

ПАССИВНЫЙ ПРОБООТБОР В АНАЛИЗЕ ВОДНЫХ СРЕД

Обзор посвящён анализу существующих методов пассивного пробоотбора. Показано, что выбор между пассивным и активным пробоотбором во многом должен определяться целями и задачами мониторинговых программ.

На современном этапе пассивный пробоотбор следует, прежде всего, рассматривать как метод пробоотбора, дополняющий уже существующие, и являющийся равноценно достойным, а в некоторых случаях обладающий рядом преимуществ.

Жидкостная экстракция с органическими растворителями традиционно используется для анализа проб воды. Однако этот метод позволяет определять только общую концентрацию химических веществ в водной фазе, включающей микроорганизмы, водоросли, твердофазный и растворенный органический углерод, неорганические частицы и растворённые компоненты. В настоящее время активный пробоотбор является наиболее широко используемым методом в химическом анализе, который подразумевает методы, требующие использования источников энергии или непосредственного физического участия человека в процессе пробоотбора.

Для дифференциации присутствующих в воде загрязнителей, ассоциированных с твердофазным органическим углеродом, от находящихся в более биологически доступной растворенной форме был разработан метод твердофазной экстракции. В основе этого метода лежит процесс пропускания образцов воды или воздуха через колонки или катриджи с сорбентами, состоящими либо из полимерных материалов, закреплённых на кремниевой сердцевине, либо из различных типов полимерных частиц или пены. К твердофазной экстракции относится и экстракция на эмпо-дисках (ED экстракция) [1]. Хотя методы, использующие катриджи или колонки для твердофазной экстракции, и эмпо-диски относят к категории активного пробоотбора, экстракция образца включает в себя диффузионную и распределительно-сорбционную стадии. Таким образом, на некотором фундаментальном уровне активный пробоотбор включает в себя пассивные процессы.

Т.В. Комарова*,
кандидат химических
наук, научный
сотрудник
криминалистического
и научного центра
при министерстве
здравоохранения
штата Квинсленд,
Австралия
(Queensland Health
Forensic and Scientific
Services)

В случае, когда в воде содержится большое количество частиц, образцы воды обычно фильтруют через фильтры из стекловолна перед контактом её с сорбентом. Это позволяет отделить находящиеся в воде частицы и микроорганизмы с диаметрами более 0,7 мкм, которые затем анализируют отдельно. С помощью таких фильтров невозможно удалить из водных растворов химические соединения, ассоциированные с коллоидными частицами, и растворенный органический углерод.

С недавнего времени твердофазные микроэкстракционные (ТФМЭ) волокна получили широкое распространение в качестве равновесных образцов для экстракции водных растворов [2]. Аналитическая концентрация загрязняющих компонентов в ТФМЭ волокнах обычно представляет общее их содержание в воде. Этот метод имеет ряд преимуществ по сравнению с активным пробоотбором: упрощение процесса пробоподготовки, а именно исключение предварительного фильтрования пробы воды и стадии экстракции компонентов из воды с помощью органических растворителей, а также непосредственное введение всего образца в газовый хроматограф.

Почти все методы активного пробоотбора сталкиваются с проблемами консервации образцов. В случае водных образцов некоторые из этих проблем могут быть решены путём добавления соответствующего “сохранителя” в образец сразу после его пробоотбора. Следует отметить, что при твердофазной экстракции и твердофазной микроэкстракции такие проблемы заранее исключаются. Данные активного пробоотбора представляют собой только отдельно взятую величину в определённый момент времени или ряд величин в определённый временной интервал. Эти данные не учитывают временных изменений концентраций загрязняющих веществ в рассматриваемых точках пробоотбора. Следовательно, адекватная оценка влияния вредных веществ на живой организм

* Адрес для корреспонденции: Tatiana_Komarova@health.qld.gov.au

требует трудоёмкого многократного пробоотбора.

С целью повышения чувствительности методов активного пробоотбора и улучшения сохранности "активных" проб были разработаны портативные твердофазные системы, оснащенные подводными насосами и позволяющие отбирать большие объёмы водных проб. Одним из альтернативных методов анализа ультраследовых количеств гидрофобных органических веществ в воде является экстрактор больших объёмов Goulden, разработанный Канадским центром национальных водных ресурсов [3]. Пределы обнаружения для таких типов систем значительно снижаются [4]. Однако при их использовании возможно загрязнение пробы, потеря анализируемых компонентов в результате их контакта с поверхностями установки, быстрое загрязнение фильтра в случае использования системы в мутной воде и т.д. Кроме того, их применение при статистических мониторингах требует ощутимых затрат.

Большинство методов активного пробоотбора позволяют установить различие в концентрациях определяемого компонента в фазе, удерживаемой фильтром (представляющей общее содержание компонента, ассоциированного с твердофазным органическим углеродом, неорганическими частицами и микроорганизмами) и фазе фильтрата (так называемую концентрацию растворённого компонента). Однако растворённые вещества могут адсорбироваться на стекловолокнистых фильтрах и ошибочно приниматься за часть твердой фазы, в то время как компоненты, ассоциированные с мелкими частицами, могут десорбироваться и быть неправильно идентифицированными как часть растворённой фазы [5]. Следовательно, концентрация загрязняющего компонента в

Ключевые слова:

активный и пассивный пробоотбор, гидрофобные органические соединения, водная среда, микроколичества

фильтрате не всегда представляет собой концентрацию растворённого компонента в исследуемом водном источнике. Методы активного пробоотбора в основном дают информацию о нескольких точечных концентрациях в определённый момент времени и не позволяют судить о среднем значении концентраций компонентов в определённый промежуток времени. Следует отметить, что именно эта величина является индикатором реальной экспозиции гидрофобных органических веществ живыми организмами, обитающими в водной среде.

Таким образом, в случае активного пробоотбора справедливы следующие утверждения:

1. С помощью активного пробоотбора возможно определение общей концентрации компонентов в водной среде; определение концентраций компонентов, находящихся в более биологически доступной растворенной форме представляет комплексную задачу.

2. С помощью активного пробоотбора возможно определение концентраций компонентов в определённый момент времени или в определённый временной интервал (в случае многократного пробоотбора); эти данные не учитывают временных изменений концентраций компонентов в точках пробоотбора и не позволяют оценить их среднюю концентрацию в конкретный период времени.

3. При определении следовых количеств компонентов с помощью активного пробоотбора необходим отбор больших объёмов воды, сопряжённый с существенными временными и финансовыми затратами. Консервация, транспортировка и экстракция больших объёмов воды усложняет анализ и увеличивает вероятность загрязнения проб и потери определяемых компонентов.

4. Активный пробоотбор в труднодоступных и удалённых местах связан с большими проблемами.

Совершенно очевидно, что слабые стороны активного пробоотбора привели к поиску альтернативных методов пробоотбора, способных решить существующие проблемы.

С середины 1980-х годов появились публикации о новом методе мониторинга различных химических веществ в водной среде – методе пассивного пробоотбора. Этот метод позволяет производить интегрированный во времени мониторинг органических микрозагрязнителей непосредственно в водной среде и является достойной альтернативой известным методам пробоотбора. Пассивное пробоотборное устройство представляет собой объект, который аккумулирует химические соединения без использования энергии внешних источников. Поэтому оно очень практично при долгосрочном мониторинге орга-



нических микрозагрязнителей в водной среде. Существующие в настоящее время пассивные пробоотборники позволяют проводить как обнаружение, так и количественную оценку целого ряда органических микрозагрязнителей в воде.

В течение многих лет для мониторинга загрязнителей в воздухе производственных помещений использовали пассивные дозиметры. Их способность к диффузионному накоплению вредных газов была продемонстрирована в начале 1970-х годов [6]. Довольно распространённым и адаптированным методом анализа органических соединений в воздухе является анализ сосновых иголок [7]. Этот метод с полным правом можно назвать пассивным, поскольку сосновые иголки проходят фазу экспозиции в воздухе с последующим химическим анализом аккумулярованных в них химических веществ.

В водной среде применяют похожие пассивные “дозиметры” - местные (живущие в данном водоёме) или помещённые извне организмы, вылавливаемые из исследуемого водоёма для анализа на содержание загрязнителей. Другим примером могут служить пакеты, содержащие мох. Этот метод позволяет установить корреляцию между концентрацией загрязнителей в пакетах и их концентрацией в исследуемом водоёме [8].

