

Arctic Pollution Research

– et nyt analytisk kemiundervisningsinitiativ på KU

I 2018 etablerede to undervisere fra KU og en fra industrien, 12 MSc-studerende og tre ph.d.-studerende undervisningsinitiativet *Advanced Analytical Chemistry – Arctic Pollution Research*.

Af Nikoline J. Nielsen¹, Nemanja Milosevic², Thorsten K.O. Gravert³, Tomás Diera¹, Mathias B. Jørgensen¹, Arianna Tartara¹, Klara C. Gunnarsen¹, Kristina Dicová¹, Dorottya Hogye¹, Octavian A. Istrate¹, Nikolaos Krokidas¹, Marios Statiou¹, Allan K. Ohlsson¹, Henriette K. Bensen¹, Rikke Poulsen¹, Egle Pakalnytė¹, Yuelun Wang¹ og Jan H. Christensen¹

¹ Analytisk Kemi Gruppen, Sektion for Miljøkemi og -Fysik, Institut for Plante og Miljøvidenskab, Københavns Universitet

² MOE I Seacon

³ Institut for Miljøvidenskab, Aarhus Universitet

Københavns Universitet råder over en fantastisk forskningsstation tæt ved Qeqertarsuaq på Diskøen ud for Ilulissat på det grønlandske hovedland. Forskningsstationen kan huse op til 26 personer og for nuværende besøges den hovedsageligt af forskere, men også af to faste KU-kurser med rod på hhv. Geologi og Biologi. Stationen har fast tilknyttet personale, som pt. er stationsleder Morten Rasch og stationsforvalter Kjeld Akaraaq Mølgaard, og desuden findes laboratorie-faciliteter og for eksempel kølecontainer og bibliotek. Det var en mulighed, vi ikke kunne lade os gå forbi.

I Analytisk Kemi Gruppen underviser vi i basal analytisk kemi for studerende fra for eksempel Fødevarevidenskab, Bioteknologi, Kemi og Miljøvidenskab. Derudover underviser vi i obligatoriske og valgfrie fag på specialiseringen i Analytisk Kemi, som ligger på kandidatstudiet i Kemi, herunder blandt andet i Prøveudtagning og Prøveforberedelse, Kromatografi og Massespektrometri og i det projektbaserede Eksperimentel Ana-



Figur 1. Fællesbillede taget umiddelbart inden afsked og foran KU's Arktiske Station. Tidligere stationsleder Regin Rønn nederst mod venstre, nuværende stationsleder Morten Rasch nederst midtfor med blå søler, og stationsforvalter Kjeld Akaraaq Mølgaard nederst midtfor på Mortens højre side.

lytisk Kemi. Vi havde længe tænkt, at det næste skud på stammen skulle være et kursus, hvor de studerende for alvor lærte at mestre, ikke kun det videnskabelige, men også det helt lav-praktiske ifm. at udføre et feltstudie.

Det forholdsvis uberørte Qeqertarsuaq-område var en oplagt destination. Dels pga. de eksisterende KU-faciliteter, dels fordi de uberørte omgivelser giver mulighed for relativt let at identificere forureningskilder og -spredning, selvom vi ofte arbejder tæt på detektionsgrænserne, når forureningsniveauerne er lave, og når målingerne skal foretages på stedet og alt analytisk instrumentel derfor skal være relativt let transporterbart.

Finansiering af kurset

Der findes ingen direkte finansiering møntet på rejse til og ophold på Ark-

tisk Station. Så selvom vi lancerede initiativet som et blok 4 kursus, mødtes vi allesammen allerede i januar 2018 for at komme i gang med at skrive fonds-ansøgninger. Vi kom afsted med en engangsbevilling fra instituttet, en bevilling fra Dansk Kemisk Forening og en myriade af mindre bevillinger til de studerende fra Sigurd Tovborg Jensens legat, fra Selskab for Arktisk Forskning og Teknologi, fra Fonden til støtte af studerende ved det Naturvidenskabelige Fakultet og fra North2North-initiativet under University of the Arctic, men der er stadig et stykke vej, før initiativet går i nul.

