan tildels skyldes lavere bakteriel aktivitet udenfor den eufotiske zone, der breder sig over ca 100 meters dybde i kystnære vandområder (Blanchard, 1975, *Marin økologi*, 1990). Især de mere hydrofobe stoffer vil i nogen grad med tiden kunne bundfældes i form af en nedadgående bevægelse af POM. Generelt medfører en øget mængde SOM en øget opløselighed af relativt hydrofobe stoffer.

Østersøen

Ehrhardt et al. (1980) har målt koncentrationen af DEP, DiBP, niBP og DnBP i den vestlige del af Østersøen. I Tabel 3.6 er prøvenummer 1a til 1c udtaget i vandet umiddelbart syd for Als, prøvenummer 2a og 2b er udtaget nord for Kiel (Kieler Bugten), prøvenummer 3a og 3b er udtaget syd for Ærø og Langeland, prøvenummer 4a og 4b er udtaget vest Fehmarn (nord for det tidligere Øst-Tyskland), prøvenummer 5a til 5c er udtaget i den sydligste del af Langelandsbæltet (ved udmundingen til Kieler Bugten og Femer Bæltet), og prøvenummer 6a til 6c er udtaget i Femer Bæltet (mellem Fehmarn og Lolland).

Tallene i Tabel 3.6 dækker over total koncentrationer, i form af frit opløst samt partikulært bundet phthalat. Prøverne er udtaget i en meters dybde fra vandoverfladen (Ehrhardt og Derenbach, 1980).

DEP forekommer stort set ikke i denne dybde af det vestlige Østersø-område. DnBP findes som forventet i størst koncentration i alle prøveudtagningerne, hvilket stemmer overens med en dominerende produktion af denne forbindelse fremfor de øvrige isomere former.

Butyl 2-methylpropyl phthalat (niBP) forekommer i høje koncentrationer i betragtning af at dette stof kun forekommer som biprodukt eller urenhed i industrielle produkter. De to isomere former af DBP forekommer i usædvanlige høje koncentrationer, hvilket indikerer en langsommere biologisk nedbrydningshastighed af forgrenede relativt til uforgrenede strukturer. Dette, kombineret med at de forgrenede strukturer har en højere vandopløselighed relativt til de uforgrenede strukturer (jf. Tabel 3.1), er en sandsynlig forklaring på de høje koncentrationer af DiBP, men forklarer ikke den høje koncentration af niBP. Målingerne indikerer en forhøjet koncentration af DnBP i vandet nord for det tidligere Øst-Tyskland relativt til koncentrationen i de mest vestlige prøveudtagninger, hvilket antageligt kan relateres til antallet af emissionskilder til de to målestationer.

Tabel 3.6

Koncentrationen af udvalgte phthalater i den vestlige del af Østersøen angivet i ng/g, januar 1978 (Ehrhardt og Derenbach, 1980).

Position	DEP	DiBP	niBP	DnBP
Blank ^a	1,2	2,8	4,7	11,8
Als, 1a	1,0	15,9	32,3	65,0
Als, 1b	1,4	16,6	32,5	64,5
Als, 1c	1,9	21,9	41,3	79,7
Kieler Bugten, 2a	1,1	16,5	33,1	67,5
Kieler Bugten, 2b	1,2	20,0	37,4	76,2
Kieler Bugten, 3a	1,5	29,5	57,6	113,5
Kieler Bugten, 3b	1,6	28,5	58,0	113,7
Fehmarn, 4a	1,0	13,0	-	58,8
Fehmarn, 4b	1,3	15,9	-	65,6
Langelandsbæltet, 5a	2,1	47,9	98,4	203,4
Langelandsbæltet, 5b	1,7	34,1	66,1	131,9
Langelandsbæltet, 5c	1,5	21,1	41,3	81,9
Femer Bæltet, 6a	1,2	19,5	37,8	84,6
Femer Bæltet, 6b	1,1	17,5	34,8	78,2
Femer Bæltet, 6c	1,9	23,2	43,8	88,5

a: De angivne blank-værdier er et gennemsnit af triplate målinger. De angivne værdier er ikke korreleret for blank-værdierne.

Mersey floden, England

Preston et al. (1989) har målt følgende phthalatkoncentrationer i Mersey floden, Liverpool, England (Tabel 3.7). For hver målestation er salinitet, samt indholdet af partikulært og opløst organisk materiale angivet. Ligeledes er der skelnet mellem opløst og partikulært bundet phthalat. Sådanne data kan give oplysninger med afgørende betydning for en vurderingen af organiske stoffers opførsel i miljøet (jf. afs. 3.1.2 og 3.1.3).

Tabel 3.7

Opløst og partikulært associerede phthalater i Mersey Floden (Liverpool, England),(Preston og Al-Omran, 1989).

Parameter	Prøve nr.1	Prøve nr.2	Prøve nr.3	Prøve nr.4	Prøve nr.5
Salinitet %	28,47	23,07	13,63	27,55	28,92
SPM* (g/l)	0,94	1,38	2,67	1,01	1,62
partikulært lipid (mg/l)	0,27	1,77	0,79	1,49	0,09
Opløst phthalat (µg/L)					
DMP	0,160	0,502	0,695	0,512	0,084
DEP	0,141	0,078	0,243	0,068	0,128
DiBP	0,607	0,338	1,100	0,452	0,662
DnBP	1,012	0,867	0,762	0,541	1,805
BzBP	0,076	0,135	id	0,103	0,068
DEHP	0,693	0,183	0,125	0,138	0,294
partikulært bundet phthalat (ng/g)					
DMP	id	id	id	id	id
DEP	id	id	id	id	id
DiBP	93,82	30,53	75,26	33,18	88,10
DnBP	161,64	73,02	126,83	72,39	118,57
BzBP	id	id	10,81	id	id
DEHP	529,14	341,19	511,76	279,78	637,96

*: SPM = suspenderet partikulært materiale; id = ikke detekteret.

Tallene i Tabel 3.7 viser tydeligt, at DEHP har størst affinitet for binding til suspenderet partikulært materiale. Endvidere at DnBP og DiBP ligeledes i høj grad bindes til partikulært materiale. DMP og DEP findes tilsyneladende udelukkende opløst frit i vandfasen.

Under antagelse af at 1 L suspenderet partikulært materiale vejer 1 kg, (Preston og Al-omran, 1989) kan fordelingskoefficienten for de respektive phthalater mellem suspenderet materiale $C_{om,sol}$ og vand C_{aq} beregnes (jf. Tabel 3.8).

$$\log K = \log \frac{C_{om,sol}}{C_{aq}}$$

Tabel 3.8

Fordelingen af phthalater mellem vand og suspenderet organisk materiale i Mersey floden, Liverpool, England.

Stof	DiBP	DnBP	BzBP	DEHP
LogK*	1,99	2,06	2,15	3,28

* Dimensionsløs

Det er ikke angivet i hvilken dybde vandprøverne er udtaget. Der iagttages som forventet en stigning i sorptionen til partikulært organisk materiale med en faldende vandopløselighed. Den strukturelle forskel mellem DEHP og DiBP såvel DnBP består i størrelsen af alkylkæden. Den længere alkylkæde synes at være årsagen til den større grad af sorption via van der Waals og hydrofobe vekselvirkninger.

Sammenholdt med mængden af partikulært bundet phthalat (Tabel 3.7) er der en indikation af overensstemmelse med Sullivan et al.'s postulat om, at phthalater med en alkylkæde indeholdende mindre end fem carbonatomer sorberes via vekselvirkning med den aromatiske del, mens DnOP og DEHP med begge alkylsubstituenten længere end C-5 sorberes via den alifatiske del (Sullivan et al., 1980). I så tilfælde kan sorptionen af DMP og DEP til partikulært materiale via den aromatiske ring, ifgl. Tabel 3.7, konstateres værende neglignibel. Der er ikke fundet data, der betragter et eventuelt bidrag fra estergruppen i sorptionen af phthalater til SOM. Betydningen af henholdsvis estergruppen og alkylgruppen har været diskuteret på baggrund af teoretiske undersøgelser (Thomsen et al., 1998). Resultaterne antyder at en sorption af de længerekædede phthalater domineres af bidrag fra alkylgruppen, mens fordelingen af de kortkædede phthalaterne i højere grad kontrolleres af estergruppen.

3.3 Vandopløselighed i overfladevand

Flere undersøgelser har indikeret en tendens til ophobning af phthalater i overfladevand (Kenaga & Goring, 1980; Blanchard, 1975). Undersøgelserne indikerer en tendens til ophobning af ikke-overfladeaktive stoffer, inklusiv phthalater, i vandmasserne umiddelbart under mikrolag af overfladeaktive stoffer i vand-luft skillefladen (Kenaga & Goring, 1980; Blanchard, 1975). Måden hvorpå organiske stoffer transporteres til skillefladen er ved molekylar diffusion samt organiserede konvektive bevægelser (Blanchard, 1975). Den øgede omsætning i den eufotiske zone medfører, at det også i denne zone der produceres flest bobler, der kan bidrage til en øget opadgående transport af phthalaterne der har en lavere densitet end vand. Der er yderligere gennemført undersøgelser, der viser en forøget koncentration af phthalater i mikroorganismer der ernærer sig i vandoverfladelaget (Södergren, 1982), hvilket er en klar indikation af phthalaternes tilstedeværelse i overfladelag eller umiddelbart under et overfladelag af overfladeaktive stoffer.

I Rhinen er der udtaget et større antal prøver af overfladevand til belysning af phthalaternes opførsel i overfladevand. Resultaterne ses af Tabel 3.9 og Tabel 3.10.

Fürtmann et al. (1994) har målt koncentrationen af phthalater i overfladevand i Rhinen samt i tilløb til Rhinen. Der er analyseret for phthalater hver fjerde uge fra januar 1991 til juli 1992. Resultaterne viste at DEP, DiBP, DnBP og DEHP var konstant tilstedeværende i overfladevand, mens DMP og BzBP forekom ind imellem og DnP(3)P, DcH(6)P, niBP og DnOP sjældent kunne detekteres i prøverne (Fürtmann, 1994). Koncentrationen af DEP, DiBP, DnBP og DEHP er målt ved GC-MS. Der observeredes ingen signifikante årstidsvariationer (Fürtmann, 1994), hvilket indikerer en konstant ophobning af phthalater i overfladevand fra de underliggende vandlag.

Tabel 3.9

Koncentrationen af phthalater i overfladevand i Rhinen og tilløb fra januar 1991 til juli 1992 angivet i µg/L (Fürtmann, 1994).

Stofnavn	middelværdi i Rhinen	median i Rhinen	højest værdi i Rhinen	lavest værdi i Rhinen	højest værdi i tilløb
DMP	0,032	0,027	0,15	<0,02	0,61 Emscher
DEP	0,092	0,078	0,29	<0,02	1,8 Ruhr
DnP(3)P	<0,03	<0,03	<0,03	<0,03	0,36 Wupper
DiBP	0,063	0,056	0,28	<0,02	1,9 Emscher
niBP	<0,02	<0,02	0,13	<0,02	0,033 Wupper
DnBP	0,18	0,14	1,3	<0,03	1,1 Emscher
BzBP	0,078	<0,04	3,4	<0,04	49,0 Wupper
DcH(6)P	<0,03	<0,03	0,068	<0,03	0,59 Lippe
DEHP	0,84	0,52	10,3	0,11	9,6 Emscher
DnOP	<0,03	<0,03	0,4	<0,03	0,9 Emscher

Det ses tydeligt at DEHP har størst tendens til ophobning i overfladevand med et koncentrationsniveau der ligger en over faktor 10 højere end de andre phthalater. Phthalaterne har varierende bionedbrydelighed i overfladevand (Ritsema et al., 1989). Der er gennemført undersøgelser, der indikerer, at DMP, DEP, DnP(3)P, DMPP, DnBP, BzBP, DcH(6)P samt DnOP nedbrydes relativt hurtigt, mens DEHP stort set er persistent i Rhinens overfladevand (Ritsema et al., 1989). I overensstemmelse med deres høje octanol-vand fordelingskoefficienter adsorberes de til suspenderede partikler i overfladevand. DEHP, der har højeste K_{ow} , har størst affinitet for binding til suspenderet organisk materiale, og vil være mindre

tilgængelig for mikrobiel nedbrydning, hvilket kan være årsagen til den lavere bionedbrydelighed af DEHP i overfladevand.

Koncentrationen af de fire mest anvendte phthalater (DEP, DiBP, DnBP og DEHP) viser ikke nogen signifikant variation i de forekommende koncentrationer i perioden januar 1991 til juli 1992 (Fürtmann, 1994). De er konstant tilstedeværende i overfladevandet modsat DMP og BzBP der detekteres med jævne mellemrum (Fürtmann, 1994). DnP(3)P, DcH(6)P, niBP og DnOP er kun sjældent forekommende i detekterbare koncentrationer (<0,02 g/L, Fürtmann, 1994). Koncentrationsvariationer samt forekomst af respektive phthalater indikerer tilstedeværelsen af punktkilder i et omfang der for de mest anvendte phthalater medfører en nogenlunde konstant koncentration og dermed tilførsel af stofferne til overfladevandet.

I Tabel 3.10 er phthalaternes fordeling til suspenderet organisk materiale i Rhinens overfladevand estimeret. Der observeredes DnBP og DEHP i alle de udtagne prøver, mens de øvrige phthalater er mindre ofte forekommende (Fürtmann, 1994 og 1996). Adsorptionen af phthalaterne til suspenderet organisk materiale kan forventes at øge transportstabiliteten, og dermed bidrage signifikant til forekomsten af disse i sedimenter. Effekten vil være mest udtalt for DnBP og DEHP, der forekommer oftere og i signifikant højere koncentrationer

Tabel 3.10

Phthalaters opførsel i overfladevand (Fürtmann, 1996).

Stof	Antal prøve- evalueringer	logK	%sorberet phthalat*
DMP		<3,7	
DEP	33	3,9	15
niBP	55	4,3	18
DnBP	127	4,2	15
BzBP	16	4,0	17
DEHP	145	5,0	53
DnOP	9,0	5,3	74

* Procent sorberet phthalat er beregnet ud fra ligningen: % sorberet phthalat = $C_{ads} \cdot 100 / C_{tot}$, hvor C_{ads} er den adsorberede koncentration i prøven og C_{tot} er det totale indhold af phthalat i prøven.

Generelt kan de stigende fordelingskoefficienter groft forklares ved et øget fald i opløsningsentropien for lineære strukturer relativt til forgrenede og mere kompakte strukturer, samt med et øget nonpolært solut overflade areal. Ligeledes indikerer tallene en stigende, ikke favorabel opløsningsenthalpi med en stigning i arealet af den nonpolære del af molekyleoverfladen. Dette er i overensstemmelse med teorien om hydrofob sorption eller fordelingen mellem de to faser drevet af solvofobe effekter.

Nogle helt andre tal ses i et land som Nigeria, hvor der ikke findes nogen form for vandkvalitetskriterier. Nedenfor er anført (Tabel 3.11) analyseresultaterne af overfladevand i de mest servicerende floder beliggende i delstaterne Lagos, Oyo, Ogun, Ondo i den sydvestlige del af Nigeria. Vandet fra disse arealer ligger i de mest industrialiserede dele af Nigeria. Prøverne er udtaget i perioden fra december 1990 til juli 1991 (Fatoki et al., 1993).

Tabel 3.11

Koncentrationer af phthalater i overfladevand fra udvalgte floder i den sydvestlige del af Nigeria angivet i mg/l (Fatoki et al., 1993).

Flod/delstater	DMP	DEP	DnBP
Ondo			
Oluwa-floden	21±2	-	409±13
Oni-floden	-	329±4	103±24
Owena-floden	56±3	23±4	1472±12
Ala-floden	70±3	71±5	109±8
Ogon			
Ogun-floden	90±16	96±14	133±3
Imayan-floden	154±10	143±14	199±3
Yemoji-floden	143±5	126±22	125±5
Lagos og delstater beliggende ved deltaer (flodudmundinger)			
Majidun vig	-	80±6	294±22
Iju-floden	120±12	538±4	-
Iya Alaro-floden	101±6	108±6	820±7
Lagos Lagoon	18±4	26±8	123±3
Escravos	20±3	98±4	10±2
Oyo og Osun			
Ogunpa-floden	236±23	265±10	203±16
Ona-floden	138±20	-	53±8
Asejire Dæmningen	256±5	71±4	667±15
Opa-floden	462±13	100±2	953±44
Osun-floden	261±15	138±3	1381±36

Koncentrationerne angivet i Tabel 3.11 ligger omkring en faktor 10^5 højere end de koncentrationer, der er fundet i Rhinens overfladevand (Tabel 3.11).

I floderne, Irwell og Etherow, der er beliggende i Manchesterområdet (England), er der målt phthalatkoncentrationer mellem 0,2 og 33,5 µg/L (Fatoki et al. 1990). Tilsvarende er der i floder i USA målt koncentrationer mellem 1 og 30 µg/L (Fatoki et al., 1993, Michael et al., 1984).

De meget højere koncentrationer i de Nigerianske floder skyldes i høj grad den manglende lovgivning omkring behandlingen af industrispildevand, der i mange tilfælde ledes direkte ud i floderne. Andre kilder til de høje koncentrationer er udvaskning fra phthalatholdige affaldsdepoter. USA's miljøbeskyttelses agentur (USEPA) har fastsat et vandkvalitets kriterie for phthalater på 3 µg/L (Fatoki et al., 1993). Denne grænse overskrides i et enkelt tilfælde i Rhinen, hvor den højeste månedlige koncentration af DEHP er 10,3 µg/L. I Nigeria overskrides denne værdi med en faktor 10⁵ i alle målinger.

Fatoki et al. (1993) har udover koncentrationsbestemmelserne i overfladevand, også analyseret drikkevandet i de større byer i Nigeria. Målingerne varierede fra 91 mg/L til 323 mg/L for DMP, 101 til 949 mg/L for DEP og 284 til 1219 mg/L for DnBP. Koncentrationerne i drikkevandet er signifikante og sammenlignet med koncentrationer målt i overfladevandet i Nigeria's floder er der ingen markant forskel i sammensætning eller koncentrationsniveau (Fatoki et al., 1993).

Til yderligere sammenligning med de i Tabel 3.11 angivne koncentrationsniveauer i overfladevandet i Nigeria's floder, ses i Tabel 3.12 yderligere 5 gennemsnitsmålinger af phthalater i overfladevand.

Tabel 3.12

Phthalatkoncentrationer målt i overfladevand angivet i ng/l.

Lokalitet	DnBP	DEHP
Blankværdier	<0,1	<0,2
Mississippi Delta	95	70
Kystområde i den Mexicanske Golf	74	130
Åbne vand af den Mexicanske Golf	93	80
Nordlige del af Atlanterhavet	id	4,9

Disse koncentrationer er målt i 1978 og må forventes at være noget højere i dag.

Afsluttende bemærkninger

De målte koncentrationer af phthalater i Rhinens overfladevand, 1991 til 1992, ligger i alle tilfælde under de målte koncentrationer i 1 meters dybde i den vestlige del af Østersøen, 1978 (Tabel 3.6). Det samme gør sig gældende relativt til målingerne fra Mersey Floden, England, 1989 (Tabel 3.7). Der findes tilsyneladende ingen målinger, der

kombinerer prøveindsamlinger i overfladevand og de underliggende vandmasser.

De målte koncentrationer i Rhinens overfladevand (Tabel 3.10) overskrider ikke phthalaternes eksperimentelt bestemte opløseligheder i rent vand (Tabel B2.1).

Sammenlignet med den målte koncentration i overfladevand på åbent hav i den Mexikanske Golf, 1978, ligger middelkoncentrationen af DnBP og DEHP i Rhinens overfladevand 1991-1992 meget lavt, idet man her må forvente en øget kildestyrke. Målingerne fra Nigerias floder kan således betragtes som et worst case tilfælde, og illustrerer tydeligt en øget kildestyrke grundet manglende lovgivning vedrørende udledninger af spildevand, samt at phthalaterne i værste tilfælde kan ophobes i overfladevand i koncentrationer, der langt overstiger de eksperimentelt bestemte opløseligheder.

4 Phthalater i jord og sediment

Det er karakteristisk for phthalater, at de har en lav vandopløselighed, hvilket gør at de har en tendens til at bevæge sig fra vandige faser til faste faser. Dette ses blandt andet af en forhøjet koncentration i spildevandsslam, jord og sedimenter (*Giam et al., 1984; WHO-working-group, 1992*), der således fungerer som depot for phthalater.

De i miljøet typisk forekommende sorbenter er mineraler, som f.eks illit og smectit, amorfe jern-oxider og aluminium-oxider samt organisk materiale. Humus stoffer vil kunne danne membraner omkring mineral korn (*Karickhoff, 1981; Burris et al., 1991; Kjeldsen & Christensen, 1996*), ligesom de vil kunne optræde som micellelignende aggregater i jordvæske i form af partikulære og kolloide suspensioner (*Ogner & Schnitzer, 1970*).

De indre strukturer af organisk fast stof kan have mere eller mindre hydrofobisk karakter, idet flere ioniske grupper og mineralkorn kan være bundet via hydrogenbindinger (*Kjeldsen & Christensen, 1996*). Humusstoffernes overflade vil, i et vandigt miljø, i høj grad bestå af hydrofile grupper.

Målinger af overfladearealer af fast organisk materiale har vist, at disse er meget mindre end tidligere antaget ($< 1 \text{ m}^2/\text{g}$) (*Kjeldsen & Christensen, 1996*), og at sorptionen til det organiske stof ikke kan forklares ved adsorptionsprocesser (til overfladen), men reelt er en fordelingslignende proces (adsorption + absorption) (*Wu & Gschwend, 1986; Brusseau et al., 1991; Burris et al., 1991; Brusseau, 1991; Kjeldsen & Christensen, 1996*).

4.1 Fordelingskoefficienter

Lineære fri energi relationer (LFER's) har fundet udbredt anvendelse til estimering af organiske stoffers fysisk-kemiske egenskaber. I dette afsnit vil vi først se på LFER anvendt på phthalaterne til bestemmelse af K_{oc} , og derefter vil vi se på eksperimentelt bestemte data (afs. 4.1.2).

4.1.1 LFER til estimering af K_{oc}

Grundet den fordelingslignende sorption af nonpolære stoffer samt de karakteristiske nonspecifikke vekselvirkninger med den faste fase (*Chiou et al., 1979; Karickhoff, 1981; Wu & Gschwend, 1986*), har det været meget udbredt at estimere K_{oc} ud fra K_{ow} .

Aktivitetskoefficienten for nonpolære stoffer i vand er et høj; typisk mellem 10^2 og 10^{11} . Omvendt er aktivitetskoefficienterne af nonpolære stoffer sorberet til naturligt organisk materiale ofte lille og tæt på 1. Ved approximativt at antage at nonpolære organiske solutters vekselvirkninger med sig selv hhv. med det naturlige organiske materiale er de samme, kan sorptionsprocessen beskrives ved en fordeling

mellem to faser. I denne approximation er det, der er afgørende for størrelsen af K_{oc} , aktivitetskoefficienten af den nonpolære solut i vand.

LFER mellem K_{oc} og K_{ow}

Den lineære relation mellem K_{ow} og K_{oc} har følgende form:

$$\log K_{oc} = a \log K_{ow} + b$$

Denne metode til estimering af K_{oc} kan kun bruges på hydrofobe stoffer, der ikke vekselvirker specifikt med sorbatet (Karickhoff et al., 1979; Hassett et al., 1980).

Wolfe et al. (1980) har brugt en relation af ovenstående type til estimering af sorptionen til sediment ligevægtsfordelingskoefficienter for fem phthalater (DMP, DEP, DnBP, DnOP og DEHP):

$$\log K_{oc} = 1,00 \log K_{ow} - 0,317 \quad (r^2=0,983)$$

Relationen er udviklet på baggrund af korrelationer mellem 22 forskellige chlorerede forbindelser og pesticider med baggrund i den overfor beskrevne hypotesen om solutfordeling mellem jordvæske og den organiske faste del af jorden (Karickhoff et al., 1979; Chiou et al., 1979).

LFER mellem K_{oc} og C_w^{sat}

I det omfang sorptionen sker udelukkende til den organiske fase og kan beskrives ved en fordelingslignende proces (Chiou et al., 1979; Karickhoff, 1981; Wu & Gschwend, 1986), kan analoge relationer mellem stoffets vandopløselighed og K_{oc} anvendes (Ritsema et al., 1989; Karickhoff et al., 1979; Chiou et al., 1979). Relationen gælder for væskeformige solutter, idet der ikke er korrigeret for ΔH_{melt} (Wolfe et al., 1980; Schwarzenbach et al., 1993).

Relation mellem opløselighed og K_{oc} , der er en relation udviklet for nonpolære til lav-polære stoffer (Karickhoff et al., 1979, Chiou et al., 1979) er udvidet til også at indbefatte de fem phthalater (DMP, DEP, DnBP, DnOP og DEHP) (Wolfe et al., 1980):²

$$\log K_{oc} = -0,60_{\pm 0,38} \log C_w^{sat} + 1,21_{\pm 0,22} \quad (r^2=0,927)$$

Normalisering til organisk carbon indhold (Bilag 4) for fordelingen af en række hydrofobe stoffer, har vist sig at give invariante resultater for et antal naturlige sediment og jorder (Karickhoff, 1981). De estimerede fordelingskoefficienter, der ikke inkluderer phthalaterne, ligger, ifølge Karickhoff's iagttagelser, indenfor en faktor to sammenlignet med litteratur data (Karickhoff, 1981).

I Tabel 4.1 ses de, ud fra relation mellem K_{oc} og C_w^{sat} , estimerede K_{oc} værdier fem forskellige phthalater.

²Efter inkludering af de fem phthalater i korrelationen falder korrelationskoefficienten i de lineære relationer fra 1.00 til 0,983 hhv. 0,94 til 0,927 (Wolfe et al., 1980).

Tabel 4.1

K_{oc} værdier beregnet ud fra eksperimentelt estimerede vandopløseligheder (Wolfe et al., 1980).

Stofnavn	DMP	DEP	DnBP	DnOP	DEHP
$\log K_{oc}$	2,20	2,65	3,81	4,29	4,76

Til sammenligning med de, i Tabel 4.1, beregnede K_{oc} værdier, ses i Tabel 4.2 eksperimentelle data over fordelingen af phthalater mellem organisk carbon og vandfasen. De ud fra opløseligheden beregnede K_{oc} værdier overestimeres for DEP og DnBP med hhv. ca. en faktor 7 og 5, mens den beregnede K_{oc} værdi for DEHP underestimeres, idet den ligger omkring en faktor 2 lavere end den, i Tabel 4.2, angivne værdi.

Tabel 4.2

Eksperimentelt bestemte fordelingskoefficienter (Russel og McDuffie, 1986)

Stofnavn	DEP	DnBP	BzBP	DEHP
K_d	1,1	22	270	1390
$\log K_{oc}$	1,84	3,14	4,23	4,94

Eksperimentelle resultater og observationer fra kolonneforsøg

De i Tabel 4.2 givne $\log K_{oc}$ værdier er beregnet ud fra et organisk carbon indhold på 1,59 procent (Russel & McDuffie, 1986, samt Bilag 4). Russel og McDuffie (1986) har på baggrund af eksperimentelle data beregnet lineære sorptions isothermer for de fire phthalater karakteriseret ved en reversibel sorptionsproces og fordelingskoefficienten K_d (Russel & McDuffie, 1986, samt Bilag 4). Dette er gjort på baggrund af Karickhoff's iagttagelser af lineære Freundlich isothermer ($n=1$) for hydrofobe stoffer i vandige koncentrationer der er under 50 % af opløseligheden (Karickhoff, 1981).

