

Marta POGORZELEC, Katarzyna PIEKARSKA\*

## **WYKORZYSTANIE PRÓBNIKÓW POCIS W MONITORINGU HYDROFILOWYCH MIKROZANIECZYSZCZEŃ WODY**

Obecne w środowisku wodnym mikrozanieczyszczenia organiczne stanowią poważny problem ekologiczny. Ze względu na dużą rozpuszczalność w wodzie szczególne zagrożenie stanowią związki polarne. Do oceny szkodliwości tych związków niezbędne jest oszacowanie ich stężenia oraz zbadanie ich wpływu na organizmy żywe. W artykule przedstawiono metodę zateżania polarnych związków organicznych, obecnych w wodzie, wykorzystującą pasywne próbki POCIS, a także dane literaturowe opisujące możliwości wykorzystania otrzymanych w ten sposób ekstraktów do dalszych analiz oraz obszary zastosowania próbników tego typu.

### **1. WPROWADZENIE**

Na skutek działalności antropogenicznej, a szczególnie rozwoju przemysłu i rolnictwa, do środowiska wodnego zaczęły przedostawać się mikrozanieczyszczenia organiczne, będące poważnym zagrożeniem dla organizmów żywych [20]. Obszerą grupę takich substancji stanowią dobrze rozpuszczalne w wodzie związki hydrofilowe, do których należą między innymi pestycydy, alkilofenole, farmaceutyki, niektóre hormony a także składniki wielu powszechnie stosowanych kosmetyków [13, 14, 17]. Część z nich może być toksyczna lub wywoływać zaburzenie endokrynologiczne, dlatego obecność oraz stężenie polarnych związków organicznych w wodzie, szczególnie tej przeznaczonej na cele wodociągowe, należy regularnie kontrolować [8, 21].

Ze względu na bardzo niskie stężenia zanieczyszczeń organicznych, monitoring środowiska wodnego zwykle wiąże się z koniecznością pobierania i transportowania do laboratorium znacznych ilości wody w celu przygotowania próbek i oznaczenia interesujących nas analitów. Działania te są skomplikowane logistycznie, ponieważ zajmują dużo czasu,

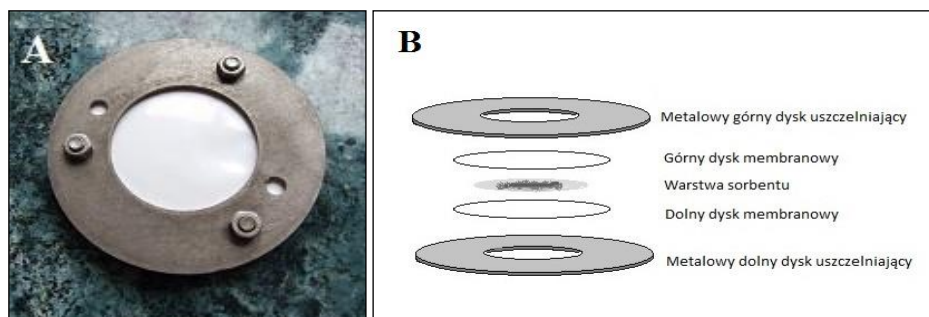
---

\* Politechnika Wroclawska, Wydział Inżynierii Środowiska, Zakład Biologii Sanitarnej i Ekotechniki, Wyb. Wyspiańskiego 27, 50-370 Wrocław, marta.pogorzelec@pwr.edu.pl.

są pracochłonne i kosztowne. W związku z powyższymi ograniczeniami, począwszy od 1987 roku [19], dużą popularność zyskały próbniki pasywne [22]. Urządzenia tego typu mają prostą budowę. Składają się z fazy odbierającej, w której zatrzymywany jest analit oraz membrany, czyli fazy ograniczającej, która umożliwia selektywny transport związków chemicznych. Na skutek różnicy potencjałów chemicznych analitów w medium zatrzymującym i środowisku, w którym umieszczony jest próbnik, następuje swobodny przepływ masy przez membranę, stanowiącą integralną część próbniaka, do fazy odbierającej [18]. Próbniki pasywne charakteryzują się małymi gabarytami, nie wymagają źródła zasilania, a także zmniejszają zużycie drogich i toksycznych rozpuszczalników organicznych. Dodatkową zaletą próbników tego typu jest możliwość łatwego wyznaczenia średniego ważonego w czasie stężenia interesujących nas substancji [10].

