



VYSOKÉ UČENÍ TECHNICKÉ V BRNĚ

BRNO UNIVERSITY OF TECHNOLOGY



FAKULTA CHEMICKÁ

ÚSTAV CHEMIE A TECHNOLOGIE OCHRANY
ŽIVOTNÍHO PROSTŘEDÍ

FACULTY OF CHEMISTRY

INSTITUTE OF CHEMISTRY AND TECHNOLOGY OF
ENVIRONMENTAL PROTECTION

PASIVNÍ VZORKOVÁNÍ POLÁRNÍCH ORGANICKÝCH KONTAMINANTŮ Z VOD

PASSIVE SAMPLING OF POLAR ORGANIC POLLUTANTS FROM WATER

DIPLOMOVÁ PRÁCE

MASTER'S THESIS

AUTOR PRÁCE

AUTHOR

Bc. LIBUŠE VÍTKOVÁ

VEDOUCÍ PRÁCE

SUPERVISOR

doc. Ing. JOSEF ČÁSLAVSKÝ, CSc.

BRNO 2011



Vysoké učení technické v Brně
Fakulta chemická
Purkyňova 464/118, 61200 Brno 12

Zadání diplomové práce

| | | |
|------------------------|---|----------------------------------|
| Číslo diplomové práce: | FCH-DIP0558/2010 | Akademický rok: 2010/2011 |
| Ústav: | Ústav chemie a technologie ochrany životního prostředí | |
| Student(ka): | Bc. Libuše Vítková | |
| Studijní program: | Chemie a technologie ochrany životního prostředí (N2805) | |
| Studijní obor: | Chemie a technologie ochrany životního prostředí (2805T002) | |
| Vedoucí práce | doc. Ing. Josef Čáslavský, CSc. | |
| Konzultanti: | | |

Název diplomové práce:

Pasivní vzorkování polárních organických kontaminantů z vod

Zadání diplomové práce:

1. Vypracování literární rešerše zaměřené na problematiku pasivního vzorkování organických polutantů z vod
2. Seznámení se s praktickým využíváním vzorkovačů typu POCIS
3. Analýza a vyhodnocení obsahů reziduí pesticidů v reálných vzorcích vod s využitím pasivního vzorkování

Termín odevzdání diplomové práce: 13.5.2011

Diplomová práce se odevzdává ve třech exemplářích na sekretariát ústavu a v elektronické formě vedoucímu diplomové práce. Toto zadání je přílohou diplomové práce.

Bc. Libuše Vítková
Student(ka)

doc. Ing. Josef Čáslavský, CSc.
Vedoucí práce

doc. Ing. Josef Čáslavský, CSc.
Ředitel ústavu

V Brně, dne 15.5.2009

prof. Ing. Jaromír Havlica, DrSc.
Děkan fakulty

ABSTRAKT

Tato diplomová práce se zabývá pasivním vzorkováním polárních látek z vod pomocí vzorkovačů typu POCIS (Polar Organic Chemical Integrative Sampler), které byly po dobu 4 týdnů exponovány v odpadní vodě na vstupu do městské čistírny odpadních vod Brno - Modřice a rovněž i na výpusti vyčištěné vody do řeky Svatky. Po ukončení expozice byly zachycené organické kontaminanty uvolněny ze sběrné fáze vzorkovače pomocí extrakce směsí methanolu, toluenu a dichlormethanu. Získané extrakty byly analyzovány pomocí kapalinové chromatografie s hmotnostně spektrometrickou detekcí a ionizací elektrosprejem. Dále byla využita dvojrozměrná plynová chromatografie s hmotnostně spektrometrickou detekcí, kdy byly analyzovány extrakty po trimethylsilylaci a methylaci. Separované látky byly identifikovány na základě jejich retenčního chování a hmotnostních spekter.

ABSTRACT

This thesis deals with the passive sampling of polar compounds from water using passive samplers POCIS (Polar Organic Chemical Integrative Sampler). These devices were exposed for 4 weeks in the waste water at the inflow of municipal waste water treatment plant in Brno -Modřice, and also at the outflow of the treated water. After exposition sequestered compounds were released by extraction with a mixture of methanol, toluene and dichloromethane. Extracts were analysed by liquid chromatography/mass spectrometry with electrospray ionization. Further, methylated and trimethylsilylated extracts were analysed by orthogonal comprehensive two-dimensional gas chromatography with mass spectrometric detection. Separated compounds were identified on the base of their retention and mass spectra.

KLÍČOVÁ SLOVA

Pasivní vzorkování, POCIS, odpadní voda, HPLC/MS, GCxGC-TOF MS, derivatizace

KEYWORDS

Passive sampling, POCIS, waste water, HPLC/MS, GCxGC-TOF MS, derivatization

VÍTKOVÁ, L. Pasivní vzorkování polárních organických kontaminantů z vod. Brno: Vysoké učení technické v Brně, Fakulta chemická, 2011. 58 s. Vedoucí diplomové práce doc. Ing. Josef Čáslavský, CSc..

Prohlášení

Prohlašuji, že jsem diplomovou práci vypracovala samostatně a že všechny použité literární zdroje jsem správně a úplně citovala. Diplomová práce je z hlediska obsahu majetkem Fakulty chemické VUT v Brně a může být využita ke komerčním účelům jen se souhlasem vedoucího diplomové práce a děkana FCH VUT.

.....

podpis studenta

Poděkování:

Chtěla bych poděkovat doc. Ing. Josefu Čáslavskému, CSc., a paní Ing. Ludmile Mravcové, Ph.D. za cenné rady a všestrannou pomoc při vedení této diplomové práce.

OBSAH

| | | |
|---------|--|----|
| 1 | ÚVOD..... | 8 |
| 2 | TEORETICKÁ ČÁST | 9 |
| 2.1 | Pasivní vzorkování organických látek z vod | 9 |
| 2.1.1 | Rovnovážné pasivní vzorkovače | 10 |
| 2.1.1.1 | Solid Phase Micro Extraction (SPME) | 10 |
| 2.1.1.2 | Stir Bar Sorptive Extraction (SBSE)..... | 11 |
| 2.1.2 | Integrativní pasivní vzorkovače | 12 |
| 2.1.2.1 | Membrane Enclosed Sorptive Coating Sampler (MESCO)..... | 13 |
| 2.1.2.2 | Passive In-Situ Concentration Extraction Sampler (PISCES)..... | 13 |
| 2.1.2.3 | Semi-Permeable Membrane Device (SPMD) | 14 |
| 2.1.2.4 | Chemcatcher | 15 |
| 2.2 | Polar Organic Chemical Integrative Sampler (POCIS) | 17 |
| 2.2.1 | Popis | 17 |
| 2.2.2 | Princip, teorie | 17 |
| 2.2.3 | Vzorkované sloučeniny | 18 |
| 2.2.4 | Použití vzorkovače POCIS..... | 21 |
| 2.3 | Vysokoučinná kapalinová chromatografie (HPLC) ve spojení s hmotnostní spektrometrií (MS) | 23 |
| 2.4 | Dvojměrná plynová chromatografie ve spojení s hmotnostní spektrometrií (GCxGC-TOF MS) | 24 |
| 2.4.1 | Derivatizace v plynové chromatografii | 26 |
| 2.5 | Čistírna odpadních vod v Brně-Modřicích | 26 |
| 3 | EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST | 29 |
| 3.1 | Pasivní vzorkovače | 29 |
| 3.1.1 | Expozice vzorkovačů | 29 |
| 3.1.2 | Přeprava, očištění, uchování..... | 29 |

| | | |
|-----------|---|----|
| 3.2 | Eluce, Extrakce | 30 |
| 3.2.1 | Použité chemikálie | 30 |
| 3.2.2 | Použité zařízení a přístroje | 30 |
| 3.2.3 | Postup | 30 |
| 3.3 | Analýza | 31 |
| 3.3.1 | Analýza pomocí LC/MS..... | 31 |
| 3.3.1.1 | Parametry analýzy..... | 31 |
| 3.3.2 | Analýza pomocí GCxGC/MS..... | 31 |
| 3.3.2.1 | Parametry dvojrozměrné analýzy | 32 |
| 3.3.2.2 | Parametry jednorozměrné analýzy..... | 32 |
| 3.3.2.3 | Trimethylsilylace | 33 |
| 3.3.2.3.1 | Chemikálie, zařízení | 33 |
| 3.3.2.3.2 | Postup..... | 33 |
| 3.3.2.4 | Methylace..... | 33 |
| 3.3.2.4.1 | Chemikálie, zařízení | 33 |
| 3.3.2.4.2 | Příprava diazomethanu | 34 |
| 3.3.2.4.3 | Postup..... | 34 |
| 4 | VÝSLEDKY A DISKUZE..... | 35 |
| 4.1 | Analýza pomocí kapalinové chromatografie | 35 |
| 4.1.1 | Optimalizace: volba módu, pozitivní či negativní | 35 |
| 4.1.2 | Optimalizace: volba mobilní fáze | 35 |
| 4.1.3 | Rozdíl mezi vzorky na vstupu a na výstupu..... | 36 |
| 4.1.4 | Vliv okolního prostředí dle období vzorkování | 36 |
| 4.2 | Analýza pomocí plynové chromatografie | 37 |
| 4.2.1 | Sloučeniny identifikované jako trimethylsilylderiváty | 37 |
| 4.2.1.1 | Ukázka 2D chromatogramu | 37 |

| | | |
|---------|--|----|
| 4.2.1.2 | Expozice POCIS v období listopad-prosinec..... | 38 |
| 4.2.1.3 | Expozice v průběhu měsíce března..... | 40 |
| 4.2.2 | Identifikované sloučeniny po methylaci | 41 |
| 4.2.2.1 | Expozice v období listopad - prosinec | 42 |
| 4.2.2.2 | Expozice v průběhu měsíce března..... | 43 |
| 5 | ZÁVĚR | 45 |
| 6 | SEZNAM POUŽITÝCH ZDROJŮ | 46 |
| 7 | SEZNAM POUŽITÝCH ZKRATEK A SYMBOLŮ | 52 |
| 8 | REJSTRÍK OBRÁZKŮ | 54 |
| 9 | REJSTRÍK TABULEK..... | 55 |
| 10 | PŘÍLOHA | 56 |
| 10.1 | Fotografie z průběhu získávání extraktu..... | 56 |

1 ÚVOD

V současné době se používá mnoho chemických látek, které se aplikují v širokém měřítku. Často jsou používány i ve větším množství než je nezbytně nutné. Typickými příklady jsou léčiva (humánní i veterinární) nebo pesticidy. Použití pesticidů má své výhody i nevýhody. Jejich výhodou je maximalizace výnosu a kvality zemědělských produktů. Jejich nevýhodou je negativní vliv na lidské zdraví a životní prostředí. Tyto sloučeniny vstupují do životního prostředí nebo jsou tam vnášeny cíleně a jejich přítomnost může mít řadu negativních důsledků. Proto je nutno tyto sloučeniny v životním prostředí dlouhodobě sledovat a nalézt vhodné metody pro jejich monitoring.

Některé sloučeniny můžeme odbourat v čistírnách odpadních vod. Ze statistické ročenky ministerstva životního prostředí za rok 2009 vyplývá, že z čistíren odpadních vod (ČOV) je druhým největším znečišťovatelem ČOV Brno – Modřice spolu s ČOV Ostrava – Přívoz. Nutno dodat, že vypouštěné znečištění je třikrát menší než znečištění vypouštěné ČOV Praha. Je nutné sledovat tyto kontaminanty a nalézat nové metody pro jejich stanovení.

Pro jejich sledování a stanovení je mnoho metod. Jsou voleny v závislosti na druhu znečištění. Vzorky můžeme odebírat jednorázově. Tyto jednorázové odběry umožňují zjistit znečištění v době odběru vzorku. Pro získání hodnot dlouhodobého znečištění je vhodnou metodou dlouhodobý monitoring.

Pasivní vzorkování je velmi vhodné pro účely dlouhodobého monitoringu, jehož cílem je získat informace o průměrných koncentracích sledovaných látek v dlouhodobějším časovém horizontu (den, týden, měsíc). Je předmětem této diplomové práce, která je hlavně zaměřena na sledování kontaminace odpadních vod s použitím vzorkovačů POCIS a jejich nasazení v čistírnách odpadních vod.

2 TEORETICKÁ ČÁST

2.1 Pasivní vzorkování organických látek z vod

Pasivní vzorkování je metoda, která slouží k monitoringu polutantů v životním prostředí. Je to technika založená na volném toku molekul analytu ze vzorkovaného média do sběrného média a to na základě rozdílu chemických potenciálů analytu v obou médiích [1], [2]. Volný tok probíhá do dosažení rovnováhy v celém systému nebo do ukončení procesu vzorkování operátorem.

Je to dynamicky se rozvíjející metoda, protože jsou stále vyvíjeny další typy vzorkovačů. Jsou to zařízení obsahující sorpční medium, kde jsou zachycovány kontaminanty. Stále probíhající výzkum má za cíl lepší porozumění kinetice příjmu a z toho vyplývajícího určení vzorkovací rychlosti pasivních vzorkovačů a kvalitnějšímu vzorkování (reprodukovatelnost, robustnost a schopnost pracovat v různých environmentálních podmínkách, kalibrace oproti aktivnímu vzorkování) [3]. V tab. 1 můžeme vidět, jaké výhody a nevýhody mají pasivní vzorkovače. Mezi jejich největší výhody patří snadná manipulace a nezávislost na zdroji energie. Mezi nevýhody, které se musí vzít v potaz, patří ovlivnění okolním prostředím.

Tab. 1: Výhody a nevýhody pasivních vzorkovačů [2], [3], [4]

| Výhody | Nevýhody |
|-------------------------------------|--|
| snadná manipulace | obtížnější kvantifikace |
| vhodné pro monitoring | neposkytuje informaci o maximální a minimální koncentraci vzorkovaných polutantů během expozice vzorkovače |
| použití bez zdroje energie | jsou ovlivňovány okolním prostředím |
| nízká cena zařízení a nízké náklady | |

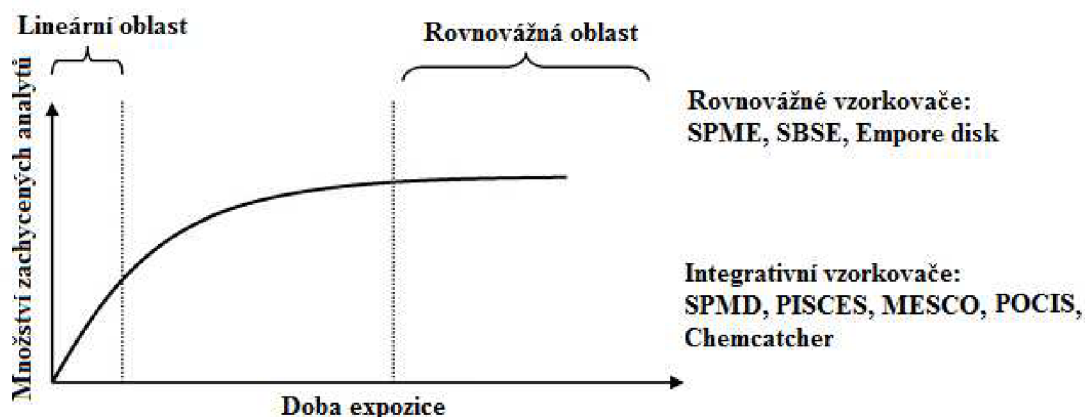
Pasivní vzorkovače jsou zařízení obsahující sorpční medium, kde jsou zachycovány kontaminanty. Pro tyto vzorkovače je typické, že se skládají z membrány a sorbentu, které jsou vhodné pro sledované analyty. Při vzorkování probíhá molekulární difuze, která je řízena Fickovými zákony.

Kinetiku příjmu polutantů pasivními vzorkovači lze popsat rovnicí reakce prvního řádu. Byl vytvořen matematický model uvedený níže:

$$C_s(t) = C_w \frac{k_1}{k_2} (1 - e^{-k_2 t}), \quad (1)$$

kde $C_s(t)$ je koncentrace analytu ve vzorkovači v čase expozice t , C_w je koncentrace analytu ve vodném prostředí, k_1 a k_2 jsou rychlostní konstanty příjmu a zpětné difuze polutantu [5].

Pasivní vzorkovače jsou využívány ve dvou režimech a to v integrativním a v rovnovážném. Toto rozdělení popisuje obr. 1.



Obr. 1: Rozdělení pasivních vzorkovačů [3], [6]

2.1.1 Rovnovážné pasivní vzorkovače

U těchto vzorkovačů je nižší kapacita sběrné fáze než u integrativních vzorkovačů. Díky tomu je pro rovnovážné vzorkovače charakteristické relativně rychlé dosažení rovnováhy mezi kontaminanty ve vzorkovaném a sběrném médiu, která je charakterizována vyrovnáním rychlostí příjmu polutantů vzorkovačem a jejich úniku zpět do prostředí. Proto je rovnice (1) upravena do níže uvedeného tvaru:

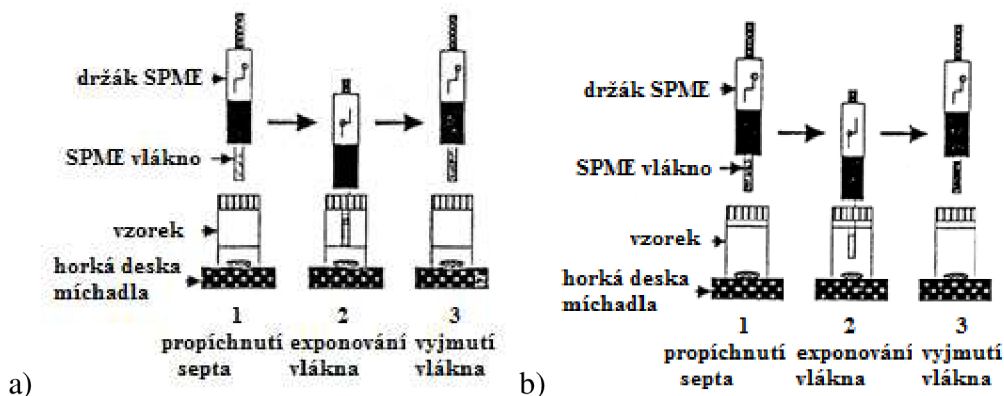
$$C_s = C_w \frac{k_1}{k_2} = C_w K, \quad (2)$$

kde K je rozdělovací koeficient [5] mezi vzorkovanou a sběrnou fází. S jeho pomocí lze na základě množství polutantů zachycených vzorkovačem vypočítat jejich koncentrace ve vzorkovaném médiu.