Пассивные пробоотборники можно определить как созданные человеком приспособления или материалы, позволяющие одновременно осуществлять пробоотбор и экстракцию загрязняющих веществ из окружающей среды абсолютно пассивным образом, то есть без вмешательства человека. Процесс пробоотбора или концентрирования осуществляется путём диффузии определяемого компонента из матрицы с высоким химическим потенциалом в матрицу (поглощающую среду или сорбент) с низким химическим потенциалом. Для правильной оценки концентраций компонентов в окружающей среде на основе их концентраций в пассивных пробоотборниках необходимо соблюдение трех условий:

1. концентрации компонентов в пробоотборнике должны быть пропорциональны их концентрациям в окружающей среде, и соответствующие константы скоростей химического обмена и коэффициенты распределения не должны зависеть от концентрации компонентов в окружающей среде;
2. для данного пробоотборника должны быть известны калибровочные данные (константы скоростей и коэффициенты распределения) для определяемых компонентов, соответствующие конкретным условиям пробоотбора;

3. процесс пробоотбора не должен приводить к значительному сокращению концентраций определяемых компонентов в среде отбора.

В случае, когда пробоотборники калибруют в лабораторных условиях или с использованием математических моделей, следует принимать во внимание потенциальное влияние специфических для места последующего пробоотбора условий. К сожалению, попытки подтвердить точность оценок концентраций компонентов в окружающей среде на основе данных пассивного пробоотбора зачастую сталкиваются с недостатком чувствительных независимых методов измерения следовых или ультра следовых количеств этих компонентов в окружающей среде. Кроме того, довольно трудной задачей как для активного, так и для пассивного пробоотбора является дифференциация растворённой части компонента от его так называемых ассоциатов с микрочастицами или микромолекулами.

Виды пассивных пробоотборников

Первоначальное применение методов пассивного пробоотбора было направлено на определение концентраций растворённых неорганических соединений в поверхностной воде [9] и на границе осадок-вода [10, 11] путём измерения равновесных концентраций в воде, заключённой в диализные мембраны. Недостаток таких устройств состоял в том, что нескольких миллилитров воды было недостаточно для аналитического определения концентраций большинства встречающихся в природе металлов или обычных органических микрозагрязнителей. Несколько методов, основанных на аккумуляции металлов из окружающей водной фазы, были представлены в литературе с начала 1980 г. [12-14]. Одновременно были также опубликованы методы для определения органических микрозагрязнителей. Метод аккумуляции органических соединений из природных осадочных пород в пассивные образцы был описан Каутантом [15]. Вскоре после этого в короткий период времени был разработан ряд пассивных пробоотборников для определения органических микрозагрязнителей в гидросфере - заполненный растворителем диализный мембранный пакет [16], углеродный пассивный дозиметр [17], проникающие образцы [18] и полупроницаемые мембранные устройства (ППМУ) (SPMD-semipermeable membrane devices) [19]. Некоторые общие характеристики пассивных аккумуляющих устройств, используемых в водной среде, были обобщены в работах Паловича и Кота [20, 21].

Таблица 1

Методы пассивного пробоотбора

Метод	Удерживающая фаза/мембрана	Определяемые соединения	Цель использования ¹	Частота применения ²
Диализные мембранные пакеты, заполненные растворителем (МП)	Гексан, гептан/диализные мембраны	Липофильные	Обнаружение	Средняя
Пассивные дозиметры	Активированный уголь/перфорированный акрилик	p-Ксилен, атразин	Количественная оценка	Низкая
Проницаемые устройства	XAD-7, Терах-TA/ поликарбонатные мембраны	Фенольные соединения	Количественная оценка	Низкая
Полупроницаемые мембранные устройства (ППМУ) SPMD	Треолин/полиэтилен	Липофильные соединения	Обнаружение, количественная оценка, тесты на токсичность	Высокая
Пассивный пробоотбор	C-18, XAD-4, 2,2,4-триметилпентан/ полиэтилен	Полихлорированные бифенолы (ПХБ) и пестициды	Обнаружение в почве	Низкая
Пассивные in-situ концентрационные экстракционные устройства (PISCES)	Гексан/полиэтиленовая мембрана	Органические хлорсодержащие соединения	Обнаружение	Низкая
Триметилпентановые пассивные пробоотборники (TMP пробоотборники)	Триметилпентан/полиэтилен	Хлордан и диэлдрин	Количественная оценка	Средняя
Эмпо-диски	Фильтр со смолой C18/отсутствие мембраны	Липофильные соединения	Равновесный пробоотбор	Низкая
In-situ мониторинг	Полиуретан/стекловолокно	Ароматические соединения	Обнаружение, тесты на токсичность	Низкая
Мониторинг грунтовых вод	C18, XAD, Амберлит и полиуретан/керамическая мембрана	Полиароматические углеводороды (ПАУ), полихлорированные бифенилы и пестициды	Обнаружение, количественная оценка, тесты на токсичность	Низкая
Пассивные устройства для летучих ароматических веществ в воде	Pogarak Q, Терах-TA/ силикон поликарбонат	Моноциклические ароматические соединения	Количественная оценка (через газовую фазу)	Низкая
Устройства для мониторинга грунтовых вод	Различные адсорбенты/мембрана Goretex	Летучие органические соединения	Обнаружение	Низкая
Интегрирующий пробоотборник для полярных органических соединений (POCIS)	Различные хроматографические материалы/различные мембраны	Полярные органические соединения	Количественная оценка	Низкая
Эмпо-диск in-situ	Фильтр со смолой C18/полисульфонен и полиэтилен	Органические соединения	Количественная оценка	Низкая
Устройство из полиэтилена низкого давления (ПНД) (LDPE) и силикона	Отсутствие растворителя или смолы/полиэтилен низкого давления или силикон	ПАУ и ПХБ	Обнаружение, количественная оценка, тесты на токсичность	Средняя
Устройства для мониторинга грунтовых вод	Dowex Optipore L-493/керамическая мембрана	Летучие ароматические соединения, нафталины	Количественная оценка	Низкая
Блу Коттон	Фталоцианин трисульфонат/отсутствие мембраны	Фталаты и ароматические соединения	Тесты на токсичность	Низкая
TLC устройства	Тонкослойная хроматографическая тарелка/отсутствие мембраны	Органофосфаты	Обнаружение	Низкая
Устройства, основанные на твердофазной микроэкстракции (ТФМЭ) (SPME)	Различные материалы/отсутствие мембраны	Различные соединения	Обнаружение, равновесный пробоотбор	Низкая

¹ Количественная оценка – определение концентрации загрязнителей в воде; Обнаружение – качественный или полуквантитативный анализ; тесты на токсичность – отбор загрязнителя для токсикологического анализа; равновесный пробоотбор – определение концентрации загрязнителя путём равновесного пробоотбора.

² Оценка частоты применения для мониторинга основана на среднегодовом количестве опубликованных работ по данному методу, начиная с первой публикации по методу до августа 2004 г.: высокая >1; средняя >0,5; низкая <0,5.

Проблемы экстракции определяемых компонентов из пробы воды и их последующего отделения от сопутствующих веществ, оказывающих мешающее влияние при дальнейшем анализе, привели к поиску относительно селективной удерживающей фазы. Такой фазой может служить органический растворитель, смола, полимерное покрытие, а иногда даже и диффузионный барьер – полупроницаемая мембрана. Вкратце, процесс аккумуляции соединения в пассивном образце состоит из следующих этапов: определяемое химическое соединение в водной среде переносится к образцу за счёт конвекции; затем путём диффузии оно проходит через пограничную фазу, окружающую образец, и проникает к удерживающей фазе через поры мембраны; наконец, определяемое соединение растворяется в органическом растворителе или сорбируется на удерживающей фазе. Удерживающая фаза работает в качестве аккумулятора определяемого соединения, таким образом обеспечивая его эффективный поток через границу пассивного образца с водной средой. Очевидно, что эффективность образца связана с площадью его поверхности. Поэтому, с целью её увеличения, удерживающую фазу помещали в мембранные пакеты или длинные трубки, ограничивающие её поверхность, в некоторых случаях пассивный образец представлял собой сэндвич.

Некоторые из пассивных образцов достигают равновесия относительно быстро, поэтому их обычно называют равновесными пробоотборными устройствами (РПУ). В *табл. 1* представлен ряд методов пассивного пробоотбора компонентов из водной среды [21]. Эти методы характеризуются разнообразными свойствами мембран и растворителей (или смол).

Как видно из *табл. 1*, ППМУ (SPMD) было уделено в литературе особое внимание. В соответствии с USGS -2004 (List of SPMD publications. Internet home page at: <http://pubs.4gov.gov/publications/visited> September 2004) к 2003 г. было опубликовано более 100 научных работ по данному методу.

