

Pasivno uzorkovanje sedimenta

Passive sampling of sediments



Branislav Vrana

Masaryk University, Faculty of Science, Centre RECETOX, Kamenice 753/5, 625 00 Brno, Czechia

MUNI | RECETOX



Outline

Introduction - methods of passive sampling in sediments

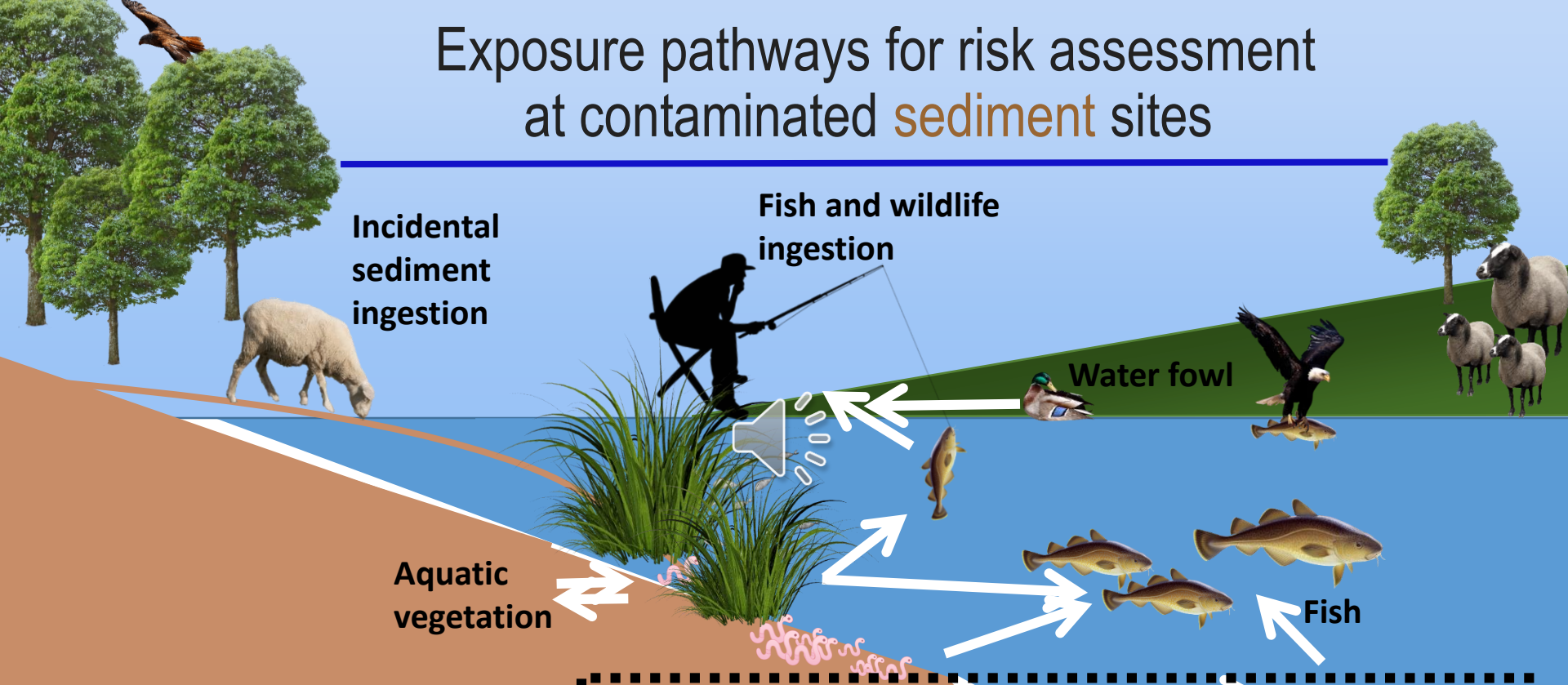
Principles of multi-ratio equilibrium passive sampling in sediments

2 case studies- measuring levels of HOCs in the Danube River sediment

Conclusions

U svojoj prezentaciji, fokusiraću se na hidrofobne organske zagađujuće materije koji imaju tendenciju da se akumuliraju u sedimentima, kao što su PAH, PCB, hlorisani pesticidi, ftalati itd.

