

## LABORATORNÍ PŘÍSTROJE A POSTUPY

### VYUŽITÍ PASIVNÍHO VZORKOVÁNÍ VOD A PORÉZNÍCH MÉDIÍ PŘI SLEDOVÁNÍ ORGANICKÝCH POLUTANTŮ

JANA PULKRABOVÁ, MARIE SUCHANOVÁ,  
JANA HAJŠLOVÁ, VLADIMÍR KOCOUREK  
a MONIKA TOMANIOVÁ

Ústav chemie a analýzy potravin, Vysoká škola chemicko-technologická v Praze, Technická 3, 166 28 Praha 6  
jana.hajslova@vscht.cz

Došlo 16.1.07, přepracováno 24.9.08, přijato 8.10.08.

**Klíčová slova:** pasivní vzorkování, organické polutanty, semipermeabilní membránové zařízení, Chemcatcher, polychlorované bifenyly, organochlorové pesticidy, polycyklické aromatické uhlovodíky

#### Úvod

Aktuální stav životního prostředí je zpravidla hodnocen podle hladiny kontaminujících látek opakovaně měřené v ovzduší, vodě nebo půdě. Vzhledem k tomu, že úroveň a charakter kontaminace abiotických složek jsou v dané lokalitě v čase proměnlivé, ovlivňují výsledek analýzy prostředí při jednorázovém odběru vzorku i aktuální klimatické podmínky, doba vzorkování, či okamžitá lokální kontaminace. Pro získání komplexní informace o celkové (dlouhodobé) zátěži ekosystému je proto výhodnější využívat nové pasivní vzorkovací techniky vhodné pro tzv. integrální vzorkování *in situ*<sup>1</sup>. Tyto techniky poskytují, mimo jiné, rozhodující údaje pro odhad zátěže biotické složky ekosystému.

Zařízení pro pasivní vzorkování, využívající dlouhodobou (řádově dny) kumulaci polutantů z vody do absorpčního (sekvestračního) média, se skládají ze dvou hlavních komponent: (i) kapalně či pevně fáze, ke které mají cílové analyty vysokou afinitu, a (ii) membrány řídící difuzi sloučenin do tohoto média. Rychlost transportu a sekvestrace cílových sloučenin je potom určována difuzní bariérou (vlastnostmi membrány, její plochou, velikostí pórů a materiálem, ze kterého je vyrobena) a v neposlední řadě také absorpčním médiem, jehož množství je rozhodující zejména pro celkovou kapacitu vzorkovače<sup>1,2</sup>.

Jedním z nejstarších typů pasivních vzorkovačů je např. membránové zařízení PISCES (Passive In Situ Concentration Extraction Sampler), které je tvořeno polyethy-

lenovou membránou naplněnou hexanem jako absorpčním médiem. Od počátku 90. let 20. století začala být využívána trubicová zařízení se semipermeabilními polyethylenovými membránami (SPMD), které obsahují jako absorpční médium triolein (glycerol-trioleát), pro monitorování hydrofobních polutantů životního prostředí – polychlorovaných bifenyly (PCB), polyaromatických uhlovodíků (PAU), organochlorových pesticidů (OCP)<sup>2–4</sup>.

V posledním desetiletí se vývoj zaměřil na diskové vzorkovače, z nichž nejznámější je diskový vzorkovač s pevnou fází, Chemcatcher, který byl navržen v různých variantách lišících se typem semipermeabilní membrány. Kromě varianty pro organické nepolární látky (polyethylenová membrána) je k dispozici i varianta pro polární látky, jako jsou např. moderní pesticidy a jejich metabolity, rezidua farmaceutických látek (polyethersulfonová membrána), ale dokonce i pro těžké kovy (acetylcelulosa nebo polyethersulfonová membrána)<sup>5,6</sup>. Teoretické základy nejrůznějších typů pasivních vzorkovačů používaných nejen pro vodné ekosystémy uvádějí Stuer-Lauridsen<sup>7</sup> nebo Vrana a spol.<sup>8</sup>.

Předkládaná studie uvádí příklady aplikace obou typů těchto pasivních vzorkovačů, tj. SPMD a nepolární varianty Chemcatcher, na vybrané organické sloučeniny (polycyklické aromatické uhlovodíky (PAU), polychlorované bifenyly (PCB) a organochlorové pesticidy (OCP) při analýze vody a porézních médií.

