

*ekstrakcja membranowa, mikrozanieczyszczenia wody,  
syntetyczne błony półprzepuszczalne, SPMDs*

Marta POGORZELEC\* Katarzyna PIEKARSKA\*

## **ZASTOSOWANIE SYNTETYCZNYCH BŁON PÓLPRZEPUSZCZALNYCH W MONITORINGU ORGANICZNYCH MIKROZANIECZYSZCZEŃ WODY**

Wiele z obecnych w środowisku wodnym mikrozanieczyszczeń organicznych stanowi realne zagrożenie dla organizmów żywych, w tym człowieka. Poszukuje się więc metod pozwalających na oszacowanie poziomu stężeń tych związków w celu określenia zależności pomiędzy zanieczyszczeniami rozpuszczonymi w wodzie a ekspozycją na nie organizmów. W artykule opisano technikę wykorzystującą syntetyczne błony półprzepuszczalne zawierające trioleinę, która umożliwia zatężanie niepolarnych związków hydrofobowych. Ekstrakty otrzymane w ten sposób mogą stanowić wiarygodny materiał do analiz chemicznych oraz biologicznych. Przedstawiono także dane literaturowe dotyczące możliwości zastosowań SPMDs.

### 1. WSTĘP

Wzrost liczebności populacji ludzkiej, a także intensywny rozwój rolnictwa i przemysłu, doprowadziły do powstania wielu organicznych mikrozanieczyszczeń, które przedostają się do środowiska wodnego [14, 26]. Występują one głównie w wodach powierzchniowych, jednak coraz częściej wykrywa się je także w wodach podziemnych [26]. Wiele z nich, w tym wielopierścieniowe węglowodory aromatyczne, pestycydy, chlorowane związki organiczne, substancje humusowe oraz dioksyny, stanowią realne zagrożenie dla zdrowia człowieka i innych organizmów żywych [27]. Pomimo stosowania procesów uzdatniania wody, nie wszystkie mikrozanieczyszczenia udaje się usunąć. Co więcej, wiele szkodliwych substancji powstaje właśnie jako uboczne produkty dezynfekcji (UPD) [4, 23].

---

\* Politechnika Wroclawska, Zakład Biologii Sanitarnej i Ekotechniki

Większość organicznych mikrozanieczyszczeń jest hydrofobowa, co umożliwia ich akumulację w tkance tłuszczowej organizmów [21]. Właściwe oszacowanie poziomu stężeń zanieczyszczeń w środowisku jest więc niezbędne do określenia zależności pomiędzy zanieczyszczeniami rozpuszczonymi w wodzie a rzeczywistą ekspozycją organizmów.

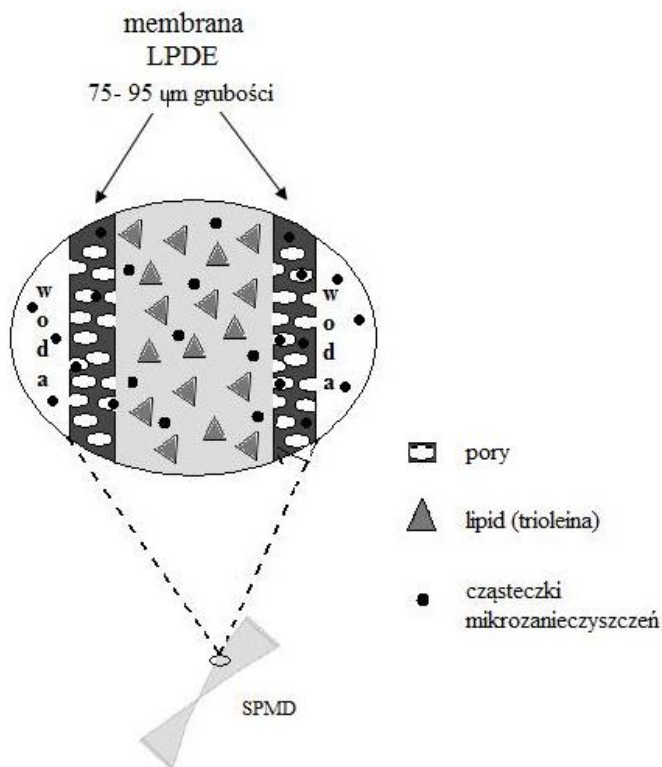
Mikrozanieczyszczenia występują w wodzie w bardzo niskich stężeniach, często poniżej granicy wykrywalności, dlatego pobierane próbki środowiskowe przed analizą należy odpowiednio zatężyć [17]. Działania związane z etapem przygotowania próbki w znaczący sposób mogą wpłynąć na wynik końcowy analizy [19], zatem bardzo ważne jest dobranie odpowiedniej metody. W przypadku próbek ciekłych najczęściej stosowanymi technikami są ekstrakcja cieczo-cieczowa oraz ekstrakcja do fazy stałej [3]. W ostatnich latach zwiększyła się popularność ekstrakcji membranowej, wykorzystującej syntetyczne błony półprzepuszczalne [20].