## 2. PRÓBNIKI POCIS

Do pobierania ze środowiska wodnego analitów o charakterze polarnym ( $\log K_{ow} < 4$ ) stosuje się opatentowane w 2002 roku przez J. D. Petty'ego zintegrowane próbniki POCIS (*ang. Polar Organic Chemical Integrative Sampler*) [16]. Wygląd zewnętrzny dostępnego komercyjnie próbniaka POCIS oraz jego budowa zostały przedstawione na Rysunku 1. Próbnik POCIS posiada fazę odbierającą w postaci stałego sorbentu, który jest umieszczony pomiędzy dwoma mikroporowatymi (100 nm) dyskami membranowymi wykonanymi z polieterosulfonu. W zależności od rodzaju interesujących nas analitów stosuje się różne sorbenty, w związku z czym na rynku dostępne są dwie wersje próbników. W przypadku farmaceutyków sorbentem jest kopolimer diwinylobenzenu i N-winylopirolidonu [12], natomiast dla pestycydów i hormonów jest to trójfazowa mieszanina usieciowanej żywicy polistyren-diwinylobenzen oraz węglowego sorbentu rozproszonych w ekskluzywnym kopolimerze styrenu i diwinylobenzenu [16].

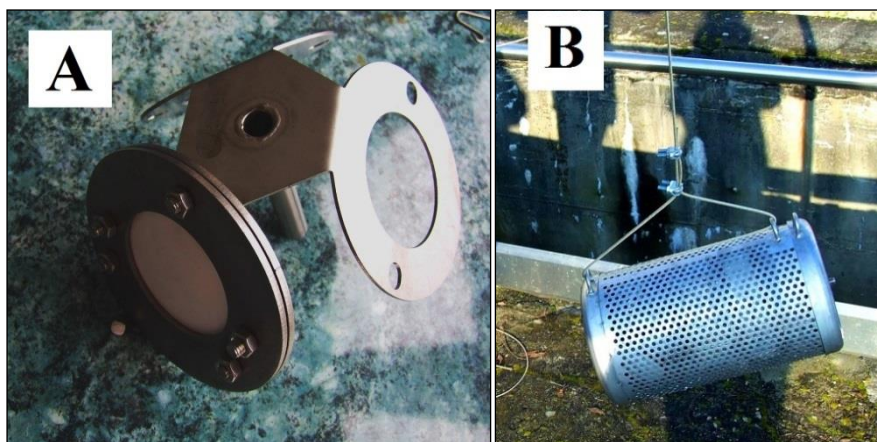


Rys. 1. POCIS: wygląd zewnętrzny (A); budowa (B) [12]

Standardowa efektywna powierzchnia membrany to  $41 \text{ cm}^2$ , natomiast masa sorbentu wynosi 228 mg, co daje stosunek powierzchni do masy sorbentu wynoszący  $180 \text{ cm}^2/\text{g}$  [25].

## 2.1. MONTAŻ I ZASADA DZIAŁANIA

POCIS montuje się na specjalnych metalowych uchwytach (rys. 2A). Komercyjnie dostępna wersja umożliwia jednocześnie przykręcenie trzech próbników na jednym chwytaku, który następnie umieszcza się w perforowanym pojemniku wykonanym ze stali nierdzewnej (rys. 2B). Tak zamontowane POCIS zanurza się w wodzie na około miesiąc. Pozycja urządzenia (pionowa lub pozioma) nie jest istotna, jednak ważne jest, aby przez cały okres ekspozycji pojemnik był całkowicie zanurzony i nie miał kontaktu z powietrzem, ponieważ może to wpłynąć na wynik końcowy przeprowadzanych analiz [2].