#### Experimentální část

Standardy a další chemikálie

Směs standardů sedmi indikátorových kongenerů PCB – PCB MIX 3 (kongenerů dle IUPAC č. 28, 52, 101, 118, 138, 153 a 180) v isooktanu (10  $\mu\text{L mL}^{-1}$ ) a pevné standardy OCP [pentachlorbenzen (QCB), hexachlorbenzen (HCB),  $\alpha$ -,  $\beta$ -,  $\gamma$ -isomer hexachlorcyklohexanu (HCH), 1,1,1-trichlor-2,2-bis(4-chlorfenyl)ethan (DDT) a metabolitů 1,1-dichlor-2,2-bis(4-chlorfenyl)ethan (DDD) a 1,1-dichlor-2,2-bis(4-chlorfenyl)ethylen (DDE), dieldrin] byly od firmy Dr. Ehrenstorfer GmbH (Německo). Směs standardů PAU – individuální roztoky standardů PAU – naftalen (Naph), acenaften (Ace), fluoren (Fln), fenantren (Phe), anthracen (Ant), fluoranthen (Flt), pyren (Pyr), benzo[a]anthracen (B[a]A), chrysen (Chr), benzo[b]fluoranthen (B[b]F), benzo[k]fluoranthen (B[k]F), benzo[a]pyren (B[a]P), dibenzo[ah]anthracen (DB[ah]A), benzo[ghi]perylen (B[ghi]P) a indeno[1,2,3-cd]pyren (I[cd]P) v toluenu byly od firmy Dr. Ehrenstorfer GmbH (Německo). Organická rozpouštědla – dichlormethan, hexan, isooktan a ethyl-acetát byly dodány firmou Merck (Německo), oktan-1-ol byl od firmy Supelco (Německo),

aceton a síran sodný bezvodý p. a. byly od firmy Penta (ČR). Gel použitý při gelové permeační chromatografii Bio-Beads S-X3 (styren-divinylbenzenový kopolymer), velikost částic 37–75  $\mu\text{m}$ , byl od firmy Bio-Rad Laboratories (USA).

Pracovní postupy při stanovení organických polutantů

#### Vzorkování půdy za laboratorních podmínek

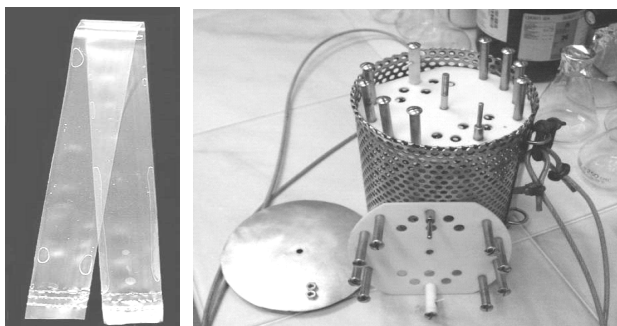
Pro demonstraci funkce SPMD při analýze biologicky dostupné frakce (frakce porézních médií dostupná živým organismům) environmentálních matric byly odebrány vzorky orné půdy v lokalitě Malé Žernoseky (levý břeh Labe; N = 50°32,327'; E = 14°03,611'). Vzorkování půdy probíhalo za podmínek uvedených ve dřívější studii<sup>9</sup>. V první fázi experimentu byl za statických podmínek (bez použití míchání) připraven vodný výluh (1,5 kg vysušené půdy a 3 L destilované vody), který byl po 24 h dekantován. Pro daný experiment byl vodný výluh definován jako vodný sloupec nad porézním médiem, který vedle sledovaných látek obsahoval i další složky matrice, ať již ve formě roztoku nebo suspendovaných částic. Experiment probíhal s membránami (30 × 300 mm naplněnými 350 mg trioleinu; Labicom, ČR) navinutými na nerezový stojánek (obr. 1) a ponořenými do vodného výluhu půdy o objemu 2,5 L na dobu 1 h, 6 h, 24 h, 48 h a 96 h. Po ukončení vzorkování byly membrány vyjmuty ze vzorkovacího zařízení a po opatrném odstranění povrchového znečištění (otřením buničinou navlhčenou destilovanou vodou) uchovávány při teplotě  $-18\text{ }^{\circ}\text{C}$  až do doby analýzy.

#### Vzorkování říční vody v Labi v lokalitě Střekov

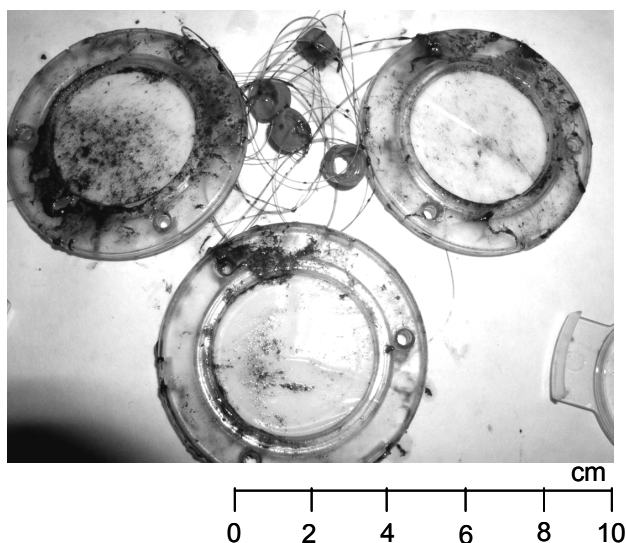
##### (i) Chemcatcher

Tento nový typ pasivního vzorkovače byl získán z University v Portsmouth (Velká Británie) v rámci studie jejich funkčnosti prováděné při přípravách britské normy pro pasivní vzorkování vod v rámci Evropského projektu STAMPS (Standardised Aquatic Monitoring of Priority Pollutants by Passive Sampling, EVK1-CT-2002-00119)<sup>4,5,8</sup>.