## 2. SYNTETYCZNE BŁONY PÓLPRZEPUSZCZALNE

### 2.1. BUDOWA I ZASADA DZIAŁANIA

Urządzenia z syntetyczną błoną półprzepuszczalną (*ang. Semipermeable Membrane Devices- SPMDs*) są przeznaczone do zatężania hydrofobowych związków organicznych obecnych w próbkach wody lub powietrza [10]. Zostały zaprojektowane tak, aby odwzorowywać biokoncentrację związków organicznych w tkance tłuszczowej organizmów, przy zastosowaniu powtarzalnej matrycy [15, 28].

SPMDs zawierają neutralny lipid o dużej masie cząsteczkowej (>600 Da), najczęściej trioleinę, otoczony cienkościnną (75÷ 95  $\mu\text{m}$ ), płaską folią z polietylenu o małej gęstości (LPDE) [29]. Polietylenową membranę uznaje się za nieporowatą, jednak przypadkowe ruchy termiczne łańcucha polimerowego powodują tworzenie się chwilowych porów o maksymalnej średnicy 10  $\text{\AA}$  [15]. Membrany te, naśladując błony biologiczne, umożliwiają więc selektywną dyfuzję rozpuszczonych niskocząsteczkowych związków organicznych, a tym samym ich kondensację w trioleinie. Zasadę działania urządzenia z syntetyczną błoną półprzepuszczalną przedstawiono na rys. 1. Trioleina została zastosowana w SPMD z kilku powodów. Po pierwsze, dla danego związku organicznego istnieje ścisły związek pomiędzy wartością współczynnika podziału trioleina- woda ( $K_{\text{tw}}$ ) a wartością powszechnie dostępnego współczynnika podziału oktanol- woda ( $K_{\text{ow}}$ ) [9]. Po drugie, duża masa cząsteczkowa trioleiny (>800 Da) znacznie zmniejsza przepuszczalność błony polietylenowej [15]. Ponadto, trioleina wysokiej czystości jest dostępna komercyjnie [25]. W celu odzyskania związków zatrzymanych w lipidzie stosuje się ekstrakcję rozpuszczalnikami organicznymi [28].



Rys. 1. Zasada działania urządzenia z syntetyczną błoną półprzepuszczalną [8]

## 2.2. ZASTOSOWANIE W MONITORINGU ŚRODOWISKA WODNEGO

Począwszy od 1990 roku syntetyczne błony półprzepuszczalne stały się powszechnie wykorzystywane w monitoringu wód. Technika wykorzystująca SPMD ma duże znaczenie przy szacowaniu zagrożenia związanego z ekspozycją na działanie zanieczyszczeń, ponieważ pozwala uzyskiwać średnie, ważone w czasie, stężenia zanieczyszczeń rozpuszczonych i przyswajalnych biologicznie dla długich okresów czasu [11]. Syntetyczne błony półprzepuszczalne zawierające trioleinę znajdują zastosowanie przy ekstrakcji hydrofobowych związków niepolarnych, takich jak wielopierścieniowe węglowodory aromatyczne [12, 16, 18, 21], chlorowane pestycydy [12] czy polichlorowane bifenyle [12, 13, 16]. Zestawienie związków chemicznych, przedstawiono w Tabeli 1. Uzyskane dzięki SPMDs ekstrakty poddaje się dalszym analizom, zarówno chemicznym jak i biologicznym [1, 7, 22, 24].

Opisywana technika sprawdziła się przy analizie próbek wody różnego pochodzenia, w tym ze środowiska morskiego [2, 16, 21], rzek [13, 18], jezior oraz oczyszczalni ścieków [5]. Długotrwałe prowadzenie monitoringu wód przy zastosowaniu SPMDs umożliwia ocenę zmian zachodzących w nich na przestrzeni lat [18].