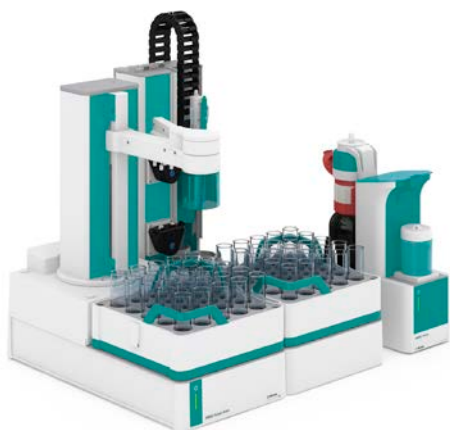
Måling af PAH'er og OPAH'er

Kurset kørte i blok-struktur. Fra start inddeltes de studerende i vertikale grupper med tanke på at måle polycykliske ►

Specialiseret miljøanalyse til vand-, jord- og luftprøver

Metrohm tilbyder dig komplette løsninger til specifikke analytiske problemstillinger. Som en førende producent af instrumenter til kemiske analyser, kender vi til disse udfordringer. Vi tilbyder dig state-of-the-art instrument-

er og systemer, som du kan bruge til at overvåge sammensætningen af dine vand-, jord- og luftprøver. Opdag de løsninger, Metrohm tilbyder, til analyse i miljøsementerne vand, jord og luft.



OMNIS-titreringssystem - nemmere og hurtigere.

OMNIS giver laboratorier fleksibiliteten til at håndtere nye udfordringer, når de opstår. Platformen kan til enhver tid udvides for at give yderligere kapacitet til nye applikationer og/eller flere prøver. Det betyder, at du kan udføre helt op til fire titreringer samtidigt med plads til hele 175 prøver – automatisk. På denne måde kan hvert laboratorium starte i lille skala og derefter vokse – så effektivt som muligt for hver enkelt virksomhed

Ionkromatografi – fleksibel og robust.

Metrohms applikationer indenfor ionkromatografi spænder vidt. Også indenfor miljøanalyser. Designet til forskning og sofistikeret metodeudvikling giver dig den ultimative fleksibilitet og robusthed, du kan forvente af en ionkromatograf.

Nøglefunktioner

- ✓ Robust og fleksibel - Brug enhver form for kolonne, gradient, væskehåndtering, suppression og detektion - der er ingen begrænsninger for systemkonfigurationen.
- ✓ Tidsbesparende - Kan kombineres med Metrohms automatiserede prøveforberedelser.
- ✓ Du sparer penge - Har lave forbrugsomkostninger, ingen udgifter til sprøjtefiltre og suppressor.



Du kan finde yderligere information på www.metrohm.dk eller kontakte os på mail@metrohm.dk eller tlf.: 70 200 561

 **Metrohm**
Nordic

aromatiske hydrokarboner (PAH'er) eller deres primære metabolitter/omsætningsprodukter, oxiderede PAH'er (OPAH'er), i forskellige matricer såsom jord, sediment, fisk, muslinger og mos. En enkelt gruppe arbejdede med foto-oxidering af olie eller modelstoffer i olie under de ekstreme arktiske lysbetingelser med 24 timers dagslys. I samme ombæring etableredes horisontale grupper, som var ansvarlige for hhv. prøvetagning, prøveforberedelse, kemisk analyse og madplan.

