

VÝSKUM A VÝVOJ PASÍVNYCH ZBERAČOV NA MONITOROVANIE ORGANICKÝCH KONTAMINANTOV VO VODNOM PROSTREDÍ

Tomáš LOBPREIS¹ – Branislav VRANA² – Katarína DERCOVÁ¹

¹Fakulta chemickej a potravinárskej technológie, Slovenská technická univerzita, Radlinského 9, 812 37 Bratislava, Slovenská republika. tomas.lobpreis@stuba.sk ; katarina.dercova@stuba.sk

²Výskumný ústav vodného hospodárstva, Nábr. arm. gen. L. Svobodu 7, 81249 Bratislava, Slovenská republika. branovrana@gmail.com

ABSTRACT

The aim of this contribution is to introduce the novel method of monitoring of organic contaminants in aqueous environment. This lecture is concerned with passive sampling devices that eliminate the limitations of conventional water sampling. Spot samples reflect residue composition only at the moment of sampling and may fail to detect fluctuating concentration. Most conventional approaches are not suitable for measurement of the truly dissolved (bioavailable) fraction, and due to trace levels of contamination, the concentration of analytes is often below the detection limits even if laboratory equipment of high quality is used. Passive sampling devices work in an integrative mode and allow us to estimate time-weighted average (TWA) concentration in water environment.

Key words: monitoring, passive sampling, organic contaminants

ÚVOD

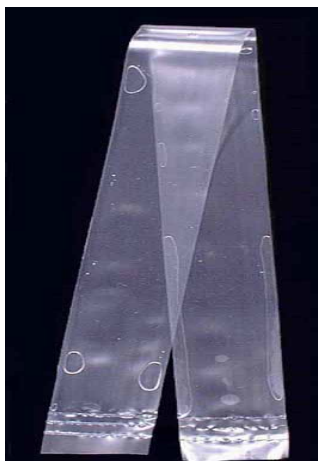
Problematika stanovenia stopových koncentrácií kontaminantov vo vodnom prostredí je stále aktuálna, najmä v prípade organických kontaminantov vyskytujúcich sa v prostredí vo veľmi nízkych koncentráciách. Patria medzi ťažko degradovateľné látky, pričom u mnohých z nich dochádza k bioakumulácii v organických tkanivách. Takéto látky označujeme ako perzistentné organické polutanty (POPs). Kvôli ich značnému hydrofóbnemu charakteru dochádza k ich zakonzentrovávaniu v lipofilných štruktúrach živých organizmov. Stopové koncentrácie týchto látok pôsobia chronicky, dlhodobo a majú negatívne environmentálne dopady. Nízke koncentrácie sú navyše obtiažne stanoviteľné, keďže medze detekcie použitia aj náročných inštrumentálnych techník sa nachádzajú často nad hranicou koncentrácie. Osud kontaminantu v životnom prostredí je väčšinou neznámy, mnohé z nich prechádzajú procesom čistenia odpadových vôd bez zmeny. Problematikou perzistencie organických kontaminantov pri úprave pitnej vody sa zaoberal napr. Stackelberg a kol.[1]

Pod pojmom pasívne vzorkovanie rozumieme techniku, ktorá je založená na voľnom prestupe analyzovanej látky z vodného prostredia do prijímajúcej fázy pasívneho vzorkovača ako výsledok rozdielov chemického potenciálu analytu medzi oboma fázami. Prestup látky sa riadi kinetikou 1. Fickovho difúzneho zákona a prebieha až do vytvorenia termodynamickej rovnováhy v systéme. Predstavuje rýchlu, efektívnu a jednoduchú metódu na monitorovanie osudu kontaminantov nielen vo vodnom prostredí, ale aj v ovzduší, pôde a sedimentoch.