Tabela 1. Związki chemiczne zatrzymywane w SPMDs [8]

wielopierścieniowe węglowodory aromatyczne (WWA)	chlorowane dibenzodiodksyny, (np. 2,3,7,8-TCDD)
heterocykliczne związki aromatyczne, węglowodory cykliczne (np. dekalina)	polibromowane etery difenyłowe
pestycydy chloroorganiczne	chlorowane benzeny
inne pestycydy (np. diazynon, endosulfan, pyretroidy, toksafen, trifluralina)	chlorowane anizole i weratrole
polichlorowane bifenyle	alkilofenole (nonylofenol)
chloronaftaleny	triklosan
chlorowane dibenzofurany (np. 2,3,7,8-TCDF)	tributylocyna

Dzięki połączeniu urządzeń z syntetyczną membraną półprzepuszczalną oraz bioanaliz możliwe jest określenie potencjału toksycznego i genotoksycznego badanych próbek środowiskowych [24]. Skuteczność metody wykazano dla krótkoterminowych testów biologicznych wykorzystujących zjawisko bioluminescencji bakteryjnej szczepów *Vibrio fischeri* [25], m. in. przy teście Microtox™ (ocena potencjału toksycznego) [6] oraz *Vibrio harveyi* (ocena potencjału mutagennego) [2]. Zweryfikowano także możliwość wykorzystania ekstraktów otrzymanych metodą syntetycznych membran półprzepuszczalnych przy powszechnie stosowanym teście Ames, jednak uzyskiwane w ten sposób stężenia potencjalnych mutagenów okazały się niewystarczające do wywołania mutacji szczepu *Salmonella typhimurium* [6, 25].

### 3. PODSUMOWANIE

Zastosowanie urządzeń z syntetyczną błoną półprzepuszczalną jako narzędzia do oceny ekologicznych skutków wprowadzenia do środowiska organicznych zanieczyszczeń pochodzenia antropogennego zdaje się być obiecujące, zważywszy na obecny problem z określeniem skutków długotrwałej ekspozycji na występujące w wodzie mikrozanieczyszczenia organiczne. SPMDs zawierające trioleinę mogą być stosowane w zastępstwie, jak również jako uzupełnienie analiz wykonywanych przy użyciu organizmów wskaźnikowych do określenia biodostępności mikrozanieczyszczeń w środowisku wodnym. Dane literaturowe dowodzą, że stosowanie SPMDs może być przydatne w monitoringu organicznych mikrozanieczyszczeń wody. Zaintere-

sowanie naukowców syntetycznymi błonami półprzepuszczalnymi nie maleje i wciąż trwają prace nad modyfikacjami metody, dostosowaniem jej do specyficznych środowisk, a także pozwalające znaleźć nowe możliwości zastosowania.

#### LITERATURA

- [1] BUSTAMANTE J. [i in.], *Ultrasound assisted dialysis of semi-permeable membrane devices for the simultaneous analysis of a wide number of persistent organic pollutants*, Talanta 114 (2013) 32-37.
- [2] CHEĆ E. [i in.], *Direct addition of cultures of tester bacteria into semipermeable membrane devices (SPMDs) as a modified procedure for preliminary detection of mutagenic pollution of the marine environment by use of microbiological mutagenicity assays*, Mutation Research 611 (2006) 17-24.
- [3] DEAN J. R. *Extraction methods for environmental analysis*, John Wiley & Sons, 1998.
- [4] DOJLIDO J.- praca zbiorowa pod kierunkiem, *Uboczne produkty dezynfekcji wody*, Wydawnictwo Zarządu Głównego Polskiego Zrzeszenia Inżynierów i Techników Sanitarnych, Warszawa, 2002.
- [5] ESTEVE-TURRILLAS F.A. [i in.], *New perspectives in the of semipermeable membrane devices as passive samplers*, Talanta 74 (2008) 443-457.
- [6] GILLI G. [i in.], *Application of semipermeable membrane devices for assessing toxicity in drinking water*, Chemosphere 61 (2005) 1691-1699.
- [7] GOODBRED S.L., [i in.], *How useful are "other" semipermeable membrane devices (SPMDs); the mini-unit (15.2 cm long)?*, Science of total Environment 407 (2009), 4149-4156.
- [8] HUCKINS J. [i in.], *Fundamentals of SMPDs*, w: *Monitors of organic chemicals in the environment. Semipermeable Membrane Devices*, Springer 2006, 29-43.
- [9] HUCKINS J. [i in.], *Lipid-containing semipermeable membrane devices for monitoring organic contaminants in water*, Environmental Science & Technology, 27 (1993), 2489-2496.
- [10] HUCKINS J. [i in.], United States Patent , Patent Number 5,098,573, 1992.
- [11] JONSSON J. A. [i in.], *Techniki membranowe w analizie próbek środowiskowych*, w: *Nowe horyzonty i wyzwania w analityce i monitoringu środowiskowym*, Centrum Doskonałości Analityki i Monitoringu Środowiskowego, Gdańsk 2003, 294-317.
- [12] KARACIK B. [i in.], *Water concentrations of PAH, PCB and OCP by using semipermeable membrane devices and sediments*, Marine Pollution Bulletin 70 (2013) 258-265.
- [13] KIM U-J [i in.], *Using SPMDs for monitoring hydrophobic organic compound in urban river in Korea compared with using conventional water grab samples*, Science of total Environment 470-471 (2014) 1537-1544.
- [14] KOWAL L., ŚWIDERSKA-BRÓŹ M., *Oczyszczanie wody*, Wydawnictwo naukowe PWN, Warszawa, 2007.
- [15] LU Y., WANG Z., HUCKINS J. *Review of the background and application of triolein-containing semipermeable membrane devices in aquatic environmental study*, Aquatic Toxicology 60 (2002), 139-153.
- [16] MARRUCI [A] [i in.], *Using SPMDs to monitor the seawater concentrations of PAHs and PCBs in marine protected areas (Western Mediterranean)*, Marine Pollution Bulletin 75 (2013) 69-75.
- [17] MCGREGOR D. B. *Genotoxic chemicals in the human environment: their identification and interaction*, *Methods for assessing the effect of mixtures of chemicals*, Scope, 1997, 523-542.