Indikation af afvigelser fra den lineære Freundlich isotherm

Russel og McDuffie's sorptionsforsøg for DEP og DnBP (Russel & McDuffie, 1986) giver på baggrund af eksperimentelle data, i modsætning til forsøg med DEHP, mindre overbevisende lineære sorptionskurver, idet det bedste fit af den sorberede mængde som funktion af koncentrationen i den vandige fase giver et skæringspunkt der er større end nul. Dette indikerer, at der for DEP og DnBP i virkeligheden kan være tale om en non-lineære sorptionskurver (Russel & McDuffie, 1986).

For DnBP observeres sorptionsegenskaber i model jordkolonneforsøg, der understøtter teorien om en to-trins adsorption/desorption mekanisme, der involverer en hurtig diffusion til den faste organiske overflade i jord såvel som sediment matricen efterfulgt af en langsommere diffusion ind i den organiske gel matrix (Brusseau, 1993; Wu & Gschwend, 1986; Russel & McDuffie, 1986; jf. Bilag 4). DEHP har en

meget høj fordelingskoefficient, og kan i modelforsøgene betragtes som værende nær immobil (*Russel & McDuffie, 1986*).

Faktorer med indflydelse på hydrofobe stoffers sorptionskinetik

Der er lavet forskellige undersøgelser af hydrofobe stoffers sorptionskinetik (*Brusseau, 1991; Wu & Gschwend, 1986; Atlas & Giam, 1981; Spurlock, 1995; Spurlock & Biggar, 1994*), der bl.a. indikerer at den hastighedsbestemmende sorptionsmekanisme afhænger af sorbatmolekylets relative hydrofobicitet og størrelse. Antagelsen om en relativ hurtig sorptionskinetik (24 timer) for hydrofobe stoffer, er derfor måske ikke tilstrækkelig til en repræsentation af de aktuelle sorptionsbetingelser for hydrofobe stoffer (*Wu & Gschwend, 1986; Chin et al., 1988; Brusseau et al., 1991; Brusseau, 1991; Sullivan et al., 1982; Di Toro, 1985*).

4.1.2 Eksperimentelt bestemte K_{oc} værdier

I Tabel 4.3 ses et udsnit af eksperimentelt bestemte K_{oc} værdier for phthalater baseret på shake flask forsøg.

Der findes tilsyneladende ikke nogen dybdegående undersøgelser af phthalaternes sorptionskinetik, men Tabel 4.3 indikerer, at fordelingskoefficienten for de enkelte phthalater, i en vis grad, afhænger af vandindholdet eller fast stof/vand forholdet i modelsystemerne. Den generelle iagttagelse af at K_d i naturlige miljøer, udover indholdet af organisk carbon, også afhænger af jordens vandmætningsforhold kan være en bidragende årsag til spredningen i de målte fordelingskoefficienter (Tabel 4.3), idet stoffer sorberes kraftigere ved et lavt vandindhold relativt til et højere vandindhold (*Kjeldsen & Christensen, 1996*).

Tabel 4.3

Oversigt over eksperimentelt bestemte fordelingskoefficienter ud fra forsøg med naturlige sediment- og jord-matricer.

Stofnavn	%OC	K_d	$\log K_{oc}$	fast stof konc. i mg/l
DMP	0,5 ^l	80 ^l	1,9 ^l	4000 ^l
	0,4 ^l	360 ^l	2,5 ^l	200000 ^l
	0,4 ^l	310 ^l	2,5 ^l	100000 ^l
	0,4 ^l	310 ^l	2,5 ^l	40000 ^l
	0,9 ^l	170 ^l	2,2 ^l	40000 ^l
		1,60 ^a		
DEP	1,6 ^m	1,1 ^m	1,84 ^m 4,5 ⁿ	5000-25000
DnBP	0,5 ^o	147 ^{o,k}	4,5±0,1 ^{o,k}	750-6600 ^{o,k}
	1,6 ^m	22 ^m	3,1 ^m 3,8 ⁿ	5000-25000 ^m
DiBP			3,14 ^a	
DnH(6)P	0,15 ^b	8,67·10 ^{1b}	4,76 ^b	20 ^b
	0,66 ^c	3,34·10 ^{2c}	4,70 ^c	4 ^c
	1,88 ^d	9,28·10 ^{2d}	4,69 ^d	4 ^d
			4,72 ^a	
BzBP	1,2-3,4 ⁿ	68-350 ⁿ 270 ^m	4,09 ⁿ 4,2 ^l 3,21 ^a	200000 ^{n,i} 5000-25000 ^m
	1,6 ^m			
DEHP	0,15 ^e	4,52·10 ^{2e}	5,48 ^e	4 ^e
	0,66 ^c	5,86·10 ^{3c}	5,94 ^c	4 ^c
	1,88 ^d	4,83·10 ^{3d}	5,41 ^d	4 ^d
	0,5 ^j	1-5·10 ^{3j}	6,0±0,1 ^j	750-6600 ^j
	1,6 ^m	1390 ^m	4,94 ^m 5,8 ⁿ	5000-25000 ^m
DiDP	0,15 ^b	1,66·10 ^{2b}	5,05 ^b	20 ^b
	0,66 ^f	3,97·10 ^{3f}	5,78 ^f	2 ^f
	1,88 ^g	2,73·10 ^{3g}	5,16 ^g	2 ^g
DTdP	0,15 ^h	1,11·10 ^{3h}	5,87 ^h	10 ^h
	0,66 ^f	1,87·10 ^{4f}	6,45 ^f	2 ^f
	1,88 ^g	3,55·10 ^{2g}	6,28 ^g	2 ^g

a: I denne reference er phthalaternes K_{ow} og K_{oc} værdier sammen med 383 andre, i denne reference, klassificerede nonhydrofobe stoffer, anvendt til udviklingen af en QSAR model til estimering af nonhydrofobe stoffer: $\log K_{oc} = 1,02 + 0,52 \cdot \log K_{ow}$ (Sabljic et al., 1995); b: EPA 8 sediment med et sediment:vand forhold på 1:50 (Williams et al., 1995); c: EPA 18 sediment med et sediment:vand forhold på 1:250; d: EPA 21 sediment med et sediment:vand forhold på 1:250 (Williams et al., 1995); e: EPA 8 sediment med et sediment:vand forhold på 1:250 (Williams et al., 1995); f: EPA 18 sediment med et sediment:vand forhold på 1:500 (Williams et al., 1995); g: EPA 21 sediment med et sediment:vand forhold på 1:500 (Williams et al., 1995); h: EPA 8 sediment med et sediment:vand forhold på 1:100 (Williams et al., 1995); i: eksperimentel bestemt jord fordelingskoefficient (Gledhill et al., 1980). Den estimerede organisk carbon normaliserede fordelingskoefficient er beregnet ud fra

et gennemsnit af K_d og %OC (Bilag 3); j: Williams et al. (1995); k: Sullivan et al. (1982), den faste matrice er sediment; *: K_{oc} er estimeret ud fra 0,5 % carbon; l: Giam et al. (1984) i Williams et al., (1995); m: Russell & McDuffie (1986)-sorptionforsøg på naturlig jordmatrice; n: Ritsema et al. (1989) eksperimentelt bestemte K_{oc} værdier målt i sedimenter fra Lake Yssel (Holland).

Williams et al. (1995) har ud fra de eksperimentelle data over de enkelte phthalaters (DnH(6)P, DEHP, DiDP og DTdP) koncentrationer i den faste hhv. vandfasen, ved antagede ligevægtbetingelser, fundet Freundlich konstanter, der ligger mellem 0,901 og 1,56 (jf. Bilag 4). Dette indikerer ligesom andre undersøgelser, hvis reference er angivet under Tabel 4.3, at phthalaterne ikke i alle tilfælde opfører sig som hydrofobe stoffer, vis sorptionskinetik simpelt beskrives ved en 1.ordens fordelingslignende proces (Chiou et al., 1979; Karickhoff, 1981; Wu & Gschend, 1986).

Variansen på K_{oc} værdier er i alle tilfælde noget højere end variansen på de målte K_d værdier, hvorfra det kan konkluderes at der tilsyneladende er flere faktorer udover indholdet af organisk carbon der spiller en rolle for størrelsen af fordelingskoefficienten. Middelværdien af de målte fordelingskoefficienter, K_d^{middel} , er for DEP, DEHP, DiDP og DTdP hhv. $4,5 \cdot 10^2$, 3,1, $2,3 \cdot 10^3$ og $6,7 \cdot 10^3$. Standardafvigelser på middelværdien er i samme rækkefølge: $3,5 \cdot 10^2$, $2,3 \cdot 10^3$, $1,6 \cdot 10^3$, $8,5 \cdot 10^3$. Middelværdien af de beregnede organisk carbon normaliserede fordelingskoefficienter, K_{oc}^{middel} , er for DEP, DEHP, DiDP og DTdP hhv. $5,2 \cdot 10^4$, $5,3 \cdot 10^5$, $2,9 \cdot 10^5$ og $1,8 \cdot 10^6$. De tilsvarende standardafvigelser på middelværdien er i samme rækkefølge $3,8 \cdot 10^3$, $3,3 \cdot 10^5$, $2,2 \cdot 10^5$ og $8,5 \cdot 10^5$.

Fordelingskoefficienten
afhængighed af fast
stof:vand forholdet

Flere undersøgelser har indikeret en tendens til en stigning i hydrofobe stoffers fordelingskoefficient med et stigende fast stof/vand forhold. Der er generelt enighed om, at naturlige faste matricer kan frigøre kolloid eller opløst organisk materiale (Chin et al., 1988). Her ved er der mulighed for vekselvirkninger mellem det frigjorte organiske materiale og tilstedeværende solutter, hvilket medfører en forminskelse af soluttens aktivitetskoefficient i den vandige fase, der tilsyneladende er en funktion af mængden af tilstedeværende ikke-filtrerbare kolloider (jf. Bilag 4).

Afsluttende bemærkninger/
Eksperimentelle data

De beregnede standardafvigelser på K_d kontra K_{oc} synes ikke at være i overensstemmelse med Karickhoff et al. (1979) samt den almindelige betragtning af K_{oc} værdier der er invariante for forskellige jorder og sedimenter. Spredningen på de målte fordelingskoefficienter stiger med stigende molekylvægt, hvilket understøtter iagttagelser af eksperimentelle artefakter for de længerekædede phthalater grundet deres kolloid kemiske egenskaber, samt tendens til ophobning i skilflader af forskellig art (jf. Bilag 2).

LFER

Det har vist sig i nogle tilfælde at være uhensigtsmæssigt at estimere K_{oc} ud fra K_{ow} . Dette skyldes, at der for hydrofobe stoffer indeholdende reaktive funktionelle grupper, kan forekomme specifikke vekselvirkninger udover den hydrofobe sorption (Spurlock & Biggar, 1994; Spurlock, 1995). Den, i afsn. 4.1.1, givne LFER mellem $\log K_{oc}$ og $\log K_{ow}$ indikerer en tendens til overestimering af K_{oc} værdier for DnH(6)P og højere molekylære phthalater.

Generelle LFER for betragtede hydrofobe stoffer er groft sagt baseret på en forventet relation mellem overfladeareal og aktiviteten i den vandige fase. De generelle LFER der inkluderer hydrofobe stoffer indeholdende enkelte funktionelle grupper giver tilsyneladende mindre pæne LFER's (afs. 4.1.1). Nedenfor ses LFER's baseret på eksperimentelle data udelukkende på phthalaterne:³

$$\log K_{oc} = -0.714 \log C_w^{sat} + 0.616 \quad r^2 = -0,934$$

$$\log K_{oc} = 0,603 \log K_{ow} + 0,942 \quad r^2 = 0,938$$

Der er for phthalaterne, som nævnt, indikeret en betydelig overfladeaktivitet (jf. Bilag 7), der ikke på samme måde som f.eks. det hydrofobe overfladeareal kan korreleres til molekylstørrelse. Dette samt de større phthalaters tilsyneladende øgede tendens til dannelse af associeret i den vandige fase gør, at LFER for phthalaterne ikke korrelerer 100 % med de eksperimentelt bestemte data.

4.1.3 Partikelstørrelse som sekundær faktor med indflydelse på sorptionen af hydrofobe stoffer i naturlige sedimenter og sandede jorder.

I jord og især sedimentmatricer kan der, som nævnt, i realiteten ikke skelnes skarpt mellem organisk og uorganisk fase, idet de faktiske forhold er en tæt kontakt mellem disse faser (Kjeldsen *et al.*, 1996; Petersen, 1993; Karickhoff *et al.*, 1979; Karickhoff, 1981). Humus vil ofte være at finde på mineraloverflader, hvorved der vil kunne skelnes mellem sorptionskapaciteten i de forskellige størrelsesfraktioner af de mineral-associerede (/komplexbundne) humus partikler (Karickhoff *et al.*, 1979; Kjeldsen & Christensen, 1996).

Inkludering af K_{oc} 's variation i de forskellige partikelstørrelsesfraktioner, kræver kendskab til det organiske carbonindhold i forskellige størrelsesfraktioner. Karickhoff *et al.* har fundet en proportionalitet mellem partikelstørrelsesfraktionens organiske carbon indhold og fordelingskoefficienten K_d i forskellige sedimentter (Karickhoff *et al.*, 1979), således at der observeres mindst sorption til den største partikelstørrelsesfraktion der i alle tilfælde indeholder mindst organisk carbon. Undersøgelsen viste, at den fineste fraktion (sedimentpartikler med $d < 50 \mu m$) har dominerende sorptionsegenskaber, mens den sandede del primært virker som diluent/fortynder (Karickhoff, 1981, Karickhoff *et al.*, 1979). K_{oc} for en hel sediment fraktion, for hydrofobe sorbater, er fundet approximativt lig sorption til den fineste fraktion (Karickhoff, 1981). Dette understøtter at indholdet af organisk materiale ofte befinder sig i en intim kontakt med de mindste uorganiske partikelkorn.

³ Relationen mellem K_{oc} og C_w^{sat} er eksklusiv DiDP og DTdP, der medfører et fald i korrelationskoefficienten på 0,2.

Ideelt ville en "sedimentpartikelstørrelses-uafhængig" K_{oc} til estimering af K_d bestå i en bestemmelse af K_{oc} i alle størrelsesfraktionerne i :

$$K_d = \sum_i K_{oc}^i f_{i,oc}$$

Ved en sådan estimeringsmetode vil det være muligt at sammenligne resultater fra forskellige sediment såvel som jord matrixer med forskellig partikelstørrelsesfordeling i den faste fase.

Estimering af K_d udfra K_{oc}

For at K_d med rimelighed kan estimeres ud fra f_{oc} og K_{oc} , skal indholdet af organisk carbon (OC) være over 0,05 - 0,1 % (Kjeldsen & Christensen, 1996). Dette skyldes at mere polære organiske stoffer kan have en signifikant sorption til jordens uorganiske fraktion specielt ved lave koncentrationer af organiske materiale i den faste fase (Kjeldsen & Christensen, 1996, Williams et al., 1995). Endvidere skal vandindholdet være så stort, at jordpartiklerne er dækket med mindst 5 lag vandmolekyler, hvilket svarer til 1-3 % w/w, alt efter jordens overfladeareal (Kjeldsen & Christensen, 1996).

Sorption til den uorganiske fraktion

Er der tale om en signifikant sorption til jordens såkaldte uorganiske fraktion, vil partikelstørrelsen kunne spille en rolle, idet små partikler har størst specifikt overfladeareal og dermed størst sorptionskapacitet. Flere undersøgelser har dog indikeret, at den mindste partikel-fraktion i sedimenter har højest indhold af organisk carbon. I det omfang sorptionen til den uorganiske fraktion kan betragtes negligibel, vil relationen mellem K_{oc} og K_{ow} kunne bruges på en hvilken som helst fast matrix; sediment såvel som jord. Sorptionen af solutter vil herved stadig kunne beskrives som en fordeling af solut mellem en organisk fase og vand. Sidstnævnte er tilsyneladende i et vist omfang gældende for phthalaterne, idet de organisk carbon normaliserede fordelingskoefficienter udviser mindre variation relativt til K_d .

Karickhoff et al. (1979) finder, at der ikke er signifikant forskel på K_{oc} for silt og lerfraktionerne ($d < 50 \mu m$) for hydrofobe stoffer. Dermed er den "sediment-partikelstørrelses-uafhængige" K_{oc} approximativt er lig K_{oc} for den fineste fraktion med en diameter under $50 \mu m$. K_{oc} for den resterende sandfraktion ($d > 50 \mu m$) er i de undersøgte sedimenter ca. 20 % af K_{oc} for den fineste fraktion (Karickhoff et al., 1979). I sedimenter skal sandfraktionen primært betragtes som havende fortyndende effekt. LFER mellem K_{oc} og K_{ow} er gældende for den fineste fraktion i sedimenter (Karickhoff et al., 1979). Udfra kendskabet til indholdet af organisk carbon i denne fraktion kan K_d herefter estimeres (Bilag 4). Sidstnævnte er altså forudsat at sorptionen til uorganisk materiale, for hydrofobe stoffer, kan antages negligibel.

4.1.4 Sorbent-polaritetens indflydelse på K_d

Humusmaterialets beskaffenhed kan variere i jordmatrixer afhængig i af bl.a. beplantning, tilførsel af gødning af forskellig art, kemisk-fysiske egenskaber i jorden, hvilke jordbundsorganismer der er tilstede og jordens alder samt udgangsmateriale. Især i jordmiljøer kan der derfor være betydelig forskel i sammensætningen af den organiske fraktion samt indholdet af ler, silt og sand afhængig af, hvilket materiale jordbunden er udviklet på (Petersen, 1993).

Sorbentens karakteristika kan have betydning for variationen i fordelingskoefficienten i forskellige naturlige miljøer. Organisk stof samt ler og silt-fraktioner har større adsorptionskapacitet sammenlignet med sand.

Sorptionsisothermen vil kunne betragtes lineær (Bilag 4), så længe koncentrationen af sorbat i den faste fase er meget mindre end adsorptionskapaciteten. Det generelle mønster er at fordelingskoefficienten falder med stigende koncentration af faste mineralstoffer (O'Connor *et al.*, 1980), hvilket for nonpolære stoffer understøtter antagelsen af en negligerbar sorption til den uorganiske fraktion.

Xing *et al.* (1994) har lavet en undersøgelse af sorption/desorptionslignevægten for α -naphthol, på forskellige syntetiske og naturlige organiske sorbenter, udført som batch forsøg. Sorptionsisothermen for naphthol viser sig lineær, hvilket indikerer en fordelingslignende sorptionsproces.

Sorbentpolaritetens
indflydelse på K_{oc}

Resultaterne viser imidlertid, at K_{oc} falder fra 436 til 3 ml/g, når sorbentens polaritets index: (O+N)/C stiger og med faldende aromaticitet. Såfremt disse resultater kan overføres til hydrofobe stoffer i almindelighed, kan det konkluderes, at sorbentens karakteristika har en signifikant indflydelse på fordelingen af hydrofobiske organiske stoffer i jord-vand systemer. Som følge heraf kan K_{oc} for hydrofobe organiske stoffer ikke i alle tilfælde estimeres præcist ud fra stoffets K_{ow} , og det må siges, at der optimalt bør inddrages en beskrivelse af den organiske faste fases karakteristika, f.eks. som her, i form af polaritetsindex og graden af aromaticitet.

Alternativt kan K_d estimeres via en lineær korrelation mellem den hastighedsbegrænsende desorption k_2 og K_d i kolonneforsøg som beskrevet i (Brusseau *et al.*, 1991).

4.2 Koncentrationer i sedimenter.

Flere undersøgelser har vist en tydelig sammenhæng mellem de målte koncentrationer af phthalater i sedimentkerner med en stigning i produktionen af phthalatholdige materialer i Europa som funktion af tiden op igennem årene fra før 2. verdenskrig (Peterson & Freeman, 1982, Müller *et al.*, 1980). Ligeledes har målinger på sedimentkerner fra det Baltiske hav vist en korrelation mellem de målte koncentrationer og plastic produktionen i Europa (Müller *et al.*, 1980).

Produktionen af blød PVC blev udviklet i starten af 1930'erne, hvor DnBP var mest almindeligt anvendt i de første årtier, hvorefter DEHP blev den mest anvendte blødgører i plastic (Müller *et al.*, 1980). De bedste talmaterialer findes på målinger på sedimentkerner Chesapeake Bugt, hvor der er udtaget kerner på to punkter i et område med lavt industriel aktivitet samt et område med høj industriel aktivitet (Baltimore Havn, Susquehanna floden).

Tabel 4.4

DnBP og DEHP koncentrationer i sedimentet nærmest Baltimore Havn angivet i ppb (ng/g tørvægt) (Peterson og Freeman, 1982)

Kernedybde	Tidsperiode	% organisk carbon	DnBP	DEHP
0-10	1974-1979	3,06	89	180
10-20	1968-1974	2,98	82	145
20-30	1963-1968	3,02	66	124
30-40	1957-1963	2,80	93	84
40-50	1952-1957	2,56	66	34
50-60	1946-1952	3,45	53	28
60-70	1940-1946	2,78	66	21
70-80	1935-1940	2,82	50	22
80-90	1929-1935	2,87	49	20
90-100	1923-1929	2,27	34	29
blank			4	<0,5

Af en sammenligning mellem Tabel 4.4, der indeholder data for målinger på sedimentkerner nærmest Baltimore Havn med en høj industriel aktivitet, og Tabel 4.5, der indeholder data for målinger på sedimentkerner fra en målestation fjernt fra Baltimore Havn, ses en signifikant forskel i de målte koncentrationsniveauer. Fælles for dem begge er dog en stigning i koncentrationen med faldende dybde i boreprofilerne, hvilket indikerer en signifikant relation til produktionen af phthalaterne DnBP og DEHP.

Tabel 4.5

DnBP og DEHP koncentrationer i sedimentet fjernest Baltimore Havn angivet i ppb (ng/g tørvægt) (Peterson og Freeman, 1982).

Kernedybde	Tidsperiode	% organisk carbon	DnBP	DEHP
0-10	1972-1979	2,81	27	12
10-20	1964-1972	2,33	38	7,3
20-30	1956-1964	2,26	32	9,9
30-40	1948-1956	2,28	40	10,7
40-50	1940-1948	2,35	32	5,2
50-60	1932-1940	2,27	37	7,4
60-70	1924-1932	2,25	19	<2,6
70-80	1916-1924	2,19	33	
80-90	1908-1916	2,15	32	
90-100	1900-1908	2,18	21	
blank			1	<0,5

Koncentrationsvariation i "tid"

De målte koncentrationer af DnBP fra 70 til 100 cm's dybde kan skyldes baggrundskoncentrationer, opblanding af lagene eller naturlig forekomst. Uanset dette er phthalatgradienten i sedimentkernerne parallel med stigningen i den årlige produktion af phthalater. Endvidere har Peterson et al. (1982) fundet en tilsyneladende signifikant korrelation mellem den årlige produktion af DEHP og den årlige produktion af syntetiske organiske kemikalier. Heraf antydes det, at DEHP er en mulig indikator for forekomsten af syntetiske organiske stoffer i sediment generelt (Peterson & Freeman, 1982).

Koncentrationsvariation i "rum"; geografisk placering

Målinger på bl.a. Galveston Bugten ud for Texas viser en tilsvarende korrelation, idet der ses variationsproportionalitet mellem kildestyrke og den akkumulerede phthalatmængde i sedimentet (Murray et al., 1981). Denne kildevariationsproportionalitet fremgår ligeledes tydeligt af målinger i Rhinflodens sediment, der ligger noget højere end tallene fra Galveston og Chesapeake Bugten i 1977-1979.

Tabel 4.6
Sedimentkoncentrationer angivet i ng/g tørvægt (ppb).

Lokalitet	DMP	DEP	DiBP	DnBP	BzBP	DEHP	DnOP
Ferskvandssedimenter							
Mersey floden (Liverpool, UK)	14 ^e	32 ^e	87 ^e	188 ^e	23 ^e	121 ^e	
Usk floden (UK)				8000 ^f	140 ^g 00 ^g	3 0000 ^g	
Constance sø (Schweiz)				200 ⁿ		500 ⁿ	
Ijssel floden (Holland)				2700 ^b		20100 ^b	
Meuse floden (Holland)				1100 ^c		8800 ^c	
Rhinen (Holland)				4700 ^a		22000 ^a	
Chesapeake Bugt		42 ^j		42 ^j		180 ^j	
Superior sø (Canada)				100 ^m		200 ^m	
Saltvandssedimenter							
Østersøen						100 ^h	
San Luis Pass (Texas)		5 ^d		60 ^d		94 ^d	
Galveston Bugten (Texas)						22 ^f	
Mississippi Delta (udløbet til den mexicanske Golf)				13 ⁱ		69 ⁱ	
Mexikanske Golf ved kysten				7,6 ^k		6,6 ^k	
Mexikanske Åbne Golf				3,4 ^l		2,0 ^l	

a: Tallet er et gennemsnit af målinger på prøver udtaget på 10 forskellige målestationer i floden. Prøver er udtaget i 1977 (Schwartz *et al.*, 1979); b: Tallene er et gennemsnit af målinger på prøver udtaget på 8 forskellige stationer i floden. Prøverne er udtaget i 1977 (Schwartz *et al.*, 1979); c: Tallene er et gennemsnit af målinger på prøver udtaget på 13 forskellige stationer i floden. Prøver er udtaget i 1977 (Schwartz *et al.*, 1979); d: Tallene er et gennemsnit af prøver fra tre målestationer. Prøveudtagningstidspunktet er ikke angivet. Tallene er publiceret i 1981 (Murray *et al.*, 1981); e : Tallene er et gennemsnit mellem to målestationer i sedimentet ud for byerne Speke hhv. Runcore. Prøverne er udtaget i 1986 (Preston & Al-Omran, 1989). Der var ingen signifikant forskel i de målte koncentrationer på de to lokaliteter. Sidstnævnte er eksklusiv tallene for DEP der var 0,013 ud for byen Speke mod 0,050 ud for Runcore; f: Prøverne er udtaget fra juli 1978 til maj 1979 og er et gennemsnit af fire koncentrationsbestemmelser (Murray *et al.*, 1981). Gennemsnitskoncentrationen af DEHP i vandet fra Galveston Bugten er 600 ng/l i samme periode. (Murray *et al.*, 1981); g: Analyseresultaterne er publiceret i 1975 (ref findes i Giam *et al.*, 1984); h: Giam *et al.* (1984); i: Data er publiceret i 1978 (Giam *et al.*, 1978); j: Prøver er et gennemsnit af kerner udtaget fra 1975 til 1979 (Giam *et al.*, 1984); k: Data er publiceret i 1978 (Giam *et al.*, 1978); l: Data er publiceret i 1978 (Giam *et al.*, 1978);

Data er pub. i 1978 (*Giam et al., 1978*); m: Data pub. i 1973 (reference findes i *Giam et al., 1984*); n: Data pub. 1980 (reference findes i *Giam et al., 1984*)

Ved en sammenligning af målte koncentrationer i ferskvands- kontra salvandssedimenter, ses en signifikant højere koncentration i ferskvandssedimenterne. Forskellen i koncentrationsniveauerne må dog i højere grad tillægges den øgede kildestyrke til forekomsten af phthalater i kontinentale vande (Usk, Ijssel og Meuse floderne), der gennemløber byområder, og kan ikke tilskrives salteffekter (jf. afs. 3.1.2).

Nogle undersøgelser indikerer, at phthalater ophobes i væsentlig højere grad end chlorerede forbindelser i sediment og jord (*Mayer et al., 1972; Murray et al., 1981; Murray et al., 1981; Ehrhardt & Derenbach, 1980*). Således kan phthalater betragtes som en af de vigtigste organiske sporstoffer i det vandige miljø.