Основываясь на ранних работах [16,23,24], Хакинс [19, 25, 26] разработал и протестировал липид содержащее полупроницаемое мембранное устройство (ППМУ) для портативного пассивного пробоотбора растворённых в водной фазе биологически доступных гидрофобных органических соединений. Липид содержащие ППМУ состояли из 99 % треолина, запаянного внутри плоских трубочек из низкоплотного полиэтилена (*рис. 1*).

Процесс аккумуляции компонентов в ППМУ имитирует пассивные диффузионные и распределительные этапы биоконцен-

трирования. С помощью ППМУ возможны полуколичественные и количественные оценки концентраций гидрофобных органических соединений в окружающей среде. ППМУ обычно состоит из тонкого слоя нейтрального треолина (1,2,3-tri-[cis-9-octadecenoil] glycerol), запаянного в плоскую тонкостенную трубку, состоящую из полиэтилена низкого давления (ПНД). Хотя рыбная липидная масса [19] и силиконовые жидкости [27] успешно использовали в качестве липидной составляющей ППМУ, треолин был выбран в качестве основы для использования в ППМУ по следующим причинам:

1. треолин является основной аккумулялирующей и сохраняющей липидной массой, обнаруженной в большинстве организмов;
2. высокий молекулярный вес треолина (885,5D) приводит к чрезвычайно низкой проницаемости мембран ПНД;
3. синтетический треолин высокой чистоты коммерчески доступен;
4. величины коэффициентов распределения в системах треолин-вода и октанол-вода (Kow) имеют одинаковый порядок и хорошо соотносятся [24];
5. треолин сохраняет жидкообразную форму при температуре -4 °С;
6. треолин является удобным резервуаром для референсных соединений (РС) (см подробнее о РС далее).

Неполярные липидные фазы, такие как треолин, обладают очень низким внутримолекулярным натяжением с ПНД, что обеспечивает образование тонкого слоя, непосредственно контактирующего с мембраной.

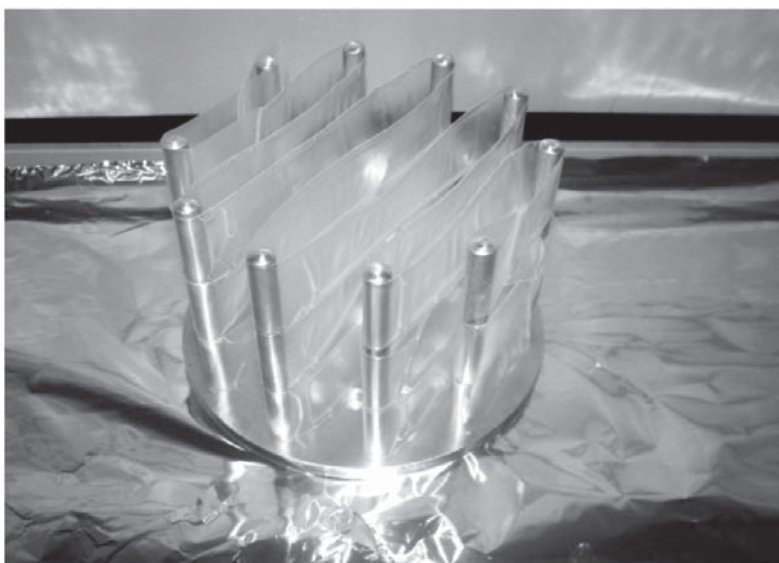


Рис. 1. Полупроницаемое мембранное устройство ППМУ, размещённое на металлических стержнях перед погружением в экспозиционную среду.

Поскольку способность вещества к диффузии в жидких средах в 100-1000 раз больше, чем в твёрдых, использование липидной фазы обеспечивает быстрое перемешивание аккумулируемых веществ. Выбор безпорых трубок из ПНД для приготовления стандартных ППМУ был основан на их устойчивости к органическим растворителям (используемым для диализа и очистки мембран) [28-30], низких скоростях диффузии треолина в ПНД по сравнению с гидрофобными органическими веществами и их устойчивости к механическим повреждениям. Тонкостенный ПНД широко распространен и, поскольку он представляет собой термопластик, липидную массу можно запаять внутри мембранной трубки, используя молекулярную сварку (термопайку).

До начала 1993 г. липид-содержащие ППМУ использовали только для обнаружения и идентификации загрязнителей. В 1993 г. было разработано несколько математических моделей для ППМУ, представляющих основу для оценки концентраций определяемых компонентов в воде [26]. Хакинс [26] предоставил калибровочные данные для полихлорированных бифенилов и полиароматических углеводородов. Однако в своей работе авторы неверно констатировали, что диффузия большинства гидрофобных органических веществ через мембрану ППМУ является скоростью лимитирующим шагом в процессе пробоотбора. Впоследствии Бойдж [31] доказал, что сопротивляемость массопереносу в водном пограничном слое является скоростью лимитирующим шагом в процессах отбора и удаления гидрофобных органических веществ из ППМУ. Это открытие имело существенное влияние на дальнейшее направление исследований в области

ППМУ. Относительно недавние работы Бойджи [32, 33] значительно расширили возможности исследователей в использовании математических моделей для предсказания скоростей пробоотбора веществ с помощью ППМУ.

В 1991 г. Хакинс впервые предложил использовать РС для определения влияния биологических отложений (биоплёнок), образующихся на поверхности мембран ППМУ при его экспозиции, на скорости отбора гидрофобных органических веществ [19, 34]. Использование РС позволяет также учитывать влияние турбулентности, течения и температуры [19, 35]. При использовании РС приняты следующие допущения: скорости отбора и удаления (высвобождения) гидрофобных органических веществ из ППМУ представляют кинетические уравнения первого порядка; процесс обмена определяемого компонента с окружающей средой является изотропным.

В 1992 г. Прест [36] впервые использовал фенантрен в качестве РС при экспозиции ППМУ в полевых условиях. Результаты этой работы согласовались с теорией РС. Однако только несколькими годами позже возможность использования РС в случае ППМУ была дополнительно подтверждена лабораторными исследованиями [37].

Из всего спектра существующих на сегодняшний день пассивных пробоотборников ППМУ характеризуются наиболее широким применением. Для этих пассивных аккумуляющих устройств накоплен целый ряд экспериментальных калибровочных данных, позволяющих с необходимой точностью и воспроизводимостью осуществлять количественную оценку водных концентраций широкого спектра соединений. В этой связи



основные аспекты и основы метода пассивного пробоотбора в дальнейшем будут рассмотрены на примере ППМУ.

Соединения, определяемые с помощью пассивных пробоотборников

Один отдельно взятый пробоотборник не может аккумулировать все органические микрозагрязнители. Специфичность и селективность определённого пробоотборника является функцией целого ряда параметров, относящихся к распределительному процессу (удерживающая фаза, ионизация, КОВ) и проницаемости мембраны, а также зависит от аналитических методов, используемых в процессах его обработки, экстракции и конечного анализа экстракта. Поскольку отдельно взятый пробоотборник может аккумулировать из воды широкий спектр соединений, обладающих свойствами, схожими со свойствами определяемых компонентов, последующие аналитические процессы очень важны с точки зрения минимизации мешающего влияния сопутствующих соединений и могут включать экстракцию, очистку, дериватизацию, повторную экстракцию, выпаривание и, наконец, инструментальный анализ. Тщательный анализ влияния всех упомянутых параметров при использовании ППМУ можно найти в работе Пити [38].

В табл. 2 представлены соединения, которые можно определять в воде с помощью методов пассивного пробоотбора как в лабораторных, так и в полевых условиях, а также соединения, включённые в различные мониторинговые программы в соответствии с международными соглашениями: EU Water Framework Directive (EU WFD, 2001), regional conventions for the North East Atlantic (OSPAR, 2002), the Baltic Sea (HELCOM, 1998), Danish NOVANA programme (NERI, 2002).

Теоретические аспекты пассивного пробоотбора

1. Количественная оценка микрозагрязнителей в водной фазе

Целью большинства методов пассивного пробоотбора является оценка концентрации различных загрязняющих компонентов в водной фазе на основе их содержания в пробоотборниках после экспозиции. Уравнения, используемые для расчёта концентраций, представляют собой различные вариации уравнения первого порядка (табл. 3).