Využití vzorkovačů Chemcatcher (obr. 2) se stacionární okta-decylovou fází ( $\text{C}_{18}$  Empore<sup>®</sup>) bylo testováno v reálných podmínkách na řece Labi (jez Střekov). Na



Obr. 1. Semipermeabilní membrána a vzorkovací koš



Obr. 2. Pasivní vzorkovače Chemcatcher po 28denní expozici v Labi

počátku vzorkování bylo do řeky ve speciální kleci umístěno 6 vzorkovačů pro vzorkování polárních a 6 vzorkovačů pro vzorkování nepolárních látek (polyethylenová membrána). Tři disky z každé série byly exponovány 14 dní, zbylé tři 28 dní.

##### (ii) Vzorky vody („spotsamples“)

Po celou dobu vzorkování vzorkovačem Chemcatcher byly také v pravidelných intervalech odebírány vzorky říční vody. V nich byl stanoven obsah cílových látek, a to jednak jako podíl rozpuštěný ve vodě po odfiltrování pevných částic (skleněný filtr 0,7  $\mu\text{m}$ ; Whatman, Velká Británie), jednak jako podíl organických polutantů sorbovaný na pevných částicích.

#### Izolace a přečištění

##### (i) SPMD

Exponované membrány SPMD byly rozstříhány na části dlouhé cca 2 cm a extrahovány hexanem v ultrazvukové lázni. Před vlastním stanovením byl extrakt přečištěn gelovou permeační chromatografií (GPC). Podrobně byla metoda popsána Šetkovou a spol.<sup>10</sup>.

##### (ii) Chemcatcher

Z povrchu disku  $\text{C}_{18}$  Empore<sup>®</sup> pasivního vzorkovače byla odebrána polyethylenová membrána, ze které byl acetonem extrahován oktan-1-ol, kterým byl disk nasycen. Disk  $\text{C}_{18}$  Empore<sup>®</sup> byl následně extrahován acetonem s použitím ultrazvuku po dobu 5 min a poté směsí ethylacetát-isoooktan (1:1, v/v) také 5 min. Spojené extrakty (z membrány a disku  $\text{C}_{18}$  Empore<sup>®</sup>) byly přefiltrovány přes vrstvu bezvodého síranu sodného a odpařeny na rotační vakuové odparce. Odparek byl poté převeden do roztoku

ku v oktan-1-olu obsahujícího D<sub>10</sub>-antracen a PCB 207 jako vnitřní standardy pro GC/MS.

### (iii) Vzorky vody

Vzorek říční vody byl po filtraci přes skleněné filtry třepán v děličce po dobu 3 × 4 min s dichlormethanem. Spojené organické vrstvy byly po filtraci přes vrstvu bezvodého síranu sodného zahuštěny na odparce a odparek byl rozpuštěn v isooktanu.

Cílové analyty byly izolovány ze skleněných filtrů použitých pro filtraci vzorků extrakcí v Soxhletově aparatuře směsí hexan:aceton (1:1, v/v) po dobu 6 h. Extrakty byly odpařeny na odparce a zbytek rozpouštědla byl odstraněn jemným proudem dusíku. Získaný odparek byl rozpuštěn v isooktanu.