4.3 Koncentrationer i jord.

Der findes desværre kun få målinger af forekomsten af phthalater i naturlige jorder.

Miljøstyrelsen har udgivet en rapport (*Hansen et al., 1996*), hvori der bl.a. er givet koncentrationer af phthalater i to topjorde i Blovstrød hhv Ganløse. På begge lokaliteter er der udvalgt to arealer; en landbrugsjord hvorpå der er spredt spildevandsslam, og en landbrugjord der ikke har været tilført gødning i form af slam. Resultaterne ses af Tabel 4.7.

Tabel 4.7

Koncentrationen af phthalater i dansk landbrugsjord angivet i ug/kg tør-vægt (Danish environmental protection agency, 1996).

Stof	Blovstrød -slam	Blovstrød +slam	Ganløse -slam	Ganløse +slam
DnBP	12	19	11	15
BzBP	id	id	id	id
DnOP	id	id	id	id
DEHP	id	84	14	33

id: ikke detekterbart

Det slam der spredes på marken er ikke analyseret, ligesom der ikke er angivet, hvilke gødningsmidler der bruges på de marker der ikke gødes med slam. Det kan konstateres at indholdet af DnBP og DEHP i de slamgødede topjorder er signifikant højere end i de jorder der ikke gødes med spildevandsslam, mens der ikke detekteres BzBP og DnOP i nogen af topjorderne. Der er foretaget mere dybdegående målinger på jordprofiler fra forskelligt behandlede jorder, der viser at moderat slamgødning ikke belaster jorden signifikant relativt til en

handelsgødet, økologisk dyrkede jorder, samt en gennem ca. 75 år fredet lokalitets profil (Vikelsøe et al., 1998).

4.4 Koncentrationer i jord som funktion af dybden.

Muszkat et al. (1993) har målt koncentrationen af phthalater og andre xenobioter såvel som naturligt forekommende phthalater på tre forskellige lokaliteter i Israel ved Glil Yam, som er et område lokaliseret 15 km nord for Tel Aviv og 2 km fra Middelhavskysten. I dette område er jorden sandet og rig på carbonat med nogle lerrige lag i den øvre del af den umættede zone. Grundvandsspejlet befinder sig i en dybde af 30 meter (Muszkat et al., 1993).

Profilerne er udtaget udtaget på følgende lokaliteter:

Lokalitet 1 der er et naturareal, hvor den eneste tilførsel af vand i de sidste 50 år, er sket via nedbør.

Lokalitet 2 er ligger 600 m nordvest for lokalitet 1 i en citruslund, der siden 1972 er blevet overrislet med kommunalt spildevand (fra udløb).

Lokalitet 3 er beliggende ca. 100 m sydvest for lokalitet 1 i en citrusplantage der siden 1940'erne er blevet overrislet med lokalt grundvand. Der er ingen punktkilder til kontaminering af de tre lokaliteter (Muszkat et al., 1993).

De målte koncentrationen i jordenes øverste lag, i 4-5 meters dybde, 9-10 meters dybde og for lokalitet 2 yderligere i en dybde af 20 meter ses af Tabel 4.8 til 4.11.

Tabel 4.8

Organiske kontaminanter i topjordene angivet i ppb ($\mu\text{g/l}$) (Muszkat et al., 1993)

Stof	Lokalitet 1 vandtilførsel udelukkende i form af nedbør	Lokalitet 2 overrislet med spildevand fra udløb	Lokalitet 3 overrislet med grundvand
DnBP	id	100	900
DiOP	id	30	150
Langkædet carboxylsyrer, estre og amider	95	185	250

id: ikke detekteret

I overfladejorden er der størst koncentration af phthalater På den grundvandsoverrislede lokalitet, og et ikke detekterbart indhold af phthalater i naturområdets topjord, hvoraf sidstnævnte er hvad der kunne forventes.

Tabel 4.9

Organiske kontaminanter i dybden 4-5 meter angivet i ppb ($\mu\text{g/l}$) (Muszcat et al., 1993).

Stof	Lokalitet 1 vandtilførsel udelukkende i form af nedbør	Lokalitet 2 overrislet med spildevand fra udløb	Lokalitet 3 overrislet med grundvand
DnBP	20	id	15
DiOP	40	150	65
Langkædet carboxylsyre, estre og amider	350	1740	400

id: ikke detekteret

I denne dybde er der sket et markant fald i indholdet af DnBP og DiOP på lokaliteten 3, der overrisles med grundvand, mens der ses en stigning i koncentrationen af DiOP på lokalitet 2 der overrisles med spildevand. Koncentrationen af DnBP og DiOP på naturlokaliteten understøtter et bidrag fra atmosfærisk deposition.

Tabel 4.10

Organiske kontaminanter i dybden fra 9-10 meter angivet i ppb ($\mu\text{g/m}$) (Muszcat et al., 1993).

Stof	Lokalitet 1 vandtilførsel udelukkende i form af nedbør	Lokalitet 2 overrislet med spildevand fra udløb	Lokalitet 3 overrislet med grundvand
DnBP	id	4000	30
DiOP	id	290	200
andre phthalater	id	6370	id
Dibutyl adipat	id	4000	id
Dioctyl adipat	id	1500	id
Tributylphosphat	id	25	id
carboxylsyre og amider	110	995	745

id: ikke detekteret

I en dybde af 9-10 meter ses en tydelig akkumulering af især DnBP på lokalitet 2. Der ses herudover et højt indhold af adipater.

Tabel 4.11

Organiske kontaminanter i 20 meters dybde på den spildevandsoverrislede citruslund, lokalitet 2, angivet i ppb ($\mu\text{g/l}$) (Muszcat et al., 1993).

Stof	Lokalitet \approx
Tetradecan syre	15
Pentadecan syre	15
Palmitin syre	120
Sterin syre	35
Hexadecen amid	10
9-octadecen amid	80
DnBP	40
Butyl alkyl phthalat	10
DnOP	50
DiOP	30000

Af Tabel 4.11 sammenholdt med koncentrationen i de overliggende jordlag viser, at koncentrationen af DiOP er 100 til 300 gange højere end i overfladejorden, samt at dette stof tilsyneladende i højere grad end f.eks. DnBP nedvaskes i jordmatricen.

Der fandtes i profil 2 yderligere et relativt højt indhold af solventer som toluen, tri- og tetra-chlorethan, dioxan og chloropentan, samt alifatiske hydrocarboner og aminer i dybden 4-5 meter relativt til lokalitet 1 og 3 (Muszcat et al., 1993). Ligeledes ses af Tabel 4.9 i denne dybde et højere indhold af organiske syrer estere og amider. Det samme gør sig gældende i 9-10 meters dybde, hvor der også ses et højt indhold af adipater. Tri- og tetra-chloroetaner er almindelige forurenere af grundvandet. Den højere grad af nedvaskningen af antropogene stoffer på den spildevandsoverrislede lokalitet kan skyldes en øget mobilitet forårsaget af tilstedeværelsen af industrielle eller husholdningsdetergenter, samt et generelt højere koncentrationsniveau af antropogene stoffer.

Endvidere strækker koncentrationen af DOC sig til en dybde på over 25 meter på lokalitet 2, mens den i de profiler 1 og 3 er begrænset til en dybde af 15 meter. Koncentrationen af DOC er faldende med dybden i alle profiler gående fra 20 ppm i topjordene til 3 ppm i en dybde af 15 meter. Koncentrationen af DOC i profil 2 varierer, fra 15 meter og nedefter, fra 5 til 2 ppm. En DOC massebalance i den umættede zone har vist, at gennemsnitshastigheden af DOC er minimum 2 m/år, hvilken er sammenlignelig med den gennemsnitlige vandhastighed i dette område. Dette indikerer at DOC migrerer mod grundvandszonen via advektiv transport (jf. Bilag 5). Amiel et al. har vist at det høje indhold af DOC i den 30 meter tykke umættede zone kan relateres til indholdet af DOC i spildevandsudløbet. Der er målt oxygenkoncentrationer under 1 mg/l ved grundvandsspejlet (anoxiske forhold), hvilket tyder på at spildevandseffluenter når ned til grundvandsspejlet (Muszcat et al., 1993).

5 Transport mellem compartments i miljøet.

For at få et samlet billede af phthalternes skæbne i miljøet skal transporten mellem de enkelte compartments vurderes.

5.1 Atmosfærisk deposition.

Phthalater kan findes på gasform, aerosol-associeret eller partikulært bundet i atmosfæren. Hvilken form de i overvejende grad befinder sig på, kan have indflydelse på phthalaternes depositionen. Når koncentrationer af phthalater i luft, samt udvaskning/deposition af phthalater fra luft betragtes spiller den partikelbundne fase (*Hassett & Anderson, 1982; Aveyaurd et al., 1994; Cini et al., 1994; Atlas et al., 1981; Valsaraj et al, 1993; Gershey, 1983; Clement og Karasek, 1982; Blanchard, 1975*) tilsyneladende en vigtig rolle.

Nedvaskning af partikulært bundet phthalat via optagelse i syer

Ved våddeposition bliver phthalaterne optaget i skydråber, regndråber og snefnug, og deponeres på jordoverflader i form af nedbør (*Asman & Jensen, 1992*).

De mindst flygtige phthalater, som f.eks. DEHP og DnOP findes i overvejende grad partikulært bundet. Partikler optages godt i skyer, hvor de fungerer som kondensationskerner for skydråbedannelse (*Asman & Jensen, 1992*). I tilfælde hvor skyer giver regn vil de i skyen partikelbundne phthalater således nedvaskes med regnen.

Nedvaskning af gasformige phthalater via optagelse i skyer

Gasformige stoffer vil derimod fordele sig mellem gas og vand i skyen i henhold til deres Henry's lov konstant ved den aktuelle temperatur. For de "lettere" opløselige phthalater, med lavest Henry's lov konstant vil der kunne ske en opkoncentrering i skydråberne, grundet koncentrationsforskellen i og udenfor skyen (*Asman & Jensen, 1992*). Henry's lov konstant vil være stigende med stigende temperatur, hvilket bevirker en mindre opkoncentrering i skydråberne ved lave temperaturer og dermed en relativ mindre udvaskning ved nedbør. Sidstnævnte er i overensstemmelse med svenske undersøgelser, der viser et negativt temperaturkorreleret nedfald af phthalater totalt set (*Thyrén, 1988*).

Indfangning af phthalater i faldende dråber

Hver regndråbe der falder ned fra skybasen "renser" i princippet en vertikal luftkolonne med sit eget tværsnit areal. Dette gælder dog ikke helt, idet små aerosoler ($r < 0,01 \mu\text{m}$) vil følge luftens bevægelse omkring faldende regndråber, hvorved disse undviger kontakt med de faldende dråber, hvorved nedvaskning undgås. Generelt stiger en dråbes indfangningseffektivitet, jo større partikelstørrelsesfordelingen i luften under skybasen er.

Phthalater som f.eks. DMP og DnBP findes ikke eller kun i mindre grad partikulært bundet, og i meget højere grad på gas eller aerosol

form (Giam et al., 1984). Disse phthalater vil derfor i mindre grad end DEHP og andre tungt flygtige phthalater blive indfanget af faldende dråber.

Transport over længere afstande

De mindre aerosoler samt gasser vil grundet deres relativt længere opholdstid i atmosfæren, og ikke mindst deres ringe størrelse blive transporteret med bevægende luftstrømme over længere afstande. Dette forklarer de relativt høje koncentrationer af DnBP relativt til DEHP i fjernmarine områder, deres produktionsforhold tages i betragtning (jf. Tabel 2.2).

Tørdeposition af partikulært bundet phthalat

DEHP, som i overvejende grad findes partikulært bundet, vil i perioder med lidt nedbør, i højere grad end phthalater med lavere affinitet for binding til partikler i luften, kunne deponeres som tørdeposition. Tørdeposition er en proces der foregår i de jordnære luftlag, og finder sted både i tørre perioder og i perioder med nedbør (Asman & Jensen, 1992).

I Sverige varierer den atmosfæriske (tør+våd) deposition fra 3,0 til 496 ng DnBP/L og 8,3 til 429 ng DEHP/L nedbør, med en median værdi på 36 ng/L for DnBP og 48 ng/L for DEHP (Thyrén, 1988).

Tabel 5.1

Den årlige deposition af phthalater i Danmark angivet i $\mu\text{g}/\text{m}^2/\text{år}$. Resultaterne er beregnet ud fra tre 14-dages monitoringsperioder fra november 1995 til april 1996. I hver celle er resultaterne fra hver monitoringsperiode er angivet (Danish Environmental Protection Agency, 1996).

Stof	Blivstrød		Ganløse	
DnBP	230	(328,6)	270	(385,7)
	300	(428,6)	330	(471,4)
	<100		<200	
BzBP	15	(21,4)	13	(18,6)
	13	(18,6)	12	(17,1)
	17	(24,3)	14	(20,0)
DEHP	420	(600)	480	(685,7)
	390	(557,1)	390	(557,1)
	1000	(1428,6)	590	(842,9)

* Tallene i parentes er gennemsnitlige koncentrationer i nedbøren angivet i ng/L beregnet ud fra den gennemsnitlige nedbørsmængde i Danmark.

Den gennemsnitlige nedbørsmængde i Danmark er 700 mm pr. år. Omregnet til koncentrationer pr. nedbørs volumenenhed giver ovenstående målinger en gennemsnitlig deposition af DnBP på 403.6 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ nedbør, 20 μg BzBP/ m^3 nedbør og 778.6 μg DEHP/ m^3 nedbør.

Sammenlignet med de svenske tal, der er et gennemsnit af målinger på 14 målestationer fordelt over hele Sverige (Thyrén, 1988) ligger de danske omregnede koncentrationer indenfor de koncentrationsområder der er målt i Sverige.

Løkke og Rasmussen har målt niveauer højest tæt på et industriområde i København, og faldende med stigende afstand til emissionskilden. Koncentrationsmaxima og minima er for DnBP fra ca. 1147 til 417 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ nedbør, for DiBP fra ca. 313 til 469 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ nedbør, for DnH(6)P fra ca. 730 til 16 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ nedbør og for DEHP fra ca. 2451 til 365 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ nedbør. Minimaværdierne svarer til baggrundskoncentrationer for Københavnsområdet, og sammenlignet med Tabel 5.1 ligger middelkoncentrationsniveauet for DEHP i Ganløse og Blovstrød ca. en faktor to højere end baggrundværdien, mens middelniveauet af DnBP ligger på niveau med baggrundkoncentrationen (Løkke og Rasmussen, 1983).

Tabel 5.2

Koncentrationen af phthalater i luft og nedbør, Oregon 1984 (Ligocki et al., 1985a, Ligocki et al., 1985b).

Stof	Opløst i regndråber (ng/l)	Phthalater på gasfase (ng/m ³)	Partikulært bundet phthalater udskyllet med regn (ng/l)	Aerosol-associerede phthalater i regn (ng/m ³)
DEP	59±30	2,7±0,4		
DnBP	46±10	0,37		
BzBP	50,9		16	3,8
DnOP	2,6±0,8	0,39±0,39	8,9	0,39
DEHP	48,7		280	12

Tabel 5.2 viser koncentrationen af phthalater i luft og nedbør over Oregon, 1984. Det skal pointeres at der ikke er målt på BzBP og DEHP i gasfasen. Ligeledes er der heller ikke analyseret for DEP og DnBP bundet til partikler eller i aerosoler. DEHP findes i høj grad partikulært bundet, hvilket er i overensstemmelse med at der er fundet en positiv korrelation mellem mængden af støv og DEHP i atmosfæren (Müller et al., 1980). Den samme korrelation er ikke observeret for mindre phthalater som BzBP (Müller et al., 1980), der tilsyneladende har en meget mindre affinitet for binding til partikler i luften.

Opkoncentrering af hydrofobe stoffer i dugdråber

Der er udført undersøgelser der viser, at hydrofobe organiske stoffer opkoncentreres i dugdråber, dannet tæt ved jordoverfladen. Faktorer med indflydelse på hydrofobe organiske stoffers opkoncentrering i dugdråber er partikulært og kolloidalt suspenderet organisk stof i dråberne, en nedsat Henry's lov konstant grundet temperaturforhold, samt det høje specifikke luft-vand grænseoverfladeareal. Valsaraj et al. (1993) har i en undersøgelse fundet et indhold af overfladeaktive stoffer i dugdråber på minimum 0,02 wt %, hvilket øger hydrofobe stoffers affinitet for adsorption til vand-luft skillefladen.

Aerosoldannelsen har stor betydning for transporten af miljøfremmede stoffer over store afstande (Asman & Jensen, 1992; Pedersen, 1992). De bidrager som det ses af Tabel 5.2 ligeledes til depositionen af phthalater fra atmosfæren. Angående den vandmængde der afsættes på jordoverfladen i form af dug og rim, må den dog siges at være ubetydelig relativt til anden nedbør.

5.2 Transport mellem luft og vand.

I en vurdering af transport af phthalater over vand-luft skillefladen ved molekylær diffusion, samt fordelingen mellem luft og eksempelvis regndråber, er det relevant at kunne estimere vand-luft fordelingskoefficienten, K_H , ved miljørelevante temperaturer.

5.2.1 Koncentrationseffekter på K_H .

Med stigende solutkoncentration vil der kunne forekomme solut-solut vekselvirkninger, hvorved solut aktivetskoefficienten vil være faldende med stigende solutkoncentration. Solut-solut vekselvirkninger er imidlertid ikke umiddelbart relevante at inddrage i de koncentrationsniveauer phthalaterne forekommer i naturlige vandreservoirer. Solut-solut vekselvirkninger kan være en relevant faktor for stoffer, hvor der kan være tale om dimerdannelse, micelle- eller aggregatdannelse i opløsning. For de længerekædede phthalater er der indikeret tendens til dannelse af associater i varierende grad (Bilag 2).

Henry's lov konstant er, i Tabel 5.3, beregnet fra UNIFAC estimerede aktivetskoefficienter samt eksperimentelt afledte aktivetskoefficienter (jf. Bilag 2, Tabel B2.1.1):

$$K_H = \gamma_w \cdot V_w \cdot P^\circ(l)$$

En sammenligning af vand-luft fordelingskoefficienter indikerer, at aktivetskoefficienten falder med stigende koncentration i den vandige fase for de større og mere komplekse phthalater. Således observeres at K_H for DcH(6)P, BzBP, DEHP, DnOP og DiDP er signifikant større end K_H^{sat} beregnet ud fra eksperimentelle data. Sidstnævnte kan skyldes solut-solut vekselvirkninger for de større phthalater omkring mætningspunktet i den vandige opløsning, hvilket følgelig nedsætter aktiviteten i den vandige fase.

I en betragtning af et system uden cosoluteffekter er opløseligheden af phthalater så lav, at solut-solut vekselvirkninger i ideale opløsninger kan negligeres, og K_H kan approximeres ved K_H^{sat} . Denne approksimation synes ifølge de UNIFAC estimerede data ikke at være gældende for de ovennævnte phthalater, for hvilke aktivetskoefficienten, γ_w^∞ , overestimeres relativt til de beregnede aktivetskoefficienter fra de eksperimentelt bestemte mætningskoncentrationer i vandige faser (jf. Tabel 2.1.1). For de større og mere komplekse phthalater ses her en indikation af at aktivetskoefficienten ikke kan betragtes konstant som funktion af koncentrationen (jf. Figur 1, Bilag 2.1).

Tabel 5.3

Henrys lov konstanter ved 25 °C beregnet ud fra UNIFAC estimerede aktivitetskoefficienter, samt eksperimentelle data.

Stofnavn	K_H^{sat} (lign.7, Bilag 1)	K_H^b
DMP	$1,06 \cdot 10^{-3}$ $1,1 \cdot 10^{-3}^c$	$0,99 \cdot 10^{-3}$
DEP	$1,21 \cdot 10^{-3}$ $2,0 \cdot 10^{-5}^c$	$1,42^{-3}$
DnP(3)P	$6,22 \cdot 10^{-3}^a$	$6,22 \cdot 10^{-3}^a$
DiBP	$1,19 \cdot 10^{-1a}$	$8,89 \cdot 10^{-2}^a$
DnBP	$1,68 \cdot 10^{-3}$ $1,3 \cdot 10^{-3}^c$	$8,50 \cdot 10^{-4}$
DnH(6)P	$2,56 \cdot 10^{-2}$	$1,29 \cdot 10^{-2}$
DcH(6)P	$4,85 \cdot 10^{-5}$	$4,51 \cdot 10^{-2}$
BzBP	$1,65 \cdot 10^{-3}$	$2,75 \cdot 10^{-3}$
DEHP	$1,51 \cdot 10^{-2}$ $4,4 \cdot 10^{-4}^c$	$2,75 \cdot 10^{-1}$
DnOP	$5,5 \cdot 10^{-3}^c$	$3,52^a$
DiNP		1,92
DiDP	$2,03 \cdot 10^{-3}$	$1,23 \cdot 10^{-2}$

^aP^o er beregnet ud fra kgpkt.; taget fra Bilag 2, Tabel B2.1

^bberegnet ud fra de UNIFAC estimerede γ_w ; Bilag 2, Tabel B2.1.1.

^c K_H^{sat} beregnet ud fra eksperimentelt bestemte opløseligheder (Wolfe et al., 1980) samt damptryk extrapoleret til 25 °C.

5.2.2 Salteffekter.

Saltkoncentrationen har, som det fremgår af afsnit 3.1.2, stor indflydelse på solut aktivitetskoefficienten i vand og dermed på opløseligheden i vand ($C_w^{sat} = \gamma_w^{sat} \cdot V_w$). Derimod har saltkoncentrationen ingen indflydelse på fugaciteten i gasfasen, og vand-luft fordelingskoefficienten kan derfor forventes at variere proportionalt med solut aktivitetskoefficienten i vand. En stigende saltkoncentration vil også have indflydelse på vands molare volumen, der dog approximativt kan betragtes neglignibel. Ved de typisk forekommende saltkoncentrationer, i f.eks. havvand, ses for nonpolære solutter en stigning i vand-luft fordelingskoefficienten (Schwarzenbach et al., 1993), forårsaget af en forøget solutaktivitet. Transporten fra salte overfladevande

til luft kan således forventes at være mere udtalt end transporten fra ferske overfladevande til luft.

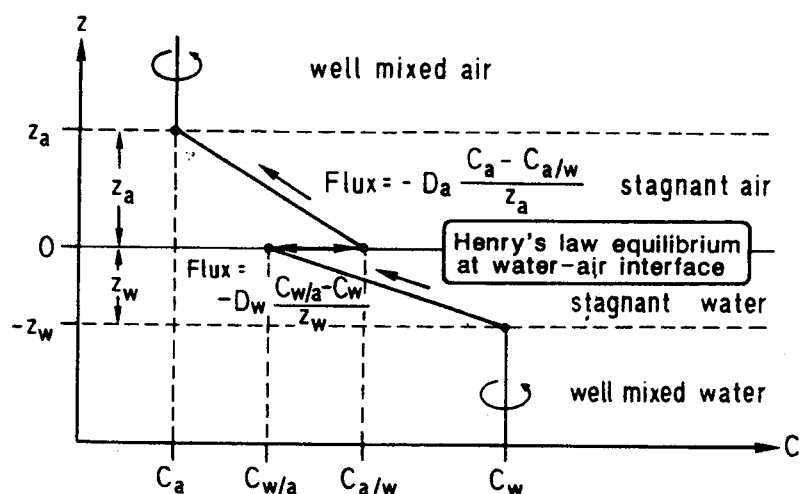
5.3 Transport over vand-luft skillefladen.

I de foregående kapitler har transport af phthalater fra vand til luft ikke været nævnt som kilde til forekomsten af phthalater i luft.

Som det ses af Tabel 2.3, kan der alligevel måles signifikante koncentrationer af phthalater i den fjernmarine atmosfære. Dette kan dels skyldes transport af luftbårne phthalater over længere afstande, men det kan også til en vis grad skyldes transport af phthalater fra vand til luft (Cini et al., 1994; Gershey, 1983, Goldman et al., 1988).

5.3.1 To-films modellen.

Skillefladen mellem naturligt forekommende vandige compartment, som floder, søer og hav vand, kan illustreres ved to-films modellen i Figur 5.1.



Figur 5.1 Den stillestående to-filmsmodel (Schwarzenbach et al., 1993, Reprinted by permission of John Wiley & Sons, Inc., All Rights Reserved)

For to-films modellen gælder de almindelige diffusionsbetragtninger i de stillestående lag, som udgør selve skillefladen mellem vand og luft. Udenfor det ca. 1 mm tykke stillestående luftlag og det ca. 0,1 mm tykke stillestående vandlag kan faserne betragtes homogene, dvs med fuld opblanding. Den nøjagtige tykkelse af de to stillestående lag afhænger af såvel vind som strømforhold (Schwarzenbach et al., 1993).

Masseoverførselsprocessen kan i to-films modellen ofte beskrives ved simpel molekylar diffusion samt ved Henry's lov konstant ($K_H = C_{l/v}/C_{v/l}$), idet den stillestående region betragtes som en gas i ligevægt med overfladevandfasen.

Ud fra steady-state betragtninger, vil fluxen over vand-luft skillefladen være den samme i begge lag; $F_{\text{luft}} = F_{\text{vand}} = F$. Fluxen vil afhænge af specifikke diffusionskoefficienter for de betragtede stoffer i hhv. vand og luft filmen, tykkelsen af de to stillestående film, koncentrationen i vand og luft fasen udenfor den stillestående to-film samt stofets Henry's lov konstant i to-fase filmen.

Wolfe et al. har brugt to-films modellen, til estimering af phthalaters transport over vand-luft skillefladen (Wolfe et al., 1980; Schwarzenbach et al., 1993).

To-films modellen negligerer dannelsen af fysiske enheder som bobler, aerosol dråber eller olie-agtige overfladefilm (jf. afsnit 3.3).

Ved dannelsen af overfladefilm af organiske stoffer, herunder ophobning af phthalater i oliefilm eller i grænsefladen mellem overfladeaktive stoffer og vandfasen (Aveyard et al., 1994), vil der, i en betragtning af stoftransport fra vand til luft, være tale om transport over tre film.

Effekten af tilstedeværelsen af overfladefilm af overfladeaktive stoffer

Aveyard et al. (1994) har gennemført eksperimentelle undersøgelser, der indikerer, at phthalaterne ophobes i overfladevand. Undersøgelserne viser, at phthalaterne hverken gennemtrænger en olie-vand skilleflade, ligesom de ikke gennemtrænger en vand-luft skillefladen under tilstedeværelsen af et monolag af natrium bis(2-ethylhexyl)-sulfosuccinat i grænsefladen. Laboratorieundersøgelser har derimod vist en ophobning af phthalaterne umiddelbart under overfladefilmen af det anioniske overfladeaktive stof (Aveyard et al., 1994). Tilsvarende har andre undersøgelser vist (Blanchard, 1975) at ikke-overfladeaktive stoffer opkoncentreres i vandmasserne umiddelbart under mikrolag af overfladeaktive stoffer i vand-luft skillefladen. Under tilstedeværelsen af overfladeaktive stoffer i vand-luft skillefladen vil transport ved molekylar diffusion således være hæmmet. I en betragtning af en stillestående film model, vil diffusionsvejen i tre-films modellen være forøget, og et olie-agtigt lag vil have indflydelse på Henry konstanten.

5.3.2 Transport via aerosol-dannelse under bølgebrydning.

Det er kendt, at organiske stoffer, som phthalater, med høje aktivitetskoefficienter i vand, udviser stor tendens til ophobning i vand-luft skilleflader.