Простейшим способом оценки концентраций компонентов в водной среде является рассмотрение системы пассивный пробоотборник - водная среда в состоянии равновесия или в состоянии приближения к равно-

Таблица 2

Соединения, включённые в международные мониторинговые программы, и возможности их обнаружения с помощью методов пассивного пробоотбора

Группы соединений	EU WFD	OSPAR	HELCOM	NERI	ПАУ*
Пестициды:					
Органические хлорсодержащие	X	X	X	X (п)	ППМУ, ДМП, ТМП, ППУ
Органофосфаты	X	-	-	X(п)	ППМУ, ТМП
Пиретроиды	-	-	-	-	ППМУ, ТМП
Феноксикислоты	-	-	-	X(п)	-
Триазины	X	X	-	X(п,м)	ППМУ, ЭД, ППУ
Дитиокарбаматы	-	-	-	X(п)	-
Карбаматы	-	-	-	X(п)	-
Бензонитрилы	-	-	-	X(п)	-
Галогенированные карбоксикислоты	-	-	-	X(п)	-
Ароматические углеводороды	X	-	-	-	ППМУ, ДМП
Фенольные соединения	X	-	X	X(п)	ППМУ
Галогенированные алифатические углеводороды	X	-	X	X(п,м)	ППМУ
Галогенированные ароматические углеводороды	X	-	-	-	ППМУ, ЭД
Бромсодержащие дифенилэферы	X	-	-	-	ППМУ
Полихлорированные фенолы	-	X	X	X(п)	ППМУ, ДМП, ЭД, ППУ
Хлорфенолы	-	-	-	X(п,м)	ППМУ, ДМП
Полициклические ароматические углеводороды	X	X	X	X(п)	ППМУ, ЭД, ДМП
Фталаты	X	-	X	X(п)	ППМУ
Анионные детергенты	-	-	-	X(п,м)	ППМУ
Органооловянные соединения	X	X	X	X(п)	ППМУ, ДМП
Диоксины и фураны	-	X	X	X(п)	ППМУ
Стероидные гормоны	-	X	X	-	ППМУ
Фармацевтические соединения	-	-	X	-	-

*Сокращённое название пассивных пробоотборников: ППМУ - полупроницаемые мембранные устройства; ДМП - диализные мембранные пакеты, заполненные раствором; ЭД - эмпо-диски; ТМП - триметилпентановые пробоотборники; ППУ - другие пассивные пробоотборные устройства, кроме ППМУ, ДМП, ЭД и ТМП.

Таблица 3

Уравнения, используемые для расчёта концентраций органических микрзагрязнителей в водной среде на основе их содержания в пассивных пробоотборниках после экспозиции.

Метод пассивного пробоотбора	Уравнение для оценки концентрации компонента в водной среде	Пояснения/литературная ссылка
Полупроницаемые мембранные устройства (ППМУ)	$C_B = C_{II} \times V_{II} / R_{II} \times t$	C_{II} – концентрация компонента в ППМУ после экспозиции; C_B – концентрация компонента в водной среде; V_{II} – объём ППМУ; R_{II} – скорость пробоотбора компонента с помощью ППМУ (характеристика определяемого компонента, оценённая в лабораторных калибровочных экспериментах); t – время экспозиции ППМУ [40].
Диализные мембранные пакеты, заполненные растворителем (МП)	$C_{II} = C_B \times a \times (1 - e^{-bt})$	C_{II} – концентрация компонента в липидной массе; C_B – концентрация компонента в водной среде; a – статистическая оценка соотношения k_D (постоянной скорости пробоотбора) и k_B (постоянной скорости высвобождения), проведённая с использованием коэффициента распределения в системе октанол-вода; b – аналогичная статистическая оценка величины k_B [51].
Эмпо-диски (ЭД)	$C_{II} = C_B \times k_D/k_B \times (1 - e^{-k_B t})$	C_B – концентрация в водной фазе; k_D и k_B – постоянные скорости пробоотбора и высвобождения соответственно; C_{II} , k_D/k_B , коэффициент распределения в системе диск-вода, рассчитанный с использованием эмпирического уравнения, основанного на коэффициенте распределения в системе октанол-вода [54].
Триметилпентановые пассивные пробоотборники (ТМП)	$C_{ТМП} = K_{ТМП} \times C_B$	$C_{ТМП}$ – концентрация компонента в ТМП; $K_{ТМП}$ – коэффициент распределения в системе пробоотборник-вода; C_B – концентрация компонента в воде [63].
Проницаемые образцы	$M = K \times C \times t$	M – масса аккумулированного компонента; C – внешняя концентрация компонента; K – постоянная проницаемости (определяемая); t – время экспозиции [18].
Мониторинг грунтовых вод	$F = 1 / (Z_B/D_M + Z_g/D_g \times H) \times (C_B - C_g/H)$	F – установившийся поток; Z_B и Z_g – толщина насыщенной водой мембраны и воздушного слоя, соответственно; D_M и D_g – действующие коэффициенты диффузии в мембране и воздухе, соответственно; C_B и C_g – концентрации компонента в воде и воздухе, соответственно; H – постоянная (Henry's law constant) [66].
Пассивные образцы для летучих ароматических веществ в воде	$C = M / K \times t$	C – внешняя концентрация компонента; M – масса аккумулированного компонента; K – константа проницаемости (определяемая); t – время экспозиции [62].
Пассивные пробоотборники	$M_{II} = C_B \times R_{II} \times t$	M_{II} – масса компонента в аккумулирующей фазе; C_B – концентрация компонента в водной среде; R_{II} – скорость пробоотбора; t – время экспозиции [67].

весию. В этом случае уравнение первого порядка сокращается до уравнения:

$$K_{II} = C_{II} / C_B \rightarrow C_B = C_{II} / K_{II} \quad (1)$$

где K_{II} – коэффициент распределения компонента в системе пассивное устройство – вода; C_{II} – концентрация компонента в пассивном пробоотборнике; C_B – концентрация компонента в воде.

Следовательно, для оценки концентрации компонента в воде требуется знание его коэффициента распределения K_{II} в системе пробоотборник – вода и концентрации этого компонента в пассивном пробоотборнике C_{II}

после экспозиции. В случае пассивных пробоотборников, основанных на гидрофобных взаимодействиях, для оценки величины K_{II} компонента можно рассматривать его значение коэффициента распределения в системе октанол - вода $K_{ОВ}$, поскольку эти величины имеют близкие значения.

Однако приведённые выше утверждения не относятся к пассивным устройствам, характеризующимся длительным периодом достижения равновесия (более месяца), например таким как ППМУ или заполненные растворителем диализные мембранные пакеты. На примере ППМУ Хакинс [39] приводит следующее выражение для определения концент-

рации компонента в воде, при этом он считает диффузию компонента в мембране процессом, определяющим скорость пробоотбора:

$$C_B = C_{\Pi} \times V_{\Pi} / R_{\Pi} \times t \quad (2)$$

где V_{Π} - объём ППМУ, R_{Π} - скорость пробоотбора (объём воды, очищаемый в единицу времени, л/сут).

Скорость пробоотбора или скорость очистки воды от рассматриваемого компонента является характерной величиной для данного компонента в случае конкретного пробоотборника и конкретных экспозиционных условий. Поэтому прежде, чем практически использовать какой-либо пробоотборник для определения концентрации компонента, необходимо оценить величину его скорости пробоотбора с помощью этого пробоотборника в различных условиях в лабораторных экспериментах.

Приведённое выше уравнение 2 обычно используют для оценки концентраций компонентов в воде, а необходимые для расчётов величины скоростей пробоотбора этих компонентов в случае использования ППМУ можно найти в работе Хакинса (для ряда полиароматических углеводородов, полихлорированных бифенилов и некоторых пестицидов) [39, 40]. Величины скоростей пробоотбора обычно находятся в области 0,5–5 л/сут и немного увеличиваются для наиболее гидрофобных соединений.

В ряде работ было показано, что ППМУ аккумулируют загрязняющие вещества из полностью растворённой фракции [41, 42]. Следовательно, водные концентрации, оценённые с помощью пассивных пробоотборников, не обязательно соответствуют концентрациям, определённым в пробе обычной неотфильтрованной воды, особенно в случае высоко гидрофобных соединений или высокой концентрации растворённой органической массы. В случае, когда известна концентрация растворённого органического углерода, можно произвести простой перерасчёт концентрации органического микрозагрязнителя, аккумулированного в ППМУ, к его общей концентрации в воде [43].