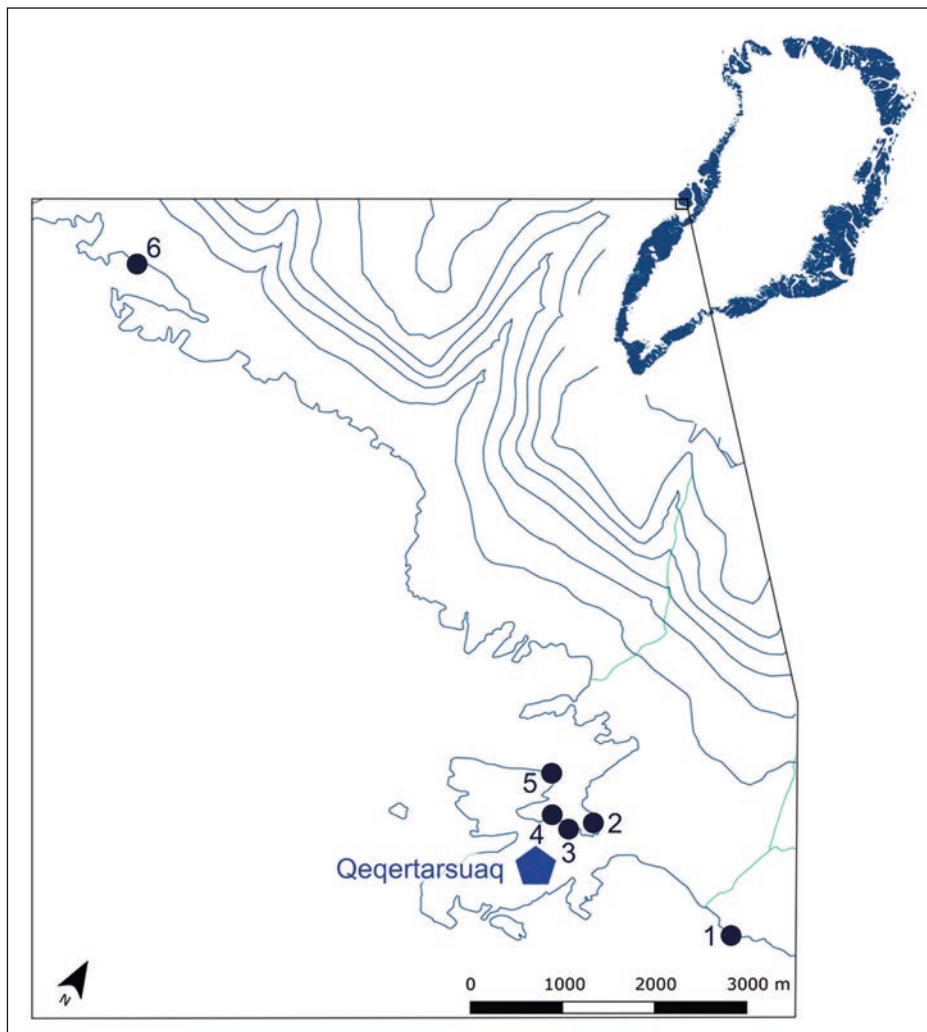
Udstyr

Laboratoriet på Arktisk Station ligger med den mest fantastiske udsigt, men råder ikke over det mest avancerede analytisk kemiske instrumentel. Derfor sendte vi en container fyldt med instrumentel, kemikalier og udstyr fra Danmark. Heriblandt en gaskromatograf (GC) med flamme-ioniseringsdetektor (FID) og en væskkromatograf (UHPLC) med UV diode-array- og fluorescens-detektion (DAD-FLR), og med solventer, gasflasker, pipetter, glasudstyr etc. Containeren blev pakket og sendt allerede efter to ugers kursusaktivitet, da den skulle nå at stå klar ved Arktisk Station. Dvs. de studerende skulle hurtigt identificere en god analytisk metode og estimere, hvad der skulle bruge af instrumentel, kemikalier og udstyr.

