

VZORKOVÁNÍ STOPOVÝCH KONCENTRACÍ RIZIKOVÝCH LÁTEK VE VODÁRENSKÉ PRAXI

doc. Ing. Vladimír Kočí, Ph.D.¹⁾, Mgr. Roman Grabic, Ph.D.²⁾

¹⁾ Vysoká škola chemicko technologická v Praze, Technická 5, 166 28 Praha 6;
Vladimír.koci@vscht.cz

²⁾ Zdravotní ústav se sídlem v Ostravě, Chemická laboratoř, budova VÚHŽ (9.patro)
739 51 Dobrá 240, Dobrá; roman.grabic@zuova.cz

Úvod

Tento příspěvek se v návaznosti na projekt sledování koncentrace pesticidních látek a farmak ve vodárenském provozu Plzeň Homolka věnuje krátkému přehledu možností pasivního odběru vzorků stopových koncentrací potenciálně nebezpečných látek v povrchové a pitné vodě. Cílem příspěvku je v krátké formě upozornit na hlavní aplikační přednosti pasivního vzorkování a analytické souvislosti.

Pasivní vzorkování

Pasivní vzorkování je takový přístup vzorkování složek životního prostředí, při kterém je vhodně zvolené vzorkovací zařízení exponováno v monitorované lokalitě po delší dobu, tedy ne jednorázově, ale kontinuálně. Po době expozice je vzorkovací zařízení z lokality deinstalováno a podrobena analytickému, případně toxikologickému, hodnocení. Pasivní vzorkovače, na rozdíl od dynamických, nepotřebují během expozice zdroj energie ani zásah člověka. Příkladem dynamického, byť i dlouhodobějšího, vzorkování může být pravidelný odběr malého množství vody z toku a následné vytvoření směšného vzorku. Provoz takovýchto dynamických vzorkovačů bývá samozřejmě finančně a někdy i technicky náročný. Pasivní je tedy takový vzorkovač, který je po delší dobu expozice ve sledované lokalitě exponován bez nutnosti dalšího zásahu člověka.

Konstrukce pasivního vzorkovače

Pasivních vzorkovačů je dnes k dispozici několik druhů lišících se obvykle typem vzorkované látky. Existují vzorkovače na kovy a kovové ionty (DGT – Diffusive Gradients in Thin-films), vzorkovače na hydrofobní organické látky (SPMD – Semi-Permeable Membrane Device), pro více či méně hydrofilní organické látky jako jsou pesticidy či farmaka (POCIS – Polar Organic Chemical Integrative Sampler) a další. Zde uvedené vzorkovače jsou ty, se kterými je v České vodohospodářské praxi větší zkušenost. Dále existují pasivní vzorkovače pro jiné typy matric, jako jsou například půdy. Podstatou pasivního vzorkovacího zařízení je obvykle semi-permeabilní membrána zadržující uvnitř zařízení sorbent zodpovědný za sorpci sledované látky. Přehledných prací o teorii pasivního vzorkování je dnes k dispozici dostatek a některé zmíněné metody byly diskutovány i na předchozích konferencích *Pitná voda* [1,2,3].

Průběh vzorkování pasivními vzorkovači

Pasivní vzorkovače mají velkou výhodu v tom, že po instalaci nepotřebují žádný další provozní zásah ani nepotřebují přívod elektrické energie. Důležitou podmínkou ovšem je, aby byly neustále ponořeny ve vodním prostředí se zajištěnou dostatečnou výměnou vody. Potřebný průtok vody se mění s typem vzorkovače, ale obvykle postačuje minimální výměna vody v blízkém okolí vzorkovače, tak aby nebyla koncentrace ve vzorkovači řízena difuzí k povrchu membrány. Pro systém, kde je vzorkovač ponořen do relativně malého uzavřeného prostoru, jsou postačující průtoky v řádu l/min. V případě ponoření v povrchových vodách tato podmínka je splněna automaticky. Vzorkovač musí být ponořen po celou dobu expozice a nesmí ve vodě zamrznout (riziko v zimních měsících). Doba expozice vzorkovačů je závislá jednak na typu vzorkovače a jednak na míře očekávané kontaminace. Po celou dobu expozice vzorkovače je nutné zajistit, aby nebyla dosažena tzv. sorpční kapacita vzorkovače. Pro dobrou interpretaci výsledků je nejlepší udržet vzorkovač v první, lineární části vzorkování. Pak závislost přechází do nelineární a po ustálení koncentrace analytu ve vzorkovači již navzorkované množství dané sloučeniny neodráží celé časové období vzorkování. Doba expozice bývá u zmíněných vzorkovačů obvykle 2-4 týdny. Vzorkovač se tedy s dostatečným předstihem ze vzorkované lokality deinstaluje a je analyzován. Vlastní analýze předchází extrakce sorbentu do vhodně zvoleného rozpouštědla. Analýze se skládá z vhodně zvolené separační chromatografické metody s odpovídající detekční koncovkou. Vedle analýzy chemických látek v sorbentu se může provádět i jejich toxikologická analýza a případné srovnání výsledků s jinými parametry toku (např. saprobity).