2.1.1.1 Solid Phase Micro Extraction (SPME)

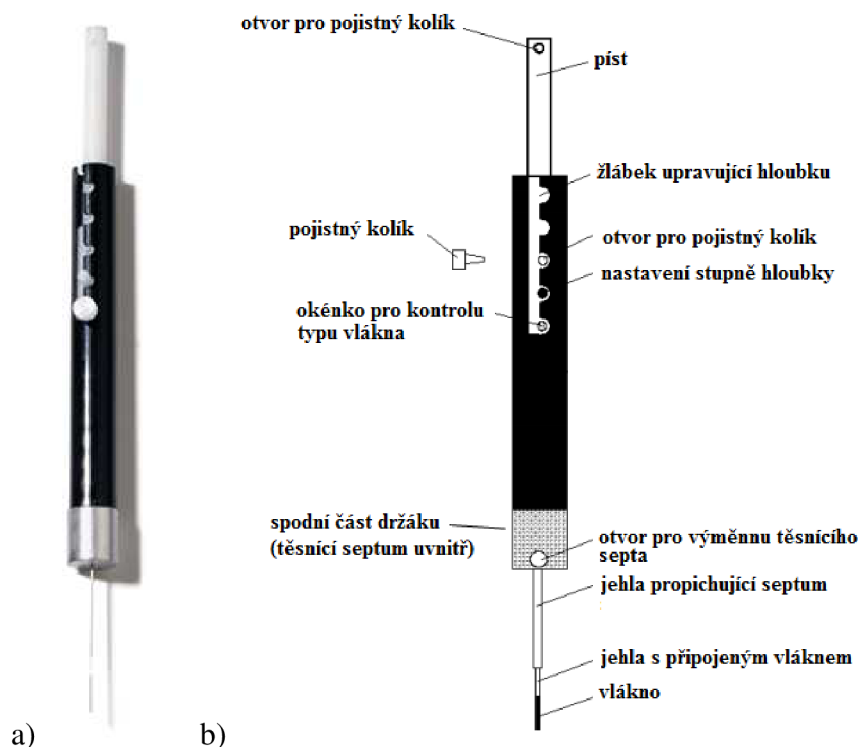
Mikroextrakce tuhými fázemi byla poprvé popsána v roce 1989 [7]. Je to jedna z technik přípravy vzorku bez použití rozpouštědla. SPME se používá pro odběr či izolaci a současně i zkoncentrování analytů z plynných či kapalných médií a nepřímo i z pevných vzorků.

Jsou dva způsoby odběru vzorku. První způsob je odběr z matrice vzorku, kdy je vlákno ponořeno do matrice (obr. 2a). Druhým způsobem je odběr z prostoru nad maticí (obr. 2b).



Obr. 2: Ukázka obou způsobů odběru vzorku, a) odběr z matrice, b) odběr z prostoru nad maticí [8]

Vzorkování analytu je založeno na transportu a sorpci na vláknu SPME potaženém tenkou vrstvou stacionární fáze. Tyto vlákna mohou být nahrazena kapilárou s upraveným vnitřním povrchem, která je z nerezové oceli. Schéma je uvedeno na obr. 3. Stacionární fáze soustřeďuje analyty na povrchu vlákna a tím je SPME vhodné k přímému použití v plynové nebo kapalinové chromatografii.



Obr. 3: a) vzorkovač SPME [9], b) schéma SPME používané k vzorkování vod [10]

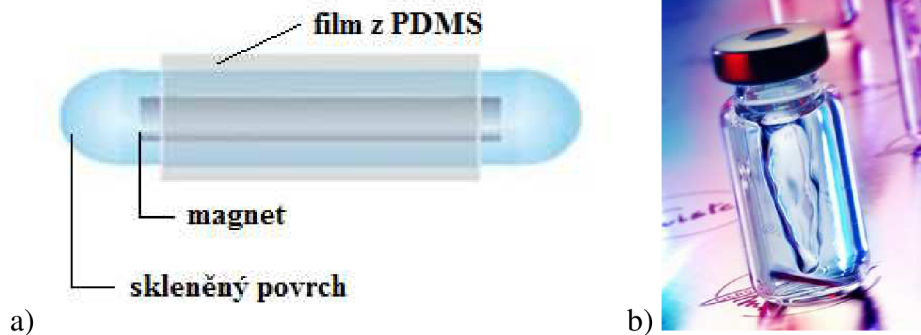
SPME je kombinací pasivní a dynamické metody. Odběr pomocí SPME je velice snadný. Doba odběru potřebná k dosažení rovnováhy je v řádu několika sekund až minut pro těkavé sloučeniny a v řádu několika minut až půl hodiny na POPs. Vzorkování tedy není vhodné pro dlouhodobý monitoring, jelikož získané výsledky jsou srovnatelné pouze s výsledky získanými jednorázovým vzorkováním [11].

SPME se používá jak pro vzorkování vod, půd i vzduchu. Ve vodách se touto metodou stanovují například BTEX, PAU a pesticidy [12].

2.1.1.2 Stir Bar Sorptive Extraction (SBSE)

SBSE bylo poprvé použito v roce 1999 skupinou kolem Pata Sandry na vzorkování kapalné fáze [13]. Odběr vzorku je prováděn přímým ponořením do kapalného vzorku. Využívá se termální desorpce. Vzorek byl poté analyzován plynovou chromatografií (GC) nebo ve spojení s hmotnostním spektrometrem. Pro analyty, které nejdou stanovit pomocí GC, bylo využito desorpce kapalinou v kombinaci s HPLC [14].

Konstrukce SBSE se skládá z magnetického míchadélka které má skleněný povrch (obr. 4). Skleněný povrch je potažen velmi tenkým filmem z polydimethylsiloxanu (PDMS) na kterém dochází k sorpci analytů.



Obr. 4: a) schéma SBSE [15], b) SBSE ve vialce [16]

Hlavní výhodou sorpce je inertnost PDMS vhodná pro labilní, mírně až středně polární a reaktivní sloučeniny bez nebezpečí katalytického rozkladu. Další výhodou je linearita sorpční izotermy, která je nutná pro kvantitativní analýzu. Nevýhodou je nízká kapacita vzorkovače [17].

Tento vzorkovač vyrábí firma Gerstel pod obchodním názvem TwisterTM [18]. SBSE je vhodné pro kvantitativní analýzu s extrémně nízkým detekčním limitem (pod ppb), navíc je to reprodukovatelná metoda. Tento vzorkovač může být opakovaně používán.

Místo PDMS se dají použít i jiné materiály vhodné pro konkrétní skupinu analytů. Míchadlo potažené alkyldiolsiloxanem je vhodné pro kofein a jeho metabolity získané z biologických roztoků. Dalším typem je míchadlo potažené molekulárně vtištěným polymerem používané například k extrakci polycyklických aromatických uhlovodíků z vzorků mořské vody. Dále byly syntetizovány polyuretanové pěny používané jako nátěr. Byly použity například na odběr vzorků triazinových herbicidů z podzemních či povrchových vod [17].

2.1.2 Integrovaní pasivní vzorkovače

Integrované vzorkovače působí v kinetické, časově integrační fázi příjmu zobrazené na křivce (obr. 1) zachycující závislost množství zachycených analytů na době expozice. V této fázi příjmu je rychlost přenosu hmoty na sběrnou fázi lineárně úměrná rozdílu chemických potenciálů kontaminantu ve sběrné fázi a ve vzorku a koncentrací kontaminantů ve vzorkovaném médiu. V době odběru vzorků nedochází k ustálení rovnováhy s okolním prostředím. Proto se předpokládá, že míra přenosu hmoty nebo vzorkovací rychlost je konstantní po celou dobu odběru vzorků a v důsledku toho je vztah mezi koncentrací cílových analytů v matrici vzorku a množství extrahovaných analytů je lineární. V této fázi vzorkování je rychlost zpětného úniku analytu ze sběrné fáze do vody zanedbatelná, vzorkovač pracuje v lineárním režimu příjmu. Rovnice (1) je zredukována do tvaru

$$C_s(t) = C_w k_1 t, \quad (3)$$

Tato rovnice se může upravit do tvaru

$$M_s(t) = C_w R_s t, \quad (4)$$

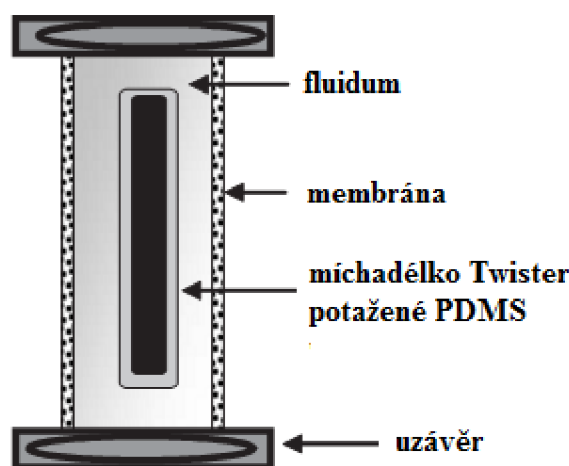
kde M_s je množství analytu ve sběrné fázi vzorkovače a R_s je konstanta úměrnosti k rychlosti vzorkování [5].

Pro tyto vzorkovače je typické, že mají vysokou kapacitu sběrné fáze. Na základě množství zachycených polutantů po celou dobu expozice je získána informace o průměrné koncentraci polutantu. Proto tyto vzorkovače poskytují časově vážený průměr (TWA) koncentrace cílových analytů ve vzorku matrice za průměrnou dobu expozice [6].

2.1.2.1 Membrane Enclosed Sorptive Coating Sampler (MESCO)

První zmínka o tomto vzorkovači byla v článku z roku 2001 [19]. Tento vzorkovač vznikl úpravou techniky bezrozpouštědlové extrakce (SBSE). Tato technika byla uzpůsobena k integrativnímu vzorkování perzistentních, hydrofobních organických polutantů ve vodném prostředí.

Vzorkovač je složený z míchadélka Twister (SBSE), které se volně pohybuje ve vaku z regenerované celulózy, sloužící jako polopropustná membrána, naplněném destilovanou vodou a uzavřeném na obou koncích svorkami [11], [19]. Schéma je uvedeno na obr. 5.



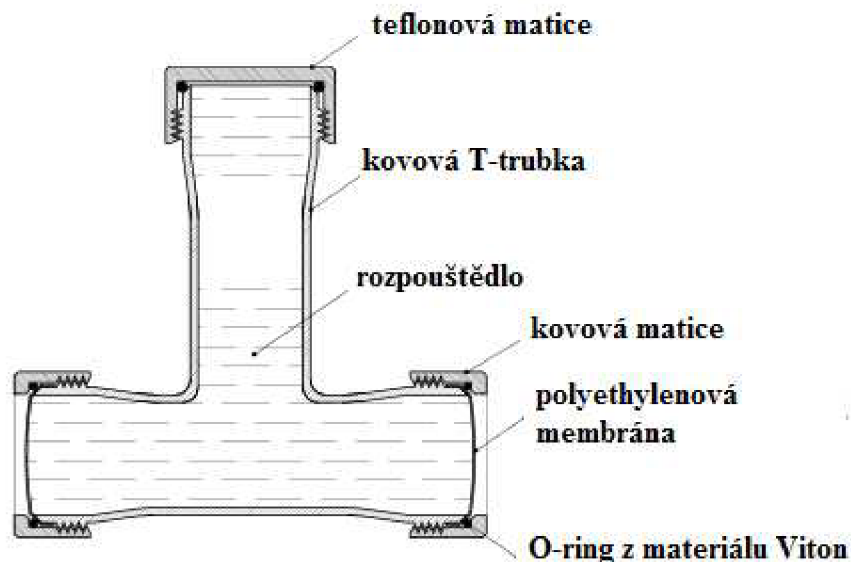
Obr. 5: Schéma vzorkovače MESCO [20]

Selektivita vzorkovače je zvýšena jednak oddělením rozpuštěných molekul od koloidů během difuze, jednak tím, že cílové hydrofobní analyty jsou selektivně extrahovány z roztoku kolem filmu z PDMS. Kombinuje pasivní vzorkování se zkoncentrováním bez použití rozpouštědla a následnou desorpci analytů přímo do chromatografického systému. Mezi výhody této metody patří nízká cena, lehká přenositelnost z důvodu miniaturizace. Tato metoda byla úspěšně použita pro pesticidy, polychlorované bifenoly a polycyklické aromatické uhlovodíky [11].

2.1.2.2 Passive In-Situ Concentration Extraction Sampler (PISCES)

Tento vzorkovač byl poprvé použit v roce 1993 [21]. Vzorkovač je sestaven z mosazné trubky ve tvaru T a polopropustné membrány z polyethylenu. Konstrukce vzorkovače je na obr. 6. Trubka je naplněna rozpouštědlem. Při vzorkování dochází k difuzi kontaminantů z vod do rozpouštědla přes polopropustnou membránu. Při vzorkování hydrofobních látek jako PCB se tyto látky hromadí v nepolárním hexanu [22]. Místo hexanu může být použit

i isooktan. Hexan je hořlavější než isooktan, což způsobuje vyšší riziko při manipulaci se vzorky. Výhodou hexanu je snadné zkoncentrování odpařováním a rovněž těkavější sloučeniny jsou lépe odděleny při analýze plynovou chromatografií. Isooktan je méně těkavý, ale doporučuje se jako rozpouštědlo například pro xylen [23], [24].



Obr. 6: Schéma PISCES [11]

Tento vzorkovač je vhodný pro vodné vzorky s nízkou koncentrací kontaminantů [11]. Používá se pro stanovení polychlorovaných bifenylů a pesticidů [25], [26].

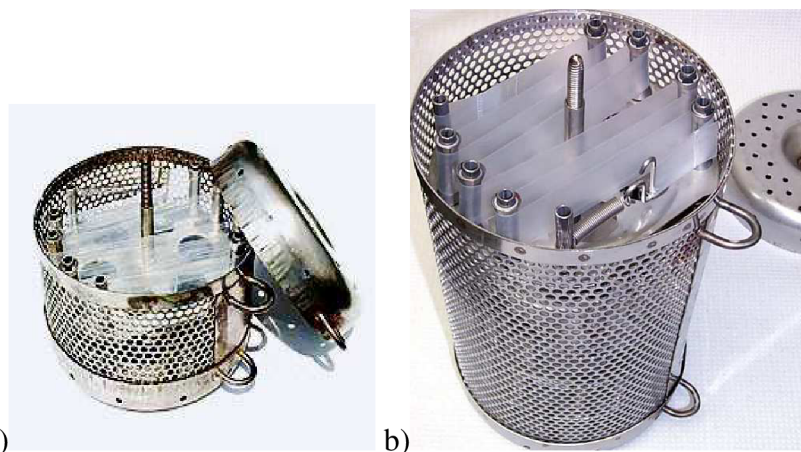
2.1.2.3 Semi-Permeable Membrane Device (SPMD)

SPMD byl vyvinut v kolektivu J. N. Huckinse a to v roce 1990 pro studium biologické dostupnosti [27]. Tento vzorkovač je nejpoužívanější z pasivních vzorkovačů. Používá se na vzorkování hydrofobních organických kontaminantů a poskytuje časově vážený průměr koncentrace cílových analytů ve vzorku matrice za průměrnou dobu expozice. Doba expozice je v řádu dnů až měsíců. SPMD je reprodukovatelná metoda vhodná i pro posouzení toxicity [28].

Skládá se z LDPE membrány ve tvaru ploché trubice naplněné trioleinem, na obou koncích zatavené [5]. SPMD je před expozicí upevněno do držáků různého provedení (obr. 7), příklad koše pro vzorkování vod je na obr. 8.



Obr. 7: Držáky různého provedení pro expozici SPMDs [29]

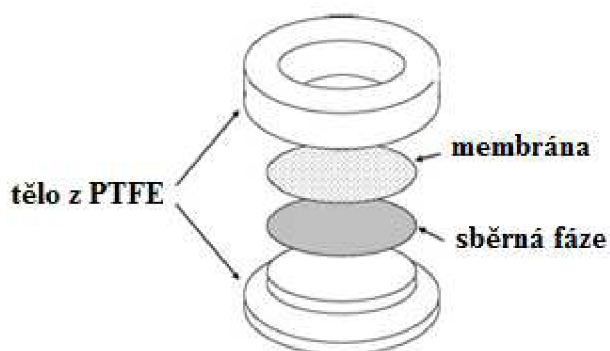


Obr. 8: a) malý koš pro 1 – 2 držáky [29], b) velký koš pro 1 – 5 držáků SPMD [30]

SPMD se používá pro hydrofobní sloučeniny, které mají $\log K_{ow}$ vyšší než 3. Používá se pro vzorkování širokého spektra látek např. polychlorované bifenyly, organochlorované pesticidy, polychlorované dibenzo-*p*-dioxiny a furany [5], organofosfáty, pyrethroidní pesticidy a další nepolární látky [28].

2.1.2.4 Chemcatcher

Tento vzorkovač byl vyvinut na Univerzitě v Portsmouthu a to v rámci projektu Evropské Unie [31]. Jeho tělo je z PTFE, dále obsahuje difuzní membrány a přijímající fázi (obr. 9). Podle toho jaké látky chceme zachytit, volíme různé typy fáze a membránu.



Obr. 9: Základní konfigurace vzorkovače Chemcatcher [32]

Pro nepolární látky se používá polyethylenová membrána, pro polární se používá polyethersulfonová membrána. Tento typ vzorkovače je i vhodný pro zachycení těžkých kovů. V tomto případě se použije acetylcelulosa nebo polyethersulfonová membrána. Více viz tabulka 2.

Tab. 2: Kombinace sorbentu a membrány pro různé sloučeniny [33]

| Stanovované sloučeniny | Sorbent | Materiál membrány |
|----------------------------------|---------------------|--|
| Polární organické sloučeniny | C18 Empore disk | polysulfonová |
| Hydrofóbní sloučeniny | C18 Empore disk | nízkohustotní polyethylen (LDPE) |
| Kovy | Chelatační disk | acetátová celulóza (CA) potažená Nafionem ¹ |
| Anorganická rtuť | Chelatační disk | polyethersulfonová |
| Organocín | C18 Empore disk | CA |
| Polární a semi-polární pesticidy | SDB-XC Empore disk | - |
| Léčiva | SDB-RPS Empore disk | - |

Pozn. : ¹ ...Nafion je syntetický kopolymer tetrafluoroethylenu (Teflon) a perfluoro-3,6-dioxa-4-methyl-7-okten-sulfonové kyseliny [34]

Používá se k zachycení polycyklických aromatických uhlovodíků (PAU), polychlorovaných bifenyliů (PCB), organochlorových pesticidů a triazinových pesticidů, rezidua léčiv [35] a těžkých kovů.

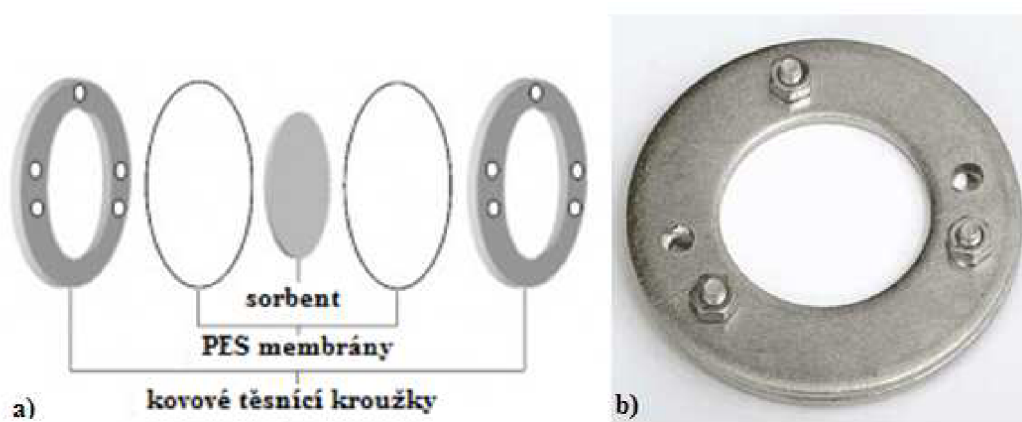
Chematcher byl například nasazen na 16 evropských tocích z a účelem monitoringu 10 polárních a semi-polárních pesticidů [36]. V České republice byl tento typ vzorkovače použit na stanovení PAU, PCB a organochlorovaných pesticidů v řece Labi [35].