Forberedelse i København

Fra dag ét blev der udvalgt metoder fra litteraturen, som delvist blev implementeret og valideret i laboratoriet hjemme i København på tvillingeinstrumentel, mens vores tiltænkte analyse-apparater gjorde rejsen nordpå på et container-skib. Herhjemme blev der prøvetaget sediment fra Københavns havn, jord og mos fra byen, fisk og muslinger fra by-strande eller fra fiskehandleren. Der blev udført foto-oxideringseksperimenter på taget af Frederiksberg Campus. I laboratoriet etableredes kalibreringskurver, dynamiske områder, detektions- og kvantifikationsgrænser, genfindning i de forskellige matricer og for de forskellige analytter, samtidig med at de analytiske processer rettedes til: ekstraktion, prøveforberedelse, separation og detektion.

Inden vi fløj til Grønland, afleverede alle grupper et udkast til en videnskabelig artikel, som på dette tidspunkt opsummerede litteraturen på området, præliminære resultater for metode-implementeringen og en plan for prøvetagning og -forberedelse, kemisk analyse, databehandling og i resultatafsnittet fiktive figurer og tabeller som et eksempel



Figur 2. Grønland, Diskøen, Qeqertarsuaq og den lille bugt, hvor havnen ligger. Tal og sorte cirkler angiver prøveudtagningslokaliteter, hvor 1 og 6 er referencelokaliteter og 2-5 er i indsejling og i havnen.

på, hvorledes forventede resultater ville blive behandlet og præsenteret. Nemanja underviste i visualisering ved brug af Geographical Information System (GIS), mens Jan og Nikoline vejledte på analytisk kemi-siden.

Turen går til Grønland

Rejsen fra Danmark til Grønland gik med fly: først fra København til Kangerlussuaq i indlandet, og derefter videre med fly til Ilulissat på vestkysten. På grund af dårligt vejr fik vi en ekstra overnatning på en tidligere militærbase i Kangerlussuaq. Tiden der blev dog brugt flittigt på at få de sidste detaljer på plads, inden prøvetagningen påbegyndtes. Fra Ilulissat sejlede vi med hyrebåd to timer mod Qeqertarsuaq på Diskøen, figur 2. Isen var lang tid om at bryde op i 2018 og vores ene styrmand, Karl Ole, lå konstant på taget af båden for at vurdere, hvilke isflager der var "sorte", dvs. stenhårde og kunne gøre skade på båden og hvilke, der var mere porøse og derfor ufarlige at påsejle.

Prøvetagning

I Qeqertarsuaq tog vi prøver omkring den lille bugt, hvor havnen ligger, og hvor vi forventede den største PAH-påvirkning fra brændstof. Og vi tog prøver længere væk langs begge kyster for at få referencepunkter. Blåmuslingen føder på sediment, er stationær og en ofte anvendt bioindikator for forurening, da hydrofobe stoffer akkumuleres i dens væv [1-6]. Ulken er ligeledes en fisk, som er meget lokal og sediment-hvilende, men som effektivt metaboliserer hydrofobe stoffer, hvorefter de op-koncentreres i galden i oxideret eller konjugeret form. Ulken er nem at fange og dissekere, hvorefter galden kan ekstraheres med en sprøjte og skydes direkte på UHPLC-systemet [7-11], figur 3, side 12.

Resultater

Muslingeprojektet var stærkt, da det allerede på stationen lykkedes at etablere en korrelation mellem muslingernes konditions-index (et udtryk for velbefindende baseret på ratioen



REN RUM

FRA DE RÅ GULVE OG VÆGGE - TIL DEN DAGLIGE DRIFT

Med en bredde og kompetence som ingen andre leverandører kan vi være med hele vejen fra projekteringsfasen over installation, test, drift – til det daglige forbrug af renrumsartikler.