Tradičný postup pri monitorovaní znečistených alebo odpadových vôd pozostáva z odberu bodových vzoriek, naráža však na viacero limitácií. Analýzy vzoriek získaných z bodových odberov reprezentujú iba zloženie vzorky v momente odberu a nemusia zachytiť náhodnú kontamináciu v inom časovom úseku, bežnými postupmi sa nedá stanoviť koncentrácia skutočne rozpustených a biodostupných polutantov a bývajú často neúspešné pri stanovení ultrastopových množstiev bioakumulujúcich kontaminantov. Výhoda použitia pasívnych vzorkovačov spočíva v znížení nákladov, zredukovaní objemu rozpúšťadiel, vysokej citlivosti a v poskytnutí informácie o časovo váženej koncentrácii (time-weighted average; TWA). Vhodnou voľbou prijímajúcej fázy a limitno-difúznej membrány je možné pomocou pasívnych vzorkovačov monitorovať široké spektrum polárnych i nepolárnych organických aj anorganických látok, pri použití chelatačnej prijímajúcej fázy aj ťažkých kovov.

MATERIÁL A METÓDY

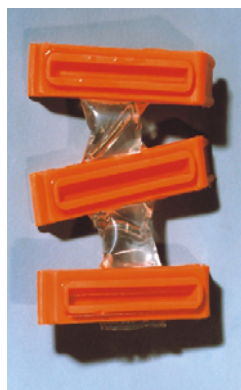
Doposiaľ bolo vyvinutých viacero typov pasívnych zberačov, ktorých použitie závisí od typu kontaminantu, prostredia a doby monitorovania. Medzi najpoužívanejšie patria SPMD (Semipermeable Membrane Devices)[2] (Obr. 1), POCIS (Polar Organic Chemical Integrative Sampler)[3] (Obr. 2), MESCO (Membrane Enclosed Sorptive Coating)[4] (Obr. 3) a zberače typu Chemcatcher[5] (Obr. 4). V našich experimentoch sme pracovali so zberačmi Chemcatcher II. generácie, ktoré sa vyznačujú oproti pôvodnej verzii pozmeneným dizajnom. Zberač sa skladá zo schránky, prijímajúcej fázy (3M Empore® Disc) a limitno-difúznej membrány (LDPE pre nepolárne a PES pre polárne látky).



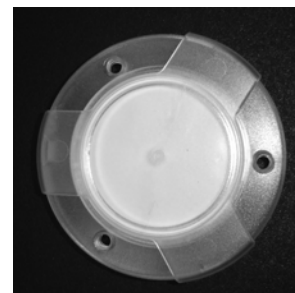
Obr. 1 SPMD



Obr. 2 POCIS



Obr. 3 MESCO



Obr. 4 Chemcatcher

Pasívne vzorkovače pracujú vo vodnom prostredí na princípe integratívneho zberača, t.j. počas expozície dochádza ku kontinuálnej extrakcii sledovaných látok z vody bez toho, aby sa dosiahla termodynamická rovnováha medzi organickou fázou v zberači a vodou. Kinetika akumulácie je riadená difúziou a dá sa opísať vzťahom (1):

$$C_S(t) = C_S(0) + (C_W \cdot K_{DW} - C_S(0)) \cdot \left(1 - \exp \left[- \frac{k_0 \cdot K_{MW} \cdot A}{K_{DW} \cdot V_D} \cdot t \right] \right) \quad (1)$$

kde $C_S(t)$ - koncentrácia analytu v zberači v čase t , $C_S(0)$ - koncentrácia analytu v zberači v čase 0, C_W - koncentrácia analytu vo vodnom prostredí, K_{DW} - rovnovážny rozdeľovací koeficient systému prijímajúca fáza/voda, k_0 - celkový koeficient prestupu látky, K_{MW} - rovnovážny rozdeľovací koeficient systému membrána/voda, A - plocha povrchu zberača, t - čas, V_D - objem prijímajúcej fázy.