2.2 Polar Organic Chemical Integrative Sampler (POCIS)

Je to první vzorkovač výhradně používaný pro vzorkování polárních organických látek z vod. Byl patentován v roce 2002 kolektivem J. D. Pettyho [37]. Tento vzorkovač se používá na vzorkování jak hydrofilních, tak hydrofobních organických látek, které charakterizují hodnoty rozdělovacího koeficientu n-oktanol/voda K_{ow} v rozmezí od 3 do 4 [20].

2.2.1 Popis

Vzorkovač POCIS je tvořen dvěma polyethersulfonovými membránami (PES), které mají mezi sebou uzavřen sorbent sloužící jako sběrná fáze. Vzhledem k tomu, že membrány nemohou být tepelně uzavřeny, byly jako těsnící médium použity dva sešroubované kovové kroužky. Schéma vzorkovače je zobrazeno na obr. 10.



Obr. 10: a) Schéma POCIS [38], b) POCIS ve skutečnosti [39]

Vzorkovač POCIS má dvě základní konfigurace. První z konfigurací je univerzální, používá třífázovou směs Isolute ENV+ (hydroxylovaný kopolymer polystyrenu a divinylbenzenu [40]), která tvoří 80% hmotnosti sorbentu, a v něm rozptýlený Ambersorb 1500 na S-X3 Biobead. Místo Ambersorb 1500 se může použít i Ambersorb 572. Tato konfigurace je univerzální. Používá se na vzorkování pesticidů, přírodních a syntetických hormonů a dalších kontaminantů z vod [20]. Další konfigurace obsahuje sorbent Oasis HLB používaný i do kolonek na extrakci pevnou fází (SPE). Tato verze se používá pro hydrofilní léčiva z důvodu přítomnosti více funkčních skupin u léčiv, které se vážou na třífázový systém a tím znemožňují jejich eluci ze sorbentu. Výhodou tohoto vzorkovače je možnost změny sorbentu dle druhu látek, na které se vzorkovač používá.

2.2.2 Princip, teorie

Rozpuštěné hydrofilní organické látky přecházejí z okolního prostředí přes polopropustnou membránu do sorbentu. Částice, mikroorganismy a makromolekuly v průměru větší než 100 nm jsou selektivně vyloučeny. Při delší expozici (42 týdnů) je možné znečištění zařízení. Použitá PES membrána je vhodná pro snížení biologického znečištění oproti jiným polymerním materiálům používaných jako membrány v pasivních vzorkovačích. Efektivní

vzorkovací plocha je 41 cm² a hmotnost sorbentu cca 228 mg, tím se udává poměr plochy membrány k hmotnosti sorbentu, který je cca 180 cm²/g [41].

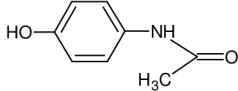
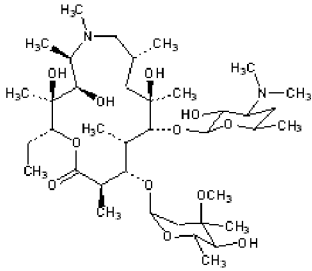
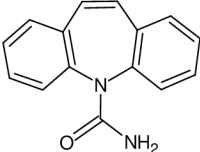
K odhadu koncentrace analytů z koncentrace v pasivním vzorkovači musí být splněny tři podmínky. První podmínkou je že, koncentrace ve vzorkovači musí být úměrná koncentraci v prostředí a rychlostní konstanty pro chemickou výměnu a rozdělovací koeficienty musí být nezávislé na koncentraci analytu v prostředí. Dále, že rychlostní konstanty a rozdělovací koeficient pro cílové analyty použitelné v podmínkách *in-situ* musí být známé. Poslední podmínkou je, že proces vzorkování by neměl významně snižovat koncentraci analytu ve vzorkovaném médiu. Akumulace polutantů v pasivním vzorkovači je řízena kinetikou prvního řádu.

2.2.3 Vzorkované sloučeniny

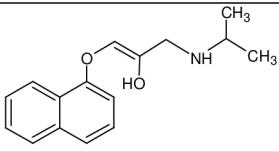
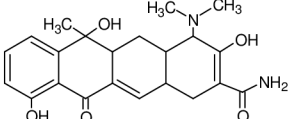
Tento vzorkovač se používá pro zachycení polárních látek, jejichž log K_{ow} je v rozmezí od 3 do 4. Hodnota 3 se používá jako mezní bod mezi hydrofilními a hydrofobními sloučeninami. Vzorkované hydrofilní látky ve své struktuře většinou obsahují jednu či více polárních skupin nebo mají významný dipólový moment.

Pomocí vzorkovače POCIS se stanovuje široké spektrum sloučenin od pesticidů (triazinové herbicidy, amidové herbicidy a organofosfátové insekticidy) až po léčiva, hormony, a další [20]. V tabulkách níže jsou znázorněny struktury sloučeniny a jejich zařazení. V tab. 3 a 4 můžeme vidět některá léčiva, např. acetaminofen, azitromycin. Do této skupiny patří i sulfonamidy a tetracykliny. Pomocí vzorkovače POCIS můžeme zachytit i metamfetamin a 3,4-methyldioxymetamfetamin (MDMA) jejichž struktura je uvedena v tab. 5.

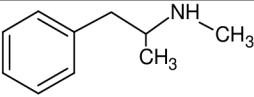
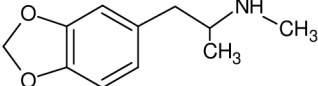
Tab. 3: Některá léčiva zachycená vzorkovači POCIS a jejich struktura, 1. část

| | Název | Zařazení | Struktura |
|--------|--------------|-----------------|---|
| Léčiva | acetaminofen | antipyretikum |  |
| | azitromycin | antibiotikum |  |
| | karbamazepin | antiepileptikum |  |

Tab. 4: Některá léčiva zachycená vzorkovači POCIS a jejich struktura, 2. část

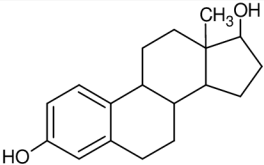
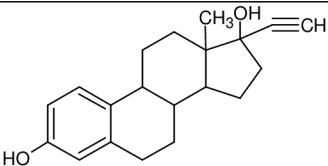
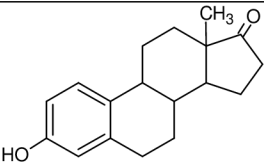
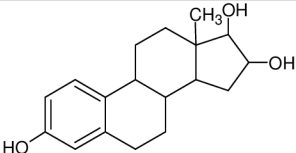
| | Název | Zařazení | Struktura |
|--------|-------------|-------------------|--|
| Léčiva | propranolol | antihypertenzivum |  |
| | tetracyklin | antibiotikum |  |

Tab. 5: Některé drogy zachycené pomocí vzorkovače POCIS, MDMA je také znám pod názvem 3,4-methylenedioxyamfetamin

| | Název | Struktura |
|-------|--------------|---|
| drogy | metamfetamin |  |
| | MDMA |  |

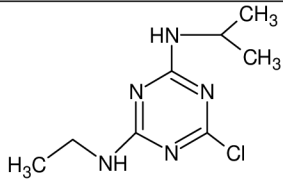
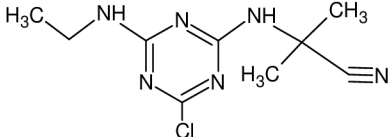
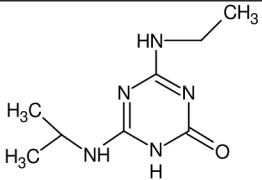
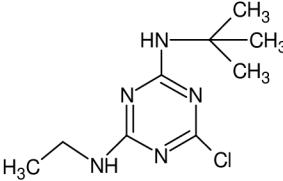
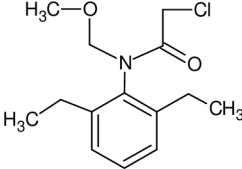
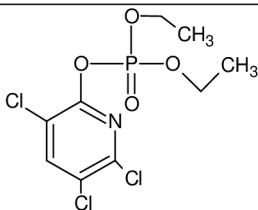
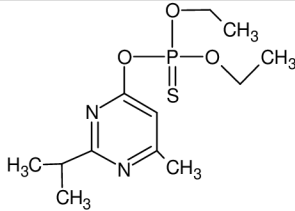
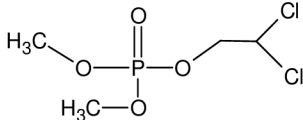
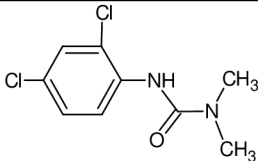
Mezi další látky zachycené pomocí vzorkovače POCIS patří hormony. V tab. 6 můžeme vidět strukturu např. 17 β -estradiolu a estriolu.

Tab. 6: Hormony zachycené vzorkovači POCIS

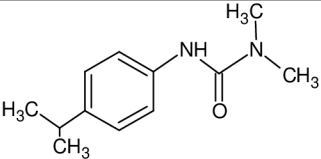
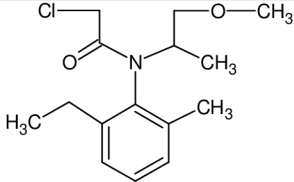
| | Název | Struktura |
|---------|-------------------------------|--|
| hormony | 17 β -estradiol |  |
| | 17 α -Ethylenestradiol |  |
| | estron |  |
| | estriol |  |

Mezi další významnou skupinu sloučenin patří pesticidy. V následující tabulce (tab. 7, 8) je znázorněna struktura vybraných pesticidů, mezi něž patří cyanazin, atrazin, alachlor a další.

Tab. 7: Vybrané pesticidy stanovené pomocí POCIS, 1. část

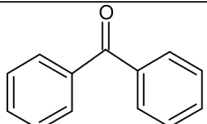
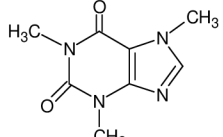
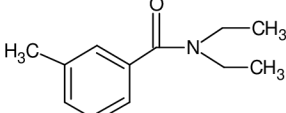
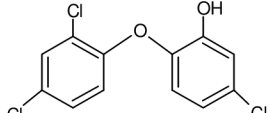
| | Název | Zařazení | Struktura |
|-----------|----------------|----------------------------|---|
| pesticidy | atrazin | triazinový herbicid |  |
| | cyanazin | triazinový herbicid |  |
| | hydroxyatrazin | triazinový herbicid |  |
| | terbutylazin | triazinový herbicid |  |
| | alachlor | acetanilidový herbicid |  |
| | chlorpyrifos | insekticid |  |
| | diazinon | insekticid |  |
| | dichlorvos | organofosfátový insekticid |  |
| | diuron | herbicid |  |

Tab. 8: Vybrané pesticidy stanovované pomocí POCIS, 2. část

| | Název | Zařazení | Struktura |
|-----------|-------------|----------|--|
| Pesticidy | isoproturon | herbicid |  |
| | metolachlor | herbicid |  |

Vzorkovač POCIS také zachycuje i některé průmyslově vyráběné látky a látky pro domácí použití. Jsou to např. alkylfenoly, kofein, N, N-diethyl-m-toluamid (DEET) a indol. V tab. 9 jsou znázorněny struktury některých výše uvedených látek.

Tab. 9: Některé průmyslově vyráběné sloučeniny a jejich struktura.

| | Název | Zařazení | Struktura |
|--------------------|------------|----------------------------------|---|
| Výrobky z průmyslu | benzofenon | ochrana před UV-A a UV-B zářením |  |
| | kofein | alkaloid |  |
| | DEET | repelentní látka |  |
| | triclosan | antiseptikum, desinfekcium |  |

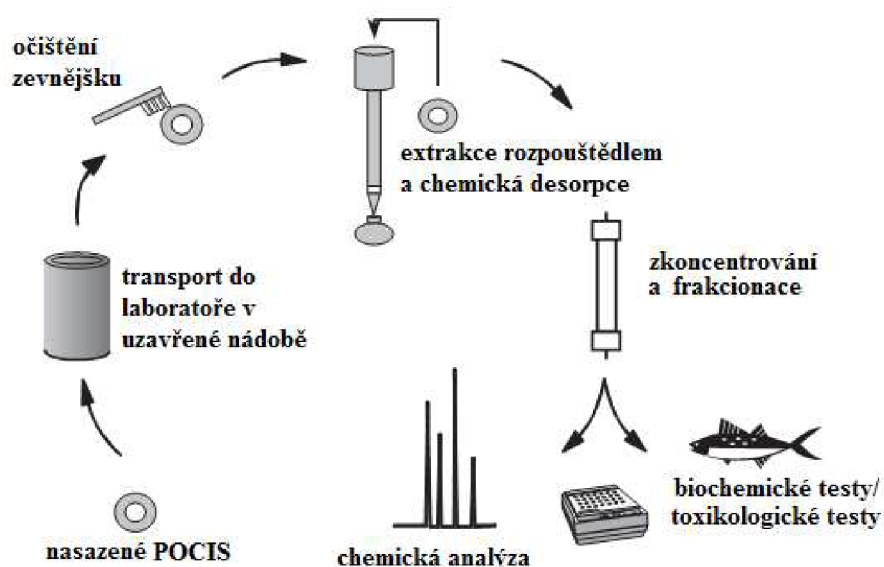
2.2.4 Použití vzorkovače POCIS

Vzorkovače jsou šrouby uchyceny na nosič, který pojme 3 vzorkovače (obr. 11a), tyto nosiče jsou zasazeny do vzorkovacího koše (obr. 11b). Tyto koše jsou pro jeden nebo pro tři nosiče. Koš se vzorkovači je ukotven na místo vzorkování pomocí kovových svorek a ocelových lanek.



Obr. 11: a) Nosič tří disků POCIS v malém koši; b) Velký koš na vzorkovače, v popředí vzorkovače POCIS a SPMD na nosičích [39]

Po vyzvednutí vzorkovače z vzorkovaného media se z koše vyjme nosič, z kterého se odejmou disky vzorkovače. Poté následuje jemné očištění, které se provádí jemným kartáčkem za současného omývání POCIS pod proudem vody. Musí se dbát na to, aby nedošlo k poškození membrán. Po uvolnění těsnících kroužků a oddělení membrán je sorbent přenesen do kolony. Poté následuje eluce a frakcionace zachycených látek obdobnými postupy jako v kapalinové chromatografii. Objem roztoku s cílovými analyty je zmenšen pomocí vakuové odpary a pomocí proudu dusíku. Poté následuje finální analýza. Vše je znázorněno na obr. 12. Vzorkovač POCIS může být použit i na bio-analýzu či testy toxicity.



Obr. 12: Schéma nakládání s vzorkovači POCIS [20]

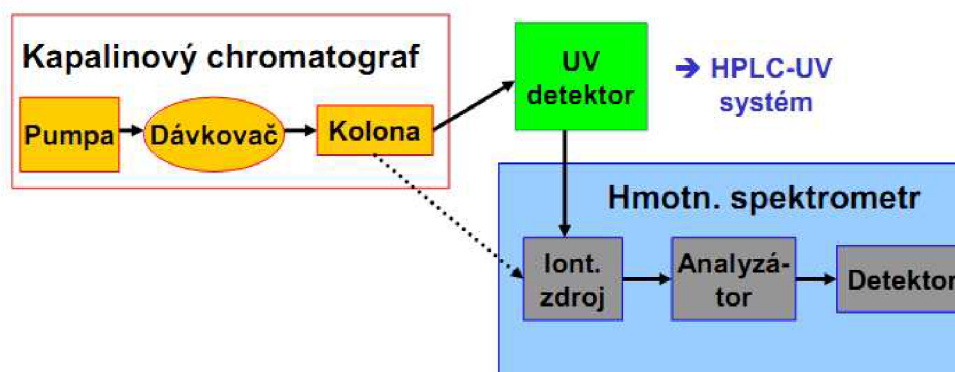
Získaný extrakt může být analyzován plynovou chromatografií s detektorem elektronového záchytu (ECD) či s plamenoionizačním detektorem (FID). Dále se používá plynová chromatografie spojená s hmotnostní spektrometrií či kapalinová chromatografie s detektorem diodového pole (DAD) nebo ve spojení s hmotnostním spektrometrem. Další možností je

i analýza získaných extraktů pomocí biochemických technik včetně techniky MICROTOX[®], estrogenového testu (YES) a androgenního testu (YAS) [20].

Vzorkovač POCIS byl například použit týmem J. R. Bidwella na monitoring pesticidů, léčiv a sterolů v jeskynních proudech na severovýchodě Oklahomy a severozápadu Arkansasu [42]. Také byl použit na stanovení léčiv v ústí řeky Seiny [43].

2.3 Vysokoúčinná kapalinová chromatografie (HPLC) ve spojení s hmotnostní spektrometrií (MS)

Kapalinová chromatografie je jedna ze separačních technik. Je to vhodná metoda pro analýzu tepelně nestálých a netěkavých sloučenin. Separace složek je založena na interakci vzorku se stacionární fází i mobilní fází (MF). Doba zdržení vzorku v koloně závisí na afinitě analytu k stacionární i mobilní fází. Je více mechanismů separace např. adsorpce, dělení na základě rozpustnosti a další. Kapalinový chromatograf u HPLC je složen z čerpadla, dávkovače vzorku, kolony, detektoru a vyhodnocovacího zařízení. Na obr. 13 je znázorněno schéma kapalinového chromatografu ve spojení s hmotnostním spektrometrem.



Obr. 13: Schéma kapalinového chromatografu s hmotnostním spektrometrem [44]

Čerpadlo zajišťuje konstantní průtok mobilní fáze. Nejčastěji se používají pístová čerpadla. Při pohybu pístu dochází k vytlačení malého objemu mobilní fáze do systému a při zpětném pohybu pístu se komora zaplní mobilní fází.

Zařízení pro gradientovou eluci umožňuje plynule měnit složení mobilní fáze. Prvním typem je soustava dvou čerpadel, z nichž každé dávkuje jednu složku mobilní fáze. Gradient se vytváří postupnou změnou průtoků na obou čerpadlech. Druhým typem je až čtyřcestný ventil umístěný na sání čerpadla, který umožňuje přepínání mezi složkami mobilní fáze. Před vstupem do čerpadla je směs důkladně promíchána ve směšovací komoře. U těchto zařízení lze nastavit libovolný průběh gradientu s použitím až čtyř složek mobilní fáze.