Концентрации, рассчитанные по приведённому в данном разделе уравнению (2), позволяют определить средние по времени концентрации компонентов в экспозиционной среде [40]. Концентрации компонентов в воде могут изменяться в период размещения в ней пассивных пробоотборников в зависимости от окружающих условий. Хотя теоретически этот вопрос и рассматривался Хакинсом [40], экспериментальные работы с изменяющимися водными концентрациями

загрязнителей и последующим влиянием этого фактора на величину их средних по времени концентраций в ППМУ или каком-либо другом пассивном пробоотборнике не проводили. Хики [44] применял простую токсикокинетическую модель первого порядка для описания биоаккумуляции в рыбе, находящейся в воде с изменяющейся во времени концентрацией компонентов. Эта работа может представлять определённый интерес при проведении аналогичного эксперимента для пассивных пробоотборников. В случае пассивных пробоотборников, быстро достигающих равновесия, время его отклика на изменение концентрации компонента в воде должно быть короче промежутка времени между флуктуациями [45].

2. Влияние скорости течения

С момента принятия важного допущения о том, что прохождение определяемого компонента через полимерную мембрану, а не пересечение им водного пограничного слоя является скоростью лимитирующим шагом в процессе диффузии компонента в ППМУ, не прекращаются острые дискуссии о влиянии на этот процесс потока или течения воды. Данное допущение напрямую относится к расчёту водных концентраций компонента на основе его количества, аккумулируемого в пассивном пробоотборнике. При скорости течения воды ниже или равной 30 см/с кинетика обменного процесса через мембрану для соединений с $\text{Log } K_{\text{ОВ}} > 4$ контролируется неразмешанным слоем воды [31]. Следует отметить, что при 1000-кратном изменении скорости течения от 0,03 до 30 см/с разница коэффициентов массопереноса составляет только 3–4. В одной из своих работ Хакинс показал, что в случае ППМУ 50 %-ое увеличение скорости пробоотбора происходит при увеличении режима скорости течения от 0,004 до 0,2 см/с [39].



Таблица 4

Пределы обнаружения ряда компонентов в поверхностных водах, установленные Датской мониторинговой программой и ЕС, в сравнении с соответствующими пределами обнаружения/предельными определяемыми концентрациями, полученными при использовании различных пассивных пробоотборников (нг/л).

Соединения	Датская мониторинговая программа (NERI, 2002 г.)	Европейский Союз (ЕС)	Пределы обнаружения/предельные определяемые концентрации в случае ППМУ	Пределы обнаружения/предельные определяемые концентрации в случае других ПП
Хлорсодержащие органические пестициды	-	1-10	-	-
4,4' – ДДТ	10	2	0,02	-
Метаболиты ДДТ	10	2	0.01	-
Диэлдрин	10	10	0.25	4
Эндрин	10	5	28	-
Линдан	10	10	0.1	-
Органические фосфаты	10	10-200	300	10-40
Атразин	-	-	100	-
Диурон	-	-	-	42
Толуин	100	10000	100	-
о,м,р-Ксилен	100	10000	100	-
Аценафтилен	10	-	10,2	-
Аценафтен	10	-	9,4	-
Флуорен	10	-	4,9	-
Фенантрен	10	-	3,0	-
Флуорантен	10	-	2,8	-
Пирен	10	-	2,3	-
Бензо[а]антрацен	10	-	2,1	-
Бензо[в]флуорантен	10	-	2,8	-
Бензо[к]флуорантен	10	-	3,3	-
Бензо[а]пирен	10	-	4,5	-
Индено[1,2,3-сd]пирен	10	-	9,2	-
Дибензо[а, h]антрацен	10	-	10,3	-
Бензо[g, h]перилен	10	-	8,6	-
Полихлорированные бифенилы	10	-	2	-
ПХБ-52	-	-	0,85	-
ПХБ-80	-	-	0,01	-
ПХБ-79	-	-	0,009	-
ПХБ-78	-	-	0,001	-
ПХБ-81	-	-	0,0058	-
ПХБ-77	-	-	0,77	-
ПХБ-126	10	-	0,022	-
ПХБ-169	-	-	0,004	-
Бромзамещённые бифенольные эфиры	50-100	-	0,0001	-
Галогензамещённые ароматические углеводороды		10-100	-	700-800
Гексахлоробензин	5	10	120	1200

Информация о скорости течения, температуре и поведении РС (приведённая в дальнейшем) позволяет сделать поправки на окружающие условия при оценке концентрации определяемого компонента в экспозиционной среде на основе данных о его аккумуляции в пассивном пробоотборнике.

3. Биообразование на поверхности пассивных пробоотборников

Известно, что любая незащищённая поверхность, опущенная в воду, подвергается воздействию бактерий, флоры и фауны. Однако установлено, что некоторые пассивные аккумулирующие устройства (заполненные растворителем диализные мембранные пакеты, PISCES, триметилпентановые пробоотборники) находились в морской и пресной водах в течение многих недель без заметного образования биологических наростов (так называемого биофайлинга) на поверхности. Этот факт объясняли медленным вытеканием растворителя из пробоотборника через мембрану в процессе его экспозиции [46-48].

В случае погружения ППМУ в водную среду на длительный срок, было отмечено увеличение биообразований на его поверхности со временем. Их необходимо удалять после экспозиции пробоотборника перед непосредственным процессом его экстракции.

Биообразование на поверхности ППМУ снижает скорость обмена определяемых компонентов между ППМУ и окружающей средой за счёт увеличения толщины диффузионного слоя. Хакинс, например, сообщал о 20-70 % снижении скорости пробоотбора в случае полиароматических углеводородов по причине биообразования [39]. В 2002 г. Ричардсон сделал заключение о том, что биообразование усложняет применение ППМУ. Проблема может быть решена путём использования РС [49].

4. Метод пассивного пробоотбора и пределы обнаружения

В 1998 г. Девита и Кранкилтон [50] показали, что пределы обнаружения ПАУ, достигаемые при использовании ППМУ, гораздо ниже пределов их обнаружения в водной среде, установленных Американским агентством по охране окружающей среды. В табл. 4 приведены пределы обнаружения различных веществ, достигаемые с помощью методов пассивного пробоотбора и пределы их обнаружения в поверхностных водах, установленные Европейским Советом (ЕС) и Датской мониторинговой программой [22]. Следует отметить, что большинство представленных в литературе пределов обнару-

жения веществ с использованием пассивных пробоотборников относятся к ППМУ. Из таблицы видно, что пределы обнаружения, достигаемые с помощью ППМУ, отвечают требованиям, установленным для мониторинговых программ, ставящих задачей определение хлорсодержащих органических пестицидов, полихлорированных бифенилов, ПАУ и других гидрофобных соединений.

Надёжная количественная оценка водных концентраций органических микрозагрязнителей невозможна в случае заполненных растворителем диализных мембранных пакетов [51]. Триметилпентановые пробоотборники позволяют обнаружить 4 нг/л хлордана, 18 нг/л диелдрин [52] и 10 нг/л эндосульфана [53]. Эти уровни обнаружения отвечают большинству программ по мониторингу гидрофобных хлор- и фосфатсодержащих органических пестицидов. Для некоторых менее гидрофобных соединений, таких как диурон и триазин, применимы эмпо-диски и РОСИС. Такие нетипичные мониторинговые вещества как ароматизаторы были обнаружены в образцах поверхностной воды на уровне 1 нг/л с помощью эмпо-дисков [54]. При сравнении обычного и пассивного (ППМУ) пробоотборов в грунтовых водах было установлено, что с помощью ППМУ можно снизить пределы обнаружения 16 ПАУ от 3 до 70 раз [55]. Для таких менее растворимых в воде загрязнителей как полибромсодержащие бифенольные эфиры Бойдж оценил основанную на ППМУ концентрацию в морской воде на уровне 0,1-5 пг/л [56]. Примеры использования ППМУ и достигаемые при этом низкие пределы обнаружения (в случае гидрофобных соединений с $\log K_{ОВ} > 3$) подчёркивают их эффективность и перспективность. ТМП и эмпо-диски также предлагают сопоставимые пределы обнаружения для упомянутых видов загрязняющих компонентов.