Aerosoldannelse

Flere undersøgelser tyder på, at akkumuleringen af hydrofobe stoffer i overfladevand spiller en betydelig rolle i stof overførsler mellem havvand og luft. Under bølgebrydningsprocesser dannes der aerosoler (Cini et al., 1994). Aerosolerne opstår, idet brydende bølger involverer dannelsen af luftbobler, som er involveret i bølgers roterende bevægelse (Cini et al., 1994; Blanchard, 1975). Disse luftbobler skyller store vandmasser med sig, og idet disse når overfladen sker der en fraktionering af overfladefilmen, og der dannes aerosoler. Aerosolerne vil indeholde de stoffer, der er har overfladeaktive egenskaber og derved i forskellig grad findes ophobet i hhv. vand-luft skillefladen eller umiddelbart under en evt. tilstedeværende mikro-

film af overfladeaktive stoffer (*Kenaga & Goring; 1980, Blanchard, 1975*).

Cini et al. (1994) har sammenlignet phthalaters overfladeopførslen og fundet, at det procentvise aerosol-indhold af de enkelte phthalater afhænger af molekylestørrelse samt struktur (*Kenaga og Goring, 1980; Cini et al., 1994*, jf. Bilag 7). DMP transporteres fra vandfasen frit over i gasfasen, mens de resterende phthalater transporteres bundet til væske-aerosoler over i luftfasen. DiBP er tilsyneladende den stærkeste overfladeaktive phthalat og undersøgelser har vist, at DiBP findes i højest relative koncentration i aerosoler dannet under stormvejr over det Tyrrenske Hav ud for Livorno (Italien) (*Cini et al., 1994*). Middel molekylarvægt phthalaterne (propyl-, isopropyl-, butyl- og isobutyl-phthalat) findes i generelt højest procentvise koncentrationer i aerosolerne. Endvidere udviser de forgrenede phthalater større overfladeaktivitet end de lineære phthalater (*Aveyard et al., 1994; Cini et al., 1994*).

5.4 Migration af phthalater i naturlige matricer.

Der er som nævnt en lang række faktorer der kan have indflydelse på menneskeskabte stoffers migrationspotentiale i naturlige matricer. Migrationsundersøgelser i jord og sediment kolonner har vist, at DEP, der har en målt K_d på cirka 1 (*Russel & McDuffie, 1986*, Tabel 4.3) har et højt migrationspotentiale. DnBP har en intermediat K_d på omkring 22, og har et mindre migrationspotentiale afhængig af flowhastigheden af vand gennem kolonnen (*Russel & McDuffie, 1986*), mens DEHP der har en K_d på 3000 (Tabel 4.3) sorberes kraftigt og således kan betragtes som værende næsten immobil.

Der er lavet lysimeterforsøg, der ikke overraskende viser at de mindre phthalater udvaskes til grundvandszonen i højere grad end de længerekædede phthalater (*Fürtmann, 1996*). I Fürtmann, 1996 tales der om en reversibel adsorption af de mindste phthalater, mens de højmolekylarvægtige phthalater adsorberes irreversibelt eller med en meget høj retention. Udvasningsgraden er meget lav selv for de mest opløselige phthalater i disse forsøg, hvilket indikerer tilstedeværelsen af en signifikant bionedbrydning af phthalaterne (*Fürtmann, 1996*). Disse resultater kan tilsyneladende ikke overføres til målinger af naturlige koncentrationsniveauer af de respektive phthalater (jf. Tabel 4.8 til 4.11)

Der er udført enkelte dybdegående undersøgelser af antropogene og naturlige organiske stoffers migration i dyrkede jorder i et område 15 km nord for Tel Aviv og 2 km fra middelhavskysten (Tabel 4.8 til 4.11) (*Muszkat et al., 1993; Muszkat, 1989; Amiel et al., 1990; Ronen et al., 1987*). Dels er der i flere undersøgelser vist at være anoxiske forhold over grundvandspejlet, hvilket efterfølger en høj mikrobiel aktivitet i dette område. Et tilsvarende sandet område overrislet med grundvand udviser oxiske forhold i samme region (*Muszkat et al., 1989*). Grundvandspejlet ligger i en dybde af 30 m, og grundet vandmangel er der i de sidste 30 år blevet overrislet med spildevand med et orga-

nisk indhold på omkring 20 mg/l. Det der er hovedfundet i disse undersøgelser er et næsten konstant indhold af DOC som funktion af dybden (fra 2-6 mg/l) (Muszkat *et al.*, 1993; Amiel *et al.*, 1990). Der ses ingen relation mellem DOM og det totale indhold af organisk materiale som funktion af dybden (Amiel *et al.*, 1990). Dette indikerer at indholdet af DOC i den umættede zone er persistent over længere tid (Amiel *et al.*, 1990). Endvidere indikerer den næsten homogene fordeling af DOC i den umættede sandede jord, at spildevand er en væsentlig kilde til DOC i hele jordprofilen. Gennemsnitshastigheden for vand i den sandede struktur er målt til 1,7 m/år, mens den for DOC er minimum 2 m/År (Amiel *et al.*, 1990). I 50 hhv. 30 cm under grundvandszonen, findes følgende koncentrationer af organiske stoffer. Jorden har været overrislet med spildevand siden 1962 (Giam & Chan, 1976).

Tabel 5.4

Koncentrationen af organiske stoffer i grundvandet under en spildevandsoverrislet lokalitet gennem 30 år angivet i µg/L (Muszkat, 1989).

Stof	50 cm under grundvandsspejlet	300 cm under grundvandsspejlet
Toluen	50	26
C7-alkohol	110	60
C8-alkoholer	6	2
C2-benzener	113	56
2,5-di-t-Bu hydroxyanisol	45	11
N-butyl benzensulfonamid	140	20
DiBP	125	110
2-ethyl-hexyl succinat	15	1
C4,C6-dialkyl glutarat	25	1,5
Dialkylestre af C5-C8 dicarboxylsyrer	173	26
DiOP	23	15
Dialkyl succinat	20	-

Anvendelsen af spildevand til overrisling af marker i områder med manglende vandressourcer, kan have uheldige bivirkninger. Stofferne transporteres i denne sandede jordprofil via advektiv transport, hvilket giver en transporttid på 15 år, før de persistente organiske stoffer opløst i jordvandet når ned til grundvandet (30 m). Herefter følger, relativt til omfanget af mikrobiel nedbrydning af stofferne, en fortynding og transport af stoffer, der medfører en stadig forøget forurening af grundvandet.

En kombination af tilførslen af DOM indeholdende stoffer med overfladeaktive egenskaber i mere eller mindre udtalt grad, samt en høj infiltrationshastighed kan give hydrofobe stoffer et meget højt mobilitetspotentiale i form af transport via miceller/aggregater.

6 Afsluttende bemærkninger

Den gennemsnitlige transport af vand fra kontinentale vandige compartments (søer, vandløg og grundvandsmagasiner) til havet er $35 \cdot 10^{12} \text{ m}^3/\text{år}$, mens transporten af vand fra atmosfæren til havet er $441 \cdot 10^{12} \text{ m}^3/\text{år}$ (Sand-Jensen et al., 1991). Indholdet af vand i atmosfære og kontinentale vandige compartments har sammenlignelige omsætningstider (opholdstid/fraførsel), og ud fra disse størrelser, samt de i kapitel 5 beskrevne transportprocesser, kan bidraget fra luften til forekomsten af phthalater i havets overfladevand ikke betragtes neglignibel. Der er dog ligeledes indikeret en signifikant opadgående transport af phthalater fra overfladevandet til luften bl.a. via association med aerosoldannelse under bølgebrydninger. Dette forhold samt de høje målte fotolysehastigheder i overfladevand, indikerer at bidraget fra deposition til forekomsten af phthalater i havets overfladevand ikke kan betragtes som en dominerende kilde til den observerede ophobning af phthalater i havsedimenter via sedimentation af organisk materiale.

Transporten fra vand til luft er tilmed større for havvand end for de kontinentale vandige compartments (448 mod $65 \cdot 10^{12} \text{ m}^3/\text{år}$) (Sand-Jensen et al., 1991), hvilket understøtter muligheden for en sammenlignelig modsatrettet transport af phthalater over vand-luft skillefladen.

I byområder må bidraget fra deposition til forekomsten af phthalater i ferske overfladevande betragtes langt mere betydelig, mens den direkte kontaminering af kontinentale vandige compartment dog stadig må betragtes som dominerende årsag til de målte koncentrationer.

Tilstedeværelsen af en øget mængde opløst organisk materiale i havvand, i en størrelse, der langt overskrider bidraget fra den naturlige omsætning, har indikeret en transport hidrørende fra kontinentale tilløb.

I en samlet vurdering af betydningen af de enkelte transportveje, kan det på baggrund af ovenstående konkluderes at den direkte kontaminering af overfladevandet er den mest dominerende transportvej for phthalaterne, samt at den dominerende årsag til en øget koncentration af phthalater i sedimenter, skyldes transport vis det vandige compartment system, dvs. fra kontinentale ferske vande. Selv de højest målte luftkoncentrationer er for lave til at kunne forklare koncentrationen af phthalater i overfladevand, hvilket betyder at vand må betragtes som den dominerende transportvej for phthalater i miljøet.

Den stigende mængde af antropogene stoffer i jorden kan tænkes, at have indflydelse på phthalaterne transport i miljøet. Adsorptionen af især de højmolekylær vægtige phthalater til suspenderet organisk materiale i overfladevand synes at være en signifikant årsag til forekomsten af phthalater i sedimenter. Sidstnævnte sker

dels via sedimentation af suspenderet organiske materiale, og dels via sedimentation af døde mikroorganismer (naturlig omsætning). Under sedimentationsprocessen vil der kunne ske en yderligere sorption af antropogene stoffer til det organiske materiale. Phthalater har tilsyneladende en stor tendens til ophobning i skilleflader grundet deres lave vandopløseligheder; en proces der synes at være drevet af solvofobe effekter samt phthalaternes kolloidale egenskaber i vandige faser. Endvidere har de tendens til ophobning i overflader i form af deres lave densitet relativt til vand.

Omsætningstiden i havet er 3.000 år og i grundvand er omsætningstiden ca. 60.000 år. Disse to vandige compartment udgør procentmæssigt størstedelen af jordens vandpuljer, og indebærer, grundet den høje omsætningstid, en potentiel risiko for ende op som depot for antropogene stoffer. Den mikrobielle aktivitet i sediment såvel som grundvand er meget ringe grundet ofte forekommende anoxiske forhold.

Denne litteraturundersøgelse af afsløret en signifikant betydning af tilstedeværelsen af co-solutter i form af en øget antropogen pulje af stoffer i miljøet samt en øget mængde opløst organisk materiale. En effekt der nok bør belyses yderligere i fremtiden.

7 Referenceliste

- Abraham, M.H., Chadha, H.S., Whiting, G.S., Mitchell, R.C. (1994): Hydrogen bonding, 32. An analysis of water-octanol and water-alkane partitioning and the delta log P parameter of Seiler. *J. Pharm. Sci.* 83, 1085-1100
- Aceves, M., Grimalt, J.O. (1993): Large and small particle size screening of organic compounds in urban air. *Atm. Environ.* 27B, 251-263
- Al-Omran, L.A., Preston, M.R. (1987): The influence of phthalate esters with suspended particulate material in fresh and marine waters. *Environ. Pollut.* 46, 177-186
- Ames, T.T., Grulke, E.A. (1995): Group contribution method for predicting equilibria of nonionic organic compounds between soil organic matter and water. *Environ. Sci. Technol.* 29, 2273-2279
- Amiel, A.J., Magaritz, M., Ronen, D., Lindstrand, O. (1990): Dissolved organic carbon in the unsaturated zone under land irrigated by wastewater effluent. *Res. J. WPCF* 62, 861-866
- Asman, W.A.H., Jensen, P.K. (1992): Processer for våddeposition. Havforsnng fra Miljøstyrelsen, København
- Atlas, E., Giam, C.S. (1981): Global transport of organic pollutants: Ambient concentrations in the remote marine atmosphere. *Science* 211, 163-165
- Atlas, E., Giam, G.S. (1988): Ambient concentration and precipitation scavenging of atmospheric organic pollutants. *Water, Air and Soil Pollution* 38, 19-36
- Aveyard, R., Binks, B.P., Fletcher, P.D.I., Kingston, P.A., Pitt, A.R. (1994): Surface Chemistry and microemulsion formation in systems containing dialkylphthalate esters as oils. *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* 90, 2743-2751
- Bahnick, D.A., Doucette, W.J. (1988): Use of molecular connectivity indices to estimate soil sorption coefficients for organic chemicals. *Chemosphere* 17, 1703-1715
- Banerjee, P., Piwoni, M.D., Ebeid, K. (1985): Sorption of organic conataminants to low carbon subsurface core. *Chemosphere* 14, 1057-1067
- Banerjee, S., Yalkowsky, S.H. (1988): Cosolvent-induced solubilization of hydrophobic compounds into water. *Anal. Chem.* 60, 2153-2155
- Berglund, R.N., Liu, B.Y.H. (1973): Generation of monodisperse aerosol standards. *Environ. Sci. Technol.* 7, 147-153
- Bintein, S., Devillers, J. (1994): QSAR for organic chemical sorption in soils and sediments. *Chemosphere* 28, 1171-1188
- Blanchard, D.C. (1975): Bubble Scavenging and the water-to air transfer of organic material in the sea. In: Applied chemistry at protein interfaces. R.E.Baier ed. *Advances in Chemistry Chemical Society*, Vol. 145, Washington, DC, 360-387
- Boehm, P.D., Quinn, J.G. (1973): Solubilization of hydrocarbons by the dissolved organic matter in sea water. *Geochim. Cosmochim. Acta* 37, 2459-2477

- Brown, D.S., Flagg, E.W. (1981): Empirical prediction of organic pollutant sorption in naturel sediments. *J. Environ. Qual.* 10, 382-386
- Brown, D., Thompson, R.S., Stewart, K.M., Croudace, C.P., Gillings, E. (1996): The effect of phthalate ester plasticisers on the emergence of the midge from treated sediments. *Chemosphere* 32, 2177-2187
- Brusseau, M.L. (1991): Influence of sorbate structure on nonequilibrium sorption of organic compounds. *Environ. Sci. Technol.* 25, 1501-1506
- Brusseau, M.L. (1993): Using QSAR to evaluate phenomenological models for sorption of organic compounds by soil. *Environ. Toxicol. Chem.* 12, 1835-1846
- Brusseau, M.L., Wood, A.L., Rao, P.S.C. (1991): Influence of organic cosolvents on the sorption kinetics of hydrophobic organic chemicals. *American Chemical Society* 25, 903-910
- Burris, D.R., Antworth, C.P., Stauffer, T.B., MacIntyre, W.G. (1991): Humic acid-modified silica as a model aquifer material. *Environ. Toxicol. Chem.* 10, 433-440
- BUA report. Map 4. Edited by the GDCh-Advisory Committee on existing chemicals of environmental relevance (1986): Di(2-ethylhexyl)phthalate
- BUA. Map 22. GDCh-Advisory Committee on existing chemicals of environmental relevance (1993): Dibutylphthalate. BUA
- Carter, C.W., Suffet, I.H. (1983): Interactions between dissolved humic and fulvic acids and pollutants in aquatic environments. In: *Fate of Chemicals in the Environment*, R.L. Swann and A. Eschenroeder. ACS Symposium Series vol. 225, American Chemical Society, Washington DC, 215-229
- Chen, F., Holten-Andersen, J., Tyle, H. (1993): New developments of the UNIFAC model for environmental application. *Chemosphere* 26, 1325-1354
- Chin, Yu-Ping, Peven, C.S., Weber, W.J.J. (1988): Estimating soil/sediment partition coefficients for organic compounds by high performance reverse phase liquid chromatography. *Wat. Res.* 22, 873-881
- Chiou, C.T., Kile, D.E., Brinton, T.I., Malcolm, R.L., Leenheer, J.A., MacCarthy, P. (1987): A comparison of water solubility enhancements of organic solutes by aquatic humic materials and commercial humic acids. *Environ. Sci. Technol.* 21, 1231-1234
- Chiou, C.T., Malcolm, R.L., Brinton, T.I., Kile, D.E. (1986): Water solubility enhancement of some organic pollutants and pesticides by dissolved humic and fulvic acids. *Environ. Sci. Technol.* 20, 502-508
- Chiou, C.T., Peters, L.J., Freed, V.H. (1979): A physical concept of soil-water equilibria for nonionic organic compounds. *Science* 206, 831-832
- Cicciooli, P., Cecinato, A., Brancaleoni, E., Montagnoli, M., Allgrini, I. (1994): Chemical composition of particulate organic matter (POM) collected at Terre Novo Bay in Antarctica. *Intern. J. Anal. Chem.* 55, 47-59
- Cini, R., Desideri, P., Lepri, L. (1994): Transport of organic compounds across the air/sea interface of artificial and naturel marine aerosols. *Anal. Chim. Acta* 291, 329-340

- Clement, R.E., Karasek, F.W. (1982): Distribution of organic compounds adsorbed on size-fractionated municipal incinerator fly-ash particles. *J. Chromat.* 234, 395-405
- Clements, R.G., Cash, G.C. (1996): Comparison of structure-activity relationships derived from two methods for estimating octanol-water partition coefficients. *SAR QSAR Environm. Res.* 5, 113-124
- Cruz, L.A., Jenke, M.P., Kenley, R.A., Chen, M.J., Jenke, D.R. (1990): Influence of solute degradation on accumulation of solutes migrating into solution from polymeric parenteral containers. *Pharm. Res.* 7, 967-972
- Di Toro, D.M. (1985): A particle interaction model of reversible organic chemical sorption. *Chemosphere* 14, 1503-1538
- Eadsforth, C.V., Moser, P. (1983): Assessment of reverse-phase chromatographic methods for determining partition coefficients. *Chemosphere* 12, 1459-1475
- Eganhouse, R.P., Calder, J.A. (1976): The solubility of medium molecular weight aromatic hydrocarbons and the effect of hydrocarbon co-solutes and salinity. *Geochem. Cosmochim. Acta* 40, 555-561
- Ehrhardt, M., Derenbach, J. (1980): Phthalate esters in the Kiel Bight. *Mar. Chem.* 8, 339-346
- Enfield, C.G., Bengtsson, G., Lindquist, R. (1989): Influence of macromolecules on chemical transport. *Environ. Sci. Technol.* 23, 1278-1286
- Engelhardt, G., Wallnöfer, P.R. (1975): The microbial metabolism of Di-n-butyl phthalate and related dialkyl phthalates. *Bull. Environm. Contam. Toxicol.* 13, 342-347.
- Engelhardt, G., Wallnöfer, P.R. (1978): Metabolism of mono-n-butyl phthalate by soil bacteria. *App. Environ. Microbiol.* 35, 243-246
- Fatoki, O.S., Ogunfowokan, A.O. (1993): Determination of phthalate ester plasticizers in the aquatic environment of southwestern Nigeria. *Environ. Int.* 19, 619-623
- Fatoki, O.S., Vernon, F. (1990): Phthalate esters in rivers of the greater Manchester area, UK. *Sci. Tot. Environ.* 95, 227-232
- Fishbein, L., Albro, W. (1972): Chromatographic and biological aspects of the phthalate esters. *J. Chromat.* 70, 365-412
- Fürtmann, K. (1994): Phthalates in surface water - a method for routine trace level analysis. *Fresenius J. Anal. Chem.* 348, 291-296
- Fürtmann, K. (1993): Phthalate in der aquatischen Umwelt. Thesis University of Duisburg
- Fürtmann, K. (1996): Phthalates in the aquatic environment. European Council for Plasticisers and Intermediates
- Garrett, W.D. (1967): The organic chemical composition of the ocean surface. *Deep-Sea Res.* 14, 221-227
- Gershey, R.M. (1983): A bubble adsorption device for the isolation of surface-active organic matter in seawater. *Limnol. Oceanogr.* 28, 395-400
- Ghosh, K., Schnitzer, M. (1980): Macromolecular structures of humic substances. *Soil Science* 129, 266-276
- Giam, C.S., Atlas, E., Powers, M.A.Jr., Leonard, J.E. (1984): Phthalic acid esters. In: *The handbook of environmental chemistry*. 1st

- ed. Vol. 3 part c. (O. Hutzinger, ed.) Springer-Verlag Berlin Heidelberg, Berlin, 67-142
- Giam, C.S., Chan, H.S., Neff, G.S., Atlas, E.L. (1978): Phthalate Ester Plasticizers: A New Class of Marine Pollutant. *Science* 199, 419-421
 - Gledhill, W.E., Kaley, R.G., Adams, W.J., Hicks, O., Michael, P.R., Saeger, V.W., LeBlanc, G.A. (1980): An environmental safety assessment of butyl benzyl phthalate. *Environ. Sci Technol.* 14, 301-305
 - Goldman, J.C., Dennett, M.R., Frew, N.M. (1988): Surfactant effects on air-sea gas exchange under turbulent conditions. *Deep-Sea Res.* 35, 1953-1970
 - Gordon, J.E., Thorne, R.L. (1967): Salt effects on non-electrolyte activity coefficients in mixed aqueous electrolyte solutions-II. Artificial and natural sea waters. *Geochim. Cosmochim. Acta* 31, 2433-2443
 - Graham, P.R. (1973): Phthalate Ester Plasticizers-Why and How They Are Used. *Environ. Health Perspect.* 3, 3-12
 - Grimberg, S.J., Miller, C.T., Aitken, M:D (1996): Surfactant-enhanced dissolution of phenanthren into water for laminar flow conditions. *Environ. Sci. Technol.* 30, 2967-2974
 - Group, E.F.Jr. (1986): Environmental fate and aquatic toxicology studies on phthalate esters. *Environ. Health Perspect.* 65, 337-340
 - Guardiola, J., Ventura, F., Rivera, J. (1989): Occurrence of industrial organic pollution in a groundwater supply: screening, monitoring and evaluation of treatment processes. *Water sup.* 7, 11-16
 - Haigh, S.D. (1996): A review of the interaction of surfactants with organic contaminants in soil. *The Science of the Total Environment* 185, 161-170
 - Hall, L.H., Kier, L.B. (1995): Electropological state indices for atom types: A novel combination of electronic, topological, and valens state information. *J. Chem. Inf. Comput. Sci.* 35, 1039-1045
 - Hall, L.H., Mohny, B., Kier, L.B. (1991): The electropological state: Structure information at the atomic level for molecular graphs. *J. Chem. Inf. Comput. Sci.* 31, 76-82
 - Hancsh, C., Quinlan, J.E., Lawrence, G.L. (1968): The LFER between Partition Coefficients and the aqueous Solubility of Organic Liquids. *J. Org. Chem.* 33, 347-350
 - Hassett, J.J., Means, J.C., Banwart, W.L., Wood, S.G. (1980): Sorption properties of sediments and energy related pollutants. EPA. 600. Map 3-80-041
 - Hefter, G.T. (1992): Solubility data series. Vol. 49
 - Herring, R., Bering, C.L. (1988): Effects of phthalate Esters on plant seedling and reversal by a soil microorganism. *Bull. Environ. Contam. Toxicol.* 40, 626-632
 - Hoff, R.M., Chan, K.-W. (1987): Measurement of polycyclic aromatic hydrocarbons in the air along the Niagara river. *Environ. Sci. Technol.* 21, 556-561
 - Hoffmann, L. (1996): Massestrømsanalyse for phthalater, Miljøstyrelsen, Miljøprojekt nr. 320, København, Danmark
 - Howard, P.H., Banerjee, S., Robillard, K.H. (1985): Measurement of water solubilities, octanol/water partition coefficients and va-

- por pressures of commercial phthalate esters. *Environ. Toxicol. Chem.* 4, 653-661
- Jarvis, N.L., Garrett, W.D., Scheiman, M.A., Timmons, C.O. (1967): Surface chemical characterization of surface-active material in seawater. *Lim. Oceano.* 12, 88-96
 - Jenke, D.R. (1996): Liquid chromatographic estimation of octanol/water partition coefficients with a high efficiency, non-porous, ultrasmall particle size reverse phase stationary phase. *J. Liq. Chrom. and Rel. Technol.* 19, 2227-2245
 - Karickhoff, S.W. (1981): Semi-empirical estimation of sorption of hydrophobic pollutants on natural sediments and soils. *Chemosphere* 10, 833-846
 - Karickhoff, S.W. (1984): Organic pollutant sorption in aquatic systems. *J. Hyd. Eng.* 110, 707-733
 - Karickhoff, S.W., Brown, D.S., Scott, T.A. (1979): Sorption of hydrophobic pollutants on natural sediments. *Wat. Res.* 13, 241-248
 - Kenaga, E.E., Goring, C.A.I. (1980): Relationship between water solubility, soil sorption, octanol-water partitioning, and concentration of chemicals in biota. In: *Aquatic toxicology. Proceedings of the third annual symposium on aquatic toxicology.* ASTM special technical publication 707 ed. Vol. 04-707000-16. (Eds: Eaton, J.G.; Parrish, P.R., Hendricks, A.C.) ASTM, 1916 Race Street, Philadelphia, Pa. 19103, 78-115
 - Kenaga, E.E. (1980): Predicted bioconcentration factors and soil sorption coefficients of pesticides and other chemicals. *Ecotox. Environ. Saf.* 4, 26-38
 - Kenley, R.A., Jenke, D.R. (1990): Determination of solute-polymer interaction properties and their application to parenteral product container compatibility evaluations. *Pharm. Res.* 7, 911-918
 - Keyser, P., Pujar, B.G., Eaton, R.W., Ribbons, D.W. (1976): Biodegradation of the Phthalates and their Esters by bacteria. *Environ. Health Perspect.* 18, 159-166
 - Kier, L.B., Hall, L.H. (1990): The molecular connectivity of non-sigma electrons. *Rep. Mol. Theory* 1, 121-125
 - Kier, L.B., Hall, L.H. (1990): An electrotopological-state index for atoms in molecules. *Pharm. Res.* 7 no.8, 801-807
 - Kier, L.B., Hall, L.H. (1991): A Differential molecular connectivity index. *QSAR* 10, 134-140
 - Kier, L.B., Hall, L.H., Frazer, J.W. (1991): An index of electrotopological state for atoms in molecules. *J. Math. Chem.* 7, 229-241
 - Kirchmann, H., Tengsved, A. (1991): Organic Pollutants in Sewage Sludge. *Swedish J. Agric. Res.* 21
 - Kjeldsen, P., Christensen, T.H. (1996): Kemiske stoffers opførsel i jord og grundvand. *Miljøstyrelsen, Bind 1 og 2, nr. 20, København, Danmark*
 - Kjølholt, J., Juhl, B. (1996): Atmospheric deposition of heavy metals and organic contaminants. *Miljøstyrelsen, København*
 - Kock, A.C., Lord, D.A. (1987): A simple procedure for determining octanol-water partition coefficients using reverse phase high performance liquid chromatography (RHPLC). *Chemosphere* 16, 133-142
 - Krop, H.B., van Velzen, M.J.M., Parsons, J.R., Govers, H.A.J. (1997): n-octanol-water partition coefficients, aqueous solubilities