Exposure pathways for risk assessment at contaminated sediment sites



Efikasno upravljanje rizikom i sanacija kontaminiranih sedimenata zahteva razumevanje načina na koji se kontaminanti oslobađaju iz sedimenta, transportuju i preuzimaju od strane receptora. Hidrofobne organske zagađujuće materije kada se nađu u vodenim ekosistemima imaju tendenciju vezivanja za sedimente. Ukoliko dođe do promene uslova u ispitivanim ekosistemima, može doći i do desorpcije zagađujućih organskih materija u vodu, što za posledicu može imati negativne efekte kako na prisutne vodene organizme, tako i na zdravlje ljudi.

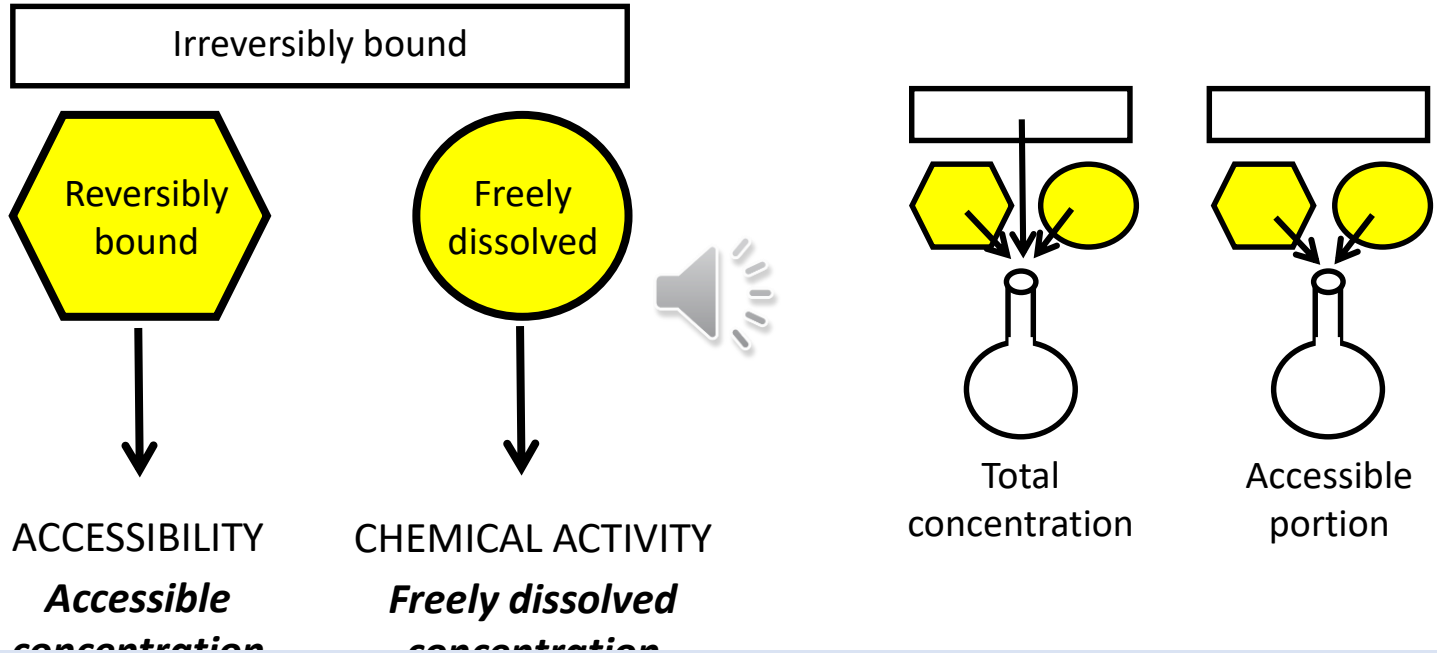
Purpose of sediment sampling

Presence	Accessibility	Activity
Total mass	Fraction of total mass	Measure that drives diffusion and partitioning
How much is there?	How much is available for ... ?	How high is the diffusive pressure into other media?
Exhaustive	Depletive	Equilibrium



Prilikom monitoringa sedimenata veoma je važno navesti cilj i svrhu monitoringa. Ukupne koncentracije zagađujućih materija ukazuju na prekomerno opterećenje životne sredine, ali rizik od kontaminacije sedimenta može biti procenjen jer nisu svi polutanti u sedimentu dostupni organizmima. Zbog toga je važno odrediti dve važne krajnje tačke – dostupnost, tj. deo ukupne mase polutanta koji je dostupan za odvajanje porne vode i unos u vodene organizme u razumnom vremenskom roku i hemijsku aktivnost, koja je mera koja pokreće sponatno razdvajanje polutanta između sedimenta i okolnih delova životne sredine (porne vode, bentoski organizmi).