Важнейшим условием использования пассивных пробоотборных устройств в мониторинговых программах является установление качественных критериев их применения. Прежде всего, контроль должен осуществляться на месте пробоотбора - в конце экспозиционного периода пассивный образец должен быть тщательно обследован на наличие повреждений, дырок или дисфункций. Использование РС во многом упрощает процедуру контроля за пассивным образцом и качеством получаемой с его помощью информации. РС используют для коррекции величин скоростей пробоотбора компонентов в реальных условиях экспозиционной среды, в основе которой лежит сравнение

Таблица 5

Относительные стандартные отклонения для различных величин, определённых с помощью пассивных пробоотборников

Метод	Параметры	Соединения	RSD %	Ссылка					
ППМУ	Концентрации	ПАУ	14-56	[50]					
	Концентрации	Диоксины и фураны	5	[57]					
	Концентрации	Хлорсодержащие органические пестициды	Средние 19-26 Интервал 1-72	[58]					
	Оценённые концентрации в воде	Пестициды	1,9-4,7	[59]					
	Скорость пробоотбора	ПАУ	3-11	[39]					
	Постоянные скорости пробоотбора	Хлорфенолы	10,2-28,9	[60]					
НППЭ	Кoeffициенты распределения	ПХБ и ПАУ	Между сериями 15-25 В пределах серии 2-6	[56]					
					Силикон	Кoeffициенты распределения	ПХБ и ПАУ	Между сериями 1,9-36,7 В пределах серии 1-19	[56]
Пассивный пробоотбор через газовую фазу	Кoeffициент проникновения	Хлорированные моноароматические соединения и нитро- соединения	1,6-8,8	[62]					
ТМП	Концентрации	Хлордан Диэлдрин	23-49	[63]					

скорости десорбции РС из пассивного образца в реальных условиях с их скоростями десорбции, оценёнными в лабораторных экспериментах. Хакинс [40] и Бойдж [31] добавляли РС, например дейтерированный фенантрен, в треолин ППМУ перед его размещением в экспозиционной среде и оценивали влияние скорости течения, температуры и биообразования на способность ППМУ к пробоотбору. РС были также опробованы в пассивных пробоотборниках из полиэтилена низкого давления и силикона [56]. Очевид-

но, что РС могут и должны использоваться во всех пассивных пробоотборниках, а их количества и свойства должны определяться типом пробоотборника, длительностью его экспозиции, а также целями и задачами мониторинга.

Точность известных на сегодняшний день пассивных пробоотборников можно оценить величиной относительного стандартного отклонения измеренных с их помощью параметров (табл. 5). Относительное стандартное отклонение определённых параметров в серии повторных пробоотборников ($n=3-4$) изменяется от нескольких процентов для более гидрофобных соединений до 50-60 % для менее гидрофобных соединений.

Точность метода пассивного пробоотбора можно проверять путём сопоставления результатов, полученных с использованием пассивных пробоотборников, с результатами стандартного точечного пробоотбора в аналогичных местах. Пассивный пробоотбор может считаться правильным только тогда, когда оба метода дают близкие значения концентраций в пределах одного места пробоотбора, как, например, в случае источника грунтовой воды в работе Густавсона [55]. Авторы пришли к выводу, что концентрации ПАУ, оценённые с помощью ППМУ, в целом хорошо согласуются со значениями, полученными в результате активного пробоотбора. Однако, они отметили несколько заниженные значения концентраций в случае ПАУ, содержащих два кольца, и завышенные – в случае ПАУ с четырьмя кольцами.

Другим показателем точности метода может служить воспроизводимость величин концентраций контрольных веществ или внутренних стандартов, добавленных в ППМУ. В случае ПАУ воспроизводимость изменялась от 44 % до 120 % [64]. При экспозиции

в пределах 64 сут самые низкие значения воспроизводимости для пирена и бенз[а]антрацена составляли 48 и 46 %, а самые высокие – 76 и 74 %, соответственно [65]. Среднее значение воспроизводимости в случае использования ПАУ в качестве контрольных веществ в ППМУ составляло 63-82 % [50].

Заключение

Таким образом, принимая во внимание спектр соединений, определяемых с помощью методов пассивного пробоотбора, величины их пределов обнаружения, а также величины относительных стандартных отклонений при определении концентраций этих соединений, можно предположить, что методы пассивного пробоотбора могут найти достойное применение в мониторинговых программах. С помощью пассивных пробоотборников, прежде всего ППМУ, возможна надёжная количественная оценка высоко гидрофобных соединений (ПАУ, ПХБ) на уровне нг/л. Обычный пробоотбор и определение концентраций этих веществ, например, в морской воде, проводят довольно редко, поскольку этот процесс требует дорогостоящего специализированного оборудования и предусматривает колоночную экстракцию сотен литров воды. Кроме того, пассивные пробоотборники предоставляют возможность сбора информации о ряде гидрофобных соединений, которые обычно не определяют в водной среде из-за целого ряда трудностей, связанных с их анализом. Это, прежде всего, диоксины, фураны, бромзамещённые подавители пламени, более тяжёлые ПАУ и низкомолекулярные хлорированные парафины.

Устойчивость, биоаккумуляция и токсичность являются критериями идентификации вредных соединений, обязательных для мониторинга в окружающей среде (УБТ критерий). Пассивные аккумулирующие устройства, и в особенности ППМУ, основанные на простой аккумуляции соединений в гидрофобной фазе, особенно востребованы при определении таких соединений. В случае активного пробоотбора концентрация определяемого вещества складывается из его концентрации в растворённой фракции; концентрации вещества, адсорбированного на растворённой органической материи, а также концентрации вещества, адсорбированного на частицах разного размера. С помощью же пассивного пробоотбора возможно определение концентрации вещества только в растворённой фракции, которая представляет



собой реально действующую (активную) концентрацию этого вещества, принимаемую во внимание при оценке токсичности, биоаккумуляции или деградации.

В случае, когда концентрация вещества в "растворённой" фракции определена с помощью пассивного пробоотбора, можно довольно легко оценить его реальную концентрацию, учитывающую сорбционную составляющую, если концентрации растворённого и твердофазного органического углерода известны.

Рассмотрев свойства, принципы, преимущества и недостатки пассивного пробоотбора, можно сделать заключение о том, что его использование в мониторинге различных веществ представляется вполне реальным. Выбор между пассивным и активным пробоотбором во многом должен определяться целями и задачами мониторинговых программ. На современном этапе пассивный пробоотбор следует, прежде всего, рассматривать как метод пробоотбора, дополняющий уже сужествуемые, и являющийся равноценно достойным, а иногда даже и обладающим рядом преимуществ.

Литература

1. Kraut-Vass A. Performance of an extraction disk in synthetic organic chemical analysis using gas chromatography – mass spectrometry / Kraut-Vass A., Thoma J. // *J. Chromatogr.* 1991. V. 583. P.233-240.
2. Arthur C.L. Solid phase microextraction with thermal desorption using fused silica optical fibers / Arthur C.L., Pawliszyn J. // *Anal. Chem.* 1990. V. 62. P. 2145-2148.
3. Forbes M. Analytical protocol for monitoring ambient water quality at the Niagra-on-the-lake and Fort Erie stations / Forbes M., Afghan B.K. // *Canada Centre for Inland Waters: Burlington, Ontario, Canada.* 1987. P.5-10.
4. Rantalainen A.-L. Lipid-containing semipermeable-membrane devices (SPMDs) as concentrators of toxic chemicals in the Lower Fraser River, British Columbia / Rantalainen A.-L., Ikononou M.G., Rogers I.H. // *Chemosphere.* 1998. V. 37. P.1119-1138.
5. Mackay D. Unraveling the Choreography of Contaminant Kinetics: Approaches to Quantifying the Uptake of Chemicals by Organisms // *In Bioavailability: Physical, Chemical and Biological Interactions* / Mackay D. Hamelink J.L., Landrum P.F., Bergman H.L., Benson W., Eds.; CRC Press: Boca Raton, FL. 1994. P.171-177.
6. Palmes E.D.. Personal monitoring device for gaseous contaminants / Palmes E.D., Gunnison A.F. // *Am. Ind. Hyg. Assoc. J.* 1973. V. 34. P. 78-81.



7. Kylin H. Environmental monitoring of polychlorinated biphenyls using pine needles as passive samplers // Kylin H., Grimwall E., Östman C. // *Environ. Sci. Technol.* 1994. V. 28. P. 2489-2496.
8. Roy S. Monitoring of polycyclic aromatic hydrocarbons using "moss bags": bioaccumulation and responses of antioxidant enzymes in *Fontinalis antipyretica* / Roy S., Sen C.K., Hänninen O. // *Chemosphere.* 1996. V. 32. P. 2305-2315.
9. Benes P. In situ dialysis for the determination of the state of trace elements in natural waters / Benes P., Steinnes E. // *Water Res.* 1974. V. 8. P. 947-953.
10. Mayer L.M. Chemical water sampling in lakes and sediments with dialysis bags // *Limnol. Oceanogr.* 1976. V. 21. P. 909-912.
11. Hesslein R.H. An in situ sampler for close interval pore water studies // *Limnol. Oceanogr.* 1976. V. 21. P. 912-914.
12. Srikameswaran K. Extraction of cadmium from natural waters by passive complexing agent loaded foam strips / Srikameswaran K., Gesser H.D., Venkateswaran M. // *J. Environ. Sci Health A.* 1984. V. 19(1). P. 83-91.
13. Morrison G.M.P. Bioavailable metal uptake rate determination in polluted waters by dialysis with receiving resins // *Environ. Technol. Lett.* 1987. V. 8. P. 393-402.
14. Davison W. In situ speciation measurements of trace components in natural waters using thin-film gels / Davison W., Zhang H. // *Nature.* 1994. V. 367. P. 546-548.
15. Coutant R.W. Passive sampling devices with reversible adsorption / Coutant R.W., Lewis R.G., Mulik J. // *Anal. Chem.* 1985. V. 57. P. 219-223.
16. Södergren A. Solvent filled dialysis membranes simulate uptake of pollutants by aquatic organisms // *Environ. Sci. Technol.* 1987. V. 21. P. 855-859.
17. DiGiano F.A. Application of passive dosimetry to the detection of trace organic contaminants in water / DiGiano F.A., Elliot

D., Leith D. // *Environ. Sci. Technol.* 1989. V. 2. P. 1365-1367.