Analytické možnosti pasivních vzorkovačů

Zmíněné pasivní vzorkovače reprezentují tři typy vzorkovačů majících relativně široké pole použití.

Na vzorkovače typu DGT je možné odebírat iontové sloučeniny – podle typu gelu např. kovy, ale také nutrienty jako jsou dusičnany či fosforečnany. Vlastní zpracování DGT je velmi jednoduché. Po odstranění krycí polopropustné membrány jsou vrstvy (difuzní a absorpční) eluovány vodou nebo v případě kovů 1M HNO₃. Tento eluát je pak zpracován konvenčními metodami (ICP-MS apod). Stanovit lze většinu kovů s tím, že vzorkované jsou pouze ionogenní formy kovů. Komplexy nebo například organokovové sloučeniny vzorkovány nejsou. Pro některé důležité sloučeniny – např. metylrtuť jsou vyvinuty speciální typy pasivních vzorkovačů, které zachycují pouze cílovou sloučeninu. Mezi kovy vzorkované pomocí DGT exponovaném v povrchové vodě a analyzovatelné pomocí ICP-MS patří Cd, As, Cr, Cu, Ni, Pb, Zn, Hg.

Vzorkovače typu POCIS mají použití pro látky relativně hydrofilní, ale ne disociované. Podle typu sorbentu užitého v POCISech je možné vzorkovat širokou škálu látek od antibiotik a farmak až po relativně nepolární pesticidy typu Trifluralin či Chlorpyrifos. Komerčně dostupné a odzkoušené v praxi jsou dva typy POCISů jeden se sorbentem Oasis HLB a druhý třífázový (Isolute ENV, Oasis HLB a Ambersorb 1500 na S-X3 Biobeeds jako nosiči). První ze jmenovaných je určen spíše pro farmaka a pesticidy typu chlorfenoxyalkanových kyselin, druhý je vhodnější pro polární pesticidy. Zpracování POCISů pro analýzu je o něco komplikovanější než DGT, ale stále relativně jednoduché. Pevný sorbent, uzavřený mezi dvěma membránami je po expozici a

demontáži vzorkovače přenesen do kolony a sledované sloučeniny jsou eluovány např. MeOH. Detailní postupy pro komerčně dostupné POSICy jsou publikovány [4,5]. Zakoncentrovaný eluát je potom možné analyzovat konvenčními metodami (GC/MS, GC/MS/MS, HPLC/MS/MS). Vzhledem tomu, že eluát je většinou metanol, je výhodné použití metody HPLC/MS/MS, která navíc umožňuje z relativně malého aliquotu vzorku provést opravdu multiresiduální analýzy. Na tyto analýzy se obvykle spotřebuje pouze 5% vzorku, zbytek je možné použít na další analýzy nebo např. testy toxicity.

Tabulka 1. Příklady polárních pesticidů a léčiv v povrchové vodě vzorkovaných pomocí POCIS

Pesticidy			Léčiva
Imazethapyr	Fipronil	Metribuzin	Sulfapyridin
Thifensulfuron-methyl	Kresoxim-methyl	Desethylatrazin	Sulfamethazin
Methamidophos	Phosalone	Diazinon	Sulfamethoxyypyridazin
Nicosulfuron	Metalaxyl	Atrazin	Sulfachloropyridazin
Rimsulfuron	Dichlobenil	Terbutylazin	Sulfamethoxazol
Dimethoat	Phorate	Simazin	Diaveridin
Metoxuron	Propyzamid	Desmetryn	Trimetoprim
Phosphamidon	Triallat	Prometryn	Carbamazepin
Thiophanate-methyl	Carbofuran	Terbutryn	Diclofenac
Monolinuron	Acetochlor	Cyanazin	Metronidazol
Chlorotoluron	Alachlor	Metamitron	Cefalexin
Isoproturon	Metolachlor	Hexazinon	Ofloxacin
Metobromuron	Bromacil	Clopyralid	Norfloxacin
Methabenzthiazuron	Fluazifop-butyl	Dicamba	Ciprofloxacin
Diuron	Propiconazol	Bentazon	Enrofloxacin
Methidathion	Tebuconazol	Bromoxynil	Demeclocyclin
Azoxystrobin	Fenhexamid	2,4-D	Doxycyclin
Linuron	Fenarimol	MCPA	Erythromycin
Chlorbromuron	2,4,5-T	Dichlorprop	
		MCPP_MECOPROP	