Accessibility and chemical activity in sediments



Ove dve krajnje tačke, tj. dostupnost i hemijska aktivnost, mogu se efikasno proceniti korišćenjem tehnika pasivnog uzorkovanja. Dok dostupna frakcija predstavlja reverzibilno povezanu frakciju polutanta u sedimentima, hemijska aktivnost je proporcionalna slobodno rastvorenoj koncentraciji istog jedinjenja u pornoj vodi sedimenta u ravnoteži sa sedimentom. Zajedno sa ukupnom koncentracijom, ove krajnje tačke omogućavaju da se karakterišu svojstva razdvajanja zagađujućih materija u sedimentima i povezani rizici po životnu sredinu.

Passive sampling in sediment by reference phases

IN SITU passive sampling is easy to do but difficult to interpret

Most passive sampling in sediment is done **EX SITU** in the laboratory

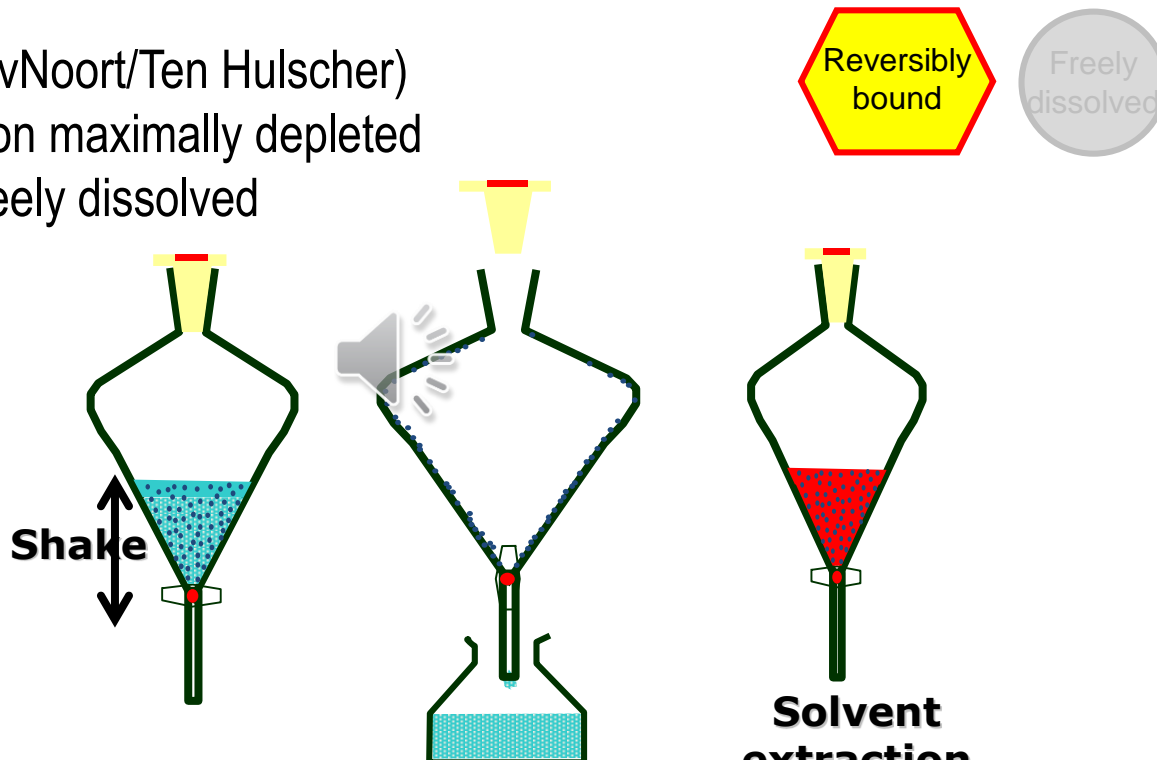
- TENAX
- SPME
- POM, PDMS, LDPE
- Multi-ratio
passive sampling