Rys. 2. Montaż POCIS: na uchwycie (A); w perforowanym pojemniku (B)

Półprzepuszczalna membrana polietersulfonowa umożliwia przepływ wody i rozpuszczonych w niej związków do sorbentu, w którym anality są zatrzymywane. Większe cząsteczki, np. pochodzące z osadów lub cząsteczki pyliste, nie są przepuszczane. Po okresie ekspozycji próbki są wyławiane i transportowane są do laboratorium w celu demontażu i pobrania fazy odbierającej [12].

Zatrzymane w sorbencie anality są ekstrahowane rozpuszczalnikami z wykorzystaniem ekstrakcji do fazy stałej (SPE), chromatografii kolumnowej lub ekstrakcji pod ciśnieniem (PSE). Najczęściej wykorzystywane rozpuszczalniki to metanol i dichlormetan. Ekstrakty uzyskane dzięki POCIS poddaje się analizie przy zastosowaniu różnych technik instrumentalnych, takich jak wysokosprawna chromatografia cieczowa (HPLC), chromatografia gazowa (GC), chromatografia gazowa połączona ze spek-

trometrią mas (GC/MS) oraz chromatografia cieczowa połączona ze spektrometrią mas (LC/MS) [4, 7, 9], a także analizom biologicznym [3, 12, 23].

## 2.2. WYZNACZANIE STĘŻENIA ANALITÓW

Aby oszacować średnie ważone w czasie stężenie interesujących nas analitów konieczne jest przeprowadzenie kalibracji próbników POCIS w laboratorium lub *in situ*. Dzięki wyznaczeniu częstotliwości próbkowania kalibracja umożliwi powiązanie informacji o ilości zakumulowanych w sorbencie związków z faktycznym ich stężeniem w miejscu poboru próbek. Związek tych dwóch stężeń można opisać za pomocą równania:

$$C_W = \frac{C_S M_S}{R_S t} \quad (1)$$

gdzie:

$C_W$  - średnie ważone w czasie stężenie w wodzie ( $\mu\text{g}/\text{dm}^3$ ),

$C_S$  - stężenie analitu w sorbencie po czasie  $t$  ( $\mu\text{g}/\text{g}$ ),

$M_S$  - masa sorbentu w POCIS (g),

$R_S$  - częstotliwość próbkowania ( $\text{dm}^3/\text{d}$ ),

$t$  - czas przebywania próbniaka w wodzie (d) [12].

## 2.3. OBSZARY ZASTOSOWANIA

Do substancji zatrzymywanych w próbnikach POCIS należy wiele hydrofilowych mikrozanieczyszczeń wody. Dzięki tej metodzie udało się jak do tej pory wykryć w warunkach laboratoryjnych lub *in situ*, obecność ponad 300 różnych substancji organicznych, w tym:

- farmaceutyki: antybiotyki (22), antydepresanty (14), środki przeciwzapalne (11), betablokery (5), środki znieczulające (2), przeciwhistaminowe (2) przeciwpasożytnicze (1), przeciwdławicowe (1) [7, 18, 24];
- hormony (14) [23];
- pestycydy: herbicydy (62), insektycydy (35), fungicydy (9), bakteriocydy (6) [15];
- detergenty (50) [12];
- inne: aromaty (17), barwniki (4), kosmetyki (2) [24].

Dane literaturowe wskazują, że próbniaki POCIS najczęściej wykorzystuje się w monitoringu wód powierzchniowych, w tym systemów rzecznych [18] i w oczyszczalniach ścieków [12], natomiast rzadziej w przypadku mórz, wód przybrzeżnych [14], jezior, wód tropikalnych [4] oraz stacji uzdatniania wody [11, 23]. Regularne

stosowanie POCIS pozwala także na analizę zmian zachodzących w środowisku wodnym w zależności od pory roku i zmiennych warunków atmosferycznych [23].