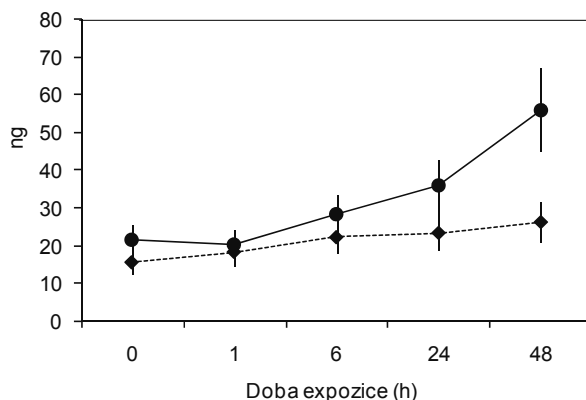
### Identifikace a kvantifikace

Identifikace a kvantifikace (i) PAU a (ii) PCB a OCP v analyzovaných vzorcích byla provedena na plynovém chromatografu HP 6890 (Agilent Technologies, USA) na kapilární koloně DB-5MS (30 m × 0,25 mm, tloušťka filmu stacionární fáze 0,25 μm) od firmy J&W Scientific, USA, za následujících podmínek: (i) teplotní program pro PAU: 140 °C (2 min), 6 °C min<sup>-1</sup> do 300 °C (5 min); nosný plyn helium za konstantního průtoku 1 mL min<sup>-1</sup>; teplota nástřiku 250 °C; objem nástřiku 1 μL v modu pulzní splitless – puls 345 kPa, splitless perioda 2 min a teplota GC/MS rozhraní 300 °C, teplota kvadrupólového analyzátoru 150 °C a teplota zdroje 230 °C; (ii) teplotní program pro OCP: 120 °C (2 min), 12 °C min<sup>-1</sup> do 300 °C (5 min); nosný plyn helium za konstantního průtoku 2 mL min<sup>-1</sup>; teplota nástřiku 250 °C; objem nástřiku 1 μL v modu pulzní splitless – puls 345 kPa, splitless perioda 2 min a teplota GC/MS rozhraní 300 °C, teplota kvadrupólového analyzátoru 106 °C a teplota zdroje 150 °C, ionizační plyn methan (2,4·10<sup>-2</sup> Pa). Detekce všech sledovaných kontaminantů probíhala v módu SIM (selective ion monitoring).

## Výsledky a diskuse

### Semipermeabilní membránové zařízení (SPMD)

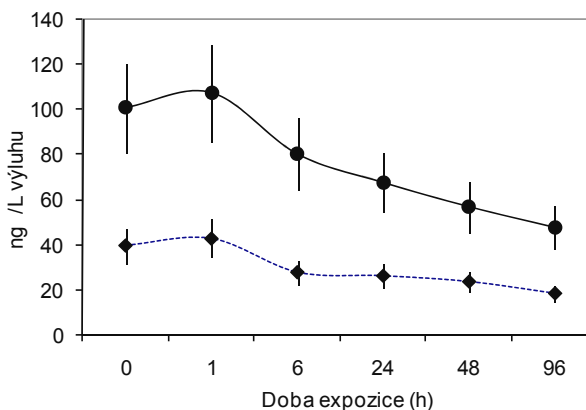
Jak již bylo v úvodu zmíněno, SPMD umožňují mimo jiné i sledování biodostupné frakce organických polutantů v porézních médiích, jako je půda. Vzorkování těchto matic pomocí SPMD přímo v terénu se s ohledem na malou mechanickou odolnost polyethylenových membrán a obtíže při dosahování standardních, či alespoň reprodukovatelných podmínek, ukázalo jako poněkud nepraktické. V úvahu bylo nutno vzít především fakt, že pohyb kontaminantů v porézním médiu je prostorově velice omezen. Přestup analytů do membrány proto poměrně rychle snižuje jeho koncentraci v okolí SPMD a rychlost vzorkování zřejmě již neomezuje sama semipermeabilní membrána, ale daleko pomalejší difuze analytů porézním médiem do prostoru s taktó sníženou koncentrací. Předpoklady pro



Obr. 3. Suma indikátorových kongenerů PCB a suma DDT a jeho metabolitů DDD a DDE v membráně SPMD v závislosti na době vzorkování; ◆ suma PCB, ● suma DDT

difuzi analytů podle kinetiky reakcí 1. řádu (konstantní koncentrace analytu v médiu) tak nejsou splněny a uvažovat by se dalo spíše o rovnovážném způsobu vzorkování, který ovšem vyžaduje daleko delší doby expozice. Z výše uvedených důvodů bylo rozhodnuto, že vzorkování půdy bude realizováno v laboratorních podmínkách na základě vyšetření vodného výluhu z porézního média.

Na obr. 3 je uveden příklad dynamiky přestupu pro sumu indikátorových kongenerů PCB (č. 28, 52, 101, 118, 138, 153 a 180) a pro sumu isomerů DDT a jeho metabolitů DDD a DDE z vodného výluhu do SPMD. Vzrůst koncentrací analytů absorbovaných v SPMD (obr. 3) byl současně doprovázen jejich poklesem ve výluhu (obr. 4); v testovaném období však nebylo dosaženo rovnováhy. Přesto bylo množství sorbovaných analytů, resp. detekční limity za daných podmínek dostatečné. Jak ukázala hmotnostní bilance sledovaných analytů, do SPMD přešlo po



Obr. 4. Suma indikátorových kongenerů PCB a suma DDT a jeho metabolitů DDD a DDE ve výluhu v závislosti na době vzorkování; ◆ suma PCB, ● suma DDT

Tabulka I

Obsah nepolárních kontaminantů v disku (ng) – výsledky souběžně exponovaných vzorkovačů