Posledním reprezentantem pasivních vzorkovačů jsou SPMD. Ty vzorkují sloučeniny nepolární s $Kow > 2,5$. SPMD je možné použít pro sloučeniny, jako jsou PAU a jejich alkylderiváty, PCB, PCDD/F, PBDE, chlorované pesticidy, ale také Triclosan a jeho metabolit a Chlorpyrifos. Na rozdíl od obou předešlých vzorkovačů, je předúprava dialyzátu poněkud obtížnější, protože obsahuje residua sequestrantu, a je nutné použít nějaký čistící stupeň před vlastní GC/MS či GC/MS/MS analýzou. Nicméně stupeň nabohacení (vzorkovací konstanta) je u SPMD mnohem vyšší (jednotky až desítky l/den), takže jsme schopni sledovat koncentrace až v řádech jednotek pg/l. Pro SPMD byla také ověřena tzv. in situ kalibrace, kdy jsme na základě úniku isotopicky značených sloučenin z trioleinu do vody, schopni přesně stanovit vzorkovací konstantu pro dané vzorkovací místo. To v případě POCIS a DGT zatím není možné a přepočty koncentrací na vodu se provádějí na základě experimentálně stanovených kalibračních dat.

Tabulka 2. Příklady halogenovaných persistentních látek v povrchové vodě vzorkovaných pomocí SPMD

Pesticidní látky	Dioxiny a furany	Jednotlivé kongenery PCB	Polyaromáty
alfaHCH	2378TCDD	TriCB	Fenantren
betaHCH	12378PeCDD	TetraCB	Anthracen
gamaHCH	123478HxCDD	PentaCB	Fluoranthen
deltaHCH	123678HxCDD	HexaCB	Pyren
HCB	123789HxCDD	HeptaCB	Benzo[a]anthracen
opDDE	1234678HpCDD	OktaCB	Chrysen
ppDDE	2378TCDF	NonaCB	Benzo[b]fluoranten
opDDD	12378PeCDF	DekaCB	Benzo[k]fluoranten
ppDDD	23478PeCDF		Benzo[a]pyren
opDDT	123478HxCDF		Benzo[g,h,i]perylene
ppDDT	123678HxCDF		Dibenzo[a,h]anthracen
	234678HxCDF		Indeno[1,2,3,-c,d]pyren
	123789HxCDF		
	1234678HpCDF		
	1234789HpCDF		

Interpretace a možnosti pasivního vzorkování ve vodohospodářské praxi

Význam použití pasivních vzorkovačů zvyšují možnosti interpretace. Pomocí pasivních vzorkovačů se neurčuje okamžitá koncentrace chemické látky v toku, ale její dlouhodobá úroveň. Z epidemiologického hlediska se zde jedná o koncentrace, které jsou zodpovědné za možné zdravotní účinky. Provádět korelace zdravotního stavu obyvatelstva s bodovými (konvenčními) odběry zatíženými velkou proměnlivostí v čase je velice ošidné. Zde jsou právě vhodné pasivní vzorkovače podávající informaci o integrální hodnotě koncentrace analytu v sledovaném médiu (povrchové či pitné vodě). Většina pasivních vzorkovačů je zaměřena na detekci biodostupných forem sledovaných analytů. Nevzorkují tedy látky sorbované na pevné částice, ale ty formy látek, které jsou dostupné a které bezprostředně vstupují do těla organismu a působí. Toto má význam pro oblast biomonitoringu, ale i pro hodnocení možných zdravotních a toxikologických dopadů. Látky silně sorbované na povrchu částic nejsou pro organismy dostupné. Látky ve vodě rozpuštěné a biodostupné představují podstatně větší riziko poškození organismu. Rozdíl mezi rozpuštěnou a nerozpuštěnou frakcí toxických látek a jejich vzorkování je významný zejména v oblasti hodnocení účinnosti úpravárenských procesů.