Kada se primenjuje pasivno uzorkovanje u sedimentu, mogu se koristiti dva pristupa: uzorkovanje in situ i ex situ. Prednost uzimanja uzoraka na licu mesta je što sediment ostaje u svom prirodnom okruženju tokom ispitivanja. Pasivno uzorkovanje in situ je lako izvesti, ali je rezultate teško interpretirati zbog različitih komplikacija – posebno za HOC. Stoga se većina pasivnog uzorkovanja u sedimentu obično vrši na uzorcima sedimenta koji se donose u laboratoriju, ex situ. Uzorkovanje se vrši razdvajanjem hemikalije iz sedimenta na različite polimerne referentne faze – npr. Tenax, POM, LDPE u raznim eksperimentalnim postavkama. Ukratko ću predstaviti neke od primenjenih pristupa.

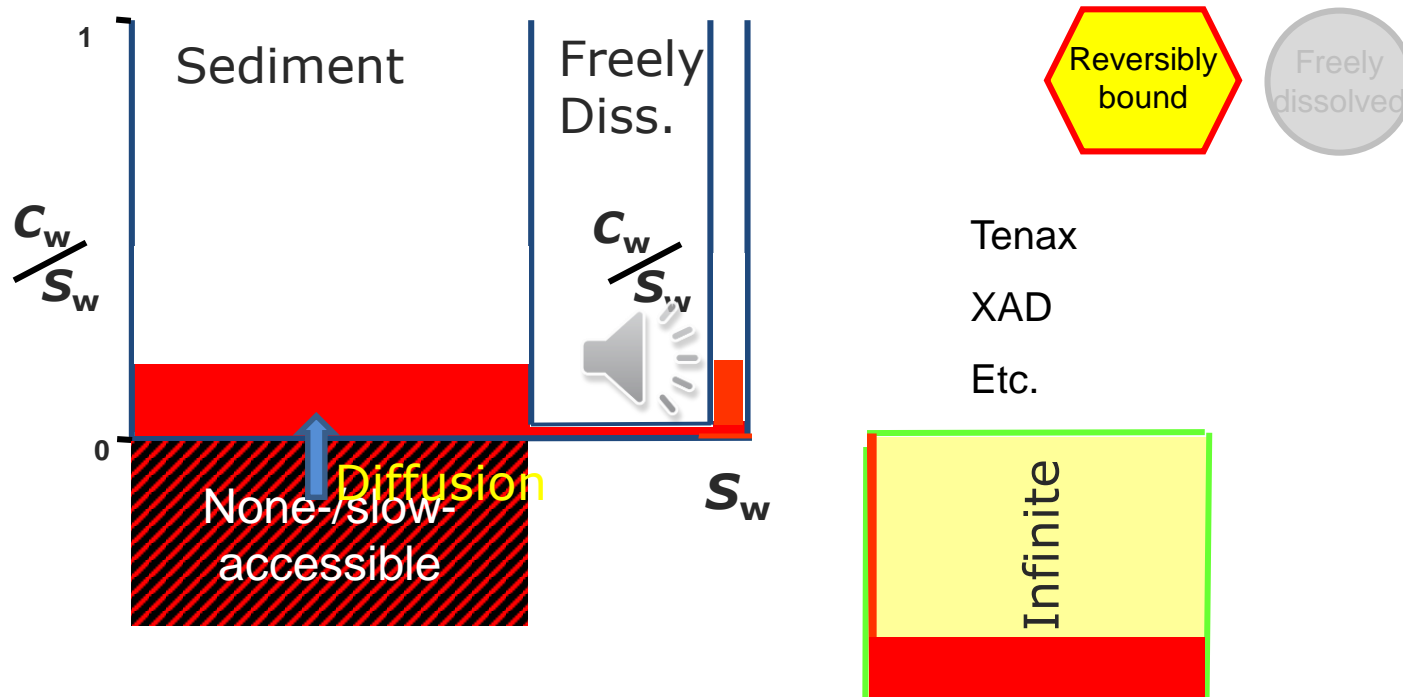
Extraction with Tenax

- TENAX (Cornelissen/vNoort/Ten Hulscher)
 - focus on fraction maximally depleted
 - no result for freely dissolved