Priebeh akumulácie kontaminantu z prostredia do prijímajúcej fázy sa dá rozdeliť na dva režimy – kinetický (lineárny) a rovnovážny. Pri vzorkovaní v lineárnej oblasti je tok látky je priamo úmerný rozdielu chemickej aktivity vo vodnej a v prijímajúcej fáze a kinetika akumulácie (1) sa dá zjednodušiť na rovnicu (2)

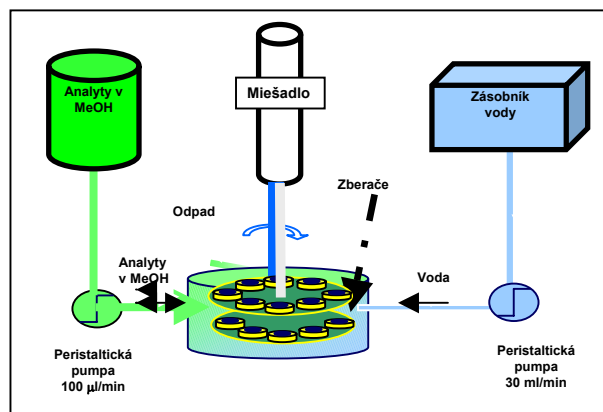
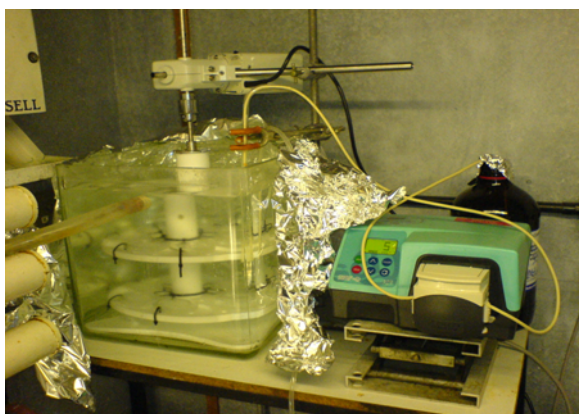
$$C_S(t) = C_S(0) + C_W \cdot k_0 \cdot A \cdot t \quad (2)$$

v ktorej sa pre praktické využitie v rovnici (2) nahrádzajú koncentrácie hmotnosťami a člen $k_0 \cdot A$ nahradíme členom R_S , ktorý predstavuje vzorkovaciu rýchlosť (tzv. sampling rate) a získame zjednodušenú rovnicu (3)

$$M_S(t) = M_S(0) + C_W \cdot R_S \cdot t \quad (3)$$

Ak poznáme hodnotu R_s , vieme z rovnice vypočítať časovo váženú priemernú koncentráciu analytu vo vodnom prostredí. Keďže vzorkovacia rýchlosť je ovplyvňovaná viacerými faktormi, sú potrebné rozsiahle súbory kalibračných dát. Tieto charakterizujú kinetiku akumulácie za rôznych podmienok expozície a zohľadňujú fyzikálno-chemické vlastnosti, tvar pasívneho zberača, teplotu, prúdenie kvapaliny, ale aj tvorbu biofilmu na povrchu membrány.

Kalibrácia prebieha v prietokovom systéme (Obr. 5), ktorý je navrhnutý tak, aby umožňoval kalibráciu pasívnych zberačov za kontrolovaných podmienok ako sú teplota, hydrodynamické pomery a koncentrácia analytov. Pozostáva z 20 l sklenenej nádoby s odtokom, do ktorej sa vloží otočný karusel s upevnenými zberačmi. Do nádoby oddelene priteká voda a roztok analytov v metanole. Voda priteká v objeme 2 l.h^{-1} , čo predstavuje zdržnú dobu približne 10 hodín. Roztok analytov v metanole ($30 \mu\text{g.l}^{-1}$) priteká do systému v objeme $100 \mu\text{l.min}^{-1}$. Tým je zabezpečená nominálna koncentrácia na úrovni 100 ng.l^{-1} . Počas celej doby trvania experimentu sa sleduje teplota, otáčky a pravidelne sa odoberajú vzorky zberačov aj vody.