18. Zhang G.Z. Determination of phenolic pollutants in water using permeation sampling / Zhang G.Z., Hardy J.K. // *J. Environ. Sci. Health.* 1989. A24 (3). P. 9-295.

19. Huckins J.N.. Semipermeable membrane devices containing model lipid: a new approach to monitoring the bioavailability of lipophilic contaminants and estimating their bioconcentration potential / Huckins J.N., Tubergen M.W., Manuweera G.K. // *Chemosphere.* 1990. V. 20. P. 533-552.

20. Palowitch A.W. Semipermeable membrane devices // *Sea Technology.* 1996. V. 37. P. 73-79.

21. Kot A. Passive sampling for long-term monitoring of organic pollutants in water/ , Zabiegata B., Namiesnik J. // *Trends Anal. Chem.* 2000. V. 19. P. 446-459.

22. Stuer-Lauridsen F. Review of passive accumulation devices for monitoring organic micro-pollutants in the aquatic environment // *Environmental Pollution.* 2005. V. 136. P. 503-524.

23. Lieb W.R. Biological membranes behave as non-porous polymeric sheets with respect to the diffusion of non-electrolytes / Lieb W.R., Stein W.D. // *Nature.* 1969. V. 224. P. 240-243.

24. Chiou C.T. Partition coefficients of organic compounds in lipid-water systems and correlations with fish bioconcentration factors // *Environ. Sci. Technol.* 1985. V. 19. P. 57-62.

25. Huckins J.N. A novel approach for monitoring and subsequent cleanup of nonpolar contaminants in water. The 103rd Association of Official Analytical Chemists Annual International Meeting. St.Louis. MO. 1989. Abstract 327.

26. Huckins J.N. Lipid-containing semipermeable membrane devices for monitoring

organic contaminants in water / Huckins J.N., Manuweera G.K., Petty J.D., Mackay D., Lebo J.A. // *Environ. Sci. Technol.* 1993. V. 27. P. 2489-2496.

27. Petty J.D. Application of semipermeable membrane devices (SPMDs) as passive monitors of the environment of Antarctica / Petty J.D., Orazio C.E. // USGS, Midwest Science Centre. Columbia. MO. Unpublished report to National Science Foundation: Washington. DC. 1996. P.15-20.

28. Huckins J.N. Polymeric film dialysis in organic solvent media for cleanup of organic contaminants / Huckins J.N., Tubergen M.W., Lebo J.A., Gale R.W., Schwartz T.R. // *J. AOAC.* 1990. V. 73. P. 290-293.

29. Meadows J.C. Large-scale dialysis of sample lipids using a semipermeable membrane device/ Meadows J.C., Tillitt D.E., Huckins J.N., Schroeder D. // *Chemosphere.* 1993. V. 26. P. 1993-2006.

30. Bergqvist P.-A. Lipid removal using semipermeable membranes in PCDD and PCDF analysis of fat-rich environmental samples / Bergqvist P.-A., Strandberg B., Rappe C. // *Chemosphere.* 1998. V. 38. P. 933-943.

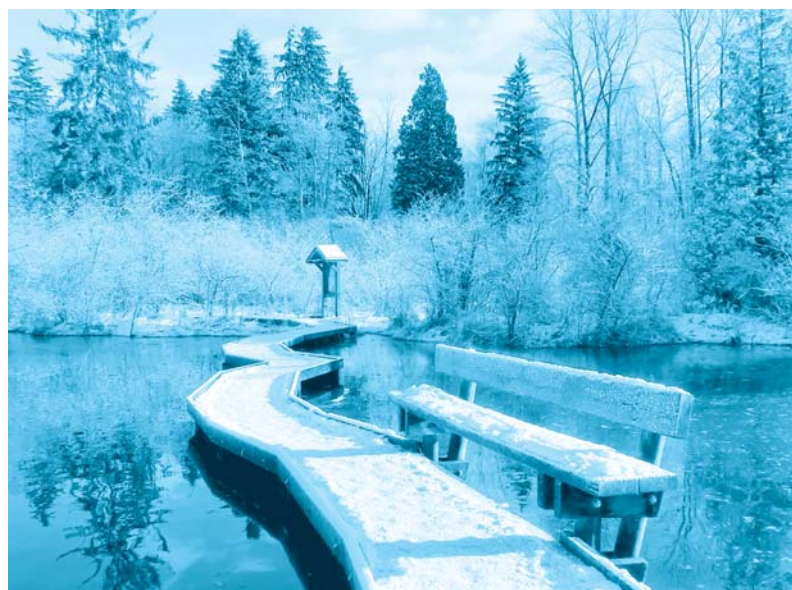
31. Booij K. Calibrating the uptake kinetics of semipermeable membrane devices using exposure standards / Booij K., Sleiderink H.M., Smedes F. // *Environ. Toxicol. Chem.* 1998. V. 17. P. 1236-1245.

32. Booij K. Temperature-dependent uptake rates of nonpolar organic compounds by semipermeable membrane devices and low-density polyethylene membranes / Booij K., Hofmans H.E., Fischer C.V., van Weerlee E.M. // *Environ. Sci. Technol.* 2003. V. 37. P. 361-366.

33. Booij K. Dissolved PCBs, PAHs and HCB in pore waters and overlying waters of contaminated harbor sediments / Booij K., Hoedemaker J.R., Bakker J.F. // *Environ. Sci. Technol.* 2003. V. 37. P. 4213-4220.

34. Huckins J.N. A guide for the use of semipermeable membrane devices (SPMDs) as samplers of waterborne hydrophobic organic contaminants / Huckins J.N., Petty J.D., Prest H.F., Clark R.C., Alvarez D.A., Orazio C.E., Lebo J.A., Cranor W.L., Johnson B.T. // Publication No. 4690. American petroleum institute (API): Washington. DC. 2002. P. 10-15, 30-38.

35. Huckins J. N. Development of the permeability/performance reference compound (PRC) approach for in situ calibration of semipermeable membrane devices (SPMDs) / Huckins J. N., Petty J.D., Lebo J.A., Almeida F.V., Booij K., Alvarez D.A., Cranor W.L., Clark R.C., Mogensen B.B. // *Environ. Sci. Technol.* 2002. V. 36. P. 85-91.