- [18] MUELLER J.F. [i in.], *A clean river: Long term use of semipermeable membrane devices demonstrate that concentrations of selected organochlorines and PAHs in the Brisbane River estuary, Queensland have reduced substantially over the past decade*, Marine Pollution Bulletin 63 (2011) 73-76.
- [19] NAMIEŚNIK J., [i in.], *Przygotowanie próbek środowiskowych do analizy*, Wydawnictwo Naukowo-Techniczne, Warszawa, 2000.
- [20] NAMIEŚNIK J., *Trendy w analityce i monitoringu środowiskowym*, [w]: *Nowe horyzonty i wyzwania w analityce i monitoringu środowiskowym*, Centrum Doskonałości Analityki i Monitoringu Środowiskowego, Gdańsk 2003, 1-32.
- [21] PAZDRO K. *An Approach For Assessment Of Waterborne Bioavailable Organic Contaminants Using Semipermeable Membrane Devices (SPMDs)*, dostępne w Internecie: [http://ros.edu.pl/text/pp\\_2002\\_006.pdf](http://ros.edu.pl/text/pp_2002_006.pdf)
- [22] PETTY J.D. [i in.], *An approach for assessment of water quality using semipermeable membrane devices (SPMDs) and bioindicator tests*, Chemosphere 41 (2005) 311-321.
- [23] RICHARDSON S. D. *Disinfection by-products and other emerging contaminants in drinking water*, Trends in Analytical Chemistry 22 (2003) 666-683.
- [24] SABALIUNAS D. [i in.], *Acute toxicity and genotoxicity of aquatic hydrophobic pollutants sampled with semipermeable membrane devices*, Environmental Pollution 109 (2000) 251-265.
- [25] SABALIUNAS D., SODERGREN A., *Use of semipermeable membrane devices to monitor pollutants in water and assess their effects: a laboratory test and field verification*, Environmental Pollution 96 (1997) 195-205.
- [26] ŚWIDERSKA- BRÓŹ M. *Mikrozanieczyszczenia w środowisku wodnym*, Wydawnictwo Politechniki Wrocławskiej, Wrocław, 1993.
- [27] TRACZEWSKA T. M. *Biomonitoring mutagenności mikrozanieczyszczeń wody do picia*, Oficyna Wydawnicza Politechniki Wrocławskiej, Wrocław, 2002.
- [28] <http://www.cerc.usgs.gov/pubs/center/pdfdocs/spmd.pdf>
- [29] <http://wwwaux.cerc.cr.usgs.gov/spmd/index.htm>

#### APPLICATION OF SEMIPERMEABLE MEMBRANE DEVICES FOR MONITORING OF ORGANIC CONTAMINANTS IN WATER

Many of organic micropollutants present in aqueous environment are considered to be hazardous to the living organisms, including human. Therefore methods to estimate the level of concentration of these compounds in order to determine the relationships between the impurities dissolved in the water and exposure of organisms are sought. In this paper the triolein-containing semipermeable membrane devices, which allow the concentration of non-polar hydrophobic contaminants were characterize. Application of SPMDs, described in many papers, was also presented.