Procena biodostupnosti HOC u sedimentima može se izvršiti korišćenjem tehnika ekstrakcije npr. Tenax adsorbenta sa visokim kapacitetom sorpcije. Sorbent se meša sa sedimentom, uravnotežuje i zatim odvaja na osnovu razlike u gustini (pliva na vodi). Biodostupna frakcija polutanta se određuje u Tenax ekstraktu primenom odgovarajućih organskih rastvarača.

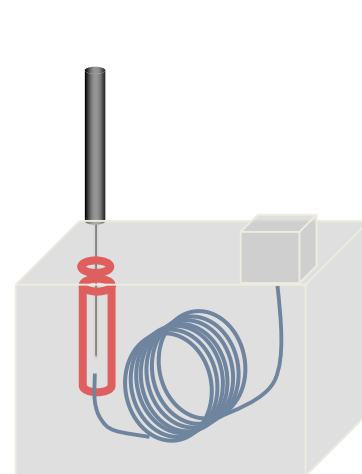
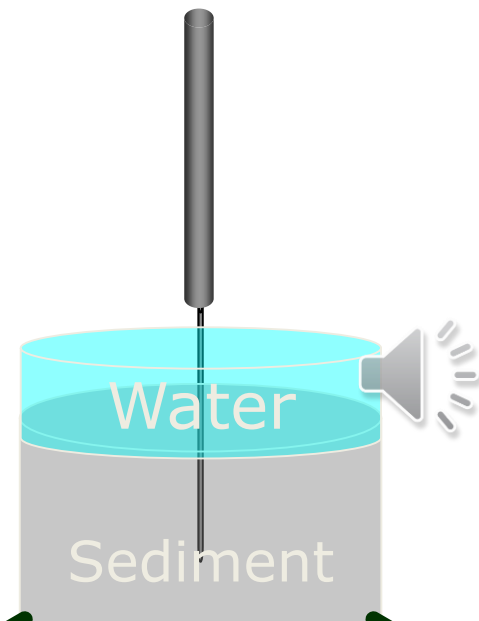
Drain principle –infinite sorption



Princip ekstrakcije se zasniva na tome da Tenax adsorbent ima veoma visok kapacitet sorpcije u poređenju sa ispitanim uzorkom sedimenta. Ima sposobnost vezivanja svih polutanata koji su reverzibilno vezani za sediment. Ekstrakcija uzrokuje smanjenje hemijske aktivnosti hemikalije kako u sedimentu tako i u pornoj vodi. Krajnja tačka je deo hemikalije koja se potencijalno može mobilisati u vodenu fazu.

Matrix SPME in sediment water system (Mayer et al)

- Aims for equilibrium,
- (Assumes) no depletion
- Also used for in-situ PS



Merenje hemijske aktivnosti, npr. potencijal za spontani hemijski difuzni fluks iz sedimenta, koji je proporcionalan slobodno rastvorenoj koncentraciji u pornoj vodi. Imajte na umu da za hidrofobne hemikalije odvajanje i analiza porne vode nije izvodljivo, zbog fizičkih poteškoća, veoma niskih hemijskih koncentracija i potencijalnog poremećaja particione ravnoteže. Prema tome, pasivno uzorkovanje može se primeniti korišćenjem npr. metode mikroekstrakcije čvrste faze. Vlakna obložena tankim filmom polidimetilsiloksana se potapaju u sediment i uravnotežuju. Vlakno ima visok afinitet prema ispitivanim zagađujućim materijama. Nakon izlaganja, direktno se ubacuje u injektor GC-a i termički se desorbuje za analizu. Poznati koeficijent raspodele PDMS/voda se primenjuje za proračun slobodno rastvorene hemijske koncentracije u sedimentnoj pornoj vodi. Ovaj metod se može primeniti i na licu mesta.