UDSTYR:

- LAF kabinetter
- Partikeltællere
- Renrumsartikler
- Air showers
- UDF
- Isolatorer
- RABS

YDELSER:

- Rådgivning
- Projektledelse
- Service
- Installation
- Test
- Kvalificering

DEN KOMPLETTE LEVERANDØR



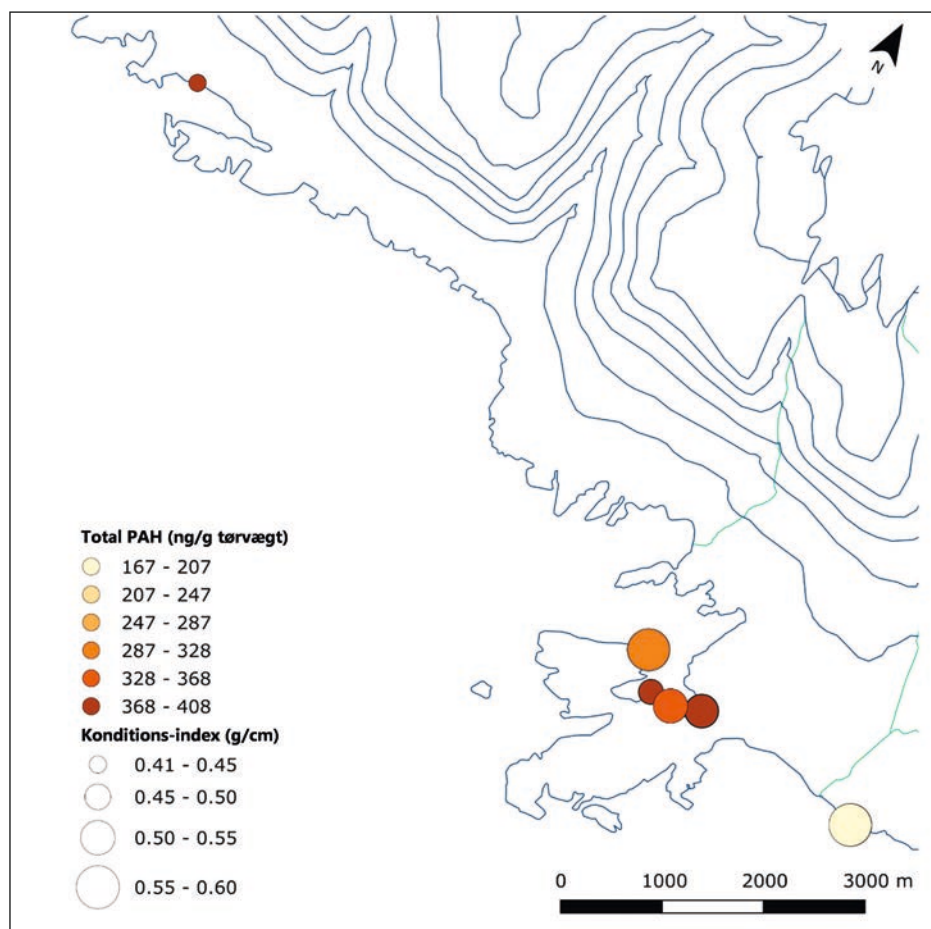
Vallensbækvej 35
DK-2605 Brøndby

Tlf: (+45) 4326 9400
www.holm-halby.dk
info@holm-halby.dk

Holm & Halby
TIL LABORATORIER I UDVIKLING



Figur 3. En blåmusling til venstre, hvor vægten af det lysebrune væv uden den hvide lukkemuskel i forhold til skallens længde er en indikator for muslingens velbefindende. En ulk til højre, hvor en fyldt galdeblære træder frem lige ved spidsen af tommelfingeren.



Figur 4. Et eksempel på foreløbige resultater opnået allerede på stationen, dvs. alle trin: prøvetagning, 24 timers depurering af muslingerne, prøveforberedelse, kemisk analyse og databehandling udført inden for fem dage på mere end 300 muslinger. Et større prøvesæt blev analyseret efter hjemkomst på mere selektivt og følsomt udstyr.

mellem massen af muslingens væv og skallens størrelse) og PAH-koncentrationen i muslingens væv – statistikken godt hjulpet på vej af et højt antal af indsamlede og analyserede muslinger (n>300, figur 4).