Varianta	QCB	HCB	lindan	Phe	Flt	Pyr
Doba vzorkování 14 dní	0,2	0,6	1,7	55,9	14,4	12,5
	0,2	0,4	1,1	59,7	13,9	12,0
	0,3	0,6	2,0	64,1	14,6	12,7
<i>Průměr</i>	<i>0,2</i>	<i>0,6</i>	<i>1,6</i>	<i>59,9</i>	<i>14,3</i>	<i>12,4</i>
RSD (%)	23,1	25,2	31,3	6,8	2,4	2,9
Doba vzorkování 28 dní	0,4	0,6	3,2	84,8	18,1	15,3
	0,4	0,7	2,5	87,8	22,1	17,0
	0,4	0,8	2,6	57,9	22,5	19,2
<i>Průměr</i>	<i>0,4</i>	<i>0,7</i>	<i>2,7</i>	<i>76,8</i>	<i>20,9</i>	<i>17,2</i>
RSD (%)	12,5	15,6	13,0	21,4	11,7	11,2
Slepý pokus – zpracování	< 0,2	< 0,2	< 0,5	35,6	4,9	4,7
	< 0,2	< 0,2	< 0,5	30,4	3,5	3,7
	< 0,2	< 0,2	< 0,5	20,7	2,3	2,0
<i>Průměr</i>	–	–	–	<i>28,9</i>	<i>3,6</i>	<i>3,5</i>
RSD (%)	–	–	–	26,2	37,5	39,5
Slepý pokus – terénní	< 0,2	< 0,2	< 0,5	34,5	4,0	4,1

QCB – pentachlorbenzen; HCB – hexachlorbenzen; Phe – fenanthren; Flt – fluoranthen; Pyr – pyren; Slepý pokus terénní (field blank) – umožňuje zaznamenat případnou kontaminaci, která se vyskytne během převozu a manipulace se vzorkem v průběhu vzorkování; s těmito disky se zachází stejně jako se vzorky, nejsou však exponovány vzorkovanému médiu (po dobu expozice jsou uzavřeny a skladovány v chladu). Slepý pokus zpracování (fabrication blank) – umožňuje zaznamenat míru kontaminace, která pochází z použitých materiálů a zařízení. Tyto disky se po vložení do teflonového těla vzorkovačeho zařízení skladují za stejných podmínek jako exponované disky, a to po celou dobu vzorkování a skladování exponovaných disků, až do doby zpracování příslušným analytickým postupem. Disky použité jako slepé pokusy se připravují stejným způsobem jako disky použité pro vzorkování vody.

96 h přibližně 50 % látek přítomných v původním výluhu. Obr. 3 dokumentuje, že rychlost nárůstu PCB byla v průběhu vzorkovačeho intervalu relativně nízká; tato skutečnost může mimo jiné souviset se současně probíhající sorpcí molekul analytů na pevné částice výluhu, které v průběhu experimentu sedimentovaly.

U některých analytů (HCB, isomery HCH), které se ve vodném výluhu vyskytovaly ve stopových koncentracích, nebyl vzestup jejich koncentrací v membráně jednoznačně prokázán. Důvodem byl poněkud větší rozptyl výsledků v blízkosti mezí stanovitelnosti (vyjádřený jako relativní směrodatná odchylka za podmínek opakovatelnosti celého experimentu).

V dalších experimentech by bylo vhodné ověřit i vliv míchání výluhu při vzorkování na rychlost sekvence. Kromě prodloužení kontaktu pevných částic s membránou může ale proudění vzorkovaného média významně ovlivnit ztenčení hraniční vrstvy vody, která řídí difuzi analytů k membráně. Oba tyto efekty pak mohou rychlost přestupu analytů z výluhu zvyšovat. Přechodem ze statického na dynamický způsob pasivního vzorkování by se ovšem experimentální uspořádání ještě více vzdálilo od reality, kde uvnitř porézního média k žádnému výraznějšímu proudění vodné fáze prakticky nedochází. Pokud by koncentrace analytů v trioleinu nebyly dostatečné pro jejich kvantifi-

kaci, bylo by možné uvažovat o delší expozici a realizovat odběr až po dosažení rovnováhy. Tento přístup však dosud nebyl pro uzavřený systém v literatuře popsán, studie popisují pouze otevřený systém<sup>1,2,6</sup>, kde obvykle během vzorkování nedochází ke změně koncentrace v prostředí způsobené přechodem analytu do SPMD, a změna koncentrací je v důsledku vzorkování ve vnějším prostředí zanedbatelná. U PAU se nepodařilo předpokládané závislosti dostatečně reprodukovatelně ověřit. Důvodem byly vysoké koncentrace PAU nacházené v neexponovaných SPMD membránách a současně nízké nálezy PAU ve vodných výluzích porézních médií. Odstranění PAU přítomných již v dodané membráně je prakticky nereálné (na rozdíl např. od extrakčních patron, které se používají při extrakci v Soxhletově aparatuře, kde lze hladinu PAU významně snížit předextrakcí vhodným organickým rozpouštědlem). Lze tedy říci, že pro vzorkování prostředí s relativně nízkými koncentracemi PAU není použití této membrány připravované v běžných laboratorních podmínkách příliš vhodné, a proto by bylo výhodnější použít spíše komerčně dostupné standardní membrány plněné v řízeném čistém prostředí (ve kterých na základě předchozích zkušeností při vzorkování říční vody koncentrace PAU ve slepém pokusu vždy vyhovovaly).