- and Henry's law constants of fatty acid esters. *Chemosphere* 34, 107-119
- Kuhnt, G. (1993): Behavior and fate of surfactants in soil. *Environ. Toxicol. Chem.* 12, 1813-1820
 - Leahy, D.E. (1986): Intrinsic molecular volume as a measure of the cavity term in linear solvation energy relationships: octanol-water partition coefficients and aqueous solubilities. *J. Pharm. Sci.* 75, 629-636
 - Lee, L.S., Rao, P.S.C., Brusseau, M.L., Ogwada, R.A. (1988): Nonequilibrium sorption of organic contaminants during flow through columns of aquifer materials. *Environ. Toxicol. Chem.* 7, 779-793
 - Leo, A., Hansch, C., Elkins, D. (1971): Partition coefficients and their uses. *Chem. Rev.* 71, 525-554
 - Leyder, F., Boulanger, P. (1983): Ultraviolet Absorption, Aqueous Solubility, and Octanol-Water Partition for several Phthalates. *Bull. Environ. Contam. Toxicol.* 30, 152-157
 - Ligocki, M.P., Leuenberger, C., Pankow, J.F. (1985a): Trace organic compounds in rain-II. Gas scavenging of neutral organic compounds. *Atm. Environm.* 19, 1609-1617
 - Ligocki, M.P., Leuenberger, C., Pankow, J.F. (1985b): Trace organics compounds in rain-III. Particle scavenging of neutral organic compounds. *Atm. Environ.* 19, 1619-1626
 - Løkke, H. (1988): PDB, dioxiner, phthalater og phenoler. In: *Kemiske stoffer i landjordmiljøer.* (A. Helveg, ed.) Teknisk Forlag A/S, København, 178-182
 - Løkke, H., Rasmussen, L. (1983): Phytotoxicological Effects of Di-(2-Ethyl Hexyl)-Phthalat and Di-n-Butyl-Phthalat on Higher Plants in Laboratory and Field Experiments. *Environ. Pollut.* 32, 179-199
 - Lu, P.-Y., Metcalf, R.L. (1975): Environmental fate and biodegradability of benzene derivatives as studied in a model aquatic ecosystem. *Environ. Health Perspect.* 10, 269-284
 - Lyman, W.J., Reehl, W.F. (1990): solubility in water/adsorption coefficients for soils and sediments. In: *Handbook of chemical property estimation methods.* American Chemical Society, Washington, DC
 - Macek, K.J., Petrocelli, S.R., Sleight, B.H. (1979): Considerations in assessing the potential for, and significance of, biomagnification of chemical residues in aquatic food chains. In: *Aquatic toxicology.* American society for testing and materials ed. Vol. ASTM STP 667. (L.L. Marking, R.A. Kimerle, eds.) ASTM special technical publication 667, 251-268
 - Mallon, B.J., Bishop, D.J., Harrison, F.L. (1985): Comparison of organic combustion products in fly ash collected by a venturi wet scrubber and an electrostatic precipitator at a coal-fired power station. *Environ. Sci. and Technol.* 19, 186-193
 - Mathur, S.P. (1974): Phthalate esters in the environment: Pollutants or natural products? *J. Environ. Qual.* 3, 189-197
 - Matsuda, K., Schitzer, M. (1971): Reactions between fulvic acid, a soil humic material, and dialkyl phthalates. *Bull. Environ. Contam. Toxicol.* 6, 200-204
 - Matsuda, K., Schnitzer, M. (1971): Reactions Between Fulvic Acid, a soil Humic Material, and dialkyl phthalates. *Bull. Environ. Contam. Toxicol.* 6, 200-204

- Mayer, F.L.J., Stalling, D.L., Johnson, J.L. (1972): Phthalate esters as environmental contaminants. *Nature* 238, 411-413
- McAuliffe, C. (1969): Solubility in water of normal C9 and c10 alkane hydrocarbons. *Science* 163, 478-479
- Michael, P.R., Adams, W.J., Werner, A.F., Hicks, O. (1984): Surveillance of phthalate esters in surface waters and sediments in the united states. *Environ. Toxicol. Chem.* 3, 377-389
- Miller, M.M., Wasik, S.P., Huang, G.-L., Shiu, W.-Y., Mackay, D. (1985): Relationship between octanol-water coefficient and aqueous solubility. *Environ. Sci. Technol.* 19, 522-529
- Müller, G., Dominik, J., Reuther, R., Malisch, R., Schulte, E., Acker, L., Irion, G. (1980): Sedimentary record of environmental pollution in the western Baltic Sea. *Naturw.* 67, 595-600
- Müller, J., Kördel, W. (1993): Occurrence and fate of phthalates in soil and plants. *Sci. Tot. Environ.* 0, 431-437
- Munger, J.W., Jacob, D.J., Waldman, J.M., Hoffman, M.R. (1983): Fogwater chemistry in urban atmosphere. *J. Geophys. Res.* 88, 5109-5121
- Murray, H.E., Ray, L.E., Giam, C.S. (1981): Analysis of marine sediment, water and biota for selected organic pollutants. *Chemosphere* 10, 1327-1334
- Murray, H.E., Ray, L.E., Giam, C.S. (1981): Phthalic Acid esters, total DDT's and polychlorinated biphenyls in marine samples from Galveston Bay, Texas. *Bull. Environ. Contam. Toxicol.* 26, 769-774
- Muszkat, L., Raucher, D., Magaritz, M., Ronen, D., Amiel, A.J. (1993): Unsaturated zone and ground water contamination by organic pollutants in a sewage-effluent-irrigated site. *G. Water* 31, 556-565
- Muszkat, L. (1989): Large Scale contamination of deep groundwaters by organic pollutants. In: *Advances in mass spectrometry*. Heyden and sons ed. Vol. 11B. (P. Longevialle, ed.) Heyden and sons, London, 1628-1629
- Muszkat, L., Raucher, D., Magaritz, M., Ronen, D., Amiel, A.J. (1993): Unsaturated zone and groundwater contamination by organic pollutants in a sewage-effluent-irrigated site. *G. Water* 31, 556-565
- Nielsen, E., Larsen, P.B. (1996): Toxicological evaluation and limit values for DEHP and phthalates, other than DEHP. Miljøstyrelsen, Environmental Review no. 6, København, Danmark
- Nordic Council of ministers (1996): Chemicals with estrogen-like effects. TemaNord. Rapport nr. 580
- OECD guideline (1995): OECD Water solubility. 105, 7.
- O'Connor, D.J., Connolly, J.P. (1980): The effect of concentration of adsorbing solids on the partition coefficient. *Wat. Res.* 14, 1517-1523
- O'Connor, G.A. (1996): Organic compounds in sludge-amended soils and their potential for uptake by crop plants. *Sci. Tot. Environ.* 185, 71-81
- Ogner, G., Schnitzer, M. (1970): Humic Substances: Fulvic Acid-Dialkyl Phthalate Complexes and Their Role in Pollution. *Science* 170, 317-318

- O'Grady, D.P., Howard, P.H., Werner, A.F. (1985): Activated Sludge Biodegradation of 12 Commercial Phthalate Esters. *App. Environ. Microbiol.* 49, 443-445
- Park, J.H., Lee, H.J. (1993): Estimation of bioconcentration factor in fish, adsorption coefficient for soils and sediments and interfacial tension with water for organic nonelectrolytes based on the linear solvation energy relationships. *Chemosphere* 26, 1905-1916
- Peakall, D.B. (1975): Phthalate esters: Occurrence and biological effects. In: *Residue reviews*. Vol. 54. (J.D. Gunther, ed.) Springer-Verlag
- Pedersen, F., Larsen, J. (1996): Review of environmental fate and effects of di(2-ethylhexyl)phthalate. *Miljøstyrelsen*, nr. 54, København, Danmark
- Peterson, J.C., Freeman, D.H. (1982): Phthalate Ester Concentration variations in dated sediment cores from the Chesapeake Bay. *Environ. Sci. Technol.* 16, 464-469
- Peterson, J.C., Freeman, D.H. (1984): Variations of phthalate ester concentrations in sediments from the Chester River, Maryland. *Intern. J. Anal. Chem.* 18, 237-252
- Pierson, P.J.F., Galuszka, F., Lemke, H. (1974): Influence de la structure et de la longueur des chaînes d'alcools sur les propriétés plastifiantes des phthalates correspondants. *Ang. Makromol. Chem.* 38, 167-189
- Poppe, A.C. (1986): Migrationsgeschwindigkeit von phthalatweichmachern in weich-PVC bei raumtemperatur. *Kunststoffe* 76, 583-585
- Potin-Gautier, M., Grenier, P., Bonastre, J. (1982): Nouvelle application analytique de la méthode de détermination des pressions de vapeur par saturation d'un gaz inerte. *Anal. Lett.* 15, 1431-1448
- Preston, M.R., Al-Omran, L.A. (1989): Phthalate Ester speciation in estuarine water, suspended particulates and sediments. *Environ. Pollut.* 62, 183-193
- Püttmann, W., Bracke, R. (1995): Extractable organic compounds in the clay mineral sealing of a waste disposal site. *Org. Geochem.* 23, 43-54
- Rao, G.V., Venkatasubramanian, N. (1971): Alkaline hydrolysis of aromatic dicarboxylic esters in aqueous DMSO. *Aust. J. Chem.* 24, 1-674
- Rao, P.S.C., Hornsby, A.G.T., Kilcrease, D.P., Nkedi-Kizza, P. (1985): Sorption and transport of hydrophobic organic chemicals in aqueous and mixed solvent systems: model development and preliminary evaluation. *J. Environ. Qual.* 14, 376-382
- Rasmussen, A.G. (1998): Prediction of Aqueous Solubilities and Octanol-Water Coefficients of Phthalates by the UNIFAC Group Contribution Method. *Arbejdsrapport fra DMU*, nr. 69, Danmarks Miljøundersøgelser, Roskilde
- Ray, L.E., Giam, C.S. (1984): Organic pollutants in Texas coastal waters. *Marine Envir. Res.* 14, 513-514
- Rogers, H.R. (1996): Sources, behaviour and fate of organic contaminants during sewage sludges. *Sci. Tot. Environ.* 185, 3-26
- Ronen, D., Magaritz, M., Almon, E., Amiel, A.J. (1987): Anthropogenic anoxification ("eutrophication") of the water table region of a deep phreatic aquifer. *Wat. Res.* 23, 1554-1560

- Russell, D.J., McDuffie, B. (1986): Chemodynamic properties of phthalate esters: partitioning and soil migration. *Chemosphere* 15, 1003-1021
- Russell, D.J., McDuffie, B., Fineberg, S. (1985): The effect of biodegradation on the determination of some chemodynamic properties of phthalate esters. *J. Environ. Sci. Health* 8 (A20), 927-941
- Sabljic', A., Güsten, H., Hermens, J., Opperhulzen, A. (1993): Modeling octanol/water partition coefficients by molecular topology: chlorinated benzenes and biphenyls. *Environ. Sci. Technol.* 27, 1394-1402
- Sabljic', A., Güsten, H., Verhaar, H., Hermens, J. (1995): QSAR modelling of soil sorption. Improvements and systematics of log K_{oc} versus log K_{ow} correlations. *Chemosphere* 31, 4489-4514
- Saeger, V.W., Tucker, E.S. (1976): Biodegradation of phthalic acid esters in river water and activated sludge. *App. Environ. Microbiol.* 31, 29-34
- Sand-Jensen, K., Iversen, T.M., Lindegaard, C. (1991): *Basisbog i Ferskvands økologi*. Gads Forlag, København
- Schnitzer, M. (1978): Humic substances: Chemistry and reactions. In: soil organic matter. Elsevier scientific publishing company ed. Vol. Development in soil science 8. (M. Schnitzer, S.U. Khan, eds.) Elsevier scientific publisher company, Amsterdam, 2-64
- Schwartz, H.E., Anzion, C.J.M., van Vliet, H.P.M., Peerebooms, J.W.C., Brinkman, U.A.T. (1979): Analysis of phthalate esters in sediments from Dutch Rivers by means of HPLC. *Intern. J. Environ. Anal. Chem.* 6, 133-144
- Schwarz, F.P., Miller, J. (1980): Determination of the aqueous solubilities of organic liquids at 10.0, 20.0, and 30.0 degrees by elution chromatography. *Anal. Chem.* 52, 2162-2164.
- Schwarzenbach, R.P., Gschwend, P.M., Imboden, D.M. (1993): *Environmental organic chemistry*. Wiley-Interscience, New York
- Shanker, R., Ramakrishna, C., Seth, P.K. (1985): Degradation of some phthalic acid esters in soil. *Environ. Pollut.* 39, 1-7
- Sheldon, Linda S; Hites, Ronald A (1978): Organic compounds in the Delaware River. *Environ. Sci. Technol.* 12, 1188-1194
- Smistad, G., Waaler, T. (1989): Migration of plastic additives from soft polyvinyl chloride bags into normal saline and glucose infusions. *Acta Pharm. Nord.* 1, 287-290
- Södergren, A. (1982): Significance of interfaces in the distribution and metabolism of di-2-ethylhexyl phthalate in an aquatic laboratory model ecosystem. *Environ. Pollut.* 27, 263-274
- Spurlock, F.C. (1995): Estimation of humic-based sorption enthalpies from nonlinear isotherm temperature dependence: Theoretical development and application to substituted phenylureas. *J. Environ. Qual.* 24, 42-49
- Spurlock, F.C., Biggar, J.W. (1994): Thermodynamics of organic chemical partition in soils. 3. Nonlinear partition from water-miscible cosolvent solutions. *Environ. Sci. Technol.* 28, 1003-1009
- Spurlock, F.C., Biggar, J.W. (1994): Thermodynamics of organic chemical partition in soils. 1. Development of a general partition model and application to linear isotherms. *Environ. Sci. Technol.* 28, 989-994

- Staples, C.A., Peterson, D.R., Parkerton, T.F., Adams, W.J. (1997): The environmental fate of phthalate esters: a literature review. *Chemosphere* 35, 667-749
- Stumm, W. (Ed.) (1987): *Aquatic surface chemistry. Chemical processes at the particle-water interface.* Wiley, New York
- Sullivan, K.F., Atlas, E.L., Giam, C.S. (1980): Adsorption of phthalic acid esters from seawater. *Environ. Sci. Technol.* 16, 428-432
- Sullivan, K.F., Atlas, E.L., Giam, C.-S. (1981): Loss of Phthalic Acid Esters and Polychlorinated Biphenyls from Seawater Samples during Storage. *Anal. Chem.* 53, 1718-1719
- Sullivan, K.F., Atlas, E.L., Giam, C.-S. (1982): Adsorption of phthalic acid esters from seawater. *Environ. Sci. Technol.* 16, 428-432
- Taft, R.W., Abraham, M.H., Famini, G.R., Doherty, R.M., Abboud, J.-L. M., Kamlet, M.J. (1985): Solubility properties in polymers and biological media 5: An analysis of the physicochemical properties which influence octanol-water partition coefficients of aliphatic and aromatic solutes. *J. Pharm. Sci.* 72, 807-814
- Takeda, S., Wakida, S.-I., Yamane, M., Kawahara, A., Higashi, K. (1993): Migration behavior of phthalate esters in micellar electrokinetic chromatography with or without added methanol. *Anal. Chem.* 65, 2489-2492
- Tewari, Y.B., Miller, M.M., Wasik, S.P., Martire, D.E. (1982): Aqueous solubility and octanol/water partition coefficient of organic compounds at 25 degrees. *J. Chem. Eng. Data* 27, 451-454
- Thomas, G.H. (1973): Quantitative determination and confirmation of identity of trace amounts of dialkyl phthalates in environmental samples. *Environ. Health Perspect.* 3, 23-28
- Thomsen, M., Carlsen, L. (1998): SAR/QSAR Approaches to Solubility, Partitioning and Sorption of Phthalates. *Chemosphere*, in press
- Thyérén, A. (1988): *Phthalate esters in the environment: analytical methods, occurrence, distribution and biological effects.* Department of ecology, animal ecology, Lund university, Sweden ed. Grahns Boktryckeri AB, Lund 1988, Lund. 92 pages
- Toppari, J., Larsen, J.C., Christiansen, Giwercman, A., Grandjean, P., Guillette, L.J.Jr., Jégou, B., Jensen, T.K., Jouannet, P., Keiding, N., Leffers, H., McLacglan, J.A., Meyer, O., Müller, J., Meyts, E.R.-D., Scheike, T., Sharpe, S., Sumpter, J., Skakkebak, N.E. (1995): *Male reproductive Health and Environmental Chemicals with Estrogenic Effects.* Miljøprojekt nr. 290
- Valsaraj, K.T., Thibodeaux, L.J. (1989): Relationship between micelle-water and octanol-water constants for hydrophobic organics of environmental interest. *Wat. Res.* 23, 183-189
- Veith, G.D., Morris, R.T. (1978): A Rapid method for estimating Log P for organic chemicals. EPA EPA-600/3-78-049
- Verschueren, K. (1983): *Handbook of environmental data on organic chemicals.* Library of congress cataloging in publication data, 2. ed., VNR, New York, 1310 pages
- Vikelsøe, J., Thomsen, M., Johansen, E., Carlsen, L. (1998): *Phthalate and Nonylphenols in Soil. A Field Study of Soil Profiles.* National Environmental Research Institute, to be published

- Villa, F.J.G.L., Bautista, J.M., Rio, J.C.D. Martin, F. (1995): Evolution of chemicals within the dump profile in a controlled landfill. *Chemosphere* 31, 2817-2825
- Wams, T.J. (1987): Diethylhexylphthalate as an environmental contaminant - a review. *Sci. Tot. Environ.* 66, 1-16
- Wershaw, R.L. (1986): A new model for humic materials and their interactions with hydrophobic organic chemicals in soil-water or sediment-water systems. *J. Contam. Hydrol.* 1, 29-45
- WHO-working-group (1992): Diethylhexyl phthalate. World Health Organization, 3-49
- Williams, M.D., Adams, W.J., Parkerton, T.F., Biddinger, G.R., Robillard, K.A. (1995): Sediment sorption coefficient measurements for four Phthalate esters: Experimental results and model theory. *Environ. Toxicol. Chem.* 14, 1477-1486
- Wolfe, N.L., Burns, L.A., Steen, W.C. (1980): Use of linear free energy relationships and evaluative model to assess the fate and transport of phthalate esters in the aquatic environment. *Chemosphere* 9, 393-402
- Wolfe, N.L. (1980): Determining the role of hydrolysis in the fate of organics in natural waters. In: Dynamics, exposure and hazard assessment of toxic chemicals. (R. Haque, ed.), Ann Arbor Science, 163-178
- Wolfe, N.L., Paris, D.F., Steen, W.C., Baughman, G.L. (1980): Correlation of microbial degradation rates with chemical structure. *Environ. Sci. Technol.* 14, 1143-1144
- Wu, S.-C., Gschwend, P.M. (1986): Sorption kinetics of hydrophobic organic compounds to natural sediments and soils. *Environ. Sci. Technol.* 20, 717-725
- Yalkowsky, S.H. (1993): Estimation of the aqueous solubility of complex organic compounds. *Chemosphere* 26, 1239-1261
- Zhu, Y., Sengupta, A.K. (1992): Sorption enhancement of some hydrophilic solutes through polymeric ligand exchange. *Environ. Sci. Technol.* 26, 1990-1998
- Ziogou, K., Kirk, P.W.W., Lester, J.N. (1989): Behaviour of phthalic acid esters during batch anaerobic digestion of sludge. *Wat. Res.* 23, 743-748
- Zoeteman, B.C.J., Harmsen, K., Linders, J.B.H.J., Morra, C.F.H., Slooff, W. (1980): Persistent organic pollutants in river water and ground water of the Netherlands. *Chemosphere* 9, 231-249

Bilagsoversigt

- B.1 LFER mellem damptryk og temperatur 83**
 - B.1.1 Thermodynamisk model til estimering af damptrykket 85
 - B.1.2 Henry's lov konstant 87

- B.2 Phthalaternes vandopløselighed og octanol-vand fordelingskoefficienter 89**
 - B.2.1 Thermodynamiske betragtninger 92
 - B.2.2 Temperaturen indflydelse på opløseligheden 97

- B.3 Effekten af tilstedeværelsen af organiske solutter og solventer 99**
 - B.3.3 Effekten af DOM i form af humus/fulvus fraktioner 99

- B.4 Sorptions isothermer 103**
 - B.4.1 Sorptionsbetragtninger i batchsystemer med ligevægt 105

- B.5 Migration og dispersion af hydrofobe stoffer i jord 109**
 - B.5.1 Diffusionskontrolleret opløsning 109
 - B.5.2 Advektionskontrolleret opløsning 110
 - B.5.3 Transport af opløste stoffer 111
 - B.5.3.1 Diffusion 112
 - B.5.3.2 Advektion/Konvektion 113

- B.6 Effekten af overfladeaktive stoffer 115**

- B.7 Transport over vand-luft skillefladen via aerosoldannelse 117**

B.1 LFER mellem damptryk og temperatur

Relationerne mellem damptryk og temperatur er, i Tabel B1.1, beregnet ud fra eksperimentelle data under følgende antagelser; *i*) V_{gas} (det molære volumen af en gas) er meget større end V_{liq} (det molære volumen af en væske), hvoraf approksimeringen $dV_{\text{gas}} = V_{\text{gas}} - V_{\text{liq}} = V_{\text{gas}}$ antages rimelig (*Schwarzenbach et al., 1993*). *ii*) gasfasen antages ideal, dvs. $V_{\text{gas}} = RT/P^{\circ}$. *iii*) ved temperaturer der ligger langt under den organiske soluts kogepunkt, er dH_{vap} kun svagt temperaturafhængig, hvilket betyder, at dH_{vap} kan betragtes som værende konstant for phthalaterne, idet deres kogepunkter ligger mellem 200 og 400 °C.

Herefter forventes estimerede damptryk som funktion af temperatur at være givet ved Clausius-Clapeyron damptryk-temperatur relation:

$$\frac{d \ln P^{\circ}}{dT} = \frac{dH_{\text{vap}}(T)}{R \cdot T^2} + \text{konstant} \quad (1)$$

der ved integration giver en lineær relation mellem damptryk og temperatur (*Schwarzenbach et al., 1993*):

$$\ln P^{\circ} = \frac{dH_{\text{vap}}(T)}{R} \frac{1}{T} + \text{konstant} \quad (2)$$

Under antagelse af at fordampningsenthalpien er konstant i det betragtede temperaturområde er der i Tabel B1.1 opskrevet lineære relationer mellem damptryk og temperatur for de enkelte phthalater. Dette gør det muligt at extrapolere damptrykket til miljørelevante temperaturer.

I Tabel B1.1 ses et udsnit af de eksperimentelle data, der ligger til grund for de beregnede lineære relationer mellem damptryk og temperatur.

Der ses som forventet et faldende damptryk med en øget molekylvægt. De fleste stoffers damptryk er i litteraturen angivet ved 25 °C. For enkelte af phthalaterne findes endvidere data for damptryk målt ved forskellige temperaturer (*Potin-Gsutier et al., 1982*) damptryk ved forskellige temperaturer angivet i atm.

Tabel B1.1

Ekspimentelt bestemte damptryk ved forskellige temperaturer angivet i atm.

Stofnavn	P° (25°C) (298,15K)	P° (150°C) (423,15)	P° (200°C) (473,15K)	P° (250°C) (523,15K)
DMP*	$2,4 \cdot 10^{-5b}$	$1,71 \cdot 10^{-2c}$	$1,2 \cdot 10^{-1c}$	$4,7 \cdot 10^{-1c}$
DEP**	$8,32 \cdot 10^{-6b}$ $2,17 \cdot 10^{-6e,g}$	$8,29 \cdot 10^{-3c}$	$7,24 \cdot 10^{-2c}$	$3,42 \cdot 10^{-1c}$
DnBP***	$9,55 \cdot 10^{-8b}$ ($4,93 \cdot 10^{-8}$ - $9,87 \cdot 10^{-6}$) ^d $9,57 \cdot 10^{-8e}$ $1,84 \cdot 10^{-8g}$	$1,05 \cdot 10^{-3c}$ $2,63 \cdot 10^{-3f}$ $1,58 \cdot 10^{-3h}$	$1,84 \cdot 10^{-2c}$	$1,32 \cdot 10^{-1c}$
DcH(6)P	$1,14 \cdot 10^{-7g}$	$< 1,32 \cdot 10^{-4c}$	$1,97 \cdot 10^{-3c}$	$3,82 \cdot 10^{-2c}$
DiDP	$4,54 \cdot 10^{-12d}$		$1,45 \cdot 10^{-3c}$ $3,95 \cdot 10^{-4g}$	$1,05 \cdot 10^{-2c}$
DEHP	$1,28 \cdot 10^{-11}$ - $8,49 \cdot 10^{-9d}$ $8,49 \cdot 10^{-9e,g}$		$1,58 \cdot 10^{-3c}$	$2,37 \cdot 10^{-2c}$
BzBP	$1,09 \cdot 10^{-8e}$ ($1,13 \cdot 10^{-8g}$ 20°C)			
DH(6)P	$1,9 \cdot 10^{-5e}$ $1,84 \cdot 10^{-8g}$			
DiNP	$7,11 \cdot 10^{-10e}$			
DNP			$1,32 \cdot 10^{-3g}$ (205°C)	
DMoEP	($1,32 \cdot 10^{-5g}$ 20°C)	$3,95 \cdot 10^{-4g}$		
DOP			$1,58 \cdot 10^{-3g}$	

a: ved 0,66 kpa (Hoffmann, 1996); b: Schwarzenbach et al., 1993; c: Peakall, 1975; d: Hoffmann (1996); e: Howard et al. (1985); f: Verschueren (1983); g: Nielsen & Larsen (1996); h: Potin-Gsutier et al. (1982); *: damptryk $1,32 \cdot 10^{-3}$ ved 100°C og $< 1,32 \cdot 10^{-5}$ ved 20°C, Verschueren (1983). **: damptryk $1,84 \cdot 10^{-2}$ ved 163°C, d.t. $3,95 \cdot 10^{-2}$ ved 182°C, d.t. $9,66 \cdot 10^{-1}$ ved 295°C. Verschueren (1983); ***: damptryk $1,32 \cdot 10^{-4}$ ved 115°C. Verschueren (1983).

B.1.1 Thermodynamisk model til estimering af damptrykket

Fordampningsenthalpien kan udtrykkes som følger (Schwarzenbach et al., 1993):

$$\Delta H_{vap}(T) = \Delta H_{vap}(T_b) + \Delta C_p(T_b) \cdot (T - T_b) \quad (3)$$

hvor varmekapaciteten ved fordampning $\Delta C_p(T_b)$ er forskellen mellem damp og væske varmekapaciteten. Ved at erstatte $\Delta H_{vap}(T)$ i ligning (1) med udtryk (3), samt $\Delta H_{vap}(T_b) = T_b \cdot \Delta S_{vap}(T_b)$ fås følgende udtryk:

$$\ln P^o = \left[\frac{\Delta S(T_b)}{R} + \frac{\Delta C_p(T)}{R} \right] \cdot \left[1 - \frac{T_b}{T} \right] + \frac{\Delta C_p(T_b)}{R} \cdot \left[\ln \frac{T_b}{T} \right] \quad (4)$$

Ændringen i $\Delta C_p(T_b)$, varmekapaciteten under fordampning af organiske væsker, har for mange stoffer vist sig at være næsten proportional med ændringen i entropi, idet forholdet $\Delta C_p(T_b) / \Delta S_{vap}(T_b)$ for et stort antal organiske miljørelevante stoffer ligger mellem -0,6 og -1 (Schwarzenbach et al., 1993). Forholdet vil ligge tættest på -1 for længere kædet alkaner og mere polære forbindelser er forbundet med høje $\Delta C_p(T_b)$, mens det for mindre nonpolære strukturer ligger tættest på -0,6. Ved brug af $\Delta C_p(T_b) / \Delta S_{vap}(T_b) = -0,8$ (lign.5), samt at ændringen i entropi under fordampning ligger omkring $88 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$ (lign.6) for mange organiske stoffer fås følgende:

$$\ln P^o \geq \frac{\Delta S_{vap}(T_b)}{R} \left[1,8 \cdot \left(1 - \frac{T_b}{T} \right) + 0,8 \cdot \left(\ln \frac{T_b}{T} \right) \right] \quad (5)$$

$$\ln P^o \approx 19,1 \cdot \left(1 - \frac{T_b}{T} \right) + 8,5 \cdot \left(\ln \frac{T_b}{T} \right) \quad (6)$$

I Tabel B1.2 er samlet beregnede damptryk som funktion af temperaturen baseret på ligning 6.