Ulke-projektet var udfordret på

prøvens kompleksitet i forhold til peak-kapacitet på den kromatografiske separation, FLR-detektorens begrænsede selektivitet og generel metodefølsomhed. Derudover er ulke-galde ekstremt varierende i total metabolit-koncentration, i kemisk sammensætning og med hensyn

til hvor stort et volumen, der kan ekstraheres fra hvert individ.

Jord og mos blev samlet ved samme lokaliteter. Vi forudså, at disse to matrixer primært ville være påvirket af luftbårne PAH'er. Mos filtrerer luften og kan potentielt bruges som bioindikator for luftbåren forurening, da hydrofobe stoffer ophobes i plantevævet. Vi regnede således med at finde en korrelation mellem PAH-koncentration i mos og jord, med højere koncentrationer i mos. Vi regnede desuden med at finde faldende koncentrationer jo læng væk fra affaldsforbrændingen prøverne blev taget, og i modsat retning af den dominerende vindretning i forhold til affaldsforbrændingen og at det primære PAH-bidrag således ville være pyrogent [12-15]. I store træk blev alle hypoteser bekræftet af de kemiske analyser, selvom få jord- og mos-prøver også havde et petrogent PAH-bidrag. Sediment-gruppen havde deres primære udfordring i forhold til at finde sediment, da det meste havbund omkring Qeqertarsuaq er klippebund. Godt hjulpet på vej af stationsforvalter Akaraaq, som vi virkelig kunne trække på i forhold til lokalkendskab og praktisk assistance, lykkedes det dog til sidst at få en pæn prøvesamling med hjem.

Gen-analyser

Her fik vi brug for at gen-analisere prøverne med mere følsomt og selektivt instrumentel, og det blev påbegyndt straks efter landing i Københavns Lufthavn. Her, et halvt år efter, er sediment-, muslinge-, jord- og mos-prøver gen-analyseret på GC med massespektrometrisk detektion (MS) som en del af Ariannas specialeprojekt, og de bidragende grupper arbejder på at færdiggøre og publicere deres arbejde i en fælles videnskabelig artikel. Ulke-projektet fortsætter også med Dorottys specialeprojekt, hvor tungere skyts bliver taget i brug: enzymatisk dekonjugering og identifikation ved hjælp af GC-MS og NIST-biblioteket og mere selektiv og følsom analyse af de primære metabolitter ved hjælp af UHPLC-electrospray-MS.

Nye studerende i 2019

Efter seks gode dage med høj motivation, hårdt arbejde og 24 timers dagslys, et par glimt af hvaler, isbjerge, moskusokser og sæler, sejlede vi mod Ilulissat for at nyde UNESCO verdensarven som turister, inden turen gik hjemover. I forhold til læring fik vi alle en ordentlig portion. To ph.d.-studerende regner med at kunne bruge arbejdet direkte som en del af deres ph.d.-projekt, og to specialestuderende arbejder videre med Grønlandsprøverne.

Vi har besluttet at tage endnu en gruppe studerende med igen i 2019, så nu skal der søges fonde igen. Initiativet skal udvides; med en prøvetagningskampagne i Ilulisat, som alt andet lige må antages at være mere belastet af human aktivitet; med en prøvetagningskampagne ved en forladt og begravet losseplads ved Qeqertarsuaq; og i det hele taget med justeringer i forhold til de erfaringer, vi allerede har gjort os. Og så har vi aftalt med Akaraaq, at KU skal have fodboldbank af Qeqertarsuaq Old Boys.