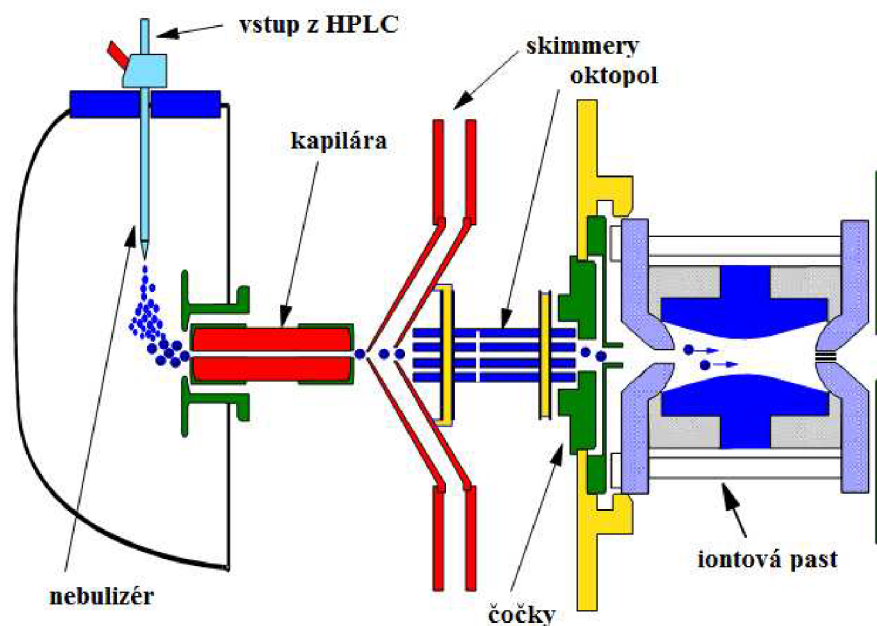
K dávkování vzorku se používá šesticečný kohout s dávkovací smyčkou. Při dávkování je nejprve smyčka naplněna vzorkem a poté je ventil přepnut do druhé polohy, kdy smyčkou protéká mobilní fáze, která unáší vzorek do kolony [45].

Materiál kolony musí odolávat relativně vysokým pracovním tlakům a zároveň musí být odolný k chemickému působení MF. Z tohoto důvodu se jako materiál kolony používá

antikorozivní ocel, tvrzené borosilikátové sklo nebo jejich kombinace. S rostoucí délkou kolony se zvyšuje účinnost separace, doba analýzy a pracovní tlak, ale klesají s rostoucím průměrem náplně kolony. Náplně kolon jsou založeny na anorganické matici (silikagel, oxid hlinitý, ...), na kterou jsou chemicky vázány či uchyceny různé stacionární fáze. Volba mobilní fáze závisí na druhu stacionární fáze. Při použití systému s normálními fázemi je stacionární fáze polární a mobilní fází je nepolární rozpouštědlo. Při použití systému s obrácenými fázemi je stacionární fáze nepolární a mobilní fáze u tohoto systému je polární [46].

Spojením HPLC s hmotnostní spektrometrií jsme schopni analyzovat široké spektrum sloučenin. Tato metoda se používá na tepelně labilní, vysoce polární nebo vysokomolekulární látky. Ve spojení s hmotnostní spektrometrií (obr. 14) se jako iontový zdroj nejčastěji používá elektrosprej.

Elektrosprej patří do měkkých ionizačních technik. Eluát prochází kapilárou na kterou je vloženo vysoké napětí. Při výstupu z kapiláry se tvoří tzv. Taylorův kužel. Vznikající kapičky nesou na povrchu velké množství nábojů. Následným odpařováním rozpouštědla dochází k zvýšení hustoty povrchového náboje. Při dosažení kritické hodnoty dochází k tzv. Coulombické explozi, k rozpadu na menší kapičky až na jednotlivé ionty [47], [48].



Obr. 14: Schéma napojení MS na HPLC [44]

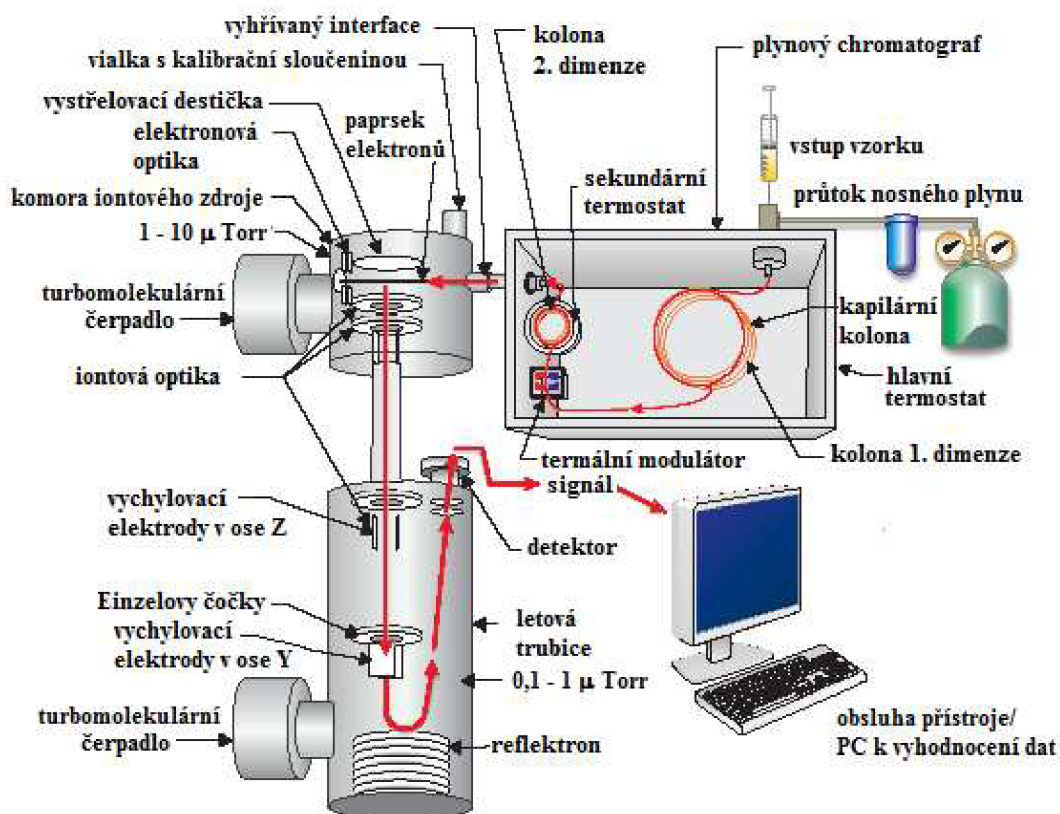
Vznikající ionty dále pokračují do analyzátoru. Mezi analyzátory patří iontová past nebo kvadrupól a další. Z analyzátoru jsou ionty vypuzovány do detektoru a odtud jde signál do vyhodnocovacího zařízení.

2.4 Dvojměrná plynová chromatografie ve spojení s hmotnostní spektrometrií (GCxGC-TOF MS)

Oproti jednorozměrné plynové chromatografii má dvojměrná (2D) plynová chromatografie výhody ve vysokém rozlišení. To je dosaženo použitím dvou různých

stacionárních fází (např. nepolární a polární) během jedné analýzy, což umožňuje lepší charakterizaci komplexních vzorků.

Klíčem k zvýšení rozlišení je termální modulátor umístěný mezi obě kolony. Skládá se z robustního dvoustupňového systému, který vytváří dvě odlišné zóny střídavě chlazené kapalným dusíkem a zahříváné horkým vzduchem zajišťující převod separovaných látek z první kolony do druhé. Termostat sekundární kolony slouží pro optimalizaci separace na druhé koloně [49], [50]. Schéma GCxGC-TOF MS je uvedeno na obr. 15.



Obr. 15: Schéma GCxGC-TOF MS [49]

Kromě TOFMS detekce v systému GCxGC nabízí různé kvalitativní výhody. Dle povahy stacionární fáze jsou získávány chromatogramy se zřetelným zobrazením skupin analytů seřazených dle specifické chemické vlastnosti. To umožňuje přesnější identifikaci jednotlivých analytů.

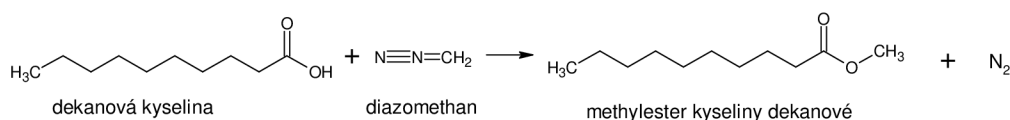
U TOF analyzátoru dochází k rozdělení iontů podle m/z na základě jejich odlišné doby letu z iontového zdroje do detektoru. Ionty s vyšším poměrem m/z jsou pomalejší než ionty s nižším m/z , proto k detektoru nejdříve dorazí lehčí ionty. Délka dráhy letu je důležitá pro dosažení vhodného rozlišení. Pro použití TOF analyzátoru je nutné použít iontový zdroj v pulzním režimu [51]**Chyba! Nenalezen zdroj odkazů.**

2.4.1 Derivatizace v plynové chromatografii

Použití derivatizace spočívá ve změně struktury analyzované sloučeniny za účelem zvýšení těkavosti, případně zvýšení odezvy analyzovaných sloučenin v použitém detektoru. Derivatizační činidla umožňují analyzovat sloučeniny, které jinak nelze pomocí plynové chromatografie separovat. Derivatizace se používá ke zlepšení rozlišení a snížení polaritativy sloučenin, dává možnost analýzy tepelně nestálých sloučenin, přispívá k zlepšení účinnosti separace a ke zlepšení stability sloučenin. Volba derivatizačního činidla závisí na funkčních skupinách, které vyžadují derivatizaci, a rovněž na přítomnosti jiných funkčních skupin v molekule. Volbu činidla dále ovlivňuje chemická struktura a vlastnosti derivatizované molekuly.

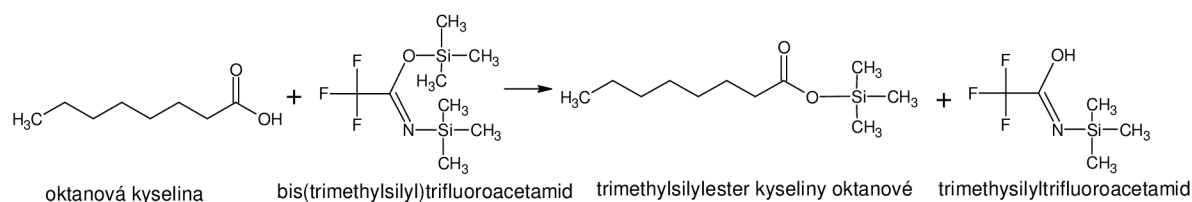
Při použití derivatizačního činidla nesmí docházet k strukturálním změnám v průběhu vzniku derivátu, ke ztracení vzorku během reakce. Výsledný derivát musí být stabilní v závislosti na čase. Při derivatizaci se používají různé derivatizační techniky mezi které patří acylace, alkylace (methylace, acetylace) a silylace [52].

Při methylaci dochází k náhradě aktivního vodíku za alkyl. Jako příklad je uvedena reakce kyseliny dekanové a diazomethanu, kdy vzniká methylester kyseliny dekanové (obr. 16). Mezi methylační činidla patří výše zmíněný diazomethan, dále například alkylhalogenidy (pentafluorobenzylbromid) a alkoholy [53].



Obr. 16: Reakce kyseliny dekanové s diazomethanem

Při silylaci dochází k náhradě aktivního vodíku trimethylsilylovou skupinou. Příklad je uveden na obr. 17, kde je zobrazena reakce kyseliny oktanové s bis(trimethylsilyl)trifluoroacetamidem (BSTFA).



Obr. 17: Reakce kyseliny oktanové s BSTFA

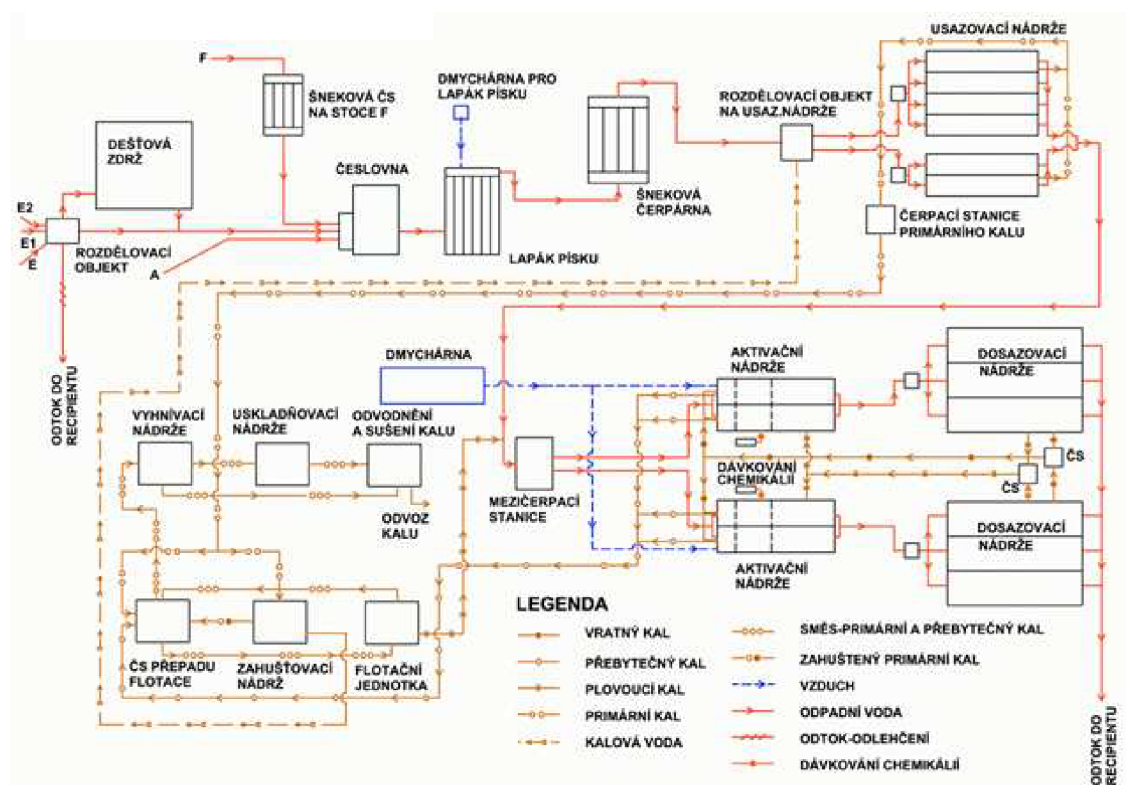
2.5 Čistírna odpadních vod v Brně-Modřicích

Čistírna je využívána k čištění odpadních vod přiváděných z kanalizačních stok a pomocí čerpacích stanic i z širokého okolí Brna. Nyní jsou k čistírně odpadní vody (ČOV) napojeny i města Kuřim, Modřice, obce Želešice, Česká u Brna, Šlapanice, Šlapanice-Bedřichovice, Ostopovice, Moravské Knínice, Lipůvka, Podolí, Ponětovice a Rozdrojovice.

Původní čistírna odpadních vody byla do provozu uvedena v roce 1961, a to jako klasická dvoustupňová čistírna s anaerobní stabilizací kalu. S rozvojem města a hydraulickým i látkovým přetížením bylo prováděno postupné rozšíření prakticky celé ČOV a to v průběhu 80. let. Již od roku 1992 se připravovala celková rekonstrukce a rozšíření ČOV. Potřeba

realizace se stávala naléhavější. Cílem bylo zajistit splnění všech limitů pro vypouštění vyčištěných odpadních vod dle českých i evropských norem a předpisů a zároveň zajistit dostatečnou kapacitu zařízení aby bylo vyhověno stále rostoucí poptávce města Brna a okolních aglomerací. Koncem května roku 2001 byla stavba zahájena a dokončena koncem roku 2003. Jednoletý zkušební provoz byl zahájen 1. ledna 2004. Po kolaudaci je stavba v trvalém provozu.

Čištění odpadní vody se dělí na mechanický a biologický stupeň a dále na kalové hospodářství viz obr. 18.



Obr. 18: Blokové schéma ČOV Brno - Modřice

Mechanický stupeň se skládá z lapáků šterku, česel, lapáku písku, pračky písku a usazovací nádrže. Surová odpadní voda přitéká na čistírnu přes přítokový objekt. Při vyšším průtoku se dešťová voda nejprve shromažďuje v dešťové zdrži. Po skončení dešťové události je voda ze zdrže přečerpána zpět do čistícího procesu. Voda, která přitéká do ČOV, je nejprve zbavována hrubého šterku v lapáku šterku poté přechází přes česla. Shrabky s česly jsou lisovány a poté propírány vodou. Voda z česlovny dále pokračuje do provzdušňovaného lapáku písku, kde se separuje i tuk. Písek je přetříděn v třídičce a pračce písku. Poté je písek uložen do kontejneru. Dále je voda distribuována do jednotlivých usazovacích nádrží, kde je zajištěno mechanické odstranění sedimentujících látek.

Biologický stupeň se skládá z aktivační a dosazovací nádrže. Voda je vedena z usazovacích nádrží do aktivační zóny. Aktivace je rozdělena na dvě samostatně či společně provozované dráhy. Voda je nejdříve přiváděna do anaerobní nádrže s funkcí defosfatace, následně do oběhové anoxické nádrže s funkcí předřazené denitrifikace. Poslední stupněm aktivace je oxická část s jemnou aerací (malé bubliny) rozdělená na provzdušňovanou a neprovzdušňovanou zónu. Vzduch je do procesu dodáván z dmýcháren. Vratný kal z dosazovacích nádrží je pro dosažení účinné defosfatace zbaven dusičnanů denitrifikací

v předřazené anoxické nádrži, umístěné v první části aktivace. Odbourávání fosforu je přednostně zajištěno biologickým procesem. Pro odstranění zbytku biologicky neodbouraného fosforu se používá chemické srážení pomocí síranu železitého. Z aktivačních nádrží postupuje aktivační směs do dosazovacích nádrží, kde dochází k usazení a oddělení aktivovaného kalu. Usazený kal je veden přes čerpací stanici vratného kalu do preanoxické zóny aktivace. Aktivovaný přebytečný kal odebíraný z aktivace je zpracováván v kalovém hospodářství. Přечиštěná voda je vypouštěna do recipientu.

Kalové hospodářství se skládá ze zahušťovací nádrže, flotační jednotky, vyhnívací nádrže, odvodnění a sušení kalu. Primární kal z usazovacích nádrží je zahušťován a dále pokračuje do kalové směšovací nádrže. Přebytečný aktivovaný kal, přiváděný z biologického stupně, je zahušťován ve flotační jednotce. Zálohou pro zahušťování primárního i sekundárního kalu jsou jednotky mechanických sít. Ke smíchání kalů dochází v homogenní směšovací nádrži. Směsný surový kal je přečerpán do vyhnívacích komor. K odstranění především vláknitých látek slouží předřazená filtrace. Vyhnívací nádrže jsou intenzivně promíchávány a udržovány při konstantní teplotě 35°C, aby byl zajištěn růst mezofilních bakterií. Ve vyhnívacích nádržích se kal zdržuje přibližně 22 dní. Po dobu víc jak čtyř dní je stabilizovaný kal uskladněn v uskladňovacích nádržích. Z těchto nádrží je vyhnílý kal s obsahem sušiny kolem 4% odvodňován odstředivkami. Kal z odstředivky o sušině cca 24% je transportován do sušárny. Dlouhá doba zdržení kalu (přes tři hodiny) v kombinaci s průměrnou teplotou kalu kolem 100°C umožňuje kaly pasterizovat a hygienizovat. Vysušený kal o sušině 90 – 92 % je ze sušárny dopravován pomocí chlazených dopravníků do venkovních kontejnerů.