Obr. 5 Prietokový systém na kalibráciu pasívnych zberačov

Na kompenzovanie environmentálnych vplyvov pri pasívnom vzorkovaní bola použitá metóda vnútorných štandardov, tzv. PRCs (Performance Reference Compounds)[6]. Ako vnútorný štandard slúžia štruktúrne, najčastejšie deuterované analógy skúmaného kontaminantu. Sú to analytický neinterferujúce látky, ktoré sa v prostredí prirodzene nevyskytujú. Vnútorné štandardy sa pridávajú do prijímajúcej fázy ešte pred expozíciou v presne známej koncentrácii. Táto metóda je založená na skúmaní vyplavovania štandardu z pasívneho zberača. Keďže kinetika akumulácie aj vyplavovania kontaminantu, resp. štandardu sa riadi tými istými matematickými vzťahmi, možno na základe uvoľňovania referenčných látok, riadiacich sa rovnicou (4) pomerne presne predikovať kinetiku akumulácie skúmaného analytu.

$$C_s(t) = C_s(0) \cdot \exp(-k_e \cdot t) \quad (4)$$

VÝSLEDKY A DISKUSIA

Pasívne zberače boli exponované v prietokovom systéme, do ktorého bol kontinuálne prívádzaný roztok analytov v metanole a voda. Cieľom bolo získať hodnoty kinetických parametrov, charakterizujúcich akumuláciu analytov z vodného prostredia do prijímajúcej fázy zberača pri teplote $20 \text{ }^\circ\text{C}$, otáčkach karuselu prietokového systému 40 min^{-1} a expozícii 7 dní. Počas trvania experimentu sa pravidelne odoberali vzorky vody zo systému, ako aj pasívne zberače v presne definovaných časových odstupoch. To umožnilo získať hodnoty koncentrácie analytov vo vodnom prostredí (CW), ako aj akumulované množstvo látok v zberačoch (MS). Pri expozícii bola udržiavaná hladina koncentrácie sledovaných látok na konštantnej úrovni.

Sledované analyty patrili medzi perzistentné organické polutanty (POPs). Sú to látky, ktoré majú schopnosť zotrvať nezmenené v prostredí, sú schopné dlhodobého transportu a bioakumulácie v rastlinných a živočíšnych tkanivách. Konkrétne išlo o polycyklické aromatické uhľovodíky (PAH) a organochlórované pesticídy (OCP).

Akumulácia analytov v zberačoch v prietokovom systéme

Pre väčšinu sledovaných analytov bola akumulácia počas celého experimentu lineárna, čo naznačuje že pasívne zberače operovali v kinetickej oblasti, kedy je pri konštantnej koncentrácii látky vo vode akumulované množstvo priamo úmerné času expozície (rovnica (3)). Výsledky akumulácie látok z vodného prostredia do zberača sú znázornené v tab. 1 a 2.

Tab. 1 Akumulácia PAH z vodného prostredia do nepolárneho zberača Chemcatcher

	t_{MAX}^A [h]	smernica ^B [ng.h ⁻¹]	t^C	P^D	n^E	R^2	Št. Chyba ^F	F^G
Fluorén	144	2,20 ± 0,29	7,64	0,00157	6	0,936	34,82	58,4
Fenatrén	274	2,59 ± 0,42	6,19	0,00082	8	0,864	73,45	38,3
Antracén	318	1,37 ± 0,25	5,52	0,00148	8	0,836	43,57	30,5
Fluorantén	534	2,33 ± 0,32	7,28	0,00034	8	0,898	56,08	53,0
Pyrén	534	2,19 ± 0,31	7,01	0,00042	8	0,891	54,75	49,1
Benz(a)antracén	881	1,58 ± 0,11	13,72	0,00001	8	0,969	20,18	188,1
Chryzén	795	1,30 ± 0,14	9,45	0,00008	8	0,937	24,19	89,3
Benzo(b)fluorantén	838	0,85 ± 0,10	8,64	0,00013	8	0,926	17,27	74,7
Benzo(k)fluorantén	925	0,48 ± 0,04	11,41	0,00003	8	0,956	7,40	130,2
Benzo(a)pyrén	1011	0,43 ± 0,03	14,01	0,00015	6	0,980	5,34	196,2