Sammenlignet med eksperimentelle data ligger de efter ligning 6 beregnede damptryk indenfor en faktor 2 for de mindste af phthalaterne, mens damptrykket for de længerekædede og mere komplekse phthalater generelt overestimeres. For DEHP og BzBP ses således en overestimering på en faktor 13-20, mens det beregnede damptryk for DOP ved 200°C ligger en faktor 6 over eksperimentelle data. For DNP overestimeres damptrykket en faktor 4 ved 205°C (jvnf. Tabel B1.1). En af årsagerne til overestimering af damptryk for de længerekædede og mere komplekse phthalater, kan skyldes at disse har tendens til at organisere sig i opløsningen ved optimering af intermolekylære van der Waals og polære vekselvirkninger.

Tabel B1.2.

Beregnete damptryk (lign.6) som funktion af temperaturen angivet i atm.

Stofnavn (kg.pkt./smlt .pkt.) angivet i °C	P° (25°C) (298,15K)	P° (150°C) (423,15K)	P° (200°C) (473,15K)	P° (250°C) (523,15K)
DMP (282/0-2)	$1,39 \cdot 10^{-5}$	$2,53 \cdot 10^{-2}$	$1,39 \cdot 10^{-1}$	$5,1 \cdot 10^{-1}$
DEP (296-299/-4)	$6,53 \cdot 10^{-6}$	$1,61 \cdot 10^{-2}$	$9,48 \cdot 10^{-2}$	$3,66 \cdot 10^{-1}$
Dn(3)P (317,5/)	$2,47 \cdot 10^{-6}$	$1,32 \cdot 10^{-2}$	$8,03 \cdot 10^{-2}$	$3,17 \cdot 10^{-1}$
DiBP (296,5/-64)	$6,86 \cdot 10^{-6}$	$1,68 \cdot 10^{-2}$	$9,85 \cdot 10^{-2}$	$3,78 \cdot 10^{-1}$
DnP(5)P (340/-35)	$7,90 \cdot 10^{-7}$	$4,41 \cdot 10^{-3}$	$3,18 \cdot 10^{-2}$	$1,44 \cdot 10^{-1}$
DnH(7)P (342/-55)	$7,15 \cdot 10^{-7}$	$4,14 \cdot 10^{-3}$	$3,02 \cdot 10^{-2}$	$1,38 \cdot 10^{-1}$
DH(7)P (360)	$2,88 \cdot 10^{-7}$	$2,35 \cdot 10^{-3}$	$1,86 \cdot 10^{-2}$	$9,32 \cdot 10^{-2}$
DEHP (370)	$1,74 \cdot 10^{-7}$	$1,71 \cdot 10^{-3}$	$1,42 \cdot 10^{-2}$	$7,24 \cdot 10^{-2}$
BzBP (370-377/)	$1,45 \cdot 10^{-7}$	$1,52 \cdot 10^{-3}$	$1,31 \cdot 10^{-2}$	$6,67 \cdot 10^{-2}$
DPhP (405/)	$2,89 \cdot 10^{-8}$	$5,53 \cdot 10^{-4}$	$5,43 \cdot 10^{-3}$	$3,16 \cdot 10^{-2}$
DBoEP (270/-55)	$2,5 \cdot 10^{-5}$	$3,71 \cdot 10^{-2}$	$1,91 \cdot 10^{-1}$	$6,63 \cdot 10^{-1}$
DMoEP (190-210/-40)	$6,85 \cdot 10^{-4}$	$2,70 \cdot 10^{-1}$	1	2,64
DNP (413/)	$1,92 \cdot 10^{-8}$	$4,25 \cdot 10^{-4}$	$4,34 \cdot 10^{-3}$	$2,61 \cdot 10^{-2}$
DOP (384/-50)	$8,5 \cdot 10^{-8}$	$1,09 \cdot 10^{-3}$	$9,70 \cdot 10^{-3}$	$5,21 \cdot 10^{-2}$

* (Richardson, 1992; Furtmann, 1993)

B.1.2 Henry's lov konstant

Henry's lov konstant kan betragtes som forholdet mellem et stofs fordeling mellem vand og luft fasen ved ligevægt. Ligevægtsfordelingen angives ofte ved gasfase solut partialtrykket over solutkoncentrationen i vandfasen:

$$K_H = \frac{P_i}{C_w} \quad (7)$$

Fugaciteten af et organisk stof i en idealgas fase (f_g) og vandig opløsning (f_w) defineres $f_g = P_i$ og $f_w = \gamma_w x_w P^\circ(l)$, og K_H udtrykkes herefter (Schwarzenbach et al., 1993):

$$K_H = \frac{\gamma_w \cdot x_w \cdot P^\circ(l)}{x_w \cdot V_w^{-1}} = \gamma_w \cdot V_w \cdot P^\circ(l) \quad (8)$$

idet $f_w = f_g$ ved ligevægt og $C_w = x_w/V_w$. x_w er molbrøken af solut i vand, V_w er det molære volumen af vand (soluttens tilstedeværelse ændrer ikke på opløsningens molære volumen; $V_w = 0,018$ l/mol ved 25°C). $P^\circ(l)$, damptrykket over den rene organiske væske, er reference tilstanden.

Henry's lov konstant angives ofte ved mætningspunktet, hvor $x_w^{\text{sat}} = 1/\gamma_w^{\text{sat}} \cdot P^\circ/P^\circ(l)$ for en idealgas:

$$K_w^{\text{sat}} = \frac{P^\circ}{C_w^{\text{sat}}} = \gamma_w^{\text{sat}} \cdot V_w \cdot P^\circ(l) \quad (9)$$

$P^\circ = P^\circ(l)$ for væskeformige stoffer (ved samme temperatur). Hvor meget K_H afviger fra K_H^{sat} er således, under antagelsen af ideal gasopførsel, udelukkende et spørgsmål om aktivitetskoefficientens ændring med solut koncentrationen. Phthalaterne har meget lave vandopløseligheder (jf. Tabel B2.1), og under forudsætning af ideal opførsel i vand kan aktivitetskoefficienterne for de enkelte phthalater betragtes uændrede som funktion af koncentrationen (jf. Tabel B2.2) og $\gamma_w = \gamma_w^{\text{sat}}$ ($K_H = K_H^{\text{sat}}$).

I det omfang det er muligt at se bort fra solut-solut vekselvirkninger vil aktivitetskoefficienten ved enhver koncentration være lig γ_w^∞ som er aktivitetskoefficienten i en uendelig fortyndet opløsning. Under denne antagelse kan aktivitetskoefficienten for phthalaterne beregnes ud fra følgende simple formel:

$$\gamma_w^\infty \approx \gamma_w^{\text{sat}} = (C_w^{\text{sat}} \cdot V_w)^{-1} \quad (10)$$

B.2 Phthalaternes vandopløselighed og octanol-vand fordelingskoefficienter

Phthalaterne er olieformige stoffer og fælder som sådan ikke ud af en overmættet vandig opløsning. De har en tendens til at associere i overmættede vandige opløsninger, hvilket er mest udtalt for de høj-molekylær vægtige phthalater som f.eks. DEHP. Dette fænomen gør at sandsynligheden for afvigelser fra Nernst fordelingssteori er meget udtalt for en stofklasse som phthalaterne, idet fordelingen for associerende solutter er en funktion af koncentrationen i den vandige fase. I Tabel B2.1 ses data over eksperimentelle data fundet i litteraturen.

Tabel B2.1

Eksperimentelt bestemte vandopløseligheder og K_{ow} -værdier

Stofnavn	Opløselighed (mol/L) $-\log C_w^{sat}$	Opløselighed (mg/L)	$\log K_{ow}$
DMP	$2,18 \cdot 10^{-2a}$	4290 ^b	1,53 ^b
	$2,21 \cdot 10^{-2b}$	45000 ^c	2,34 ^c
	$2,33 \cdot 10^{-2c}$	4000 ^c	1,90 ^d
	$2,19 \cdot 10^{-2m}$	5000 ^c	1,56 ^{e,j}
	$2,06 \cdot 10^{-2p}$	4000±60 ^d	1,9 ^o
	$2,58 \cdot 10^{-2}$	4000-5000 ^f	1,5-2,2 ^q
	1,646	5000 (25°C) ^k	1,95 ^t
		1744 (20°C) ^k	1,65 ^v
		4000 (20°C) ^p	1,63 ^x
	4000-5000 ^q	2,00 ^y	
DEP	$4,16 \cdot 10^{-3a}$	928 ^b	2,35 ^b
	$4,18 \cdot 10^{-3b}$	1020 ^c	3,42 ^c
	$4,6 \cdot 10^{-3c}$	1000 ^c	2,29±0,006 ^d
	$4,19 \cdot 10^{-3m}$	1080±40 ^d	2,47 ^{e,j}
	$4,86 \cdot 10^{-3p}$	1000 ^f	2,3 ^o
	$4,55 \cdot 10^{-3}$	210 ^k	3,2 ^p
	$4,46 \cdot 10^{-3}$	680·10 ^{-3l}	1,8-3,2 ^q
	$3,03 \cdot 10^{-3}$	1080 ^p	2,21 ^u
	$4,91 \cdot 10^{-3}$	700-1500 ^q	3,02 ^u
		3,42 ^u	
		3,22 ^y	
DiP(3)P	$1,33 \cdot 10^{-3b}$	332 ^b	2,83 ^b
	2,877		
DnP(3)P	$4,32 \cdot 10^{-4b}$	108 ^b	3,27 ^b
	$4,37 \cdot 10^{-4m}$	56-105 ^q	3,55 ⁿ
	$3,22 \cdot 10^{-4}$		3,3 ^q
	3,401		3,84 ^t
			4,22 ^y

Tabel B2.1 fortsat

DAP	7,39·10 ^{-4b} 4,06·10 ⁻⁴ 3,242	182 ^b 100 ^c <1 (19°C) ^p	3,23 ^b 2,72 ^c
DiBP	7,30·10 ^{-5b} 7,41·10 ^{-5m} 2,65·10 ^{-5p} (3,60·10 ⁻⁴) 4,238	20,3 ^b 100 ^c 6,2 (24°C) ^p 100 ^q	4,11 ^{bj} 5,32 ^c 4,01 ⁿ
DnBP	3,39·10 ^{-5a} 3,63·10 ^{-5b} (9·10 ^{-4c}) 3,39·10 ^{-5m} (3,31·10 ^{-8l}) 4,66·10 ⁻⁵ 4,02·10 ⁻⁵ 4,67·10 ⁻⁵ 4,402	10,1 ^b 25 ^c 13 ^c 130 ^c 4500 ^c 11,2±0,3 ^d 8-13 ^f 9,2·10 ^{-3l} 400 ^p 1,3-450 ^q	4,57 ^b 5,38 ^c 3,74±0,006 ^d 4,11 ^e 4,72 ^j 4,21 ⁿ 3,7 ^o 2,2-5,2 ^q 4,72 ^t 4,48 ^v 4,73 ^x
DnP(5)P	0,3-2,6·10 ^{-6 b} 5,839	0,1-0,8 ^b	4,85 ^{b,p}
DnH(6)P	7,18·10 ^{-7p} 6,144	0,24 ^p	6,77 ^j 5,65-5,93 ^s
DcH(6)P	2,35·10 ^{-3p} 2,630	940 ^p	3,0-6,8 ^q
DPhP			4,53 ^f
BzBP	9,02·10 ^{-6b} (6,41·10 ^{-9l}) 3,84·10 ^{-6p} 8,61·10 ⁻⁶ 4,96·10 ⁻⁶ 5,180	2,82 ^b 2,69±0,15 ^d 2·10 ^{-3l} 1,2 ^p 2-2,9 ^q	4,91 ^{bj} 5,63 ^c 3,57±0 ^d 3,6 ^o 4,91 ^p 4-5,8 ^q
DEPH	1,05·10 ^{-7b} 1,02·10 ^{-9l} 7,68·10 ^{-7p} 8,70·10 ⁻⁷ 8,96·10 ⁻⁷ 1,15·10 ⁻⁷ 1,28·10 ⁻⁷ 7,68·10 ⁻⁷ 1,05·10 ⁻⁷ 6,374	0,041 ^b 100 ^c 0,34±0,04 ^d 0,40±0,05 ^e 0,3-0,4 ^f 0,045 ^g ≈0,05 ⁱ 0,4·10 ^{-3l} 0,3 ^p 0,041-0,4 ^q 0,6 ^z	9,64 ^c 7,94 ^d 5,11 ^e ≈7,5 ⁱ 7,45 ^j 7,4 ^o 5,11 ^p 3-9,6 ^q
DnOP	7,30·10 ^{-7p} 6,38·10 ⁻⁷ 6,137	0,285 (24°C) ^{p 3q}	3,0-9,2 ^q 7,88 ^t

Tabel B2.1 fortsat

DiDP	(2,71·10 ⁻⁶) 2,24·10 ⁻⁹ 8,650	1,21 ^f <0,001 ^h	7,7 ^r
DDcP	6,72·10 ⁻⁷ ^p (6,173)	0,3 (24 °C) ^p	
DBoEP	8,19·10 ⁻⁵ ^p 9,67·10 ⁻⁵ 4,049	30 ^p	
DMoEP			
DTdP	6,66·10 ⁻⁷ ^p 6,194	0,34 ^p	8,4 ^r
DUP	<2,11·10 ⁻⁴ <3,676	<100 (21 °C) ^p	

a: Kan & Tomson (1996), hvor der også findes data over UNIFAC-estimerede vandopløseligheder; b: Opløseligheder bestemt ved 20 grader (Leyder & Boulanger, 1983); c: Litteratur data, hvortil reference kan findes i Leyder & Boulanger (1983); d: Opløselighedsdata samt beregnede K_{ow} -værdier publ. i Howard et al. (1985); e: Opløselighedsdata samt K_{ow} -værdier med reference angivet i Howard et al. (1985); f: Opløseligheder ved 20-25 grader (Hoffmann, 1996); g: -ingen temperatur angivet (Hoffmann, 1996); h: Opløselighed ved 5 grader (Hoffmann, 1996); i: Opløselighed ved 20 grader (Clements & Cash, 1996); j: Sabljic et al. (1995); k: Verschueren (1983); l: Opløselighed ved 25 °C i dobbelt destilleret vand (Russell & McDuffie, 1986); m: Opløseligheder ved 25 °C (Schwarzenbach et al., 1993, Wolfe et al., 1980); n: K_{ow} beregnede ud fra opløseligheder i Wolfe et al., 1980 ved brug af en LFER mellem opløselighed og K_{ow} for nonpolære stoffer; o: Williams et al., 1995; p: Richardson, 1992; q: Fürtmann (1993); r: bestemt via en special teknik der korrelerer K_{ow} med hydrofobe stoffers molekylvægt (ref. findes i Williams et al., 1995); s: estimeret via en HPLC-metode (Howard et al., 1985); t: McAuliffe (1969; u: ref. angivet i Kock et al., 1987; v: Taft et al. (1985), beregnet via en LSER metode (linear solvation energy relationship); x: Leahy (1986), beregnet ved en LSER metode; y: Jenke et al. (1990), DnP(3)P beregnet via rHPLC metode; *: K_{ow} og opløseligheder bestemt ved 20 °C; z: Kenaga (1980); æ: Jaworska et al. (1995) beregnet via CLOGP 3.51.

Den største variation på opløselighedsbestemmelserne ses for DEHP og DnBP. Disse to stoffer er de mest brugte blødgørere, hvilket medfører en risiko for kontaminering, af en størrelsesorden der ikke er gældende for de andre phthalater.

Langt de fleste af de eksperimentelle data er bestemt ved konventionelle metoder; typisk shake-flask metoden (Guardiola et al., 1989). Eksperimentelle undersøgelser af phthalaterne kemisk-fysiske egenskaber har indikeret en tendens til overestimering af vandopløseligheder såvel som underestimering af K_{ow} data ved de konventionelle anvendte metoder (Staples et al., 1997). Underestimeringen af K_{ow} er mest udtalt for de højmolekulære phthalater, der har densiteter der ligger lidt under vands densitet, hvorved de har tendens til at ophobes i skillefladen mellem octanol og vandfasen (Aveyard et al., 1994). Overestimeringen af vandopløseligheder kan forekomme ved aggregeringsdannelse i den vandige fase (Pedersen et al., 1996), der grundet phthalaternes densiteter har vist sig at være svære at centrifugere ud af opløsningen. Til denne effekt skal også nævnes phthalaternes ten-

dens til ophobning i vand luft skillefladen (Södergren *et al.*,1982; Davey *et al.*,1990), samt en adsorptionsaffinitet for glasflader der tilsyneladende er styret af solvofobe effekter og dermed en stigende affinitet med øget molekylvægt.

B.2.1 Thermodynamiske betragtninger

Teorien bag estimeringen af opløselighed udfra K_{ow}

Et udtryk for opløselighed i vand kan opnås ved en thermodynamisk betragtning af ligevægtsfordelingen af et organisk hydrofobt stof mellem en hydrofob organisk fase og vand opnået via diffusion af den betragtede solut mellem de to faser.

Ved en given temperatur, tryk og komposition, er den drivende kraft for fordelingen af en solut mellem to faser forskellen i soluttens kemiske potentiale i vand, $\mu_{s,w}$, og den organiske fase, $\mu_{s,o}$. Forskellen i soluttens kemiske potentiale i de to faser, soluttens partielle molære fri energi, er givet ved (Schwarzenbach *et al.*, 1993):

$$\Delta G_s = \mu_{s,w} - \mu_{s,o} = RT \left[\ln(\gamma_{s,w} \cdot x_{s,w}) - \ln(\gamma_{s,o} \cdot x_o) \right] \quad (1)$$

hvor $\gamma_{s,w}$ og $\gamma_{s,o}$ er soluttens aktivitetskoefficient i vand hhv. den organiske fase, $x_{s,w}$ og x_o er molfraktionen af hydrofobe molekyler i vand hhv. fraktionen af vandmolekyler i den organiske fase.

Ved antagelse af at fraktionen af vand i den organiske fase, dvs. octanol, ($x_{w,o}=0,275$; Miller *et al.*,1985) er negligibel, vil der gælde at $x_o \approx 1$. Ligeledes antages det vandmolekylerne i den organiske fase ikke har nogen effekt på solut aktivitetskoefficienten i fasen, og at solut-solvent og solut-solut vekselvirkninger er ensartede; $\gamma_{s,o} \approx 1$. Herefter kan (1) reduceres til:

$$\Delta G_s = RT \left(\ln x_{s,w} + \ln \gamma_{s,w} \right) \quad (2)$$

Den første del repræsenterer entropibidraget for ideal opløsning af solutten i vand, og den sidste del af udtrykket er bidraget fra nonideal opløsning af solutten i vand. Størrelsen af ΔG_s , og dermed aktiviteten af solutten i den vandige fase, er den drivende kraft for faseoverførslen (K_{ow}).

I en ligevægts situation er $\Delta G_s=0$ og molfraktionen af solut i vand ved mætningspunktet kan udtrykkes:

$$RT \cdot \ln x_{s,w}^{sat} = -RT \cdot \ln \gamma_{s,w}^{sat} \quad (3)$$

$$x_{s,w}^{sat} = \left(\gamma_{s,w}^{sat} \right)^{-1} \quad (4)$$

Omsat til koncentration angivet i mol/l kan dette udtrykkes:

$$C_w^{sat} = \frac{x_{s,w}^{sat}}{V_w} = (V_w \cdot \gamma_{s,w}^{sat})^{-1} \quad (5)$$

idet det antages at det molære volumen af blandingen ikke ændres signifikant ved små solut koncentrationer; $V_{mix} = V_{s,w} x_{s,w} + V_w x_w \cdot V_w$ (molfraktionen af solut i vand; $x_{s,w} \approx 0$ og molfraktionen af vand i solut-vandopløsningen; $x_w \approx 1$). Dette er rimeligt at antage for phthalaterne, der er relativt nonpolære stoffer med en meget begrænset opløseligheder.

I Tabel B2.1.1 ses en sammenligning mellem aktivitetskoefficienter beregnet via UNIFAC, samt ved ligning 5 udfra anvendelse af de eksperimentelt bestemte opløseligheder.

De efter ligning 5 beregnede aktivitetskoefficienter afviger i de langt de fleste tilfælde mindre end en faktor 2 fra de UNIFAC estimerede aktivitetskoefficienter, men for de større phthalater er aktivitetskoefficienten en faktor 6, 18 og 30 for DiDP, DEHP og DOP højere i den mættede vandige opløsning relativt til de UNIFAC estimerede aktivitetskoefficienter. Dette indikerer solut-solut vekselvirkninger i de mættede opløsninger af de største phthalater, og dermed $\gamma_w^{sat} \leq \gamma_w^{\infty}$. De typer af vekselvirkninger der kan forekomme mellem solut molekylerne, og dermed, i mættede opløsninger, bevirke en formindskelse af aktivitetskoefficienten i den vandige fase er van der Waals vekselvirkninger, dipol:dipol vekselvirkninger og dipol:induceret dipol vekselvirkninger.

Tabel B2.1.1

UNIFAC samt ifølge ligning 5 beregnede aktivitetskoefficienter, γ_w^∞ .

Stofnavn	γ_w^{sat} *	γ^∞ **
DMP	$2,46 \cdot 10^3$	$2,3 \cdot 10^3$ $4,47 \cdot 10^3^a$
DEP	$1,28 \cdot 10^4$	$1,5 \cdot 10^4$ $2,19 \cdot 10^5^a$
DiP(3)P	$4,19 \cdot 10^4$	$1,0 \cdot 10^5$
DP(3)P	$1,40 \cdot 10^5$	$9,9 \cdot 10^4$
DAP	$9,70 \cdot 10^4$	$1,5 \cdot 10^5$
DiBP	$9,61 \cdot 10^5$	$7,2 \cdot 10^5$
DnH(6)P	$1,40 \cdot 10^6$	$7,1 \cdot 10^5$ $6,92 \cdot 10^7^a$
DnH(6)P	$7,74 \cdot 10^7$	$3,9 \cdot 10^7$
DcH(6)P		$2,2 \cdot 10^7$
BzBP	$8,41 \cdot 10^6$	$1,4 \cdot 10^7$
DEHP	$1,31 \cdot 10^8$	$2,4 \cdot 10^9$
DOP	$7,62 \cdot 10^7$	$2,3 \cdot 10^9$
DiDP	$2,48 \cdot 10^{10}$	$1,5 \cdot 10^{11}$
DBoEP	$6,22 \cdot 10^5$	$2,9 \cdot 10^6$

*: Beregnet ud fra et gennemsnit af de, i Tabel B2.1, angivne eksperimentel bestemte opløseligheder eksklusiv outlier. **: Rasmussen, (1998); a: Kan & Tomson (1996)

Octanol-vand
fordelingskoefficienten

Molfraktionen af vand i en vandmættet octanolfase er 0,275 (Schwarzenbach et al., 1993), og molfraktionen af octanol i en octanolmættet vandfase er $8,12 \cdot 10^{-5}$ (Miller et al., 1985). Herved vil aktivitetskoefficienten for phthalaterne i octanol forøges, $\gamma_{s,o} > 1$, i forhold til ovenstående betragtning, mens cosoluteffekter (Bilag B3) ved tilstedeværelsen af octanol i vandfasen må betragtes negligibel. Hvis der i en estimering af opløselighed ud fra solut K_{ow} -værdier ikke ses bort fra vands tilstedeværelse i octanolfase ($\gamma_{s,o} \approx 1$) fås følgende ligevægtbetragtning:

$$\gamma_{s,w} \cdot x_{s,w} = \gamma_{s,o} \cdot x_o \Rightarrow \quad (6)$$

$$\gamma_{s,w} \cdot C_{s,w} \cdot V_{s,w} = \gamma_{s,o} \cdot C_{s,o} \cdot V_{s,o} \Rightarrow$$

$$K_{ow} = \frac{C_{s,o}}{C_{s,w}} = \frac{\gamma_{s,w} \cdot V_{s,w}}{\gamma_{s,o} \cdot V_{s,o}}$$

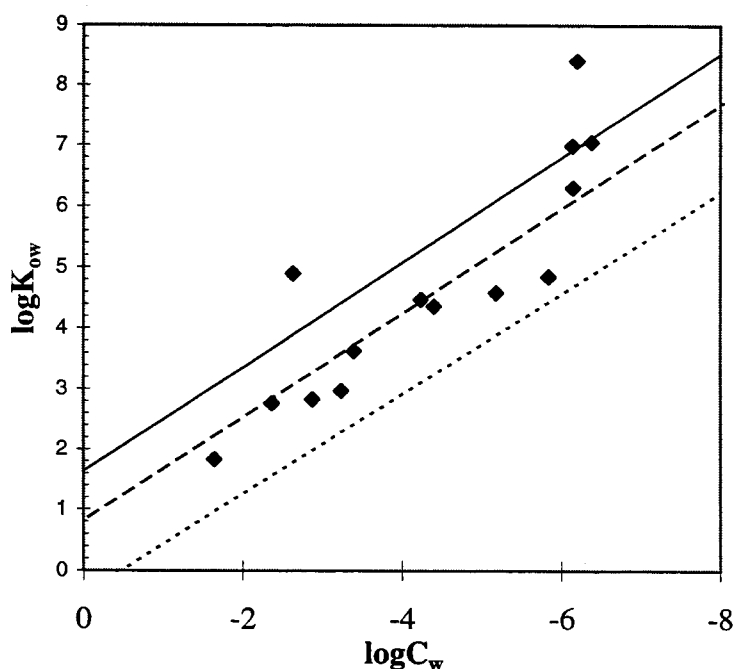
Under antagelse af at soluttens aktivitetskoefficient er uafhængig af koncentrationen i begge faser (octanol hhv. vandfasen), og at tilstedeværelsen af octanol i vandfasen er negligibel således at $\gamma_{s,w} = C_w^{sat} \cdot (V_w)^{-1}$ (lign.10), samt, at solutkoncentrationen ikke har nogen indflydelse på det molære volumen af den vandmættede octanolfase, $V_{s,o} = 0,12 \text{ L/mol}$ (Schwarzenbach et al., 1993), kan K_{ow} i ligning 6 udtrykkes (Schwarzenbach et al., 1993):

$$K_{ow} = \left(C_w^{sat} \cdot \gamma_{s,o} \cdot V_{s,o} \right)^{-1} \quad (7)$$

$$\log K_{ow} = -\log C_w^{sat} - \log \gamma_{s,o} - \log V_{s,o}$$

Hvis ovenstående antagelser om, at $V_{s,o} = V_o$, samt at phthalaternes aktivitetskoefficienter i vand er uændret ved mætning af vandfasen med octanol, kan $\log K_{ow}$, udtrykt som i ligning 7, give et estimat af phthalaternes opførsel i den organiske fase.

I Figur B2.1 er phthalaternes eksperimentelle $\log K_{ow}$ -værdier afbildet som funktion af deres eksperimentelt bestemte $\log C_w^{sat}$ -værdier.



Figur B2.1 $\log K_{ow}$ som funktion af $\log C_w^{sat}$ baseret på eksperimentelle data. Solut aktivitetskoefficienten i octanol, $\gamma_{s,o}$ er sat til 1 (optrukken) hhv. 10 (grov-stiplet) og 30 (fin-stiplet).