Bioplyn, který je produkován při vyhnívání kalu, je kumulován ve dvou membránových plynojemech a poté využíván pro výrobu elektrické energie a tepla v kogeneračních jednotkách o výkonu 2 x 500 kW. Pro tuto výrobu je zbavován sirovodíku v odsiřovací jednotce. Přebytečný bioplyn je spalován v hořácích zbytkového plynu [54]

3 EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST

3.1 Pasivní vzorkovače

Byly použity vzorkovače POCIS univerzální konfigurace dodávané firmou ExposMeter.

3.1.1 Expozice vzorkovačů

První nasazení vzorkovačů POCIS bylo provedeno 19. 11. 2010, další 1. 3. 2011. Pokaždé byly nasazeny 3 POCIS disky na vstup i na výstup z ČOV. POCIS disky byly ukotveny na nosič a poté umístěny do vzorkovacího koše. Vzorkovače ukotvené na vstupu do čistícího procesu byly vloženy do malého koše z důvodu zachytu malého množství zachycených nečistot. Na výstupu byl použit velký koš, kde v dalším patře byly umístěny vzorkovače POCIS ve verzi pro zachycení léčiv.

Disky byly šroubky přichyceny na nosič, poté vloženy do vzorkovacího koše, který byl uzavřen. Koš byl ukotven lanky a spuštěn do vzorkované vody. Vzorkovače byly vyjmuty po 28 dnech expozice, tedy 17. 12. 2010 a 29. 3. 2011.



Obr. 19: Zakreslení míst odběru v ČOV Brno Modřice

3.1.2 Přeprava, očištění, uchování

Vyjmuté koše s vzorkovači POCIS byly přepraveny do laboratoře, kde bylo provedeno rozšroubování a hrubé očištění. Disky nasazené na vstupu byly dosti znečištěny. Oproti tomu u disků na výstupu muselo být z povrchu koše i disků odstraněno množství bioty (řasy,

nitěnký, pijavice), což svědčí o tom, že voda na výstupu je dostatečně čistá pro výskyt bioty. Po očištění a osušení byly jednotlivé disky zabaleny od alobalu a uloženy do mrazničky.

3.2 Eluce, Extrakce

Při vypracování rešerše bylo nalezeno množství postupů na extrakci. Byl vybrán postup vycházející z projektu POCIS na Univerzitě v Maine [55].

3.2.1 Použité chemikálie

- Methanol, pro HPLC, J. T. Baker, Nizozemí
- Toluén, pro HPLC, LAB SCAN, Polsko
- Dichlormethan, Merck, Německo
- Isopropanol, pro HPLC, LAB SCAN, Polsko

3.2.2 Použité zařízení a přístroje

- Běžné laboratorní vybavení (nálevka, kádinka)
- Evaterm na sušení dusíkem a ohřev, Labicom
- Vakuová odparka Büchi Rotavapor R – 205, Vacuum Controller V – 800, Heating Bath B – 490

3.2.3 Postup

- Byla připravena prázdná kolonka.
- Po volném rozmražení byly POCIS disky rozšroubovány a membrány se sorbentem byly opatrně vyjmuty.
- Pomocí pinzety byly od sebe odděleny membrány a pomocí methanolu byl sorbent převeden do kolonky. Methanol z oplachu membrán byl jímán do odpařovacích baněk.
- Bylo připraveno 50 ml směsi rozpouštědel methanol : toluén : dichlormethan (1 : 1 : 8) kterou byl sorbent eluován. Získaný eluát byl jímán do stejných baněk, které byly použity v předchozím kroku.
- Objem v baňce byl snížen na cca 0,5 ml pomocí vakuové odparky. K odparku bylo přidáno 1,5 ml isopropanolu.
- Získaný extrakt byl vysušen bezvodým síranem sodným, předem připraveným v Pasteurových pipetkách. Na dno Pasteurovy pipetky byla vložen smotek skelné vaty na které byla nanášena centimetrová vrstva síranu sodného. Po přesušení byl snížen objem extraktu na 1 ml pomocí proudu dusíku, převeden do vialky a nachystán k analýze.

Fotografie z průběhu získávání extraktu jsou uvedeny v příloze č. 1.

3.3 Analýza

Vzorky byly analyzovány pomocí kapalinového chromatografu spojeného s hmotnostním spektrometrem a plynovým chromatografem spojeným s hmotnostním spektrometrem.

3.3.1 Analýza pomocí LC/MS

K analýze byl použit kapalinový chromatograf Agilent 1100 Series od firmy Agilent Technologies (USA) s hmotnostním spektrometrem s iontovou pastí Agilent 6320 Series od téže firmy.

3.3.1.1 Parametry analýzy

- Nástřik: 1 μ l
- Kolona: Eclipse XDB – C18 (3,5 μ m, 2,1 x 150 mm) s předkolonkou (5 μ m, 2,1 x 12,5 mm)
- Mobilní fáze:
 - Průtok mobilní fáze: 0,250 ml/min
 - Metoda 1: acetonitril (ACN) : miliQ voda (25 : 75)
 - Metoda 2: ACN : 1 mmol CH₃COONH₄ (25 : 75)
- Gradient: $t_{20} = 100 \% \text{ ACN}$, $t_{30} = 100 \% \text{ ACN}$, $t_{32} = 25 \% \text{ ACN}$
- Teplota kolony: 35 °C
- Doba analýzy: 32 minut

Hmotností spektrometr

- Rozsah molekulových hmotností: 50 – 1000
- Tlak zmlžovacího plynu (N₂): 20 psi
- Sušící plyn: dusík
- Průtok sušícího plynu: 10 l/min
- Teplota sušícího plynu: 350 °C
- Skenovací rychlost: 2 spekter/s
- Napětí na detektoru: 1970 V

3.3.2 Analýza pomocí GCxGC/MS

K analýze byl použit plynový chromatograf s hmotnostním spektrometrem Pegasus 4D GCxGC-TOF MS od firmy LECO Instrumente (USA).

3.3.2.1 Parametry dvojrozměrné analýzy

- Nástřik: 1 μ l
- Teplota nástřiku: 280 °C
- Metoda nástřiku: bezděličová
- Nosný plyn: helium
- Teplotní program:
 - primární kolona: $t_0 = 50$ °C po dobu 1 min, nárůst teploty 5 °C/min do 290 °C, teplota držena po dobu 5 minut
 - sekundární kolona: $t_0 = 60$ °C po dobu 1 min, nárůst teploty 5 °C/min do 300 °C, teplota držena po dobu 5 minut
- Kolony:
 - Primární kolona: Rxi-17 (30 m x 0,25 mm x 0,25 μ m)
 - Sekundární kolona: Rxi 5-Sil MS (1,43 m x 0,1 mm x 0,1 μ m)
- Modulátor: + 20 °C oproti teplotě primární kolony
- Hot pulse: 0,5 s
- Cooltime: 1 s

Hmotnostní spektrometr:

- Rozsah sledovaných molekulových hmotností: 35 – 550
- Skenovací rychlost: 100 spekter/s
- Napětí na detektoru: 2000 V

3.3.2.2 Parametry jednorozměrné analýzy

- Nástřik: 1 μ l
- Teplota nástřiku: 280 °C
- Metoda nástřiku: bezděličová
- Nosný plyn: helium
- Teplotní program: $t_0 = 50$ °C po dobu 1 min, nárůst teploty 10 °C/min do 300 °C, teplota držena po dobu 5 minut

Hmotnostní spektrometr:

- Rozsah sledovaných molekulových hmotností: 35 – 550
- Skenovací rychlost: 100 spekter/s
- Napětí na detektoru: 2000 V

3.3.2.3 Trimethylsilylace

Jako první metoda derivatizace byla použita trimethylsilylace. Jako trimethylsilylační činidlo byl použit N,O-bis(trimethylsilyl)trifluoroacetamid (BSTFA).

3.3.2.3.1 Chemikálie, zařízení

- N,O-bis(trimethylsilyl)trifluoroacetamid (BSTFA), Sigma-Aldrich,
- Pyridin, Sigma-Aldrich,
- Evaterm/Labicom - na ohřev a odpaření rozpouštědla

3.3.2.3.2 Postup

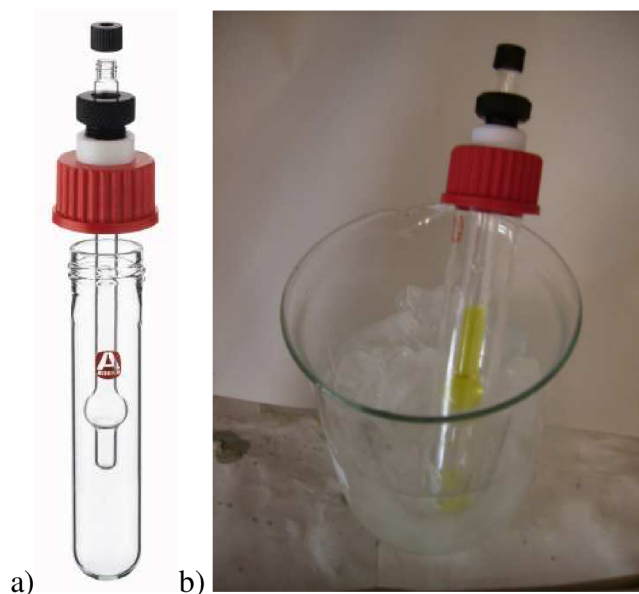
- 0,5 ml vzorku bylo odpařeno do sucha a poté bylo přidáno 100 µl pyridinu a 300 µl BSTFA.
- Tato směs byla udržována při teplotě 70 °C po dobu 60 minut.
- Poté byla směs přefiltrována přes fritu a přenesena do vialky a připravena k analýze.

3.3.2.4 Methylace

Jako druhá metoda derivatizace byla zvolena methylace pomocí diazomethanu, který byl připraven těsně před methylací v aparatuře uvedené na obr. 20.

3.3.2.4.1 Chemikálie, zařízení

- Hydroxid draselný, Sigma-Aldrich, Německo
- Diazald, Sigma-Aldrich, Německo
- Ethanol destilovaný
- Dietyléther, Sigma-Aldrich, Německo
- Aparatura: Systém 45, Sigma-Aldrich, Německo
- Běžné laboratorní sklo



Obr. 20: a) aparatura pro výrobu diazometanu [56], b) fotografie z výroby diazometanu

3.3.2.4.2 Příprava diazometanu

- Byl připraven 37% KOH rozpuštěním 1,85 g KOH v 5 ml vody.
- Byla sestavena aparatura a vložena do kádinky s ledem.
- Do vnější části aparatury byly vneseny 2 ml diethylétheru.
- Do vnitřní části bylo nasypáno 0,3 g diazaldu a přidán 1 ml diethylétheru a 1 ml etanolu. Směs byla opatrně promíchána protřepáním.
- Vnitřní část aparatury byla uzavřena uzávěrem se septem.
- Přes septum se po kapkách pomalu přidávalo 1,5 ml 37% KOH. Po každém přidání 0,5 ml byla směs lehkým protřepáním promíchána.
- Obsah vnitřní části aparatury, část s vyvíjejícím diazometanem, byl občasně promícháván. Bylo dbáno na to, aby byla aparatura pořád v ledu.
- Správný chod reakce byl vizuálně prokázán postupným žloutnutím diethylétheru ve vnější zkumavce.
- Po odebrání získaného diazometanu byla aparatura umyta acetonem a následně opláchnuta vodou.

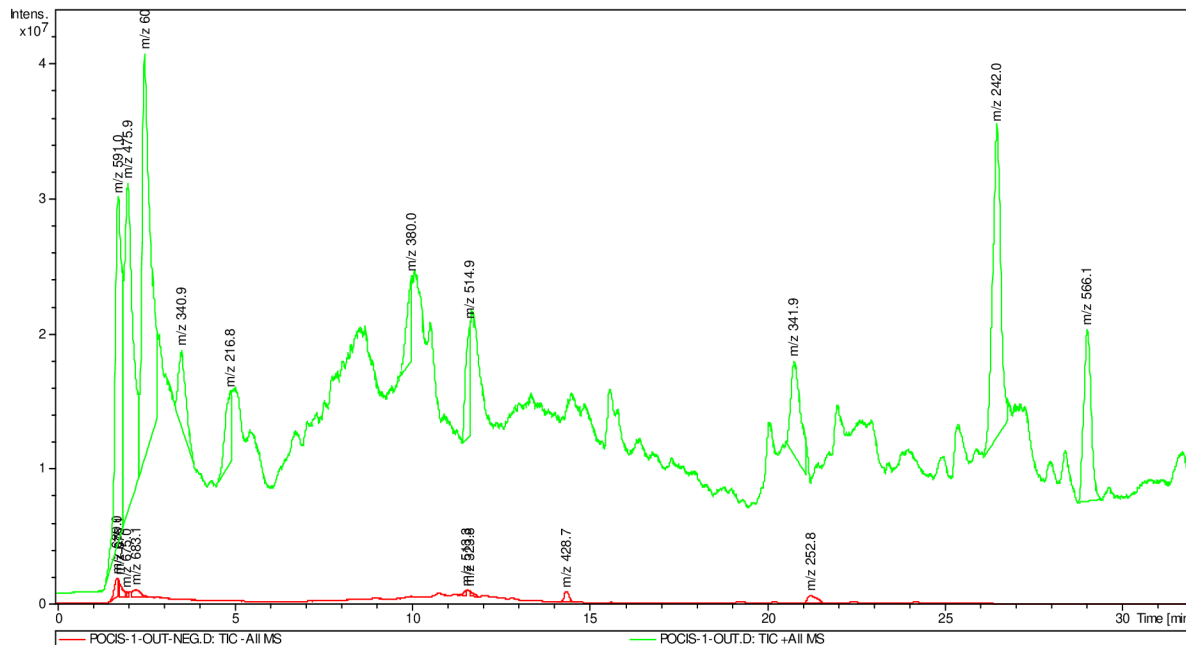
3.3.2.4.3 Postup

- Vzorek byl odpařen do sucha pod dusíkem. Poté bylo přidáno 6 kapek roztoku diazometanu v diethylétheru a po chvilce byl odpařen.
- Po odpaření bylo přidáno 50 μ l n-hexanu a poté byl extrakt přenesen do vialky a připraven k analýze.

4 VÝSLEDKY A DISKUZE

4.1 Analýza pomocí kapalinové chromatografie

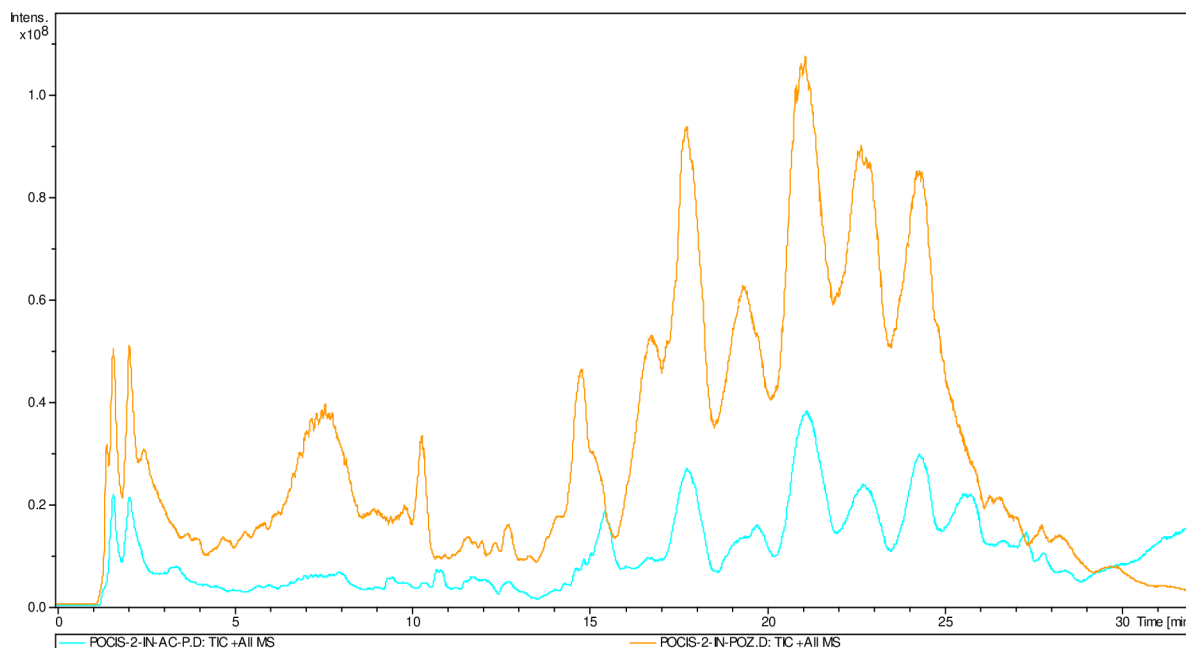
4.1.1 Optimalizace: volba módu, pozitivní či negativní



Obr. 21: Chromatogram, zhodnocení negativního a pozitivního módu

Můžeme vidět, že v pozitivním módu (zelená křivka) můžeme stanovit mnohem více látek než v negativním módu. Proto byly ostatní vzorky měřeny jen v pozitivním módu.

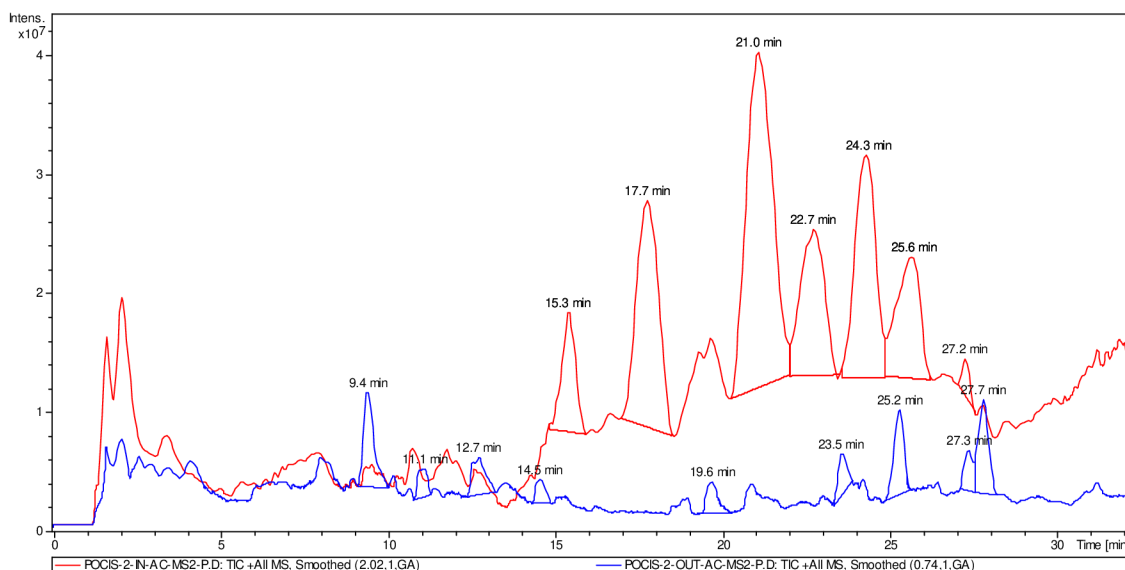
4.1.2 Optimalizace: volba mobilní fáze



Obr. 22: Chromatogram, zhodnocení volby mobilní fáze

Na obr. 22 je vidět vliv mobilní fáze. Při použití okyselené mobilní fáze dochází ke snížení intenzity a křivka je mnohem hladší než při použití neokyselené mobilní fáze.