W ostatnich latach upowszechniło się także połączenie możliwości jakie dają pasywne próbniki z analizami biologicznymi [5, 6, 15]. Ekstrakty uzyskiwane dzięki próbnikom POCIS nadają się do biotestów takich jak Microtox<sup>®</sup>, wykorzystujący bioluminescencję morskich bakterii *Vibrio fischeri* do określania toksyczności mieszanin analitów, jak również test aktywności estrogenowej drożdży (*ang. Yeast Estrogen Screen, YES*) [3, 23].

#### 2.4. OGRANICZENIA

Oprócz wielu opisanych powyżej zalet należy także mieć na uwadze ograniczenia wiążące się ze stosowaniem próbników POCIS, dlatego należy je rozważyć przed ich wykorzystaniem [2]. Przede wszystkim konieczna jest kalibracja próbników w celu wyznaczenia szybkości pobierania analitów przez próbnik. Ponadto na efektywność pobierania próbek analitu wpływ mają czynniki środowiskowe takie jak temperatura, ruch wody oraz biofouling zachodzący na powierzchni membrany, dlatego należy wziąć je pod uwagę podczas interpretacji uzyskanych wyników. Wadą jest także mała wrażliwość próbników na chwilowe wahania stężeń substancji oznaczanych [10].

### 3. PODSUMOWANIE

Pomimo pewnych ograniczeń zastosowanie pasywnych próbników POCIS stanowi relatywnie tani i wygodny sposób monitoringu hydrofilowych mikrozanieczyszczeń obecnych w środowisku wodnym. Materiał badawczy tak pozyskiwany umożliwia nie tylko wyznaczenie średnich stężeń analitów, ale także pozwala ocenić ich wpływ na organizmy żywe. Zintegrowanie metod wykorzystujących próbniki pasywne z analizami biologicznymi może przyczynić się do usprawnienia i upowszechnienia systemów bieżącej kontroli jakości środowiska wodnego, co z kolei ułatwi możliwość szybkiego reagowania w przypadku pojawienia się nieprawidłowości.

*Zadanie realizowane ze środków finansowych Ministerstwa Nauki i Szkolnictwa Wyższego przeznaczonych na działalność statutową- nr zlecenia S40-036.*

#### LITERATURA

- [1] ALVAREZ D.A., *Development of semipermeable membrane devices (SPMDs) and polar organic chemical integrative samplers (POCIS) for environmental monitoring*, Environmental Toxicology and Chemistry, 2013, Vol. 32, No. 10, 2179–2181.