## Chemcatcher

V tab. I jsou shrnuty nálezy vybraných OCP a PAU v discích C<sub>18</sub> Empore® použitých pro vzorkování vody na přítomnost nepolárních látek. Aplikace vzorkovacího zařízení Chemcatcher pro sledování zátěže vodního ekosystému polárnějšími látkami (simazin, atrazin a lindan) byla diskutována v již dříve publikované studii<sup>11</sup>.

Účinnost vzorkování je charakterizována rychlostní konstantou vzorkování ( $R_S$ ), která představuje objem vody, ze kterého je vzorkovačem odstraněn analyt za jednotku času. Hodnota konstanty není závislá na koncentraci dané látky ve vodě. Rychlostní konstanty byly měřeny v rámci kalibrace těchto pasivních vzorkovačů za podmínek simulujících vzorkování<sup>5,6</sup>. Je ovšem nezbytné podotknout, že odhad koncentrace kontaminantů v říční vodě při použití dat získaných kalibrací za laboratorních podmínek je zatížen značnou nejistotou. Důvodem je proměnlivost podmínek během vzorkování v reálném prostředí (změna teploty vody, turbulence); důležitým faktorem je rovněž míra znečištění vzorkovacích zařízení biologickým nárůstem (biofouling).

Jak vyplývá z údajů uvedených v tab. I, koncentrace všech analytů rostly s dobou vzorkování. Nárůst sledovaných analytů mezi jednotlivými odběry po 14 a 28 dnech se pohyboval v rozmezí 17–100 %. Relativní směrodatná odchylka odhadnutá ze tří souběžných experimentů dosáhla maximálně 31 %.

Přepočet obsahů analytů v discích (ng/disk, viz tab. I) na jejich koncentrace ve vodě  $C_w$  (ng L<sup>-1</sup>, viz tab. II) byl proveden podle následujícího vztahu:

$$C_w = (M_S - M_0)/(R_S \times t)$$

kde  $M_S$  je nalezené množství látky v disku (ng),  $M_0$  je množství látky v disku před zahájením vzorkování (ng),  $R_S$  je rychlostní konstanta vzorkování (L/den) a  $t$  je doba vzorkování (dny). Rychlostní konstanty vzorkování použité pro výpočet jsou uvedeny v tab. II (cit.<sup>12</sup>). Tato tabulka zároveň shrnuje obsahy sledovaných látek zjištěné ve vodě v průběhu celého vzorkování. Pro obě vzorkovací doby (14 a 28 dní) byl vypočítán vážený průměr obsahů látek v říční vodě ( $T_{WA}$ ).

$$T_{WA} = [\sum(c_i \times \Delta t_i)]/\Delta t$$

kde  $c_i$  je koncentrace látky ve vodě (ng L<sup>-1</sup>),  $\Delta t_i$  je doba mezi dvěma po sobě následujícími vzorkováními (den) a  $\Delta t$  je celková doba vzorkování (dny). Koncentrace analytů ve vodě ( $C_w$ ) zjištěné přepočtem pomocí jejich koncentrace v discích byly srovnatelné s průměrnými hladinami sledovaných kontaminantů v jednorázových odběrech, jak vyplývá z porovnání hodnot  $T_{WA}$  a  $C_w$  uvedených v tab. II. Jisté rozdíly mezi naměřenou a teoreticky vypočtenou hodnotou mohou být způsobeny kolísáním teploty či změnami rychlosti proudění vody během vzorkování; v neposlední řadě mohlo mít významný vliv i již zmiňované biologické znečištění vzorkovačů.

Schopnost Chemcatcheru vzorkovat pouze biologicky dostupnou frakci kontaminantů vyplývá z porovnání dat

Tabulka II

Obsah nepolárních látek v říční vodě odebírané a analyzované v průběhu pasivního vzorkování – filtrát (ng L<sup>-1</sup>)