(^A odhadnutý maximálny čas vzorkovania ešte v lineárnej oblasti; ^B smernica trendovej čiary; ^C hodnoty Studentovho t-testu; ^D pravdepodobnosť s 95% intervalom spoľahlivosti; ^E počet meraní; ^F štandardná chyba fitu priamky; ^G hodnoty F-testu)

Korelačný koeficient lineárnej regresie R^2 sa pohyboval v hraniciach medzi 0,836 pre antracén a 0,980 pre benzo(a)pyrén. Výnimku tvorili acenaftylén a acenaftén, kde počas expozície došlo k prechodu do rovnovážnej oblasti akumuláčnej krivky.

Tab. 2 Akumulácia OCP z vodného prostredia do nepolárneho zberača Chemcatcher

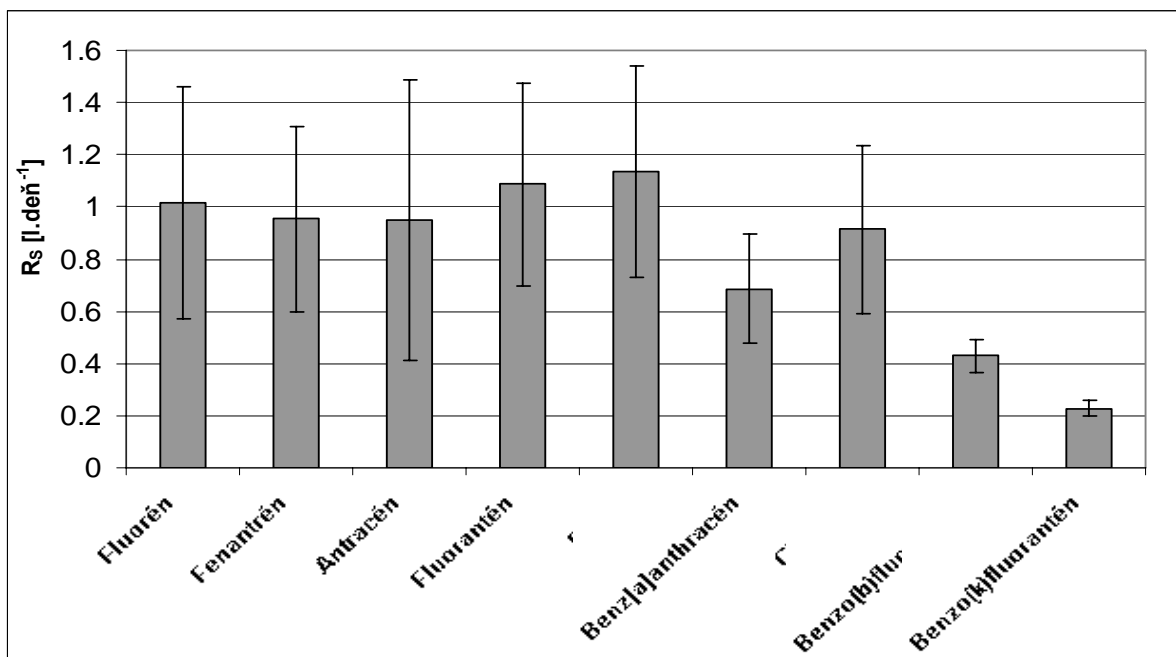
	t_{MAX}^A [h]	smernica ^B [ng.h ⁻¹]	t^C	P^D	n^E	R^2	Št.chyba ^F	F^G
Pentachlórbenzén	576	5,40 ± 1,08	5,00	0,00246	8	0,806	189,6	25,0
Hexachlórbenzén	696	4,42 ± 0,61	7,27	0,00034	8	0,898	106,8	52,9
Endosulfán	<24	9,81 ± 1,40	7,00	0,00042	8	0,891	245,9	49,0
Dieldrín	672	9,74 ± 1,20	8,12	0,00019	8	0,917	210,7	65,9