36. Prest H.F. Passive water sampling via semipermeable membrane devices (SPMDs) in concert with bivalves in the Sacramento/San Joaquin river delta / Prest H.F., Jarman W.M., Burns S.A., Weismuller T., Martin M., Huckins J.N. // *Chemosphere*. 1992. V. 25. P. 1811-1824.
37. Huckins J.N. A laboratory study to demonstrate the feasibility of the use of SPMD permeability reference compounds (PRCs) to correct for the effects of fouling on the uptake of PAHs / Huckins J.N., Petty J.D., Orazio C.E., Lebo J.A., Clark R.C., Haverland P.S. // USGS. Columbia Environmental Research Center. Columbia. MO. Unpublished report to American Petroleum Institute (API). Washington. DC. 994. P. 18-31.
38. Petty J.D. Consideration involved with the use of semipermeable membrane devices for monitoring environmental contaminants / Petty J.D., Orazio C.E., Huckins J.N., Gale R.W., Lebo J.A., Meadows J.C., Echols K.R., Cranor W.L. // *J. Chromatogr.* 2000. V. A 879. P. 83-95.
39. Huckins J.N. A guide for the use of semipermeable membrane devices (SPMDs) as samplers of waterborne hydrophobic organic contaminants / Huckins J.N., Petty J.D., Prest H.F., Orazio C.E., Clark R.C. // Report no. 4690. American Petroleum Institute. Washington. DC. 2002. P. 19-25, P. 38-46.
40. Huckins J.N. Semipermeable membrane devices (SPMDs) for the concentration and assessment of bioavailable organic contaminants on aquatic environments / Huckins J.N., Petty J.D., Lebo J.A., Orazio C.E., Prest H.F., Tillitt D.E., Ellis G.S., Johnson B.T., Manuweera G.K. // In: Ostrander G. K. (Ed.). *Techniques in Aquatic Toxicology*. CRC Press. Lewis Publisher. Boca Raton. FL. 1996. P. 40.
41. Ellis G.E. Evaluation of lipid-containing semipermeable membrane devices for monitoring organochlorine contaminants in the upper Mississippi River / Ellis G.E., Huckins J.N., Rostad C.E., Schmitt C.J., Petty J.D., MacCarthy P. // *Environ. Toxicol. Chem.* 1995. V. 14. P.1875-1884.
42. Axelman J. Accumulation of polycyclic aromatic hydrocarbons in semipermeable membrane devices and caged mussels (*Mytilus edulis*) in relation to water column phase distribution / Axelman J., Naes K., Naf C., Broman D. // *Environ. Toxicol. Chem.* 1999. V. 18. P. 2454-2461.
43. Meadows J.C. Estimation of uptake rate constants for PCB congeners accumulated by semipermeable membrane devices and brown trout (*Salmo trutta*) / Echols K.R., Huckins J.N., Borsuk F.A., Carline R.F., Tillitt D.E. // *Environ. Sci. Technol.* 1998. V. 32. P.1847-1852.
44. Hickie B.E. A residue-based toxicokinetic model for pulse-exposure toxicity in aquatic systems / Hickie B.E., McCarty L.S., Dixon D.G. // *Environ. Toxicol. Chem.* 1995. V. 14. P. 2187-2197.
45. Mayer P. Equilibrium sampling devices / Mayer P., Tolls J., Hermens J.L.M., Mackay D. // *Environ. Sci. Technol.* 2003. V. A 37. P. 185-191.
46. Leonard A.W. Effect of endosulfan runoff from cotton fields on macroinvertebrates in the Namoi River / Leonard A.W., Hyne R.V., Lium R.P., Chapman J.C. // *Ecotoxicol. Environ. Saf.* 1999. V. 42. P. 125-134.
47. Litten S. Application of passive samplers (PISCES) to locating a source of PCBs on the Black River, New York, NY / Litten S., Mead B., Hassett J. // *Environ. Toxicol. Chem.* 1993. V. 12. P. 639-647.
48. Stuer-Lauridsen, F. In situ extraction of organometals by solvent-filled dialysis membrane bags in water and sediment – the development of chemical analysis and sampling methodology. PhD thesis. Odense Universitet. Denmark. 1996. P. 20-45.
49. Richardson B.J. Biofouling confounds the uptake of trace organic contaminants by semipermeable membrane devices (SPMDs) / Richardson B.J., Lam P.K.S., Zheng G.J., McClellan K.E., De Luca-Abbott S.B. // *Mar. Pollut. Bull.* 2002. V. 44. P. 1372-1379.
50. DeVita W.M. Quality control associated with the use of semipermeable membrane devices / DeVita W.M., Crunkilton R.L. // In: Little E.E., Greenberg B.M., DeLonay A.J (Eds.). *ASTM STP 1333. Environmental toxicology and risk assessment*. 7. American Society for Testing and Materials. 1998. P. 68-90.
51. Johnson G.D. Hexane-filled dialysis bags for monitoring organic contaminants in water // *Environ. Sci. Technol.* 1991. V. 25. P. 1897-1903.
52. Peterson S.M. Passive sampling for chlorinated pesticides in estuarine waters / Peterson S.M., Apte S.C., Batley G.E., Coade C. // *Chem. Spec. Bioavail.* 1995. V. 7. P. 83-88.
53. Leonard A.W. Riverine endosulfane concentrations in the Naomi River, Australia: link to cotton field runoff and macroinvertebrate population densities / Leonard A.W., Hyne R.V., Lim R.P., Pablo F., van der Brink P.J. // *Environ. Toxicol. Chem.* 2000. V. 19. P. 1540-1551.
54. Verbruggen E.M.J. Biomimetic extraction as a tool to identify chemicals with high bioconcentration potential: an illustration by two fragrances in sewage treatment plant effluents and surface waters / Verbruggen E.M.J., van Loon W.M.G.M., Tonkes M., van Duijn P., Seinen W., Hermens J.L.M. // *Environ. Sci. Technol.* 1999. V. 33. P. 801-806.

55. Gustavson K.E. Comparison of sampling techniques and evaluation of semipermeable membrane devices (SPMDs) or monitoring polynuclear aromatic hydrocarbons (PAHs) in groundwater / Gustavson K.E., Harkin J.M. // *Environ. Sci. Technol.* 2000. V. 34. P. 4445-4451.
56. Booij K. Spiking of performance reference compounds in low density polyethylene and silicone passive samplers / Smedes F., van Weerlee E.M. // *Chemosphere.* 2002. V. 46. P. 1157-1161.
57. Lebo J.A. Use of the semipermeable membrane device as an in situ sampler of waterborne bioavailable PCDD and residues at sub-parts-per-quadrillion concentrations / Lebo J.A., Gale R.W., Petty J.D., Tillitt D.E., Huckins J.N., Meadows J., Orazio C.E., Echols K.R., Schroeder D.J. // *Environ. Sci. Technol.* 1995. V. 29. P. 2886-2892.
58. Petty J.D. Determination of waterborne bioavailable organochlorine pesticide residues in the Lower Missouri River / Petty J.D., Huckins J.N., Orazio C.E., Lebo J.A., Poulton B.C., Gale R.W., Charbonneau C.S., Kaiser E.M. // *Environ. Sci. Technol.* 1995. V. 29. P. 2561-2566.
59. Sabaliunas D. Use of semi-permeable membrane devices to monitor pollutants in water and assess their effects: a laboratory test and field verification / Sabaliunas D., S dergren A. // *Environ. Pollut.* 1997. V. 96. P. 195-205.
60. Wang Y. Uptake of moderately hydrophobic chlorophenols from water by semipermeable membrane devices (SPMDs) and by goldfish (*Carassius auratus*) / Wang Y., Wang C., Wang Z. // *Chemosphere.* 1998. V. 37. P. 327-339.
61. Stuer-Lauridsen F. Source of organotin at a marine water/sediment interface – a field study / Stuer-Lauridsen F., Dahl B. // *Chemosphere.* 1995. V. 30. P. 831-845.
62. Lee H.L. Passive sampling of monocyclic aromatic priority pollutants in water / Lee H.L., Hardy J.K. // *Intern. J. Environ. Anal. Chem.* 1998. V. 72. P. 83-97.
63. Peterson S.M. Passive sampling for chlorinated pesticides in estuarine waters/ Peterson S.M., Apte S.C., Batley G.E., Coade C. // *Chem. Spec. Bioavail.* 1995. V. 7. P. 83-88.
64. Lebo J.A. Use of semipermeable membrane devices for in situ monitoring of polycyclic aromatic hydrocarbons in aquatic environments/ Lebo J.A., Zajicek J.L., Huckins J.N., Petty J.D., Peterman P.H. // *Chemosphere.* 1992. V. 25. P. 697-718.
65. Lebo J.A. Use of semipermeable membrane device (SPMD) to sample polycyclic aromatic hydrocarbon pollution in a lotic system / Lebo J.A., Zajicek J.L., Orazio C.E., Petty J.D., Douglas E.H. // *Polycyclic Aromatic Compounds.* 1996. V. 8. P. 53-65.
66. Grathwohl P. Passive samplers as a long-term monitoring system for hydrophobic organic contaminants / Grathwohl P., Schiedek T // In: Gottlieb J. et al. (Ed.). *Field Screening Conference. Karlsruhe`97.* Kluwer Academic Publishers. 1997. P. 33-36.
67. Kingston J.K. Development of a novel passive sampling system for the time-averaged measurement of a range of organic pollutants in aquatic environments/ Kingston J.K., Greenwood R., Mills G.A., Morrison G.M., Björklund-Persson L. // *J. Environ. Monit.* 2000. V. 2. P. 487-495.



T.V. Komarova

PASSIVE SAMPLING IN WATER ANALYSIS

Existing methods of passive sampling are reviewed in the paper. The choice between passive and active sampling is to be determined by the goals and objectives of monitoring

programs. At the current stage passive sampling should be treated as a supplementing and equivalent method to already existing ones, and in some cases having several advantages.

Key words: active and passive sampling, hydrophobic organic compounds, water environment, trace amounts