Linierne i Figur B2.1 er baseret på ligning 7, hvor solut aktivitetskoefficienten i octanol, $\gamma_{s,o}$ er sat til 1 hhv. 10 og 30 i hhv. til de UNIFAC beregnede aktivitetskoefficienter (Rasmussen, 1997). Det molære volumen af vandmættet octanol er sat til $0,12 \text{ l}\cdot\text{mol}^{-1}$ (Schwarzenbach et al., 1993).

De UNIFAC estimerede aktivitetskoefficienter i octanol ligger generelt mellem 1 og 10 (Rasmussen, 1997). Dette er eksklusiv diphenyl phthalat og dibenzyl phthalat, der har UNIFAC estimerede aktivitetskoefficienter i octanol på hhv. $\gamma_{DPhP,o} = 30,87$ og $\gamma_{DBzP,o} = 29,63$ (Rasmussen, 1998). Phthalaterne har ifølge Figur B2.1 højere aktivi-

tetskoefficienten i den vandmættede octanolfase end de UNIFAC estimerede aktivitetskoefficienter (Rasmussen, 1997).

Resume af phthalaternes non-ideale opførsel i vand samt vand-octanol systemer

Grundet phthalaternes densiteter der ligger lige omkring vands densitet, er der observeret dannelsen af associater i den vandige fase, hvilket er mest udtalt for de højmolekylære phthalater. Teoretisk beregnede opløseligheder ligger derfor, specielt for de højmolekylære phthalater, lavere end de eksperimentelt bestemte data, grundet forskellen i den teoretisk beregnede og den reelle aktivitet i den vandige kolloide fase. Standard fase separationsteknikker i konventionelle metoder til opløselighedsbestemmelse er ikke i stand til at separere den kolloide del af de vandige phthalat opløsninger (Pedersen et al., 1985).

Eksperimentelle octanol-vand fordelingskoefficienter bestemt ved konventionelle shake flask metoder kan give anledning til undere-stimerede K_{ow} -værdier. En mulig årsag til dette er phthalaternes tendens til at danne associater i den vandige fase. Udover ovennævnte effekt er der gennemført undersøgelser, der har indikeret en tendens til ophobning af phthalater i skillefladen mellem en heptan-vand fase (Aveyard et al., 1994). Denne effekt må dog antages at være en ubetydelig faktor set i relation til phthalaternes kolloid kemiske egenskaber i bulk vandfasen.

Opløselighed fra en heterogen organisk fase

Ved en betragtning af tilstedeværelsen af flere stoffer i den organiske fase (nonideal blanding), kan vandopløseligheden af den i 'te komponent i blandingen udtrykkes:

$$C_{i,w} = x_i \cdot \gamma_i \cdot C_{i,org.mix.} \quad (8)$$

hvor $C_{i,w}$ er den effektive opløselighed eller ligevægtskoncentrationen af stof i i vand. γ_i er aktivitetskoefficienten af stof i i den organiske fase og x_i er molfraktionen af stof i i den organiske fase.

Hvis den heterogene fase kan approximeres ved en ideal stofblanding, hvor der ikke er nogen specifikke vekselvirkninger mellem de enkelte stoffer, er aktivitetskoefficienten lig 1 for stoffet i , dvs. Raoult's lov overholdes, og (8) simplificeres til:

$$C_{i,w} = x_i \cdot C_{i,org.mix.} \quad (9)$$

Hvis den eksakte sammensætning af den organiske fase er kendt, er det muligt via UNIFAC at beregne aktivitetskoefficienten af en solut i i denne (Kjeldsen & Christensen, 1996; Chen et al., 1993). Sidstnævnte sammenhæng er interessant i opløsning fra en punktkilde i form af oliespild eller andre organiske faser.

B.2.2 Temperaturen indflydelse på opløseligheden

Opløselighedens temperaturafhængighed for en væskeformig solut kan analogt til damptrykkets temperaturafhængighed (bilag 1) udtrykkes:

$$\frac{d \ln x_{s,w}^{sat}}{dT} = \frac{\Delta H_s}{RT^2} \quad (10)$$

Under antagelse af konstant opløsningsenthalpi i det betragtede temperaturområde, samt at det molære volumen (V_w) er temperaturuafhængig, giver ligning (10) ved integration følgende:

$$\log C_w^{sat} = \frac{-\Delta H_s}{2,303 \cdot RT} + \text{konstant} \quad (11)$$

Data over opløselighed som funktion af temperaturen er meget sparsomme for phthalaterne. Det har ikke været muligt at finde tilstrækkelige opløselighedsdata til opstillingen af lineære relationer mellem opløselighed og temperatur for alle phthalaterne. LFER mellem temperatur og opløselighed for DEP og DnBP findes i Tabel 3.3, Kap.3.

B.3 Effekten af tilstedeværelsen af organiske solutter og solventer

I et naturligt miljø vil der være flere solutter, og derfor må effekten af co-solutter/solventer tages i betragtning, når opløseligheden af stoffer i visse naturlige miljøer betragtes. Når det partielle volumen af en cosolut overstiger ca. 10 volumenprocent (Chiou *et al.*, 1986; Schwarzenbach *et al.*, 1993), vil disse opføre sig som et solvent. Et sådant cosolvent vil sænke den individuelle solut's aktivitetskoefficient i vand, idet cosolventet vil omgive solutten i et forhold der svarer til molfraktionen af solventet relativt til vand.

En cosolut vil have ringe eller ingen indflydelse på opløseligheden af et relativt hydrofobt stof i vand, så længe soluttens volumenprocent er under 10 (Schwarzenbach *et al.*, 1993).

Et cosolvent kan forøge solut opløseligheden ved i) at ændre mediets solvatiseringsevne eller ii) ved direkte vekselvirkning med solutten, enten ved adsorption (kompleksdannelse) eller ved en fordelingseffekt (ved at danne hydrofobiske "lommer"/miceller).

i) I relativt fortyndede opløsninger er det dog ikke rimeligt at forvente en signifikant ændring i mediets solvatiseringsegenskaber (dielektricitetskonstant og polaritet). ii) Ligeledes forventes der ikke at forekomme specifikke vekselvirkninger mellem cosolventet og nonioniske solutter, idet co-solventets hydrofile funktionelle grupper vil være tættere associeret med vand.

B.3.1 Effekten af DOM i form af humus/fulvus fraktioner

Molekyl vægte for jord-humus syrer er større end for jord-fulvus syrer, der ligger mellem 1000-5000. Aquatisk humus og fulvus molekylarvægte ligger mellem 1000-10000 hhv. 750-2000. Der er altså tale om højmolekylære specier indeholdende nonpolære organiske fraktioner. På baggrund heraf har Chiou *et al.* (1986) antaget en fordelingslignende vekselvirkning mellem hydrofobe solutter i vand og det mikroskopiske organiske miljø i opløst humus såvel som humus i den faste fase.

Denne fordelingslignende vekselvirkning vil være afhængig af cosoluttens størrelse og polaritet, idet der i denne proces kræves et relativt stort nonpolært intramolekylært miljø i cosolutten.

Matzuda og Schnitzer (1971) har fundet, at den maximal mængde dialkylphthalat der kan opløses i FA, ekstraheret fra jord, afhænger af strukturen af den enkelte phthalat. Kompleksdannelsen var stigende med faldende vandopløselighed i rækkefølgen $DnBP < DcH_6P < DEHP$.

For solutten er det afgørende for opløselighedsforøgelses effekten, at soluttens vandopløselighed er lille, og at der er forenelighed med den organiske fase ($\gamma_{\text{org.fase}} \approx 1$).

Opløseligheden i forskellige størrelsesfraktioner

Humus materiale fra jord systemer kan fraktioneres, ved størrelseschromatografi på Sephadex (Matzuda og Schnitzer, 1979), i en serie af fraktioner som har forskellige kemiske og fysiske egenskaber.

Chiou et al. (1987) har undersøgt den forøgede opløselighedseffekt for organiske nonioniske stoffer (p,p'-DDT, 2,4,5,2',5'-PCB, 2, 4,4'-PCB, 1,2,3-trichlorobenzen og lindan) forårsaget af humus og fulvus syre ekstraheret fra flodvand (HA_f og FA_f) hhv. jord (HA_j og FA_j).

I alle HA -/ FA -vand opløsningerne findes, at opløselighedsforøgelseffekten stiger med faldende polaritet af solutten, hvilket er i overensstemmelse med en fordelingskoefficient styret af soluttens aktivitetskoefficient i den vandige fase.

Der ses ingen ændring i opløselighedseffekterne i binære solut opløsninger, og dermed ingen kompetitiv effekt mellem solutter, hvilket understøtter teorien om en nonspecifik fordelingslignende sorption til DOM.

Den største opløselighedsforøgelse ses i HA_j -vand opløsningerne, mens effekten er sammenlignelig i FA_f -vand, HA_f -vand og FA_j -vand opløsningerne. Dette ses af K_{dom} værdierne, der for solutter i en opløsning af jord-ekstraheret humus syre er ca. 4 gange større end med fulvus syrer ekstrakter og 5-7 gange større end aquatisk humus og fulvus syrer.

Dette indikerer at størrelsen af DOM er af sekundær betydning, og at den primære faktor for den nedsatte opløselighedseffekt, i FA_f , HA_f og FA_j -vand opløsningerne relativt til HA_j -vand opløsningerne, må tillægges polariteten af DOM. Fænomenet kan forklares ved FA_f , HA_f og FA_j -vand opløsningernes øgede polaritet og dermed nedsatte evne til at danne mikroskopiske nonpolære lommer (eller hydrofobe intramolekylære aggregater).

Opløselighedsforøgelseeffekten i naturlige og kommercielle humusfraktioner.

Der er lavet analyser, der viser, at kommerciel humus har et lavere kulhydrat og carboxyl indhold end humus materiale fra jord og aquatisk humus (Chiou et al., 1987). Derfor forventes kommerciel humus at være "for" effektive i forøgelsen af opløseligheden af lav-polære stoffer relativt til naturligt aquatisk humus materiale.

Ligeledes er der lavet undersøgelser, der viser, at humus ekstrakter fra naturlige miljøer med surt pH har et højere O-indhold og et lavere C-indhold end ekstrakter fra neutral og basisk pH. For udvalgte PCB'ere fås i alle ekstrakter en lineær sammenhæng mellem opløseligheden og koncentrationen af DOC (Chiou et al., 1987). Resultaterne fra kommerciel humus er en faktor 4-20 større end for naturligt humus (Chiou et al., 1987).

Opløselighedsforøgelse som funktion af koncentrationen af DOM

Chiou et al. (1986) har eksperimentelt vist, at solut opløseligheden (C_w^{app}), for udvalgte pesticider og andre organiske miljøfarlige stoffer, stiger lineært med koncentrationen af kommerciel såvel naturligt DOM (lign. 1).

Solut fordelingskoefficienten (K_{dom}) stiger med et fald i solut opløseligheden (C_w) eller med en stigning i soluttens vand-octanol fordelingskoefficient (K_{ow}).

Under antagelse af at en fordelingslignende vekselvirkning mellem solut og opløst højmolekylært organisk materiale er ansvarlig for opløselighedsforøgelsen, kan dette udtrykkes:

$$C_w^{app} = C_w + (S_{dom/w} \cdot S_{solut/dom}) \quad (1)$$

hvor C_w^{app} er den tilsyneladende opløselighed i vand indeholdende DOM som cosolut, i koncentrationen $S_{dom/vand}$ (angivet som g DOM/mL H_2O), C_w er opløseligheden i rent vand og $C_{solut/dom}$ udtrykker massen af solut fordelt pr enhedsmasse DOM (g solut/g DOM).

Fordelingskoefficienten mellem vand og DOM kan således udtrykkes:

$$K_{dom} = \frac{S_{solut/dom}}{C_w} \quad (2)$$

hvorved udtryk 1 kan skrives:

$$C_w^{app} = C_w (1 + S_{dom/vand} \cdot K_{dom}) \quad (3)$$

Ligning 3 kan også udtrykkes ved K_{oc} , hvor K_{oc} eller K_{dom} afhænger af typen af DOM samt soluttens egenskaber. Som det ses af ligningen stiger opløseligheden med produktet af opløseligheden i rent vand og $S_{dom/vand} \cdot K_{dom}$. Ligningen giver kun mening for koncentrationer over vandopløseligheden i rent vand og er derfor kun af begrænset relevans i miljømæssig sammenhæng. Selv under vandopløseligheden i rent vand er der en betragtelig effekt af tilstedeværelsen af DOM, idet et system altid vil søge mod ligevægt således at aktiviteten er ens i de to faser DOM og vand: $x_{solut/vand} \cdot \gamma_{solut/vand} = x_{solut-dom} \cdot \gamma_{solut/dom}$. Fra aktivitetskoefficienterne angivet i Tabel B2.2, vil ligevægten mellem vand og DOM, selv ved koncentrationer under det halve af opløseligheden, favorisere en binding til DOM. En opløselighedsforøgende effekt kan således for mange hydrofobe stoffers vedkommende forventes at indtræde langt før mætningpunktet i rent vand forudsat tilstedeværelse af DOM i det vandige medie på over 10 volumenprocent (Schwarzenbach et al., 1993).

Afsluttende bemærkninger

Afsluttende kan det konkluderes, at K_{dom} værdierne afhænger af humus materialets størrelsesfraktion; molekylestørrelse, konfiguration og polaritet.

Opløseligheden af de tungt opløselige organiske solutter forårsaget af DOM er tæt relateret til mængden og i visse tilfælde sammensætningen af DOM (Preston & Al-Omran, 1989).

Effekten af polariteten af opløst højmolekylær vægt humus materialer af forskellig oprindelse, er blevet undersøgt baseret på elementær dataanalyse sammenlignet med værdien af K_{dom} (Chiou et al., 1986), og der ses et fald i fordelingskoefficienten med øget DOM-polaritet.

Effekten af molekylar størrelse af DOM på opløselighedsforøgelsen synes at være af sekundær betydning, hvilket kan skyldes de generelt høje molekylarvægtige organisk materiale fraktioner.

Effekten af solut strukturer, og elektroniske egenskaber kan ligeledes forventes at have betydning for sorptionen til suspenderet organisk materiale af forskellig karakter. Stoffer der, som phthalater, indeholder en/flere funktionelle gruppe/r af mere polær karakter, kan tænkes i en vis udstrækning at vekselvirke specifikt med DOM. Hydrofile bidrag til sorption synes at være signifikant ved høj sorbat polaritet eller lavt organisk carbonindhold i sorbentet samt højt indhold af lerminerale (Karickhoff, 1984). Effekten af solutters elektroniske egenskaber og betydning i en vekselvirkning med DOM findes i litteraturen tilsyneladende kun sparsomt belyst sammenlignet med solutters strukturelle effekter. QSAR modelleringer baseret på molekylestrukturens indhold af aktive funktionelle grupper har indtil videre givet lovende resultater med henblik på at afsløre bidraget samt dominansen af specifikke vekselvirkninger med det omgivende miljø (Hall et al 1991, Kier & Hall, 1991; Kier & Hall, 1990; Kier et al. 1991; Hall & Kier, 1995; Kier & Hall, 1990; Bersuker & Dimoglo, 1991; Banich & Doucette, 1988).

B.4 Sorptions isothermer

Ud fra forskellige sorptions-isothermer, der udtrykker en sammenhæng mellem sorberet stof og opløst stof i væsken, er det i nogen grad muligt at få et indblik i hvilke/n sorptionsmekanisme/r, der dominerer under forskellige forhold.

De molekylære vekselvirkninger der kan være involveret i sorptionsprocesser for phthalaterne, er van der Waals og dipol-dipol vekselvirkninger samt H-bindinger i det omfang der forekommer monoestre af phthalaterne i miljøet vil der yderligere være mulighed for ioniske vekselvirkninger ligesom specifikke bindinger mellem reaktive funktionelle grupper og atomer/grupper på fast fase overfladen.

Freundlich isothermen

Sorptionsisothermer er funktioner der relaterer den totale sorberede mængde af et organisk stof til koncentrationen i det omgivende medie. Sorptionsisothermens form afhænger af hvilke typer af vekselvirkninger der er tilstede mellem solut og sorbat ved en given koncentration i det omgivende vandige medie.

En ofte anvendt metode til beskrivelse af ligevægtfordelingen, K_v , af organiske såvel som uorganiske solutter mellem den vandige og faste fase er Freundlich isothermen. Freundlich isothermen beskriver sammenhængen mellem koncentrationen af stof i den faste fase, C_s , og i opløsning C_w som angivet i ligning 1, hvor afvigelsen fra linearitet kvantificeres i konstanten n :

$$C_s = K_f \cdot C_w^n \quad (1)$$

↓

$$\ln C_s = \ln K_f + n \ln C_w$$

Nonlineære Freundlich sorptionsisothermer

For $n > 1$ samt $n < 1$ giver kurvens krumning en indikation af signifikansen af ændringen i energibarrieren for sorptionsprocessen som funktion af koncentrationen af stof i opløsning (*Schwarzenbach et al., 1993*).

Phthalaterne

Phthalaterne har meget varierende polaritet og topologiske strukturkarakteristika. For hver enkelt phthalat vil der kunne tænkes at forekomme flere forskellige vekselvirkninger med den faste fase, idet der udover de hydrofobe van der Waals vekselvirkninger også er mulighed for mere specifikke dipol-dipol vekselvirkninger samt H-bindinger gennem carbonylgrupperne.

Lineære Freundlich isothermer

I det omfang koncentrationsniveauet af solutter i det vandige medie er så lavt at den faste fases karakteristika (typer af aktive sites) approksimativt kan betragtes konstant vil de tilstedeværende sorptionsmekanismer ligeledes kunne betragtes konstante og isothermen vil være lineær med $n=1$. Dette er forudsat at solutten udviser ideal opførsel i den vandige fase.

Ved miljørelevante koncentrationer vil sorptions isothermen ofte kunne betragtes tilnærmelsesvis lineær, hvilket langt fra er tilfældet i alle eksperimentelt bestemte data.

Langmuir isothermen

Langmuir-ligningen fremkommer på baggrund af en overfladekomplekseringsmodel, hvilket inkluderer antagelsen om monolag af sorptionssites med samme energibarriere. Modellen passer antageligt bedst på uorganiske samt organiske ioner der sorberes via specifikke overfladekomplekseringsmekanismer som f.eks. ionbytning. Ligningen indeholder, udover tidligere omtalte parametre, et udtryk for den maksimale sorptionskapacitet, der er unik for det betragtede stof samt sorbent materialet.

$$C_s = C_{s,\max} \cdot \frac{K_L \cdot C_w}{1 + K_L \cdot C_w} \quad (2)$$

Langmuir isothermen er som Freundlich isothermen tilnærmelsesvis lineær ved lavere koncentrationsniveauer i opløsning. Ved højere sorbat koncentrationer nærmer kurven sig asymptotisk maximum koncentrationen $C_{s,\max}$.

Sammenhængen mellem koncentrationen i opløsning C_w og i den faste fase, C_s , ændrer sig således fra en første ordens funktion ved lave koncentrationer i den vandige fase, hvor $C_w \approx 0$ og $C_s \approx C_{s,\max} K_d C_w$. Ved intermediære koncentrationsniveauer vil funktionen være et anden ordens udtryk (ligning 2). Ved opnåelsen af $C_s = C_{s,\max}$ er alle overfladens aktive sites er besat, og er sorptionen fuldstændig reversibel er der tale om sorption/desorptions ligevægt; en 0' te ordens funktion.

Hydrofobe stoffers K_d

Undersøgelser (Karickhoff et al., 1979) af hydrofobe stoffers sorption til sediment viser, at så længe ligevægtskoncentrationen af stoffer i den vandige fase er under halvdelen af stoffets mætningspunkt, så er isothermen for sorption af hydrofobe stoffer til sediment lineært korreleret til indholdet af organisk carbon. Andre undersøgelser finder samme egenskaber gældende generelt for neutrale stoffer (Chiou et al., 1979; Brown & Flagg, 1981; Hassett et al., 1980), hvilket tillægges de nonspecifikke solut - vand samt sorbat - sorbent vekselvirkningsmekanismer der ofte er dominerende for nonpolære samt svagt polære hydrofobe stoffer.

Normalisering til K_{oc}

For neutrale organiske sorbater normaliseres fordelingskonstanten derfor ofte efter indholdet af organisk carbon:

$$K_d = \frac{C_{oc} \cdot f_{oc}}{C_w} = f_{oc} \cdot K_{oc} \quad (3)$$

$$K_{oc} = \frac{C_{oc}}{C_w} = \frac{K_d}{f_{oc}} \quad (4)$$

idet $C_{oc} f_{oc} = C_s$.

Denne lineære sammenhæng kan udtrykkes ved K_{oc} :

$$K_d = K_{oc} \cdot f_{oc} \quad (5)$$

hvor K_{oc} er fordelingskoefficienten i forhold til jordens organiske kulstof ($f_{oc} \cdot f_{om}/2$). Fordelingskoefficienten K_d udtrykker en ligevægtfordeling mellem koncentrationen af sorberet stof og aktiviteten i væskefasen:

$$K_d = \frac{C_s}{C_w} \quad (6)$$

Fordelingskoefficienten for hydrofobe stoffer er ofte angivet normaliseret til K_{oc} . Såfremt sorptionen til den uorganiske fraktion af den faste fase er negligibel vil K_{oc} være et unikt udtryk for sorptionen for sediment- såvel som jord-matricer.

Den lineære sammenhæng holder ikke for f_{oc} under 0,001, hvilket er tilfældet for mange akvifermaterialer (*Atlas & Giam, 1981; Williams et al., 1995*).

For langt de fleste miljørelevante vandkoncentrationer vil en lineær beskrivelse af sorptionen til det faste organiske materiale være tilstrækkelig, hvilket svarer til en Freundlich isotherm med $n=1$.

B.4.1 Sorptionsbetragtninger i batchsystemer med ligevægt

Williams et al. (1995) har undersøgt fire forskellige C-14 mærkede phthalaters sorption til tre EPA-sedimenter, med forskelligt organisk carbon indhold, under ligevægtbetingelser. For organiske stoffer, kan det i nogle tilfælde tage længere tid før en fordelingsligevægt indstiller sig (*Kjeldsen & Christensen, 1996*), og det må et de enkelte tilfælde, ved en måling af K_d som funktion af tiden, afgøres, hvornår en ligevægtsbetragtning kan anlægges. I langt de fleste tilfælde kan der opnås ligevægt i batchforsøg efter 24 timer. Williams et al.'s undersøgelser af phthalaters sorption og fordeling til standard sedimenter indeholdende varierende mængder af organisk carbon er blevet udført efter en ligevægtindstillingeperiode på 7 dage anbefalet af EPA (*Williams et al., 1995*). EPA sedimenternes karakteristika ses af Tabel B4.1.

Tabel B4.1

Testsedimenternes karakteristika (Williams et al., 1995).

sedimenttype	Komposition (%)			
	Organic carbon	Sand	Silt	Ler
EPA8	0,15	82,4	6,8	10,7
EPA18	0,66	34,6	39,5	25,8
EPA21	1,88	50,2	7,1	42,7

Der blev udført indledende sorptionsforsøg på fire højmolekylære phthalater (DnH(6)P, DEHP, DiDP og DTDP), med et sediment til vand forhold der varierede fra 1:50 til 1:500, hvorefter testsystemer blev udvalgt på baggrund af et kriterium om en sorption på mellem 20 og 80 procent (Williams et al., 1995).

Tabel B4.2

Indholdet af DOM i den vandige fase i ligevægt med EPA sedimenter (Williams et al., 1995).

sediment: vand forhold	DOM (mg C/L)		
	EPA8	EPA18	EPA21
1:50	5,1	6,1	15,9
1:100	3,5	3,8	8,9
1:250	2,8	3,0	4,9
1:500	5,3	2,4	2,7

Indholdet af DOC blev bestemt i blindforsøg, i systemer der ikke indeholdt phthalater, ligeledes efter en ligevægtsindstillingsperiode på 7 dage. Indholdet af DOC i de enkelte sorptionsforsøg varierede fra 2,7 til 15,9 mg C/L, hvilket resulterede i en dårlig korrelation mellem K_{oc} hhv. K_d og sorptionen til de tre sedimenter (Williams et al., 1995). De efter Freundlich isothermen beregnede K_{oc} værdier underestimeres i forhold til de værdier der estimeres ud fra K_{ow} , hvilket indikerer effekten af DOC i form af en forøget opløselighed og dermed nedsat K_{oc} .

Williams et al. har herefter søgt at korrigere de estimerede K_{oc} værdier for sorption til DOC. Denne korrigerende tager udgangspunkt i følgende betragtninger; idet den observerede fordelingskoefficient betegnes K_{oc}^{app} , mens den korrigerede eller sande organisk carbon normaliserede fordelingskoefficient betegnes K_{oc} .

Sorption til filterbare partikler:

$$K_p = \frac{C_{solid}}{C_w} \quad (7)$$

Sorption til DOC (jf. Bilag 3, afs. B3.1):

$$K_{DOM} = \frac{C_{DOM}}{C_w} \quad (8)$$

Eksperimentelt bestemt fordelingskoefficient:

$$K_d^{app} = \frac{C_{solid}}{C_w + C_{DOM}} \quad (9)$$

Hvilken kan omformuleres på passende vis:

$$K_d^{app} = \frac{C_{solid}}{(C_w (1 + K_{DOM} [DOM]))} \quad (10)$$

$$K_{oc}^{app} = \frac{K_d^{app}}{f_{oc}} = \frac{C_{solid}}{f_{oc} \cdot C_w \cdot (1 + K_{DOM} \cdot [DOM])} \quad (11)$$

$$K_{oc}^{app} = \frac{K_{oc}}{1 + K_{DOM} \cdot [DOM]} \quad (12)$$

Williams et al. (1995) definerer en beta-værdi, som udtrykket solut affiniteten for binding til partikulært hhv. kolloid materiale; dvs. DOM kvantificeret som kolloid materiale med en diameter under 0,45 μm :

$$\beta = \frac{K_{DOM}}{K_{oc}} \Rightarrow K_{DOM} = \beta \cdot K_{oc} \quad (13)$$

$$\beta > 1 \Rightarrow \beta \cdot K_D > K_{oc} \quad (14)$$

$$\beta < 1 \Rightarrow \beta \cdot K_D < K_{oc}$$

$$\beta = 1 \Rightarrow \beta \cdot K_D = K_{oc}$$

hvor $\beta > 1$ er ensbetydende med størst affinitet for binding til kolloid materiale, $\beta = 1$ er ensbetydende med ens affinitet for binding til partikulært hhv. kolloid materiale og $\beta < 1$ er ensbetydende med størst affinitet for binding til den partikulære fraktion. Beta bestemmes ved non-lineær regression af udtrykket:

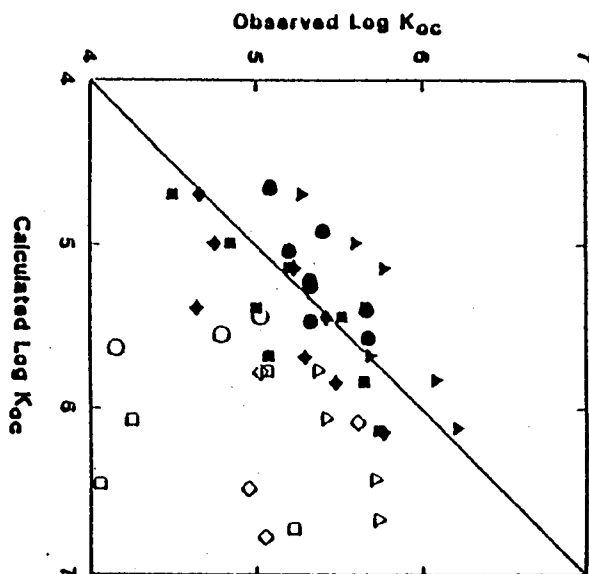
$$K_{oc}^{app} = \frac{K_{oc}}{1 + \beta \cdot K_{oc} \cdot [DOM]} \quad (15)$$

For de i undersøgelsen medtagne phthalater fandtes $\beta = 0,82$, hvilket betyder at der er samme affinitet eller en svag affinitet for størst binding til den partikulære fraktion.