(^A odhadnutý maximálny čas vzorkovania ešte v lineárnej oblasti; ^B smernica trendovej čiary; ^C hodnoty Studentovho t-rozdelenia; ^D pravdepodobnosť s 95% intervalom spoľahlivosti; ^E počet meraní; ^F štandardná chyba fitu priamky; ^G hodnoty F-testu)

V porovnaní s akumuláciou polyaromatických uhľovodíkov je možné sledovať významný nárast koncentrácie v zberači za rovnaký časový úsek, čo značí, že počas experimentu sa organochlórované pesticídy akumulovali do pasívneho zberača rýchlejšie.

Vzorkovacia rýchlosť (R_S)

Vzorkovacia rýchlosť R_S je silne ovplyvnená vlastnosťami analytov, najmä rozdeľovacím koeficientom $\log K_{OW}$. Hodnoty R_S sme vypočítali z rovnice (3) pomocou hodnôt priemernej koncentrácie analytu vo vodných vzorkách C_w , získaných analýzou vodných vzoriek a rýchlosti akumulácie analytu v zberačoch $\Delta M_S/\Delta t$ (smernica akumuláčnej krivky). Výsledky sú uvedené v na Obr. 7.

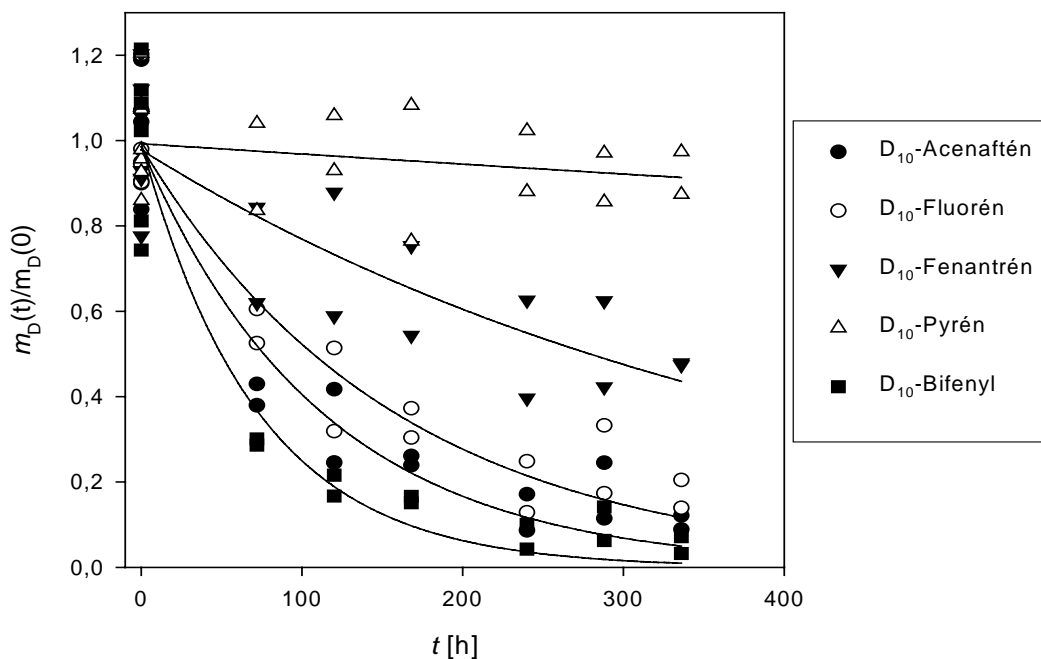


Obr. 7 Hodnoty vzorkovacej rýchlosti R_s pre PAH a nepolárny zberač Chemcatcher

Spomedzi sledovaných nepolárnych prioritných polutantov sa dosiahli najvyššie hodnoty vzorkovacej rýchlosti pre malé, stredne hydrofóbné látky (fluorén až pyrén) s hodnotami $\log K_{OW}$ 4,2 až 5,1. Maximálne hodnoty R_s boli pozorované pre fluorantén a pyrén, obe s $\log K_{OW}$ 5,1.