4.1.3 Rozdíl mezi vzorky na vstupu a na výstupu

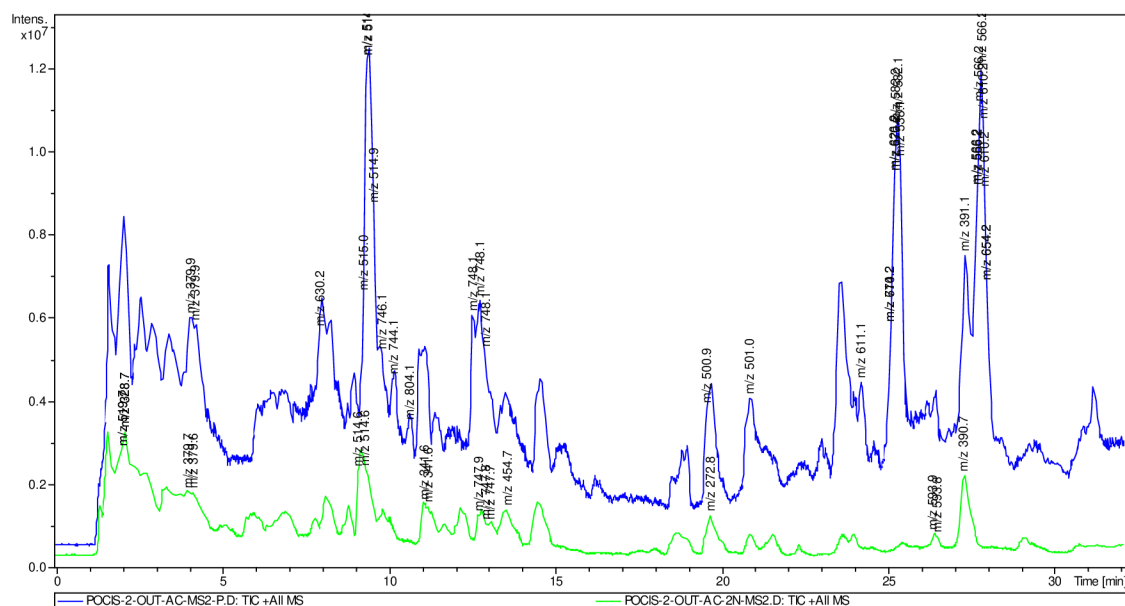


Obr. 23: Chromatogram, vzorek odebraný na výstupu

Srovnáním můžeme vidět, že ve vzorku odebraném na vstupu (červeně) je více chemických individuů než na výstupu (obr. 23).

4.1.4 Vliv okolního prostředí dle období vzorkování

První vzorky byly odebrány v období listopad – prosinec, další vzorky byly odebrány v březnu. Na obr. 24 můžeme vidět rozdíly mezi těmito vzorky. Jeden z rozdílů je hodnota intenzity, kdy u vzorku odebraného v období listopad – prosinec (modře) jsou naměřeny vyšší hodnoty intenzity a s tím spojená i koncentrace analytů.



Obr. 24: Chromatogram, vliv dle ročního období, období listopad – prosinec je modře, březen je zeleně

4.2 Analýza pomocí plynové chromatografie

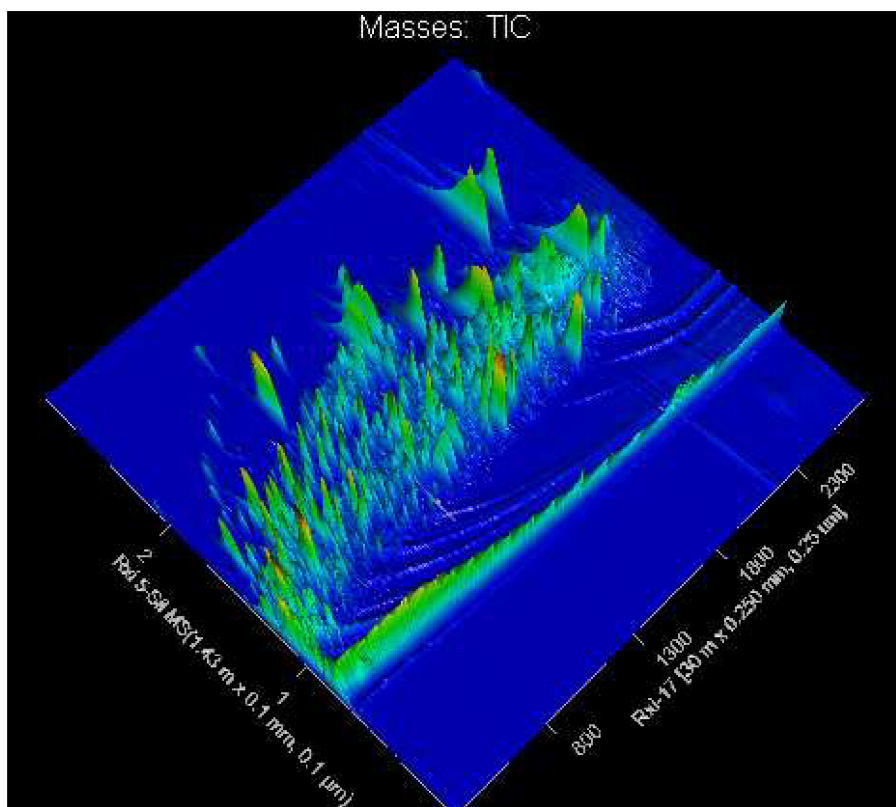
Vzorky z prvního nasazení po proběhnutí reakce s BSTFA byly analyzovány pomocí GCxGC-TOFMS. V průběhu měření došlo k závadě na modulátoru, proto byly ostatní vzorky měřeny již jednorozměrnou GC/MS. Po zjištění, že v exponovaných vzorkovačích nebyly zachyceny skoro žádné pesticidy bylo vyhodnocení zaměřeno na identifikaci přítomných látek typu mastných kyselin, vyšších alkoholů a dalších látek.

4.2.1 Sloučeniny identifikované jako trimethylsilylderiváty

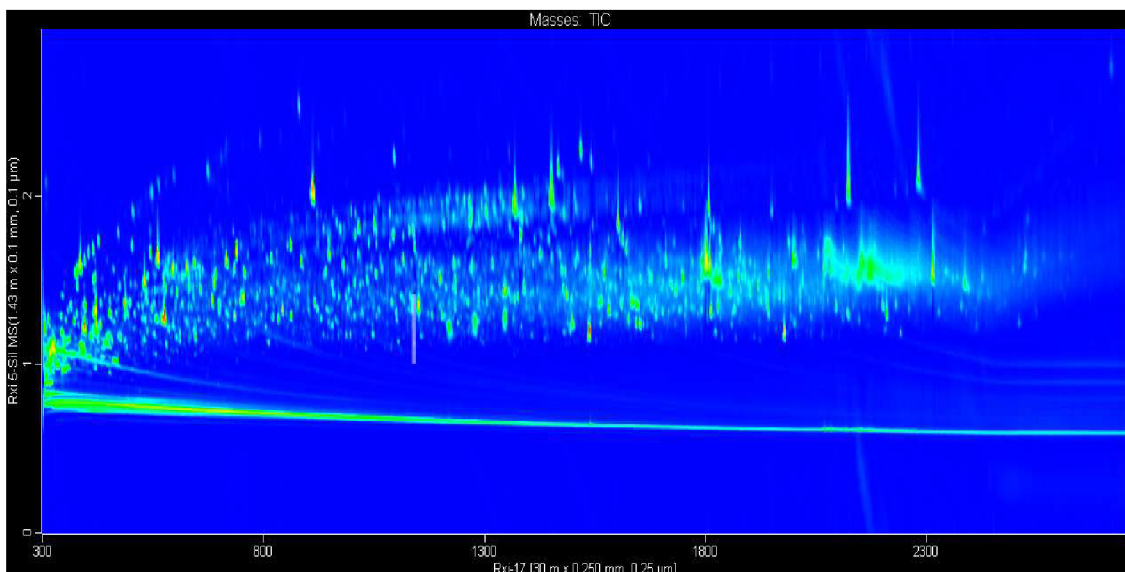
Porovnáním tabulek bylo zjištěno rozdílné složení vzorků. Např. paracetamol nebyl ve vzorku na vstupu identifikován, ale ve vzorku odebraném na výstupu ano. To mohlo být způsobeno překrytím retenčních časů. Při použití 2D GC se látky mohou lišit v retenčním čase (R. T.) na druhé koloně. Vzhledem k tomu, že se jedná o směs mnoha sloučenin, je i tato možnost někdy nepravděpodobná. Oproti tomu na výstupu nebyly identifikovány některé látky, což svědčí o tom, že látky byly zachyceny čistícími procesy v ČOV. V tabulkách je vždy uveden retenční čas (R.T.) na první koloně oddělený středníkem od retenčního času na druhé koloně. Znak „-“ znamená, že daná sloučenina nebyla v měřeném vzorku identifikována.

4.2.1.1 Ukázka 2D chromatogramu

Na obr. 25 a 26 je vidět 2D chromatogram vzorku po trimethylsilylaci. Již z obrázku 25 je vidět, že 2D chromatografie přináší lepší rozlišení a přesnější vyhodnocování separovaných látek.



Obr. 25: Trojrozměrné zobrazení 2D chromatogramu vstupního vzorku po trimethylsilylaci



Obr. 26: Contour plot 2D chromatogramu vstupního vzorku po trimethylsilylaci

4.2.1.2 Expozice POCIS v období listopad-prosinec

Tab. 10: První expozice, vzorkovače na vstupu

| Poř. | Sloučenina | 1 | 2 | 3 |
|------|---------------------------------|--------------|--------------|--------------|
| | | R. T. (s) | R. T. (s) | R. T. (s) |
| 1 | borneol | 558 ; 1,580 | - | 558 ; 1,590 |
| 2 | oktenová kyselina | 600 ; 1,410 | 600 ; 1,410 | 600 ; 1,400 |
| 3 | kaprylová kyselina (oktanová) | 633 ; 1,530 | 633 ; 1,640 | 633 ; 1,510 |
| 4 | kafr | - | 660 ; 1,210 | - |
| 5 | glycerol | 681 ; 1,380 | 681 ; 1,380 | - |
| 6 | sorbová kyselina | 693 ; 1,230 | - | 695 ; 1,230 |
| 7 | tetradecen-11-ol | 732 ; 1,640 | 732 ; 1,640 | - |
| 8 | benzenkarboxylová kyselina | 735 ; 1,250 | 735 ; 1,310 | 735 ; 1,300 |
| 9 | pelargonová kyselina (nonanová) | 756 ; 1,570 | 756 ; 1,590 | 756 ; 1,820 |
| 10 | fenyloctová kyselina | 834 ; 1,350 | 834 ; 1,620 | 834 ; 1,360 |
| 11 | dekanová kyselina | 885 ; 1,660 | 885 ; 1,720 | - |
| 12 | isotridecyl alkohol | 942 ; 1,870 | 939 ; 1,870 | 939 ; 1,870 |
| 13 | 2-heptenová kyselina | 957 ; 1,200 | - | - |
| 14 | undekanol | 996 ; 1,560 | 996 ; 1,600 | - |
| 15 | undecenová kyselina | 1023 ; 1,600 | 1023 ; 1,600 | - |
| 16 | salicylová kyselina | 1080 ; 1,420 | 1080 ; 1,420 | 1080 ; 1,410 |
| 17 | 3-hydroxydekanová kyselina | 1110 ; 1,770 | 1110 ; 1,770 | 1110 ; 1,760 |
| 18 | dodekanová kyselina | 1140 ; 1,760 | 1140 ; 1,730 | 1140 ; 1,730 |
| 19 | ibuprofen | 1230 ; 1,480 | - | 1233 ; 1,530 |
| 20 | tetradekanová kyselina | 1380 ; 1,810 | 1380 ; 1,840 | 1380 ; 1,850 |
| 21 | azelainová kyselina | 1389 ; 1,590 | 1389 ; 1,610 | 1386 ; 1,620 |

Tab. 11: První expozice, vzorkovače na vstupu, pokračování tab. 10

| Poř. | Sloučenina | 1 | 2 | 3 |
|------|---------------------------------|--------------|--------------|--------------|
| | | R. T. (s) | R. T. (s) | R. T. (s) |
| 1 | 9-tetradecenová kyselina | 1401 ; 1,700 | 1401 ; 1,770 | 1401 ; 1,690 |
| 2 | guaifenesin | 1482 ; 1,460 | 1482 ; 1,460 | - |
| 3 | 3-hydroxytetradekanová kyselina | 1551 ; 1,890 | 1551 ; 1,900 | - |
| 4 | hexadekanová kyselina | 1605 ; 1,850 | 1605 ; 1,900 | 1605 ; 1,930 |
| 5 | palmitoelaidová kyselina | 1614 ; 1,770 | 1614 ; 1,800 | 1614 ; 1,780 |
| 6 | heptadekanová kyselina | 1635 ; 1,860 | - | - |
| 7 | kotinin | 1692 ; 1,170 | 1689 ; 1,130 | 1692 ; 1,140 |
| 8 | dodekandiová kyselina | 1707 ; 1,680 | 1707 ; 1,700 | 1707 ; 1,680 |
| 9 | okadekanová kyselina | 1806 ; 1,940 | 1806 ; 2,050 | 1806 ; 1,940 |
| 10 | olejová kyselina | 1818 ; 1,830 | 1818 ; 1,840 | - |
| 11 | linolová kyselina | 1833 ; 1,800 | 1833 ; 1,840 | 1833 ; 1,830 |
| 12 | linolenová kyselina | 1863 ; 1,700 | 1863 ; 1,720 | 1863 ; 1,860 |
| 13 | kofein | 1869 ; 1,240 | 1869 ; 1,470 | 1869 ; 1,240 |
| 14 | ketoprofen | 2100 ; 1,350 | 2094 ; 1,340 | 2094 ; 1,340 |
| 15 | diklofenak | 2208 ; 1,380 | 2202 ; 1,390 | 2205 ; 1,340 |

V tomto vzorku (tab. 10 a 11) byly identifikovány některá léčiva, např. ketoprofen, ibuprofen a diklofenak. Dále byl identifikován kofein, salicylová kyselina a některé mastné kyseliny např. linolenová, palmitoelaidová. V níže uvedené tabulce chybí výsledky analýzy z třetího nasazeného vzorkovače z důvodu nemožnosti srovnání retenčních časů získaných pomocí jednorozměrné GC.

Tab. 12: První expozice, vzorkovače na výstupu

| Poř. | Sloučenina | 1 | 2 |
|------|----------------------------|-------------|-------------|
| | | R. T. (s) | R. T. (s) |
| 1 | alanin | 423 ; 1,300 | - |
| 2 | leucin | 594 ; 1,530 | 597 ; 1,570 |
| 3 | isoleucin | 627 ; 1,590 | 627 ; 1,580 |
| 4 | kafr | 660 ; 1,210 | 660 ; 1,210 |
| 5 | močovina | 699 ; 1,320 | 699 ; 1,320 |
| 6 | L-serin | 717 ; 1,590 | 717 ; 1,590 |
| 7 | benzenkarboxylová kyselina | 735 ; 1,300 | 735 ; 1,290 |
| 8 | L-threonin | 738 ; 1,670 | 738 ; 1,660 |
| 9 | pelargonová kyselina | 756 ; 1,560 | 756 ; 1,550 |
| 10 | fenyloctová kyselina | 834 ; 1,270 | - |
| 11 | dekanová kyselina | 885 ; 1,620 | 885 ; 1,610 |
| 12 | pikolinová kyselina | 969 ; 1,170 | 969 ; 1,170 |
| 13 | undekanol | 996 ; 1,560 | - |

Tab. 13: První expozice, vzorkovače na výstupu, pokračování tab. 12

| Poř. | Sloučenina | 1 | 2 |
|------|---------------------------------|--------------|--------------|
| | | R. T. (s) | R. T. (s) |
| 1 | ornithin | 1050 ; 1,770 | 1050 ; 1,770 |
| 2 | salicylová kyselina | 1080 ; 1,410 | 1080 ; 1,410 |
| 3 | 3-hydroxydekanová kyselina | 1110 ; 1,750 | - |
| 4 | L-fenylalanin | 1200 ; 1,520 | 1200 ; 1,510 |
| 5 | paracetamol | 1212 ; 1,490 | - |
| 6 | tetradekanová kyselina | 1380 ; 1,780 | 1380 ; 1,770 |
| 7 | azelainová kyselina | 1389 ; 1,590 | 1389 ; 1,570 |
| 8 | 9 -tetradecenová kyselina | 1401 ; 1,690 | 1401 ; 1,680 |
| 9 | tyrosin | 1539 ; 1,610 | 1539 ; 1,660 |
| 10 | 3-hydroxytetradekanová kyselina | 1551 ; 1,800 | - |
| 11 | hexadekanová kyselina | 1605 ; 1,750 | - |
| 12 | heptadekanová kyselina | 1635 ; 1,860 | - |
| 13 | okadekanová kyselina | 1806 ; 1,950 | 1806 ; 1,950 |
| 14 | olejová kyselina | 1818 ; 1,820 | 1818 ; 1,810 |
| 15 | terbutryn | 1857 ; 1,250 | 1860 ; 1,230 |
| 16 | linolenová kyselina | 1863 ; 1,680 | 1863 ; 1,670 |
| 17 | leveorphanol | 2037 ; 1,510 | 2037 ; 1,460 |

Ve vzorku na výstupu (tab. 12, 13) byly identifikovány některé aminokyseliny (alanin, leucin, ...), dále léčivo paracetamol a některé mastné kyseliny (azelainová, tetradekanová, olejová, ...)

4.2.1.3 Expozice v průběhu měsíce března

Jak již bylo řečeno, získané extrakty z druhého nasazení byly z technických důvodů analyzovány pomocí jednorozměrné GC/MS.