Den vzorkování	Teplota vody [°C]	QCB	HCB	lindan	Phe	Flt	Pyr
$R_S$ (L/den) <sup>12</sup>	–	0,295	0,137	0,045	0,657	0,514	0,335
0	20,8	< 0,1	0,1	1,1	7,1	1,9	2,6
1	20,1	< 0,1	0,1	1,1	5,3	1,9	2,4
3	20,0	< 0,1	0,1	0,9	5,4	1,9	2,5
7	19,1	< 0,1	0,1	1,3	6,1	2,8	2,8
10	17,7	< 0,1	0,1	1,3	5,9	2,3	2,1
14	19,4	< 0,1	0,1	1,2	5,7	2,7	2,7
$T_{WA}$ (0–14. den)	–	< 0,1	0,1	1,2	5,8	2,5	2,6
$C_w$ (14)	–	0,05	0,3	2,5	6,5	2,0	2,6
17	19,9	< 0,1	0,1	1,5	5,5	2	1,6
21	15,2	< 0,1	0,1	1,3	4,5	1,7	1,7
25	14,2	< 0,1	0,1	1,2	6,1	1,6	2,1
28	14,4	< 0,1	0,1	1,4	6,5	2	2
$T_{WA}$ (0–28. den)	–	< 0,1	0,1	1,3	5,7	2,1	2,2
$C_w$ (28)	–	0,05	0,2	2,1	4,2	1,5	1,8

QCB, HCB, Phe, Flt, Pyr – viz Tab. I;  $R_S$  – rychlostní konstanta vzorkování (L/den);  $T_{WA}$  – vážený průměr obsahů analytů ve vodě (ng L<sup>-1</sup>);  $C_w$  – obsah analytů ve vodě zjištěný přepočtem pomocí nálezu v discích (ng L<sup>-1</sup>)

Tabulka III

Celkový obsah nepolárních kontaminantů v říční vodě – včetně pevných částic\* (ng L<sup>-1</sup>)

Den vzorkování	Teplota vody [°C]	QCB	HCB	lindan	Phe	Flt	Pyr
0	20,8	0,1	0,2	1,3	32,6	12,2	9,1
1	20,1	0,1	0,2	1,2	26,4	9,2	6,4
3	20,0	0,1	0,3	1,7	83,9	18,4	12,6
7	19,1	0,1	0,2	1,6	28,3	11,4	7,3
10	17,7	0,1	0,3	2	113,2	15,7	9,7
14	19,4	0,1	0,4	1,9	80,8	17,5	12,7
<i>T<sub>WA</sub> (0–14. den)</i>		<i>0,1</i>	<i>0,3</i>	<i>1,8</i>	<i>69,3</i>	<i>14,9</i>	<i>10,1</i>
17	19,9	0,1	0,4	1,9	66,8	36,6	25,1
21	15,2	0,1	0,3	2,1	92,1	14,9	8,9
25	14,2	0,1	0,3	1,7	67,6	11,5	8,1
28	14,4	0,1	0,4	2	82,6	13,3	8,9
<i>T<sub>WA</sub> (0–28. den)</i>		<i>0,1</i>	<i>0,3</i>	<i>1,8</i>	<i>73,5</i>	<i>16,6</i>	<i>11,1</i>

QCB, HCB, Phe, Flt, Pyr – viz Tab. I; *T<sub>WA</sub>* – vážený průměr obsahů analytů ve vodě (ng L<sup>-1</sup>); \* – velikost částic byla definovaná velikostí pórů použitého filtru – 0,7 μm

uvedených v tab. II a III. V tab. II je uveden obsah látek ve filtrátu říční vody, v tab. III pak celkový obsah látek ve vodě včetně podílu sorbovaného na pevné částice rozptýlené ve vodě vlivem proudění („plaveniny“). Rozdíl mezi hodnotami je patrný především u PAU, jejichž celkový obsah ve vodě byl až o jeden řád vyšší než obsah v biologicky dostupné frakci. Např. obsah fenanthrenu ve filtrátu (5,8 ng L<sup>-1</sup>), který odpovídá obsahu vypočítanému z obsahu fenanthrenu z disku (6,5 ng L<sup>-1</sup>), je přibližně 10krát nižší než hladina zjištěná ve vzorku vody obsahující pevné částice (69,3 ng L<sup>-1</sup>). U sledovaných OCP není rozdíl mezi celkovým obsahem a dostupným podílem tak zřetelný, vzhledem k tomu, že se koncentrace těchto látek v říční vodě pohybovaly blízko meze stanovitelnosti.

## Závěr

Možnost využití SPMD pro sledování zátěže životního prostředí organickými kontaminanty byla ověřena v laboratorních podmínkách modelovou studií zaměřenou na vzorkování vodních výluhů porézních médií. Pasivní vzorkování v uzavřeném systému s konstantním celkovým množstvím polutantu (a tedy snižováním jeho koncentrace ve vzorkovaném médiu) však vyžaduje modifikace běžně používaných postupů i jejich kvantitativní hodnocení. Lze předpokládat, že podmínky vzorkování porézních médií (zejména půdy) *in situ* se bude blížit spíše uzavřenému systému.

U vzorkovacího zařízení Chemcatcher byla ověřena jeho použitelnost pro vzorkování říčních vod. Odhadovaná střední koncentrace látek sledovaných ve vodě v průběhu až 28 dní odpovídala koncentraci vypočtené podle množ-

ství nalezeného v exponovaných vzorkovacích po odpovídající době expozice.