Di Toro (1985) har udviklet en korrelation mellem K_{ow} og den DOC korrigerede eller sande fordelingskoefficient K_{oc} :

$$\log K_{oc}^{true} = 0.003 + 0.983 \cdot \log K_{ow} \quad (16)$$

Data fra EPA 8 sedimentet, der har lavest indhold af organisk carbon (åbne symboler), adskiller sig signifikant fra de to højere organisk carbon sediment (lukkede symboler), hvilket ses af Figur B4.1:



Figur B4.1 Figuren viser en sammenligning mellem *estimerede og observerede organisk carbon normaliserede sediment/vand fordelingskoefficienter*. Den optrukne linie indikerer en perfekt relation mellem observerede K_{oc}^{app} og beregnede K_{oc} værdier (Reprinted with permission from *Environmental Toxicology and Chemistry* (1995), *Sediment sorption coefficient measurements for four phthalate esters: Experimental results and model theory* by M.D. Williams, W.J. Adams, T.F. Parkerton, G.R. Biddinger and K.A. Robillard, 14, 1477-1486).

Denne afvigelse afspejler at indholdet af carbon i dette sediment er under 0,2% og tilsyneladende under den grænse for hvilken den organiske carbon normaliserings teori gælder (Williams et al., 1995). For de to sedimenter med højere carbon indhold, giver den korrigerede model en pæn korrelation mellem observerede og beregnede K_{oc} værdier. For disse sedimenter stemmer resultaterne overens med en fordelingslignende sorption, domineret af hydrofobe non-specifikke vekselvirkninger, og dermed en pæn korrelation til K_{oc} .

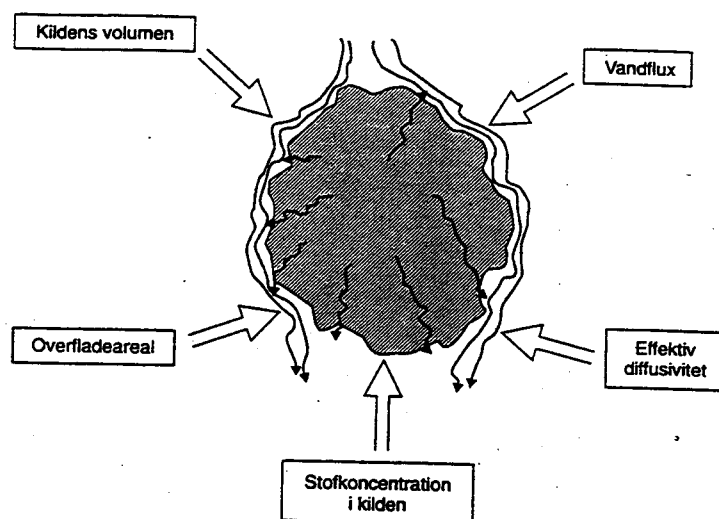
B.5 Migration og dispersion af hydrofobe stoffer i jord

Migration og dispersion er en egenskab der ofte angives ved stoffluxen, F , som udtrykker mængden af stof der passerer en arealenhed pr. tidsenhed.

I naturlige jordmatricer vil der kunne være tale om opløsningsprocesser fra jordkolloider og andre faste bestanddele i jorden. Derudover vil der være tale om transport af organiske forbindelser i opløst tilstand. Begge typer af transport vil i den følgende tekst blive omtalt.

B.5.1 Diffusionskontrolleret opløsning

Den diffusionskontrollerede opløsning fra jordkolloider eller forureningskomponenter i jord bestemmes primært af den hastighed, hvormed stoffet diffunderer ud til overfladen og opløses idet forbi-passerende vand, koncentrationsgradienten i kilden samt diffusionsvejens længde. Faktorer med betydning for opløsningsprocessen er illustreret i nedenstående figur (Kjeldsen & Christiansen, 1996):



Figur B5.1. Diffusionskontrolleret opløsning (reproduceret fra Kjeldsen & Christiansen, 1996 med tilladelse fra Miljøstyrelsen).

1. Overfladearealet har betydning for stoffluxen, idet et større specifikt overfladeareal giver en større stofflux fra kilden.
2. Kildevolumenet har betydning, idet et mindre volumen nedsætter den gennemsnitlige diffusionsvej, hvilket giver en større koncentrationsgradient.

3. Vandfluxen har betydning, idet en større flux er ensbetydende med en stor vandudskiftning omkring kilden og dermed en større koncentrationsgradient fra kildens indre mod dens ydre.
4. Den effektive diffusivitet afhænger af den effektive diffusionskoefficient samt koncentrationsgradienten fra kilden indre ud mod vandfasen.

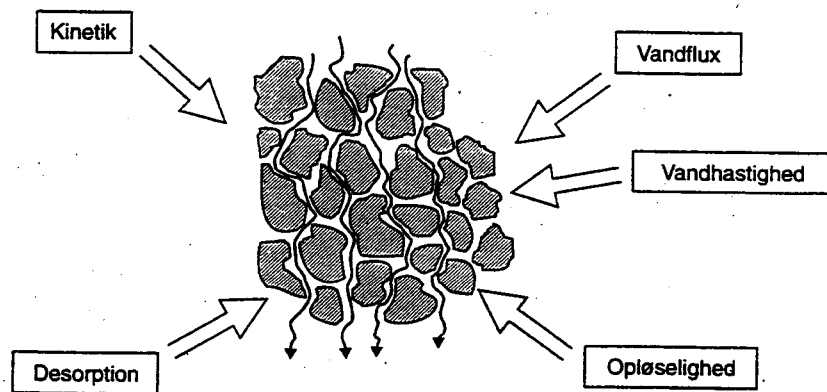
Diffusionsprocessen kan beskrives meget simpelt ved Fick's lov:

$$F = -g \left(D_x \frac{dC}{dx} + D_y \frac{dC}{dy} + D_z \frac{dC}{dz} \right) \quad (1)$$

hvor g udtrykker jordens eller kildens porøsitet og D_x , D_y og D_z er effektive diffusionskoefficienter i hhv. x , y og z retninger. I en heterogen kilde vil diffusionshastigheden være afhængig af kildebestanddelene, idet sorption til visse bestanddele f.eks. vil nedsætte diffusionshastigheden.

B.5.2 Advektionskontrolleret opløsning

En anden mulig type stoftransport er advektionskontrolleret opløsning af stof fra kilden. Advektionskontrolleret opløsning fra kilden og den efterfølgende transport ved advektion (eller konvektion) er illustreret nedenfor (Kjeldsen & Christiansen, 1996):



Figur B5.2. Advektionskontrolleret opløsning (reproduceret fra Kjeldsen & Christiansen, 1996 med tilladelse fra Miljøstyrelsen).

Opløsning fra de enkelte partikler vil kunne betragtes som en diffusionsstyret opløsning, og det ses, at det overfladeareal der deltager i opløsningsprocessen, er væsentligt større end ved diffusionsstyret opløsning.

1. Vandfluxen er i de øvre jordlag, med vertikal vandbevægelse, bestemt af mængden af infiltreret vand (f.eks. regnvand). I grundvandszonen er der tale om horisontal vandbevægelse, og vandfluxen afhænger her af den lokale gradient samt kildens permeabilitet.
3. Opløselighed. Stoffluxen afhænger udover af vandgennemstrømningen også af den hastighed, hvormed stoffet bringes i opløsning. Bringes stoffet hurtigt i opløsning vil der ofte være tale om ligevægtkoncentrationer. I sådanne situationer vil det være stoffets opløselighed, der bestemmer den endelige stofkoncentration på recipientstedet.

Opløsningshastigheden kan udtrykkes:

$$S = K_c \cdot A(C_w - C) \quad (2)$$

hvor K_c er massetransportkoefficienten, A er kontakt overfladearealet mellem den organisk fase og vand, C_w er ligevægtkoncentrationen og C er den resulterende koncentration i vandfasen.

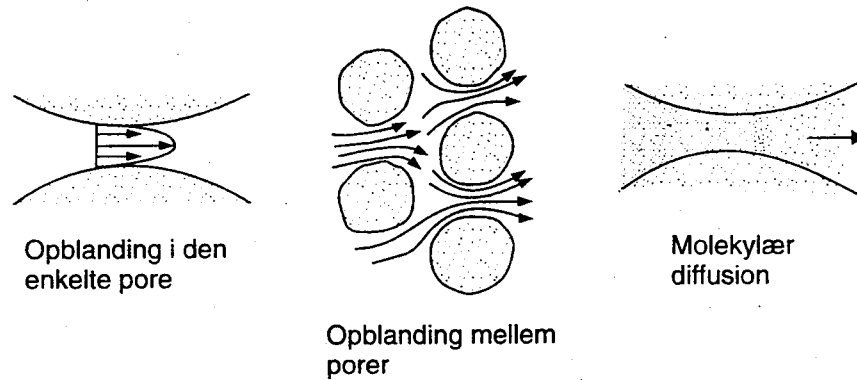
2, 4 og 5. Desorption. I nogle tilfælde er desorptionen af stoffer så langsom, at denne proces virker begrænsende på stoffluxen; specielt i tilfælde med en relativ høj vandhastighed.

Hvilken af de to opløsningsmekanismer der er dominerende afhænger især af kildens porøsitet. Eksempler på forureningskilder, hvor opløsningen af organiske forbindelser vil være advektionskontrolleret er knuste slagter og andre permeable restprodukter, samt mindre mængder af organiske væsker. Derimod udgør faste restprodukter, som f.eks. kompakte tjæreprodukter, beton og slagter i vejbelægninger, impermeable forureningskilder, hvilket betyder, at opløsningen af stoffer i dette tilfælde vil være diffusionsstyret.

B.5.3 Transport af opløste stoffer.

Molekylar diffusion er kun signifikant på mikroskopisk skala. Det er denne form for transport, der gør, at kemiske stoffer kan migrere fra en fase til en anden. Eksempler på sådanne faseoverførsler er migration fra polymermaterialer til vandige faser og omvendt, samt overførsel mellem vand-luft skillefladen.

Dispersionsprocesser på mikroskopisk skala i jordmatricer er illustreret i Figur B5.3.



Figur B5.3 Mulige dispersionsprocesser (reproduceret fra Kjeldsen & Christiansen, 1996 med tilladelse fra Miljøstyrelsen)

B.5.3.1 Diffusion.

Dispersion på mikroskala (diffusion) kan udtrykkes ved Fick's anden lov:

$$-\frac{dF}{dx_{t=k}} = \frac{dC}{dt_{x,y,z=k}} = D_x \frac{d^2C}{dx^2} + D_y \frac{d^2C}{dy^2} + D_z \frac{d^2C}{dz^2} \quad (3)$$

Her er C lig koncentrationer af opløst stof, hvorimod den i beskrivelsen af diffusionsstyret opløsning er koncentration af stof i kilden (Kjeldsen & Christiansen, 1995; Schwarzenbach et al., 1993).

Udover den molekylære diffusion har også forskellige strømningshastigheder grundet varierende porestørrelse betydning for den mikroskopiske dispersion. Alle tre dispersionsprocesser har samme effekt, idet der er tale om fortyndingsprocesser, med det resultat at mindske stofkoncentrationerne efterhånden som stofferne vandrer gennem det porøse medium.

Mikroskopiske dispersion vil være signifikant, hvor viskositeten i jordstrukturen udelukker advektiv vandgennemstrømning.

B.5.3.2 Advektion/Konvektion.

I en jordmatrice vil et vandmolekyles transportvej være en zig-zag bevægelse. Advektiv stoftransport er karakteriseret ved at stoffet følger vandfluxens retning og hastighed. Den gennemsnitlige lineære hastighed gennem et porøst materiale kan udtrykkes:

$$v = \frac{Q}{A} \quad (4)$$

hvor Q er flowet og A er det tværsnitareal, hvorigennem fluxen forløber. Den makroskopiske stofflux udtrykkes:

$$F_x = v_x \cdot C_w \quad (5)$$

hvor C_w er koncentrationen af opløst stof. Det der er interessant i bedømmelsen af organiske stoffers skæbne i miljøet er ofte den første ordens tidsafledte udgave, der i sin en-dimensionale form udtrykkes:

$$\frac{dC}{dt} = -v_x \cdot \frac{dC}{dx} \quad (6)$$

Advektionsstyret dispersion (makroskopisk dispersion) er dominerende, når transport over længere afstande betragtes.

B.5.3.2.1 Stofflux ved diffusion og konvektion i jordsøjler.

Bidraget til dispersion i søjleforsøg, vil derimod være forårsaget af begge former for transport. Ligeledes kan der være situationer hvor vandfluxen er så lav, at diffusion også spiller en vigtig rolle i beskrivelsen af dispersion af det forurenende stof.

Den generelle dispersionsligning for diffusion med konvektion, når der ses bort fra tværgående diffusion, i sin en-dimensionale form udtrykkes:



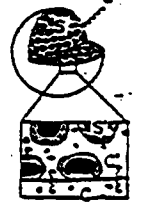
$$\frac{dC}{dt} = D_x \frac{d^2C}{dx^2} - v \frac{dC}{dx} \quad (7)$$

hvor D er diffusionskoefficienten i strømmens retning, v er hastigheden og x er koordinaten i strømmens retning. Denne stofdispersionsligning er blevet brugt i vurderingen af lav-polære stoffers sorptionskinetik.

Wu og Gschwend (1986) betragter de sediment og jord partikler, der står for sorptionen af lav-polære organiske stoffer, som værende aggregater af fine mineralkorn og naturligt organisk stof.

Væske-fast stof fordelingskinetikken, kan ifølge antagelsen om kugleformede aggregater, beskrives som en radial diffusiv gennemtrængning af organiske stoffer gennem de porøse naturlige partikler.

Sagt med andre ord diffunderer, de i porevæsken, opløste organiske stoffer i det interstitiale porerumfang mellem de naturlige silt aggregater (*advektiv transport*), og deres gennemtrængning sænkes af fordelingen af stoffet mellem mobile (opløst i intrapartikel porevæske/*diffusion*) og immobile (intrapartikel fastfase/*sorption*) tilstande:

Kinetics Models	Independent Kinetic Fitting Parameters (derived parameters)
One-box model 	k_1 $(k_0 - k_1 / K_p)$
Two-box model  size x_1 x_2	k_1, k_2, x_1 $(k_1 - k_1 / K_p)$ $(k_2 - k_2)$ $(x_2 - 1 - x_1)$
Diffusion model 	D_{eff}

Figur B5.4 Illustration af diffusionsmodel (Reprinted with permission from Wu & Gschwend, 1986, Copyright American Chemical Society).

Udover ovennævnte teori arbejdes der med en teori om sorption udelukkende forårsaget af intraorganisk diffusion, idet vekselvirkningen med den uorganiske fraktion betragtes som værende negligibel relativt til vekselvirkningen og dermed den nedsatte diffusion med/i organiske stof aggregater .

B.6 Effekten af overfladeaktive stoffer

De koncentrationer af overfladeaktive stoffer (OAS) der findes i miljøet i dag, har stor indflydelse på jordsystemers egenskaber. Generelt veksler koncentrationen af OAS i spildevand mellem 3 og 8 % (Kuhnt, 1993). Under spildevandsbehandlingen fjernes ca. 80 til 90 % af det totale indhold ved metabolisering, nedbrydning eller sorption til slampartiklerne.

Indholdet af OAS i slam afhænger af behandlingsproceduren (anerob/aerob stabilisering), idet den anaerobe nedbrydningshastighed er meget langsommere end aerob nedbrydning. Grundet detergenternes høje bindingsaffinitet nedbrydes de kun i ringe grad under behandlingen i et renseanlæg. Denne gruppe af stoffer tilføres jorden direkte i form af slam, spildevand og som additiver i pesticider.

OAS's indflydelse på jord-vand forhold afhænger dels af jordkomposition og dels af specifikke OAS egenskaber. Jorden eksponeres for tre grupper af OAS'er; anioniske, kationiske og nonioniske, som udviser forskellig reaktivitet, fordelingsmønster og opførsel.

Anioniske overflade aktive stoffer vil have lav bindingsaffinitet gennem adsorptionsprocesser, idet jordkolloider i langt de fleste tilfælde vil have en netto negativladning. Grundet Van der Waal's frastødende vekselvirkninger mellem de negative ladninger, især på mineraloverflader, vil en relativt stor mængde af anioniske overflade aktive stoffer forblive i opløsning. Her vil de medføre nedsat overfladespænding, hvorved jordaggregater mister deres stabilitet, og dispersion favoriseres (Kuhnt, 1993). De dispergerede partikler vil bevæge sig i nedadgående retning med det nedsivende vand. Når partikeldiameteren overstiger porevidden, vil der ske en sedimentation, og videre vandgennemsvævning i det respektive kapillar hæmmes (Kuhnt, 1993). Dette kan medføre to forskellige effekter afhængig af de givne omstændigheder. Den ene effekt er, at en nedsat permeabilitet i de nedre jordlag vil medføre hurtig vandmætning i de øvre lag efter nedbør. Den anden effekt er, at fordampning fra de øvre jordlag vil sænkes, grundet undertrykkelse af kapillarstigning (Kuhnt, 1993).

Kationiske og i mindre grad nonioniske overflade aktive stoffers indvirkning på jordens fysiske karakteristika er anderledes. Deres affinitet for binding til faste flader er større, og afhænger bl.a. af jordens kationbindingskapacitet og organiske indhold. De positivt ladede overflade aktive stoffer vil bindes til overfladen af mineraler, humus og andre negativt ladede komponenter i det omfang de er tilgængelige/frie. Denne adsorptionsproces vil ændre overfladen fra at have hydrofil til hydrofob karakter. Herved falder jordens hygroskopiske egenskaber, og den resulterende udbytning af vand medfører en øget stabilisering af aggregater.

aerosol skyldes overfladeegenskaber i forhold til luft-vand skillefladen (Cini et al., 1994).

De overfladeegenskaber der observeres for phthalater, der ikke betragtes som konventionelle overladeaktive stoffer (Aveyard et al., 1994; Cini et al., 1994) synes at afhænge af molekylstørrelse samt struktur. Overflade viscoelasticiteten stiger, når antallet af carbonatomer i phthalaternes alkylsubstituenten stiger fra et til fire, hvorefter den er faldende. Forgrenede phthalater udviser højere overfladeaktivitet end forbindelser med lineære alkylgrupper; DiBP er den stærkeste overfladeaktive phthalat.

Tabel B7.2

Ligevægtsoverfladespænding samt viscoelasticitet for vandige opløsninger af NaCl (3,4%) og alkylphthalater (mg/L) (Cini et al., 1994).

Stof	Overfladespænding (mN/m)	Overfladeviscoelasticitet (mN/m)
DMP	68,4	7,2
DEP	63,0	18,0
DiP(3)P	58,5	27,0
DnBP	58,2	27,8
DiBP	56,9	30,4
DnP(5)P	58,8	26,6
DnH(6)P	66,3	11,6
DnH(7)P	68,0	8,0
DnOP	68,3	7,7

Ved at sammenligne den relative forekomst af phthalater i aerosolmålinger i Tabel B7.1 med de målte overfladeaktiviteter i Tabel B7.2, synes der at være en relation mellem phthalaternes overfladeegenskaber i vand-luft skillefladen og deres relative forekomst i væske-aerosoler transporteret over vand-luft skillefladen. Der er indikeret en højere overfladeaktivitet for de forgrenede relativt til de uforgrenede phthalater. DiBP har ifølge Tabel B7.1 mest udtalt overfladeaktive egenskaber.

Danmarks Miljøundersøgelser

Danmarks Miljøundersøgelser - DMU - er en forskningsinstitution i Miljø- og Energiministeret. DMU's opgaver omfatter forskning, overvågning og faglig rådgivning inden for natur og miljø.

Henvendelse kan rettes til:

URL: <http://www.dmu.dk>

Danmarks Miljøundersøgelser
Frederiksborgvej 399
Postboks 358
4000 Roskilde
Tel: 46 30 12 00
Fax: 46 30 11 14

*Direktion
Personale- og Økonomisekretariat
Forsknings- og Udviklingssektion
Afd. for Systemanalyse
Afd. for Atmosfærisk Miljø
Afd. for Miljøkemi
Afd. for Havmiljø og Mikrobiologi*

Danmarks Miljøundersøgelser
Vejsøvej 25
Postboks 413
8600 Silkeborg
Tel: 89 20 14 00
Fax: 89 20 14 14

*Afd. for Terrestrisk Økologi
Afd. for Sø- og Fjordøkologi
Afd. for Vandløbsøkologi*

Danmarks Miljøundersøgelser
Grenåvej 12, Kalø
8410 Rønde
Tel: 89 20 17 00
Fax: 89 20 15 14

*Afd. for Landskabsøkologi
Afd. for Kystzoneøkologi*

Danmarks Miljøundersøgelser
Tagensvej 135, 4.
2200 København N
Tel: 35 82 14 15
Fax: 35 82 14 20

Afd. for Arktisk Miljø

Publikationer:

DMU udgiver temarapporter, faglige rapporter, arbejdsrapporter, tekniske anvisninger, årsberetninger samt et kvartalsvis nyhedsbrev, DMU Nyt. Et katalog over DMU's aktuelle forsknings- og udviklingsprojekter er tilgængeligt via World Wide Web.

I årsberetningen findes en oversigt over årets publikationer. Årsberetning og DMU Nyt fås gratis ved henvendelse på telefon 46 30 12 00.

Faglige rapporter fra DMU/NERI Technical Reports

1997

- Nr. 203: Rådyr, mus og selvfor yngelse af bøg ved naturnær skovdrift. Af Olesen, C.R., Andersen, A.H. & Hansen, T.S. 60 s., 80,00 kr.
- Nr. 204: Spring Migration Strategies and Stopover Ecology of Pink-Footed Geese. Results of Field Work in Norway 1996. By Madsen, J. et al. 29 pp., 45,00 DKK.
- Nr. 205: Effects of Experimental Spills of Crude and Diesel Oil on Arctic Vegetation. A Long-Term Study on High Arctic Terrestrial Plant Communities in Jameson Land, Central East Greenland. By Bay, C. 44 pp., 100,00 DKK.
- Nr. 206: Pesticider i drikkevand 1. Præstationsprøvning. Af Spliid, N.H. & Nyeland, B.A. 273 pp., 80,00 kr.
- Nr. 207: Integrated Environmental Assessment on Eutrophication. A Pilot Study. Af Iversen, T.M., Kjeldsen, K., Kristensen, P., de Haan, B., Oirschot, M. van, Parr, W. & Lack, T. 100 pp., 150,00 kr.
- Nr. 208: Markskader forvoldt af gæs og svaner - en litteraturudredning. Af Madsen, J. & Laubek, B. 28 s., 45,00 kr.
- Nr. 209: Effekt af Tunø Knob vindmøllepark på fuglelivet. Af Guillemette, M., Kyed Larsen, J. & Clausager, I. 31 s., 45,00 kr.
- Nr. 210: Landovervågningsoplände. Vandmiljøplanens Overvågningsprogram 1996. Af Grant, R., Blicher-Mathiesen, G., Andersen, H.E., Laubek, A.R., Grevy Jensen, P. & Rasmussen, P. 141 s., 150,00 kr.
- Nr. 211: Ferske vandområder - Søer. Vandmiljøplanens Overvågningsprogram 1996. Af Jensen, J.P., Søndergaard, M., Jeppesen, E., Lauridsen, T.L. & Sortkjær, L. 103 s., 125,00 kr.
- Nr. 212: Atmosfærisk deposition af kvælstof. Vandmiljøplanens Overvågningsprogram 1996. Af Ellermann, T., Hertel, O., Kemp, K., Mancher, O.H. & Skov, H. 88 s., 100,00 kr.
- Nr. 213: Marine områder - Fjorde, kyster og åbent hav. Vandmiljøplanens Overvågningsprogram 1996. Af Jensen, J.N. et al. 124 s., 125,00 kr.
- Nr. 214: Ferske vandområder - Vandløb og kilder. Vandmiljøplanens Overvågningsprogram 1996. Af Windolf, J., Svendsen, L.M., Kronvang, B., Skriver, J., Olesen, N.B., Larsen, S.E., Baattrup-Pedersen, A., Iversen, H.L., Erfurt, J., Müller-Wohlfeil, D.-I. & Jensen, J.P. 109 s., 150,00 kr.
- Nr. 215: Nitrogen Deposition to Danish Waters 1989 to 1995. Estimation of the Contribution from Danish Sources. By Hertel, O. & Frohn, L. 53 pp., 70,00 DKK.
- Nr. 216: The Danish Air Quality Monitoring Programme. Annual Report for 1996. By Kemp, K., Palmgren, F. & Mancher, O.H. 61 pp., 80,00 DKK.
- Nr. 217: Indhold af organiske opløsningsmidler og phthalater i legetøj. Analytisk-kemisk kontrol af kemiske stoffer og produkter. Af Rastogi, S.C., Worsøe, I.M., Køppen, B., Hansen, A.B. & Avnskjold, J. 34 s., 40,00 kr.
- Nr. 218: Vandføringsevne i danske vandløb 1976-1995. Af Iversen, H.L. & Ovesen, N.B. 2. udg. 55 s., 50,00 kr.
- Nr. 219: Kragefuglejagt i Danmark. Reguleringen af krage, husskade, skovskade, råge og allike i sæsonen 1990/91 og jagtudbyttet i perioden 1943-1993. Af Asferg, T. & Prang, A. 58 s., 80,00 kr.
- Nr. 220: Interkalibrering af bundvegetationsundersøgelser. Af Middelboe, A.L., Krause-Jensen, D., Nielsen, K. & Sand-Jensen, K. 34 s., 100,00 kr.

1998

- Nr. 221: Pollution of the Arctic Troposphere. Northeast Greenland 1990-1996. By Heidam, N.Z., Christensen, J., Wählin, P. & Skov, H. 58 pp., 80,00 DKK.
- Nr. 222: Sustainable Agriculture and Nature Values - using Vejle County as a Study Area. By Hald, A.B. 93 pp., 100,00 DKK.
- Nr. 223: Ændringer i bekæmpelsesmidlernes egenskaber fra 1981-1985 frem til 1996. Af Clausen, H. 61 s., 45,00 kr.
- Nr. 224: Natur og Miljø 1997. Påvirkninger og tilstand. Red. Holten-Andersen, J., Christensen, N., Kristiansen, L.W., Kristensen, P. & Emborg, L. 288 s., 190,00 kr.
- Nr. 225: Sources of Phthalates and Nonylphenoles in Municipal Waste Water. A Study in a Local Environment. By Vikelsøe, J., Thomsen, M. & Johansen, E. 50 pp., 45,00 kr.
- Nr. 226: Miljøundersøgelser ved Maarmorilik 1997. Af Johansen, P., Riget, F. & Asmund, G. 35 s., 50,00 kr.
- Nr. 227: Impact Assessment of an Off-Shore Wind Park on Sea Ducks. By Guillemette, M., Kyed Larsen, J. & Clausager, I. 61 pp., 60,00 kr.
- Nr. 228: Trafikdræbte dyr i landskabsøkologisk planlægning og forskning. Af Madsen, A.B., Fyhn, H.W. & Prang, A. 40 s., 60,00 kr.