Tab. 14: Druhá expozice, vstup

| Poř. | Sloučenina | 1 | 2 | 3 |
|------|----------------------------|-----------|-----------|-----------|
| | | R. T. (s) | R. T. (s) | R. T. (s) |
| 1 | nonanová kyselina | 676,579 | 676,658 | - |
| 2 | benzenkarboxylová kyselina | 786,568 | 786,568 | - |
| 3 | fenylocotvá kyselina | 840,489 | - | - |
| 4 | fenylethanolamin | 965,859 | - | - |
| 5 | dodekanová kyselina | 1001,68 | 1001,68 | 998,458 |
| 6 | paracetamol | 1034,27 | - | - |
| 7 | ibuprofen | 1052,74 | 1052,74 | - |
| 8 | tetradekanová kyselina | 1122,64 | 1123,27 | 1120,09 |
| 9 | hexadekanová kyselina | 1234,21 | 1235,35 | 1441,11 |

Tab. 15: Druhá expozice, vstup, pokračování tab. 14

| Poř. | Sloučenina | 1 | 2 | 3 |
|------|-------------------------------|-----------|-----------|-----------|
| | | R. T. (s) | R. T. (s) | R. T. (s) |
| 1 | palmitoelaidová kyselina | 1240,19 | 1241,37 | 1243,85 |
| 2 | butyloctyl ftalát | 1283,8 | - | - |
| 3 | olejová kyselina | 1343,08 | 1340,79 | 1348,21 |
| 4 | 9,12-oktadekadienová kyselina | 1351,14 | 1351,53 | 1356,18 |
| 5 | kofein | 1386,59 | 1386,59 | 1386,65 |
| 6 | dekandiová kyselina | 1408,28 | 1408,65 | 1408,28 |
| 7 | disooktyl ftalát | 1596,73 | 1597,78 | 1597,49 |
| 8 | mono(2-ethylhexyl) ftalát | 1597,02 | 1598,02 | 1597,31 |

Tab. 16: Druhá expozice, výstup

| Poř. | Sloučenina | 1 | 2 | 3 |
|------|----------------------------|-----------|-----------|-----------|
| | | R. T. (s) | R. T. (s) | R. T. (s) |
| 1 | benzenkarboxylová kyselina | - | - | 786,118 |
| 2 | fenylethanolamin | - | 726,688 | 729,578 |
| 5 | hexadekanová kyselina | 1234,15 | 1234,24 | 1233,92 |
| 6 | palmitoelaidová kyselina | - | 1240,56 | - |
| 8 | olejová kyselina | 1342,32 | - | - |
| 9 | disooktyl ftalát | 1597,13 | 1597,63 | 1596,3 |
| 10 | mono(2-ethylhexyl) ftalát | 1596,65 | 1597,67 | 1596,99 |
| 14 | Leucin | - | 696,258 | - |
| 16 | Alanin | - | 579,258 | - |
| 17 | L-Serin | - | - | 769,028 |
| 18 | L-Prolin | - | - | 757,328 |
| 20 | L-Norvalin | - | 655,628 | 659,288 |
| 23 | L-Isoleucin | - | - | 718,958 |
| 26 | močovina | 763,168 | - | - |
| 27 | ketoprofen | 1410,14 | - | 1410,52 |
| 28 | oktadekanová kyselina | - | 1336,3 | 1335,73 |
| 29 | glycerol | 676,668 | 673,098 | 676,328 |

V období měsíce března byly ve vzorku na vstupu (tab. 14, 15) identifikovány mastné kyseliny, farmaka (paracetamol, ibuprofen) a také některé ftaláty. Ve vzorku na výstupu (tab. 16) byly identifikovány aminokyseliny, ftaláty a další sloučeniny jako glycerol, ketoprofen, močovina, atd.

4.2.2 Identifikované sloučeniny po methylaci

Sloučeniny byly identifikovány na základě porovnání naměřených spekter s knihovnou spekter. Ve vzorku byly nalezeny mastné kyseliny, např. palmitová, laurová, ale také léčiva

ibuprofen, dále kofein a další sloučeniny. Nalezené ftaláty mohou pocházet z rozpouštědel jako běžná laboratorní kontaminace.

4.2.2.1 Expozice v období listopad - prosinec

Tab. 17: Vzorkovače exponované na vstupu, první expozice

| Poř. | Sloučenina | 1 | 2 | 3 |
|------|--|-----------|-----------|-----------|
| | | R. T. (s) | R. T. (s) | R. T. (s) |
| 1 | isooktylftalát | 1599,51 | 1597,1 | 1596,38 |
| 2 | 3-methylbenzensulfonová kyselina | 1143,62 | - | - |
| 3 | 4-methylbenzensulfonová kyselina | 1101,45 | 1101,54 | 1100,8 |
| 4 | benzaldehyd | 598,308 | - | - |
| 5 | benzenpropanová kyselina | - | 873,308 | - |
| 6 | benzensulfonamid | 1218,19 | - | - |
| 7 | butyl-2-ethylhexyl ftalát | 1283,67 | 1283,53 | - |
| 8 | ibuprofen | 1050,54 | 1051 | - |
| 9 | kaprylová kyselina (oktanová kyselina) | - | 647,518 | - |
| 10 | kaprinová kyselina (dekanová kyselina) | - | 807,938 | 808,578 |
| 11 | kofein | 1385,35 | 1385,41 | - |
| 12 | laurová kyselina (dodekanová kyselina) | 952,618 | 953,108 | 953,708 |
| 13 | mono(2-ethylhexyl) ftalát | - | - | 1596,61 |
| 14 | myristová kyselina (tetradekanová) | 1084,22 | 1084,38 | - |
| 15 | N,N,N',N'-Tetraacetylethylendiamin | - | 1183,87 | - |
| 16 | N-Tosyloxy-2-methyl-3,3-bis(trifluoromethyl)aziridin | 1296,57 | - | - |
| 17 | palmitová kyselina (hexadekanová) | 1244,07 | - | - |
| 18 | p-toluen sulfonamid | - | 1278,3 | 1267,2 |
| 19 | p-toluensulfonová kyselina | - | 1104,54 | - |
| 20 | tridekanová kyselina | 1202,73 | 1202,72 | 1202,16 |
| 21 | undekanová kyselina | 1084,11 | - | - |

Tab. 18: Vzorkovače exponované na výstupu, první expozice

| Poř. | Sloučenina | 1 | 2 | 3 |
|------|----------------------------------|-----------|-----------|-----------|
| | | R. T. (s) | R. T. (s) | R. T. (s) |
| 1 | (fenylsulfonyl) benzen | 1443,04 | - | - |
| 2 | isooktyl ftalát | 1596,09 | 1596,58 | - |
| 3 | 4-methylbenzensulfonová kyselina | 1100,89 | 1101,55 | 1101,27 |
| 4 | benzenethamine (fenylethylamin) | - | 1267,59 | 1269,53 |
| 5 | benzensulfonamid | 1218,7 | 1218,01 | - |
| 6 | diklofenak | 1559,67 | 1559,88 | - |
| 7 | N,N-dimethyl-N-fenyl sulfamid | 1142,93 | 1144,61 | - |

Tab. 19: Vzorkovače exponované na výstupu, první expozice, pokračování tab. 18

| Poř. | Sloučenina | 1 | 2 | 3 |
|------|-----------------------------|-----------|-----------|-----------|
| | | R. T. (s) | R. T. (s) | R. T. (s) |
| 1 | N-butyl-benzensulfonamid | 1247,17 | 1247,04 | - |
| 2 | p-toluen sulfonamid | 1270,8 | 1271,06 | 1269,38 |
| 3 | p-toluensulfonylacetonitril | 1296,88 | 1297,11 | 1296,35 |
| 4 | tridekanová kyselina | 1202,67 | 1202,53 | - |

Při srovnání tab. 17,18 a 19 vyplývá, že u vzorku na vstupu bylo identifikováno více sloučenin. Na vstupu byly identifikovány převážně mastné kyseliny, ftaláty a některá léčiva. Na výstupu byly identifikován diklofenak, některé sulfonamidy a opět ftaláty.

4.2.2.2 *Expozice v průběhu měsíce března*

Níže jsou uvedeny tab. 20 a 21, kde jsou shrnuty identifikované sloučeniny. U vzorku na vstupu byly nalezeny především mastné kyseliny, kofein, sulfonamidy a ibuprofen. Jak můžeme vidět u vzorku na výstupu, byl zde identifikován např. Musk 36 A, který nebyl identifikován ve vzorku získaném za období listopad-prosinec. Za celý měsíc březen zde byly identifikovány sloučeniny jako např. kyselina kafrsulfonová, benzensulfonamid, diklofenak a další.

Tab. 20: Vzorkovače exponované na vstupu, druhá expozice

| Poř. | Jméno sloučeniny | 1 | 2 | 3 |
|------|------------------------------------|-----------|-----------|-----------|
| | | R. T. (s) | R. T. (s) | R. T. (s) |
| 1 | isooktyl ftalát | 1597,25 | 1596,92 | 1597,23 |
| 2 | 4-methylbenzensulfonová kyselina | 1101,71 | 1101,34 | - |
| 3 | benzenpropanová kyselina | 873,449 | 873,504 | 873,788 |
| 4 | benzensulfonamid | 1217,93 | 1218,47 | 1218,45 |
| 5 | butyl 2-ethylhexyl ftalát | 1283,63 | 1283,99 | 1284,21 |
| 6 | ibuprofen | 1050,67 | 1050,09 | 1051,26 |
| 7 | kaprinová kyselina | 808,219 | 809,144 | 808,778 |
| 8 | kofein | 1385,64 | 1385,83 | 1386,71 |
| 9 | laurová kyselina | 953,829 | 953,194 | 954,548 |
| 10 | mono(2-ethylhexyl) ftalát | 1597,54 | 1596,47 | 1597,5 |
| 11 | myristová kyselina (tetradekanová) | 1084,29 | 1084,53 | 1084,38 |
| 12 | N,N,N',N'-Tetraacetylethylendiamin | 1183,94 | 1184,07 | 1184,09 |
| 13 | N-butyl-benzensulfonamid | 1247,8 | 1247,5 | - |
| 14 | tridekanová kyselina | 1202,4 | 1202,48 | 1202,56 |
| 15 | undekanová kyselina | 1084,21 | 1084,01 | 1084,14 |
| 16 | diethylftalát | 1145,17 | 1145,12 | 1145,08 |

Tab. 21: Vzorkovače exponované na výstupu, druhá expozice

| Poř. | Jméno sloučeniny | 1 | 2 | 3 |
|------|---|-----------|-----------|-----------|
| | | R. T. (s) | R. T. (s) | R. T. (s) |
| 1 | (fenylsulfonyl) benzen | 1443,14 | 1443,33 | 1443,07 |
| 2 | isooktyl ftalát | 1596,31 | 1596,81 | 1596,61 |
| 3 | 4-methylbenzensulfonová kyselina | 1101,52 | - | 1101,5 |
| 4 | benzenethamine (fenylethylamin) | 1268,22 | - | - |
| 5 | benzensulfonamid | 1218,56 | 1218,3 | 1217,81 |
| 6 | butyl 2-ethylhexyl ftalát | - | - | 1283,85 |
| 7 | diklofenak | 1559,99 | 1559,94 | 1559,9 |
| 8 | laurová kyselina (dodekanová kyselina) | 953,348 | - | - |
| 9 | mono(2-ethylhexyl) ftalát | 1596,44 | 1596,37 | 1596,61 |
| 10 | myristová kyselina (tetradekanová) | 1084,21 | - | - |
| 11 | N-butyl-benzensulfonamid | 1247,44 | 1247,56 | 1247,91 |
| 12 | p-toluen sulfonamid | 1268,54 | - | 1267,95 |
| 13 | tridekanová kyselina | 1204,22 | 1202,83 | 1202,84 |
| 14 | undekanová kyselina | 1084,14 | - | - |
| 15 | Musk 36 A (7-Acethyl-6-ethyl-1,1,4,4-tetramethyltetralin) | 1270,13 | 1269 | 1269,05 |
| 16 | kafrsulfonová kyselina | 895,428 | 894,638 | 894,978 |
| 17 | Sulfamerazin | 1220,17 | - | - |
| 18 | Ethynylestradiol | 1539,81 | - | - |

5 ZÁVĚR

Cílem této diplomové práce bylo seznámení se s praktickým použitím vzorkovače POCIS. Byla zpracována literární rešerše zaměřená na problematiku pasivního vzorkování. Byly zde diskutovány jednotlivé pasivní vzorkovače, jejich konstrukce, vlastnosti a použití na konkrétní skupinu cílových analytů. Jelikož je tato práce zaměřena především na použití pasivního vzorkovače POCIS, byla tomuto tématu věnována celá kapitola.

Pomocí literárních zdrojů byla vyhledána vhodná technika k získání extraktu obsahujícího rezidua pesticidů z exponovaných vzorkovačů POCIS. Byla zvolena metoda eluce za normálního tlaku s použitím směsi rozpouštědel. Získaný extrakt byl analyzován pomocí HPLC/MS a GCxGC-TOFMS. Při analýze pomocí kapalinové chromatografie byly optimalizovány podmínky analýzy. Hodnotil se použitý mód skenování a volba mobilní fáze. Při analýze pomocí plynové chromatografie byla použita metoda derivatizace pomocí trimethylsilylačního a methylačního činidla.

Při vyhodnocení chromatogramů naměřených pomocí kapalinové chromatografii nebyly zjištěny konkrétní sloučeniny. I po srovnání získaných poměrů m/z nebyly ve vzorcích nalezeny a identifikovány pesticidy, proto se přikročilo k analýze pomocí plynové chromatografie. Při této analýze bylo použito 2D GC z důvodu vyšší separační účinnosti tohoto systému.

Vzorkovače POCIS byly nasazeny na městské čistírně odpadních vod v Brně-Modřicích. Vzorkovače byly nasazeny v období listopad-prosinec a v měsíci březnu po dobu 28 dnů. U vzorků z prvního období bylo identifikováno více chemických sloučenin než v druhém období. Toto lze připsat vlivu počasí. U vzorků na vstupu bylo identifikováno mnohem více chemických individuů než na výstupu. Z tohoto lze usoudit, že je čistírna odpadních vod schopna odstranit různorodé látky. Některé látky mohou být do čistírny odpadních vod zaneseny z přiváděných povrchových vod. V obou obdobích byly některá farmaka zjištěna na vstupu do čistícího procesu, ale jiná byla prokázána na jeho výstupu.

6 SEZNAM POUŽITÝCH ZDROJŮ

- [1] PROKEŠ, Roman. *Využití pasivních vzorkovačů pro měření kontaminace povrchových vod*. Brno, 2006. 112 s. Diplomová práce. Masarykova Univerzita. Dostupné z WWW: <http://is.muni.cz/th/63848/prif_m/DP11.pdf>.
- [2] ČÁSLAVSKÝ, Josef. *Stabilita vzorků při pasivním vzorkování organických polutantů v ovzduší a ve vodách* [online], 30. 4. 2004 [cit. 2011-04-03]. Dostupné z WWW: <<http://www.sigmaaldrich.com/img/assets/14920/0611.pdf>>.
- [3] ZABIEGAŁA, Bożena, et al. Passive Sampling as a Tool for Obtaining Reliable Analytical Information in Environmental Quality Monitoring. *Analytical and Bioanalytical Chemistry*. 2010, vol. 396, no. 1, s. 273-296. ISSN 1618-2642.
- [4] JANKŮ, Josef; KOHOUT, Petr. *Vzorkování zemin a půdního vzduchu pro stanovení TOL* [online], 8. 4. 2008 [cit. 2011-04-03]. Dostupné z WWW: <http://www.vscht.cz/uchop/udalosti/skripta/vzorkovani/9_Vzorkovani_zemin_a_pudniho_vzduchu.pdf>.
- [5] VRANA, Branislav, et al. Passive Sampling Techniques for Monitoring Pollutants in Water. *TrAC Trends in Analytical Chemistry*. 2005, vol. 24, no. 10, s. 845-868. ISSN 0165-9936.
- [6] SEETHAPATHY, Suresh; GÓRECKI, Tadeusz; LI, Xiaojing. Passive Sampling in Environmental Analysis. *Journal of Chromatography A*. 2008, vol. 1184, no. 1-2, s. 234-253. ISSN 0021-9673.
- [7] BELARDI, R. P.; PAWLISZYN, J. B. . The Application of Chemically Modified Fused Silica Fibers in the Extraction of Organics from Water Matrix Samples and their Rapid Transfer to Capillary Columns. *Water Pollut. Res. J. can.* 1989, vol. 24, s. 179-191.
- [8] AULAKH, J., et al. A Review on Solid Phase Micro Extraction—High Performance Liquid Chromatography (SPME-HPLC) Analysis of Pesticides. *Critical Reviews in Analytical Chemistry*, 2005, vol. 35, no. 1. pp. 71 <last_page> 85 DOI. ISSN 1040-8347.
- [9] *Labplus* [online]. 2003 [cit. 2011-04-11]. SPME. Dostupné z WWW: http://www.labplus.co.kr/catalog/500000.asp?cat_no=501514&pro_sect1=100002&pro_sect1_name=%BF%AC%B1%B8%BC%D2%B8%F0%C7%B0&pro_sect2_name=Solid%20Phase%20MicroExtraction%28SPME%29&pro_sect3_name=none&pro_sect4_name=none.
- [10] SPME Portable Field Sampler. In *SPME Portable Field Sampler with 100µm PDMS Fiber* [online]. Sigma-Aldrich, 1997 [cit. 2011-03-11]. Dostupné z WWW: http://www.sigmaaldrich.com/etc/medialib/docs/Supelco/Product_Information_Sheet/4803.Par.0001.File.tmp/4803.pdf.

- [11] NAMIESNIK, J., et al. Passive Sampling and/or Extraction Techniques in Environmental Analysis: A Review. *Analytical and Bioanalytical Chemistry*. 2005, vol. 381, no. 2, s. 279-301. ISSN 1618-2642.
- [12] OUYANG, G.; PAWLISZYN, J. SPME in Environmental Analysis. *Analytical and Bioanalytical Chemistry*. 2006, vol. 386, no. 4, s. 1059-1073. ISSN 1618-2642.
- [13] BALTUSSEN, E. , et al. Stir Bar Sorptive Extraction (SBSE), a Novel Extraction Technique for Aqueous Samples: Theory and Principles. *Journal of Microcolumn Separations*. 1999, vol. 11, no. 10, s. 737-747. ISSN 1040-7685
- [14] BICCHI, Carlo, et al. Stir Bar Sorptive Extraction (SBSE) and Headspace Sorptive Extraction (HSSE): An Overview. *LC GC North America* [online]. 01. 05. 2009, [cit. 2011-04-03]. Dostupné z WWW: <<http://chromatographyonline.findanalytichem.com/lcgc/article/articleDetail.jsp?id=599227>>.
- [15] *SRA Instruments* [online]. 2011 [cit. 2011-04-06]. SBSE. Dostupné z WWW: <http://www.srainstruments.com/P_120_SBSE.html>.
- [16] *L'Hybride* [online]. 2010 [cit. 2011-04-06]. GERSTEL GMBH & CO KG. Dostupné z WWW: <http://www.lhybride.info/fournis/fiche.php?IDEN=150>.
- [17] DAVID, Frank; TIENPOT, Bart; SANDRA, Pat. Stir-Bar Sorptive Extraction of Trace Organic Compounds from Aqueous Matrices. *LC GC North America*, 2003, vol. 21, no. 2, s. 108-118. Dostupné z WWW <<http://chromatographyonline.findanalytichem.com/lcgc/data/articlestandard//lcgceurope/262003/61539/article.pdf>>. ISSN 1527-5949.
- [18] *Gestel Twister* [online]. 2009 [cit. 2011-04-06]. Twister. Dostupné z WWW: <http://gerstelus.com/products_subcat.php?id=29>.
- [19] VRANA, Branislav, et al. Membrane-Enclosed Sorptive Coating. An Integrative Passive Sampler for Monitoring Organic Contaminants in Water. *Analytical Chemistry*. 2001, vol. 73, no. 21, s. 5191-5200. ISSN 0003-2700.
- [20] GREENWOOD, Richard D. ; GREENWOOD, Royston; VRANA, B. *Comprehensive Analytical Chemistry*. vyd. Elsevier, Amsterdam;, 2007. Passive sampling techniques in environmental monitoring s. 124-349. ISBN 0444522255.
- [21] LITTEN, Simon; MEAD, Berton; HASSETT, John. Application of Passive Samplers (Pisces) to Locating a Source of PCBs on the Black River, New York . *Environmental Toxicology and Chemistry*. 1993, vol. 12, no. 4, s. 639-647. ISSN 07307268.
- [22] BELTON, Thomas, et al. Trackdown of Polychlorinated Biphenyls (PCBs) in a Municipal Sewer System: Pilot Study at the Camden County Municipal Utility Authority

(CCMUA). *Proceedings of the Water Environment Federation*, 2005, vol. 18, s. 212 - 229. Dostupné z WWW: <http://www.state.nj.us/drbc/PMP_Resources/CCMUAstudy.pdf>.