- [2] ALVAREZ D.A., *Guidelines for the use of the semipermeable membrane device (SMPD) and polar organic chemical integrative sampler (POCIS) in environmental studies*, [w:] U.S. Geological Survey, Techniques and Methods I-D4, Virginia 2010.
- [3] ALVAREZ D.A., i in., *Bioassay of estrogenicity and chemical analyses of estrogens in streams across the United States associated with livestock operations*, Water Research, 2013, Vol. 47, 3347–3363.
- [4] BAYEN S., i in., *Application of Polar Organic Chemical Integrative Sampler (POCIS) to monitor emerging contaminants in tropical waters*, Science of the Total Environment, 2014, Vol. 482–483, 15–22.
- [5] CREUSOT N., i in., *Combined use of passive sampling and in vitro bioassays for the detection of emerging pollutants in surface water*, 20. SETAC Europe Annual Meeting, May 2010, Seville, Spain., <ineris-00973573>.
- [6] EMELOGU S.E., *Investigating the significance of dissolved organic contaminants in aquatic environments: Coupling passive sampling with in vitro bioassays*, Chemosphere, 2013, Vol. 90, 210–219.
- [7] JONES-LEPP T.L., i in., *Polar Organic Integrative Sampling (POCIS) and LC-ES/ITMS for Assessing Selected Prescription and Illicit Drugs in Treated Sewage Effluents*, Archives of Environmental Contamination and Toxicology, 2004, Vol. 47, 427–439.
- [8] KOWAL L., ŚWIDERSKA- BRÓŹ M., *Oczyszczanie wody*, Wydawnictwo naukowe PWN, Warszawa 2007.
- [9] LLISALDE S., i in., *Liquid chromatography coupled with tandem mass spectrometry method for thirty-three pesticides in natural water and comparison of performance between classical solid phase extraction and passive sampling approaches*, Journal of Chromatography A, 2011, Vol. 1218, 1492–1502.
- [10] ŁOPUCHIN E. *Wykorzystanie próbników pasywnych w analityce zanieczyszczeń wody*, Rozprawa doktorska, Gdańsk 2008.
- [11] METCALFE C., *Monitoring for contaminants of emerging concern in drinking water using POCIS passive samplers*, Environmental Science: Processes & Impacts, 2014, Vol. 16(3), 473–481.
- [12] MORIN N., i in., *Chemical calibration, performance, validation and application of the polar organic chemical sampler (POCIS) in aquatic environments*, Trends in Analytical Chemistry, 2012, Vol. 36, 144–175.
- [13] MUIR D., LOHMANN R., *Water as a new matrix for global assessment of hydrophilic POPs*, Trends in Analytical Chemistry, 2013, Vol. 46, 162–172.
- [14] MUNARON D., i in., *Pharmaceuticals, alkylphenols and pesticides in Mediterranean coastal waters: Results from a pilot survey using passive samplers*, Estuarine, Coastal and Shelf Science, 2012, Vol. 114, 82–92.
- [15] PESCE S., i in., *Combining polar organic chemicals integrative samplers (POCIS) with toxicity testing to evaluate pesticide mixture effects on natural phototrophic biofilms*, Environmental Pollution, 2011, Vol. 159, 735–741.
- [16] PETTY J.D., i in., *Device for sequestration and concentration of polar organic chemicals from water*, United States Patent, Patent No.: US 6,478,961 B2, Date of Patent: Nov.12, 2002.
- [17] RICHARDSON S. D. *Disinfection by-products and other emerging contaminants in drinking water*, Trends in Analytical Chemistry, 2003, Vol. 22, 666–683.
- [18] SHE X., i in., *Application of passive sampling in assessing the occurrence and risk of antibiotics and endocrine disrupting chemicals in the Yangtze Estuary, China*, Chemosphere, 2014, Vol. 111, 344–351.
- [19] SÖDERGREN A., *Solvent-Filled Dialysis Membrane Simulate Uptake of Pollutants by Aquatic Organisms*, Environmental Science Technology, 1987, Vol. 21, No. 9, 855–859.

- [20] ŚWIDERSKA-BRÓŹ M. *Mikrozanieczyszczenia w środowisku wodnym*, Wydawnictwo Politechniki Wrocławskiej, Wrocław 1993.
- [21] TRACZEWSKA T. M. *Biomonitoring mutagenności mikrozanieczyszczeń wody do picia*, Oficyna Wydawnicza Politechniki Wrocławskiej, Wrocław 2002.
- [22] VRANA B., i in., *Passive sampling techniques for monitoring pollutants in water*, Trends in Analytical Chemistry, 2005, Vol., 24, No 10, 845–868.
- [23] ZENG Q., i in., *Spatial and temporal evaluations of estrogenic activity in tap water served by a water plant in Wuhan, China, Ecotoxicology and Environmental Safety*, 2013, Vol. 2009, 198–203.
- [24] ZENOBIO J.E., i in., *Presence and effects of pharmaceutical and personal care products on the Baca National Wildlife Refuge, Colorado*, Chemosphere, 2015, Vol. 120, 750–755.
- [25] <http://www.cerc.usgs.gov/pubs/center/pdfDocs/POCIS.pdf>.

#### APPLICATION OF POCIS SAMPLERS TO MONITOR HYDROPHILIC MICROPOLLUTANTS IN WATER

Organic micropollutants present in aquatic environment are a serious ecological problem. Polar compounds are a special hazard because of their high solubility in water. Estimation of their concentration and assessing their influence on living organisms is necessary to evaluate the harmfulness of these compounds. In this paper a method of concentrating the polar organic compounds present in water using POCIS passive samplers was presented as well as literature data describing the possible use of extracts obtained in this way for further analysis and application areas for that kind of passive samplers.