Koncentrace získané pasivními metodami jako DGT, POCIS či SPMD nemusí kopírovat environmentální koncentrace zjištěné konvenčními odběry a to především z těchto důvodů: a) vzorkují biodostupnou formu analytů; podíl látek sorbovaných na pevných částicích není předmětem odběru pasivních vzorkovačů; b) vzorkují dlouhodobou integrální koncentraci neovlivněnou okamžitými krátkodobými výkyvy (bodový odběr je silně časově determinován) a c) zaznamenají i řádově nižší koncentrace než konvenční odběry.

Možnost uchovávání vzorků odebraných pomocí pasivních vzorkovačů je další jejich velkou předností. Vzorkovače mohou být po expozici uloženy a skladovány za relativně nenáročných podmínek v mrazáku i po poměrně dlouhou dobu. To dává možnost vzorky odebírat i pro kontrolní retrospektivní účely. Zároveň není nutné v odebraných vzorcích ihned stanovit všechny stanovované látky, ale třeba jen jejich určitou skupinu. Teprve v případě potřeby lze zpětně v odebraných vzorcích analyzovat další chemické látky. Tato skutečnost umožňuje optimalizovat i ekonomickou stránku odběrů a analýz.

Co se finanční stránky týče, nelze jednoduše srovnávat cenu konvenčního a pasivního vzorkování. Náklady na jednorázový odběr vzorku jsou rozhodně nižší než u pasivních metod. Důležité je si ovšem uvědomit, že pasivní vzorkování poskytuje informaci o dlouhodobém koncentračním stavu v dané lokalitě a nahrazení takovéto informace konvenčními bodovými odběry by bylo výrazně dražší. Konvenční odběry dále neposkytují možnost uchování vzorku pro pozdější analýzy. Pasivní metody (jak je uvedeno v předchozím odstavci) naopak umožňují provádět cenovou optimalizaci například volbou, které analyty budou stanoveny. A cena chemických analýz jako jsou například dioxiny dalece převyšuje ekonomické náklady vzorkování pomocí pasivních metod.

Závěr

Dnes jsou k dispozici pasivní vzorkovače, pro různé typy nebezpečných látek od dioxinů, PCB, polyaromátů, různých typů pesticidů až po farmaka a kovy. Tyto vzorkovací systémy jsou ve vodárenské praxi odzkoušené a poskytují technologicky i environmentálně relevantní informace se zachováním ekonomické „udržitelnosti“. Poněkud diskutabilní otázkou zůstává ekologická relevance biotestů prováděných na extraktech z pasivních vzorkovačů. Dosud nebyla jednoznačně zodpovězena otázka, jakou výpovědní hodnotu a hlavně jaký reálný význam pro sledovaný systém (za systém zde můžeme považovat jak jednotlivé živé organismy, člověka či ekosystém jako celek) výsledek stanovení toxicity látek nasorbovaných uvnitř vzorkovače. V případě chemického stanovení tento problém nenastává, neboť cílem je zjistit koncentrace analytu v prostředí, což dnes ve většině případů pasivní vzorkovače dokážou dobře

Poděkování

Autoři práce by rádi poděkovali ing. Tomáši Ocelkovi za pomoc při realizaci projektu. Práce vznikla s laskavou finanční podporou Ministerstva školství, mládeže a tělovýchovy grantem MSM 6046137308.

Literatura

1. Kočí V., Ocelka T., Mlejnek M., Grabic R.: Možnosti sledování toxických organických látek a jejich účinků ve vodárenských systémech. Sborník Konference Pitná voda 2004, Tábor 7.6 – 10.6.2004, W&ET Team, České Budějovice 2004. Str. 239-244.
2. Ocelka T., Kočí V., Grabic R., Mlejnek M., Rieder M.: Aplikace semipermeabilních membrán pro hodnocení kontaminace persistentními organickými látkami (POP). Sborník Konference Pitná voda 2004, Tábor 7.6 -10.6.2004, W&ET Team, České Budějovice 2004.
3. Kočí V., Ocelka T., Dragoun D.: Monitoring a stanovení toxicity persistentních organických látek ve vodárenské nádrži Klíčava a v CHKO Křivoklátsko. Sb. konf. Pitná voda 2006 – Pitná voda z údolních nádrží. Tábor 5.6.-8.6.2006.
4. Alvarez D.A., Petty J.D., Huckins J.N., Jones-Lepp T.L.; Development of a passive, in situ, integrative sampler for hydrophilic organic contaminants in aquatic environments, *Environmental Toxicology and Chemistry*, 2004, Vol. 23., No. 7, pp 1640-48.
5. Petty J.D., Huckins J.N., Alvarez D.A. et al.; A holistic passive integrative sampling approach for assessing the presence and potential impacts of waterborne environmental contaminants, *Chemosphere* 2004, 54, pp 695-705.