Pasivní vzorkovače jsou tedy slibným nástrojem pro monitorování stopových koncentrací biologicky dostupné frakce polutantů ve vodním prostředí i v půdách a posouzení trendu kontaminace v čase. Vzhledem k jednoduchosti konstrukce a použití, komerční dostupnosti pasivních vzorkovačů a reprodukovatelnosti podmínek vzorkování poskytují tyto techniky možnost studia transportních mechanismů organických látek v prostředí.

*Tato studie byla realizována v rámci projektu COST 629 – Znečištění vod v přírodních porézních médiích různých měřítek, Zhodnocení vlivu povodní na agrární ekosystémy v ČR a dále projektu COST 636 – Nové analytické strategie pro identifikaci a kvantifikaci xenobiotik v městských odpadních vodách. Vývoj analytické strategie je součástí projektu MSM 6046137305.*

## LITERATURA

- Górecki T., Namiesnik J.: Trends Anal. Chem. 21, 276 (2002).
- Huckins J. N., Manuweera G. K., Petty J. D., Mackay D., Lebo J. A.: Environ. Sci. Technol. 27, 2489 (1993).
- Holoubek I., Houšková L., Šeda Z., Holoubková I., Kott F., Kořínek P., Boháček Z., Čáslavský J.: Toxicol. Environ. Chem. 29, 73 (1990).
- Huckins J. N., Petty J. D., Lebo J. A., Orazio C. E., Clark R. C., Gibson V. L.: *SPMD Technology Tutorial* (3. vydání). USGS, St. Joseph 2002.
- Vrana B., Mills G. A., Dominiak E., Greenwood R.:

- Environ. Pollut. 142, 333 (2006).
- Kingstone J.: *Disertační práce*. University of Portsmouth, Portsmouth 2002.
  - Stuer-Lauridsen F.: Environ. Pollut. 136, 503 (2005).
  - Vrana B., Mills G. A., Allan I. J., Dominiak E., Svensson K., Knutsson J., Morrison G., Greenwood R.: Trends Anal. Chem. 24, 845 (2005).
  - Pulkrabová J., Jánská M., Tomaniová M., Kocourek V., Hajšlová J.: Chem. Listy 99, 152 (2005).
  - Šetková L., Hajšlová J., Bergqvist P.-A., Kocourek V., Kazda R., Suchan P.: J. Chromatogr., A 1092, 170 (2005).
  - Hájková K., Kocourek V., Hajšlová J.: Chem. Listy 99, 139 (2005).
  - Vrana B., Greenwood R., Mills G.: *STAMPS – Barcelona Workshop, Barcelona, Španělsko, 30. 5. 2003*. str. 26.

**J. Pulkrabová, M. Suchanová, J. Hajšlová, V. Kocourek, and M. Tomaniová (Department of Food Chemistry and Analysis, Institute of Chemical Technology, Prague): Passive Sampling of Water and Porous Media for Monitoring of Organic Pollutants**

Passive sampling techniques have been increasingly used to evaluate pollution of various environmental compartments. In many studies, fish and other aquatic biota have been monitored to assess the bioavailable fraction of pollutants. This review discusses the potential of two types of passive sampling devices (SPMD and Chemcatcher), which may serve as an efficient tool for monitoring of environmental pollutants, such as organochlorine pesticides (OCP), polychlorinated biphenyls (PCB) and polycyclic aromatic hydrocarbons (PAH) in river waters, sediments and soil. Purification of SPMD extracts was performed by gel permeation chromatography (GPC). For identification and quantification GC/MS was used. Passive sampling devices are suitable tools for routine monitoring of environmental pollution enabling the examination of environmental matrices without repeated sampling and analyzing high water volumes.

**Ústav makromolekulární chemie AV ČR, v.v. i., Heyrovského nám. 2, 162 06 Praha 6  
vyhlašuje výběrové řízení  
na pozici vědecký pracovník**

se zaměřením na studium struktury polymerních materiálů a makromolekulárních systémů pomocí NMR spektroskopie vysokého rozlišení. Experimentální část pracovní náplně bude prováděna na špičkově vybavených NMR spektrometrech 600 MHz a 300 MHz. Nabízíme možnost zapojení do řešení zajímavých projektů a současně jsou vítány návrhy vlastních projektů v oblasti makromolekulárních věd. Požadujeme vysokoškolské vzdělání, fyzikální nebo chemické zaměření, dokončené Ph.D. nebo jeho ekvivalent. Praxe v oboru NMR spektroskopie je výhodou. Podrobnosti o náplni práce sdělí RNDr. Jiří Dybal, CSc., vedoucí oddělení strukturní analýzy, e-mail: dybal@imc.cas.cz. Příhlášky doplněné profesním životopisem a seznamem publikací zasílejte na adresu tumova@umch.cz; informace na tel. č. 296 809 385 (osobní odd.). Uzávěrka přihlášek: **20. února 2009**.