Kinetika vyplavovania vnútorných štandardov

Do prijímajúcej fázy pasívnych zberačov (Empore disk) boli pred expozíciou vnesené vnútorné štandardy (performance reference compounds; PRCs), konkrétne deuterované analógy sledovaných analytov. Počas experimentu dochádzalo k ich vyplavovaniu do vodného prostredia. Hodnoty rýchlostnej konštanty eliminácie štandardov k_e získame aplikáciou kinetickej rovnice ich vyplavovania (4) na experimentálne dáta, pomocou nelineárnej regresie. Hodnoty získané elimináciou PRCs z prijímajúcej fázy zberača sú uvedené na Obr. 8.



Obr. 8 Vyplavovanie PRCs z nepolárneho zberača Chemcatcher. Čiary predstavujú fity experimentálnych dát pomocou nelineárnej regresie funkciou (4)

ZÁVER

Kinetické parametre izotropnej výmeny hydrofóbných organických polutantov medzi novým nepolárnym zberačom Chemcatcher a vodným prostredím sú silne závislé od fyzikálno-chemických vlastností sledovaných analytov, ako aj prúdenia a turbulencie vody v tesnej blízkosti povrchu membrány, čo spôsobuje zmenšenie vodnej laminárnej difúznej vrstvy a tým aj zníženie celkového koeficientu odporu voči prestupu látky cez fázové rozhrania. Pomocou nameraných dát je možné eliminovať vplyv meniacich sa environmentálnych podmienok pri experimentoch realizovaných v prírode, najmä teploty, rýchlosť prúdenia a bioznečistenia povrchu membrány pasívneho zberača.

LITERATÚRA

1. STACKELBERG, P.E., FURLONG, E.T., MEYER, M.T., ZAUGG, S.D., HENDERSON, A.K., REISSMAN, D.B. Persistence of pharmaceutical compounds and other organic wastewater contaminants in a conventional drinking-water-treatment plant. *Science of the Total Environment* 329, 2004. ISSN: 0048-9697. s. 99 – 113.
2. HUCKINS, J.N., TUBERGEN, M.W., MANUWEERA, G.K. Semipermeable membrane devices containing model lipid: A new approach to monitoring the bioavailability of lipophilic contaminants and estimating their bioconcentration potential. *Chemosphere* 20, 1990. ISSN: 0045-6535. s. 533 – 552.
3. ALVAREZ, D.A., PETTY, J.D., HUCKINS, J.N., JONES-LEPP, T.L., GETTING, D.T., GODDARD, J.P., MANAHAN, S.E. Development of a passive, in situ, integrative sampler for hydrophilic organic contaminants in aquatic environments. *Environmental Toxicology and Chemistry* 23, 2004. ISSN 1552-8618. s. 1640 – 1648.
4. VRANA, B., POPP, P., PASCHKE, A., AND SCHÜRMAN, G. Membrane-enclosed sorptive coating. An integrative passive sampler for monitoring organic contaminants in water. *Analytical Chemistry* 73, 2001. ISSN: 1520-6882. s. 5191 – 5200.
5. KINGSTON, J.K., GREENWOOD, R., MILLS, G.A., MORRISON, G.M., PERSSON, L.B. Development of a novel passive sampling system for the time-averaged measurement of a range of organic pollutants in aquatic environments. *Journal of Environmental Monitoring* 2, 2000. ISSN 1464-0333. s. 487 – 495.
6. BOOIJ, K., SLEIDERINK, H.M., SMEDES, F. Calibrating the uptake kinetics of semipermeable membrane devices using exposure standards. *Environmental Toxicology and Chemistry* 17, 1998. ISSN 1552-8618. s. 1236 – 1245.