E-mail:

Nikoline J. Nielsen: njn@plen.ku.dk

Referencer

- Balcioğlu, E.B. *et al.* Polycyclic Aromatic Compounds Origin and Distribution of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons (PAHs) in Mediterranean Mussels (*Mytilus Galloprovincialis*, Lamarck, 1819) of the Turkish Straits System Origin and Distribution of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons. *Polycycl. Aromat. Compd.* 6638, 1-11 (2017).
- Larsson, J. *et al.* Multi biomarker analysis of pollution effect on resident populations of blue mussels from the Baltic Sea. *Aquat. Toxicol.* (2018). doi:10.1016/j.aquatox.2018.02.024.
- Webster, L. *et al.* Long term monitoring of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in blue mussels (*Mytilus edulis*) from a remote Scottish location. *Polycycl. Aromat. Compd.* 26, 283-298 (2006).
- Ruczyńska, W. *et al.* Assessment of PAH pollution in the southern Baltic Sea through the analysis of sediment, mussels and fish bile. *J. Environ. Monit.* 13, 2535-2542 (2011).
- Jörundsdóttir, H.Ó. *et al.* Pristine Arctic: Background mapping of PAHs, PAH metabolites and inorganic trace elements in the North-Atlantic Arctic and sub-Arctic coastal environment. *Sci. Total Environ.* 493, 719-728 (2014).
- Beyer, J. *et al.* Blue mussels (*Mytilus edulis* spp.) as sentinel organisms in coastal pollution monitoring: A review. *Mar. Environ. Res.* (2017). doi.org/10.1016/j.marenvres.2017.07.024.
- Beyer, J. *et al.* Analytical methods for determining metabolites of polycyclic aromatic hydrocarbon (PAH) pollutants in fish bile: A review. *Environ. Toxicol. Pharmacol.* 30, 224-244 (2010).
- Kammann, U. *et al.* PAH metabolites in fish bile: From the Seine estuary to Iceland. *Marine Environmental Research*, 124, 41-45 (2017).
- Pampanina, D.M. *et al.* Investigation of fixed wavelength fluorescence results for biliary metabolites of polycyclic aromatic hydrocarbons formed in Atlantic cod (*Gadus morhua*). *Chemosphere*, 144, 1371-1376 (2016).
- Kammann, U. PAH Metabolites in Bile Fluids of Dab (*Limanda limanda*) and Flounder (*Platichthys flesus*): Spatial Distribution and Seasonal Changes. *Environmental Science and Pollution Research – International*, 148(2), 102-108 (2007). doi.org/10.1065/espr2006.05.308.
- Vuontisjärvi, H. *et al.* A comparison of HPLC with fluorescence detection and fixed wavelength fluorescence methods for the determination of polycyclic aromatic hydrocarbon metabolites in fish bile. *Polycyclic Aromatic Compounds*, 24, 333-342 (2004). doi:10.1080/10406630490468478).
- Wang, Z. *et al.* Correlations between physicochemical properties of PAHs and their distribution in soil, moss and reindeer dung at Ny-Ålesund of the Arctic. *Environmental Pollution*, 157(11), 3132-3136 (2009).
- Colabuono, F. *et al.* Persistent organic pollutants and polycyclic aromatic hydrocarbons in mosses after fire at the Brazilian Antarctic Station. *Marine Pollution Bulletin*, 93(1-2), 266-269 (2015).
- Marquès, M. *et al.* Concentrations of polycyclic aromatic hydrocarbons and trace elements in Arctic soils: A case-study in Svalbard. *Environmental Research*, 159, 202-211 (2017).
- Wegener, J. *et al.* Active biomonitoring of polycyclic aromatic hydrocarbons by means of mosses. *Environmental Pollution*, 76(1), 15-18 (1992).



Tilbyder løsninger indenfor vandbehandling til alle typer industrier

- Kemisk Industri
- Pharma
- Hospitaler
- Laboratorier
- Kraft og varme
- Fødevarer

KRÜGER AQUACARE

Vi leverer standardanlæg og designede løsninger til procesvandsbehandling

Bredt program af udstyr til: Blødgøring og demineralisering. Doseringsudstyr, filtrering og desinficering samt kemisk vandbehandling

www.aquacare.dk

Tlf. 43 45 16 76

 **VEOLIA**