[23] ITRC Team. *Technology Overview of Passive Sampler Technologies*, Interstate Technology & Regulatory Council, 2006.

[24] POLITO, M. J. ; and HASSETT, P. J. *Sampling for hydrophobic organic compounds using passive in-situ concentration extraction sampler (PISCES)*. Boston. vyd, 2002. 147-154 s. Symposia Papers Presented Before the Division of Environmental Chemistry American Chemical Society. Dostupné z WWW: <<http://www.envirofac.org/Pre-prints/Vol%2042%20No%202/Principles/Papers%20147-154/p%20150.pdf>>.

[25] SPORADYK, J. G., et al. Upper Hudson River PCB Trackdown Using PISCES. [online]. New York : Bureau of Habitat, Division of Fish, Wildlife and Marine Resources New York State Department of Environmental Conservation, 2005 [cit. 2011-03-15]. Dostupné z WWW: <http://www.dec.ny.gov/docs/wildlife_pdf/piscestext.pdf>.

[26] LITTEN, Simon. Enhanced Toxics Monitoring from Final Chlorinated Wastewater Effluents and Surface Waters Using the Trace Organics Platform Sampler (TOPS). [online]. New York : Division of Water, Bureau of Watershed Assessment and Research. New York State Department of Environmental Conservation, 1997 [cit. 2011-03-15]. Dostupné z WWW: <http://www.eighteenmilerap.com/TOPS_REPORT.pdf>.

[27] HUCKINS, J. ; TUBERGEN, M. ; MANUWEERA, G. Semipermeable Membrane Devices Containing Model Lipid: A New Approach to Monitoring the Bioavailability of Lipophilic Contaminants and Estimating their Bioconcentration Potential . *Chemosphere*. 1990, vol. 20, no. 5, s. 533. ISSN 00456535

[28] HUCKINS, J.; ALVAREZ, D. Semipermeable Membrane Device. [online]. Columbia : Columbia Environmental Research Center, U. S. Geological Survey, 2004 [cit. 2011-05-15]. Dostupné z WWW: <<http://www.cerc.usgs.gov/pubs/center/pdfDocs/SPMD.pdf>>.

[29] *Environmental Sampling Technologies* [online]. 2011 [cit. 2011-04-02]. SPMD. Dostupné z WWW: <<http://www.est-lab.com/spmd.php>>.

[30] *NOAA Ocean Explorer* [online]. 2006 [cit. 2011-03-11]. SPMD Canister. Dostupné z WWW: <<http://oceanexplorer.noaa.gov/technology/tools/spmds/media/open.html>>.

[31] KINGSTON, Jenny K., et al. Development of a Novel Passive Sampling System for the Time-Averaged Measurement of a Range of Organic Pollutants in Aquatic Environments . *Journal of Environmental Monitoring*, 2000, vol. 2, no. 5. pp. 487-495. ISSN 14640325.

[32] DE LA CAL, A. , et al. Evaluation of the Aquatic Passive Sampler Chemcatcher for the Monitoring of Highly Hydrophobic Compounds in Water. *Talanta*. 2008, vol. 76, no. 2, s. 327-332. ISSN 0039-9140.

[33] *University of Portsmouth: Background to Passive Sampling Techniques and the Chemcatcher* [online]. Portsmouth: 2011, [cit. 2011-03-31]. Biological Sciences. Dostupné z WWW: <<http://www.port.ac.uk/departments/academic/biology/research/marinesciences/aquaticenvironmentalchemistry/background/>>.

[34] *Chromservis* [online]. 2009 [cit. 2011-05-15]. Nafion dryers. Dostupné z WWW: <<http://chromservis.cz/item/nafion-dryers>>

[35] PULKRABOVÁ, Jana, et al. Využití pasivního vzorkování vod a porézních médií při sledování organických polutantů. *Chemické listy : Laboratorní přístroje a postupy*. 2009, 103, 2, s. 159-165. Dostupné také z WWW: <http://www.chemicke-listy.cz/docs/full/2009_02_159-165.pdf>.

[36] SCHÄFER, Ralf Bernhard, et al. Performance of the Chemcatcher® Passive Sampler when used to Monitor 10 Polar and Semi-Polar Pesticides in 16 Central European Streams, and Comparison with Two Other Sampling Methods. *Water Research*. 2008, vol. 42, no. 10-11, s. 2707-2717. ISSN 0043-1354.

[37] PETTY, Jimmie D. ; HUCKINS, James N. ; ALVAREZ, David A. *Device for Sequestration and Concentration of Polar Organic Chemicals from Water*. . The United States of America as represented by the Secretary of the Interior Washington, DC: patent number: 6,478,961. 12. 11. 2002, 2002.

[38] *Sostaqua* [online]. 2009 [cit. 2011-04-06]. 10J SISTEMAS DE MUESTREO INTEGRADO. Dostupné z WWW: <<http://www.sostaqua.com/publications/publications.php?act=10&task=37>>.

[39] *EST-lab* [online]. 2011 [cit. 2011-04-06]. Environmental Sampling Technologies. Dostupné z WWW: <<http://www.est-lab.com/pocis.php>>

[40] *C. E. Instruments* [online]. 2010 [cit. 2011-04-06]. Isolute ENV+. Dostupné z WWW: <<http://www.cethailand.com/index.php?lay=show&ac=article&Id=538666956&Ntype=32>>

[41] ALVAREZ, David A. , et al. Chemical and Toxicologic Assessment of Organic Contaminants in Surface Water using Passive Samplers. *Journal of Environmental Quality*. 2008, vol. 37, no. 3, s. 1024-1033. ISSN 1537-2537.

[42] BIDWELL, Joseph, et al. Occurrence of Organic Wastewater and Other Contaminants in Cave Streams in Northeastern Oklahoma and Northwestern Arkansas. *Archives of Environmental Contamination and Toxicology*. 2010, vol. 58, no. 2, s. 286-298. ISSN 0090-4341.

[43] TOGOLA, Anne; BUDZINSKI, Helene. Development of Polar Organic Integrative Samplers for Analysis of Pharmaceuticals in Aquatic Systems. *Analytical Chemistry*. 2007, vol. 79, no. 17, s. 6734-6741. ISSN 0003-2700.

- [44] HOLČAPEK, Michal. Spojení hmotnostní spektrometrie a separačních technik. [online]. 2011 [cit. 2011-05-15]. Dostupné z WWW: <http://holcapek.upce.cz/teaching/MS06_Spojeni_separacni_MS.pdf>.
- [45] VOLKA, Karel; FOGLE, Jaroslav; POPL, Milan et al. *Analytická chemie II*. 1. vyd. Praha : VŠCHT, 1997. 236 s. ISBN 80-708-0227-8
- [46] *Ciselniky.dasta.mzcr* [online]. 2010 [cit. 2011-05-15]. Vysokoučinná kapalná chromatografie. Dostupné z WWW: <http://ciselniky.dasta.mzcr.cz/cd_ds4/hypertext/AJALB.htm>.
- [47] HOLČAPEK, Michal. Ionizační techniky, [online]. 2011 [cit. 2011-03-15]. Dostupné z WWW: <http://holcapek.upce.cz/teaching/MS02_03_Ionizacni_techniky.pdf>.
- [48] CVAČKA, Josef. Detekce ve vysoko účinné kapalinové chromatografie. [online], 2010 [cit. 2011-03-15]. Dostupné z WWW: <http://web.natur.cuni.cz/~analchem/bosakova/hplc3.pdf>
- [49] PEGASUS 4D GCxGC-TOFMS, [online]. Leco Corporation, 2008 [cit. 2011-03-15]. Dostupné z WWW: <http://www.leco.com/products/sep_sci/pegasus_4d/pdf/PEGASUS_4D_GCxGC-TOFMS_209-183.pdf>.
- [50] PEGASUS 4D GCxGC-TOFMS, [online]. Leco Corporation, 2004 [cit. 2011-03-15]. Dostupné z WWW: <[http://www.alpha-pribor.com.ua/pdf/Pegasus4DBrochure\(209-161\).pdf](http://www.alpha-pribor.com.ua/pdf/Pegasus4DBrochure(209-161).pdf)>.
- [51] SRINIVASAN, T.G. . Development of a Reflectron Time-of-flight Mass Spectrometer for Non-Destructive Analysis of Isotope Ratios in Irradiated B C Pellets. [online], Fuel Chemistry Division Chemistry Group, IGCAR, 2010 [cit. 2011-03-18]. Dostupné z WWW: <<http://www.igcar.ernet.in/benchmark/science/31-sci.pdf>>
- [52] Guide to Derivatization Reagents for GC. *Buletin 909A* [online]. 2003, [cit. 2011-03-15]. Dostupný z WWW: <<http://www.sigmaaldrich.com/etc/medialib/docs/Supelco/Bulletin/t196909.Par.0001.File.tmp/t196909.pdf>>.
- [53] ŠIMEK, Petr. Derivatizace v hmotnostní spektrometrii. In *Škola MS. Derivatizace* [online]. České Budějovice : Biologické centrum AV ČR, v.v.i., Laboratoř analytické biochemie, 2008 [cit. 2011-03-15]. Dostupné z WWW: <http://www.bclab.eu/pdf/E3.2-MSSchool_Y08_Sec.pdf>.
- [54] *BVK* [online]. 2011 [cit. 2011-04-06]. ČOV Brno - Modřice. Dostupné z WWW: <<http://www.bvk.cz/o-spolecnosti/odvadeni-a-cistení-odpadnich-vod/cov-brno-modrice/>>
- [55] CHARLESTRA, Lucner. DETECTION OF PESTICIDES IN WASHINGTON COUNTY (MAINE) SURFACE WATERS USING POLAR ORGANIC CHEMICAL

INTEGRATIVE SAMPLER (POCIS). In CHARLESTRA, Lucner. *POCIS project report*. [online]. University of Maine : [s. n.], 2005 [cit. 2011-02-15]. Dostupné z WWW: <<http://www.maine.gov/dep/blwq/docmonitoring/swat/2004/POCIS.pdf>>.

[56] *Sigma-Aldrich* [online]. 2011 [cit. 2011-04-11]. Aldrich® diazomethane-generator with System 45. Dostupné z WWW: <http://www.sigmaaldrich.com/catalog/ProductDetail.do?lang=en&N4=Z411736|ALDRICH&N5=SEARCH_CONCAT_PNO|BRAND_KEY&F=SPEC>.

7 SEZNAM POUŽITÝCH ZKRATEK A SYMBOLŮ

| | |
|--------------|--|
| 2D | dvojrozměrná |
| ACN | acetitril |
| BSTFA | N,O-bis(trimethylsilyl)trifluoroacetamid |
| BTEX | benzen, toluen, ethylbenzen, xylol |
| $C_s(t)$ | koncentrace analytu ve vzorkovači za dobu expozice |
| C_w | koncentrace analytu ve vodném prostředí |
| CA | acetátová celulóza |
| ČOV | čistírna odpadních vod |
| DAD | detektor diodového pole |
| DEET | N, N-diethyl-m-toluamid |
| ECD | detektor elektronového záchytu |
| FID | plamenoionizační detektor |
| GC | plynová chromatografie |
| GC/MS | plynová chromatografie ve spojení s hmotnostní spektrometrií |
| GCxGC-TOF MS | dvojrozměrná plynová chromatografie ve spojení s hmotnostní spektrometrií s analyzátozem doby letu |
| HPLC | vysokoučinná kapalinová chromatografie |
| HPLC/MS | vysokoučinná kapalinová chromatografie ve spojení s hmotnostní spektrometrií |
| k_1, k_2 | rychlostní konstanty |
| K_{ow} | rozdělovací koeficient n-oktanol-voda |
| KOH | hydroxid draselný |
| LDPE | nízkohustotní polyethylen |
| MDMA | 3,4-methylendioxyamfetamin |
| MESCO | Membrane Enclosed Sorptive Coating Sampler |
| MF | mobilitní fáze |
| MS | hmotnostní spektrometrie |
| M_s | množství analytu ve sběrném médiu |
| PAU | polycyklické aromatické uhlovodíky |
| PCB | polychlorované bifenylly |

| | |
|--------|--|
| PDMS | polydimethylsiloxan |
| PES | polyethersulfonový |
| PISCES | Passive In-Situ Concentration Extraction Sampler |
| POCIS | Polar Organic Chemical Integrative Sampler |
| POPs | perzistentní organické polutanty |
| PTFE | polytetrafluoroethylen |
| R_S | konstanta úměrnosti |
| SBSE | Stir Bar Sorptive Extraction |
| SPE | extrakce na pevné fázi |
| SPMD | Solid Phase Membrane Device |
| SPME | Solid Phase Micro Extraction |
| TOF | analyzátor doby letu |
| TWA | časově vážený průměr |
| YAS | androgenní test |
| YES | estrogenový test |

8 REJSTŘÍK OBRÁZKŮ

| | |
|---|----|
| Obr. 1: Rozdělení pasivních vzorkovačů [3], [6] | 10 |
| Obr. 2: Ukázka obou způsobů odběru vzorku, a) odběr z matrice, b) odběr z prostoru nad maticí [8]..... | 10 |
| Obr. 3: a) vzorkovač SPME [9], b) schéma SPME používané k vzorkování vod [10]..... | 11 |
| Obr. 4: a) schéma SBSE [15], b) SBSE ve vialce [16] | 12 |
| Obr. 5: Schéma vzorkovače MESCO [20] | 13 |
| Obr. 6: Schéma PISCES [11] | 14 |
| Obr. 7: Držáky různého provedení pro expozici SPMDs [29]..... | 14 |
| Obr. 8: a) malý koš pro 1 – 2 držáky [29], b) velký koš pro 1 – 5 držáků SPMD [30] | 15 |
| Obr. 9: Základní konfigurace vzorkovače Chemcatcher [32] | 15 |
| Obr. 10: a) Schéma POCIS [38], b) POCIS ve skutečnosti [39]..... | 17 |
| Obr. 11: a) Nosič tří disků POCIS v malém koši; b) Velký koš na vzorkovače, v popředí vzorkovače POCIS a SPMD na nosičích [39]..... | 22 |
| Obr. 12: Schéma nakládání s vzorkovači POCIS [20] | 22 |
| Obr. 13: Schéma kapalinového chromatografu s hmotnostním spektrometrem [44] | 23 |
| Obr. 14: Schéma napojení MS na HPLC [44]..... | 24 |
| Obr. 15: Schéma GCxGC-TOF MS [49] | 25 |
| Obr. 16: Reakce kyseliny dekanové s diazometanem | 26 |
| Obr. 17: Reakce kyseliny oktanové s BSTFA..... | 26 |
| Obr. 18: Blokové schéma ČOV Brno - Modřice..... | 27 |
| Obr. 19: Zakreslení míst odběru v ČOV Brno Modřice..... | 29 |
| Obr. 20: a) aparatura pro výrobu diazometanu [56], b) fotografie z výroby diazometanu | 34 |
| Obr. 21: Chromatogram, zhodnocení negativního a pozitivního módu..... | 35 |
| Obr. 22: Chromatogram, zhodnocení volby mobilní fáze..... | 35 |
| Obr. 23: Chromatogram, vzorek odebraný na výstupu | 36 |
| Obr. 24: Chromatogram, vliv dle ročního období, období listopad – prosinec je modře, březen je zeleně..... | 36 |
| Obr. 25: Trojrozměrné zobrazení 2D chromatogramu vstupního vzorku po trimethylsilylaci | 37 |
| Obr. 26: Contour plot 2D chromatogramu vstupního vzorku po trimethylsilylaci | 38 |

9 REJSTŘÍK TABULEK

| | |
|--|----|
| Tab. 1: Výhody a nevýhody pasivních vzorkovačů [2], [3], [4] | 9 |
| Tab. 2: Kombinace sorbentu a membrány pro různé sloučeniny [33] | 16 |
| Tab. 3: Některá léčiva zachycená vzorkovači POCIS a jejich struktura, 1. část..... | 18 |
| Tab. 4: Některá léčiva zachycená vzorkovači POCIS a jejich struktura, 2. část..... | 19 |
| Tab. 5: Některé drogy zachycené pomocí vzorkovače POCIS, MDMA je také znám pod názvem 3,4-methylendioxyamfetamin | 19 |
| Tab. 6: Hormony zachycené vzorkovači POCIS | 19 |
| Tab. 7: Vybrané pesticidy stanovované pomocí POCIS, 1. část..... | 20 |
| Tab. 8: Vybrané pesticidy stanovované pomocí POCIS, 2. část..... | 21 |
| Tab. 9: Některé průmyslově vyráběné sloučeniny a jejich struktura. | 21 |
| Tab. 10: První expozice, vzorkovače na vstupu..... | 38 |
| Tab. 11: První expozice, vzorkovače na vstupu, pokračování tab. 10 | 39 |
| Tab. 12: První expozice, vzorkovače na výstupu..... | 39 |
| Tab. 13: První expozice, vzorkovače na výstupu, pokračování tab. 12 | 40 |
| Tab. 14: Druhá expozice, vstup..... | 40 |
| Tab. 15: Druhá expozice, vstup, pokračování tab. 14 | 41 |
| Tab. 16: Druhá expozice, výstup..... | 41 |
| Tab. 17: Vzorkovače exponované na vstupu, první expozice..... | 42 |
| Tab. 18: Vzorkovače exponované na výstupu, první expozice..... | 42 |
| Tab. 19: Vzorkovače exponované na výstupu, první expozice, pokračování tab. 18 | 43 |
| Tab. 20: Vzorkovače exponované na vstupu, druhá expozice | 43 |
| Tab. 21: Vzorkovače exponované na výstupu, druhá expozice | 44 |

10 PŘÍLOHA

10.1 Fotografie z průběhu získávání extraktu



Fotografie 1: POCIS před rozšroubováním



Fotografie 2: POCIS po oddělení těsnícího kovového kroužku



Fotografie 3: Sorbent vzorkovače POCIS na membráně



Fotografie 4: Aparatura na přenesení sorbentu do kolonky



Fotografie 5: Aparatura připravená na eluci směsí rozpouštědel



Fotografie 6: Aparatura na odchyčení zbytkové vody pomocí bezvodého síranu sodného