Multi-ratio passive sampling

- Turn depletion to an advantage
- Exposure using different polymer sediment ratios
- Get C_p , and C_w , at different depletion levels
- Allows to derive a $K_{sed,w}$ for releasable fraction



ENVIRONMENTAL
Science & Technology

Article
pubs.acs.org/est

Multi-Ratio Equilibrium Passive Sampling Method to Estimate Accessible and Pore Water Concentrations of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons and Polychlorinated Biphenyls in Sediment

Foppe Smedes,^{1,2,*} L. Alexander van Vliet,³ and Kees Booij¹

¹Masaryk University, Recetox, Kamenice 753/S-A29, 62 500, Brno, Czech Republic

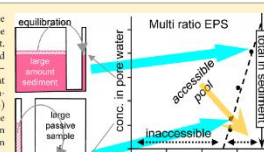
²Deltares, P.O. Box 85467, 3508 AL Utrecht, The Netherlands

³Ministry of Transport, Public Works and Watermanagement, Centre for Water Management, P.O. Box 17, 8200 AA, Lelystad, The Netherlands

⁴Royal Netherlands Institute for Sea Research, P.O. Box 59, 1790 AB Texel, The Netherlands

Supporting Information

ABSTRACT: The freely dissolved concentration (C_w) in the pore water and the accessible (releasable) concentration in the sediment ($C_{a,s}$) are important parameters for risk assessment. These parameters were determined by equilibrating contaminated sediments and passive samplers using largely differing sampler–sediment ratios. This method is based on the principle that incubations at low sampler/sediment ratios yield the concentration in the pore water (minor depletion of the sediment phase) and incubations at high sampler/sediment ratios yield the accessible concentration in the sediment (maximum depletion of the sediment phase). It is shown that equilibration was faster in



Potencijalni problem sa pasivnim uzorkovanjem je da se uranjanjem sorptivnog polimera u sediment, koncentracije u sedimentu i susednoj pornoj vodi sorbuju razdvajanjem na polimer. Smedes i sar. su razvili metod koji koristi različite odnose polimer/sediment da bi se postigao različit nivo sorpcioih procesa na sedimentu. Ova metoda pasivnog uzorkovanja sa više proporcija omogućava određivanje obe krajnje tačke u jednom eksperimentu.

Passive sampling of sediments with polymers



Rule of thumb condition for <5% depletion

$$\frac{N_p}{N_{as}} = \frac{m_p K_{pw}}{m_p K_{pw} + m_{sed} K_{sed,w}} \text{ or } \frac{m_p K_{pw}}{m_p K_{pw} + m_{sed} f_{OC} K_{OC,w}} \leq 0.05$$

$$N_{as} = N_{tot} - N_{\text{"fixed"}}$$

Equilibrium confirmation

- Uptake curve
- Multiple samplers of different sizes
- Performance reference compounds PRCs

Reversibly bound

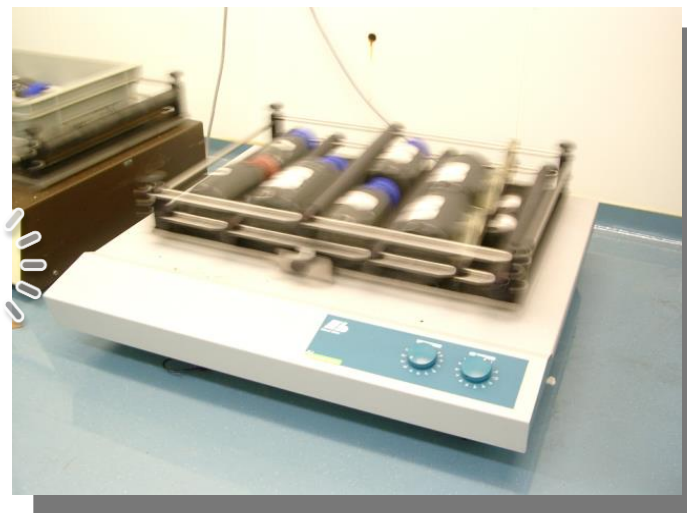
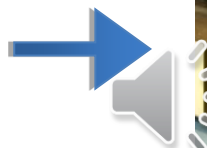
Freely dissolved

← shaking →

Solvent extraction

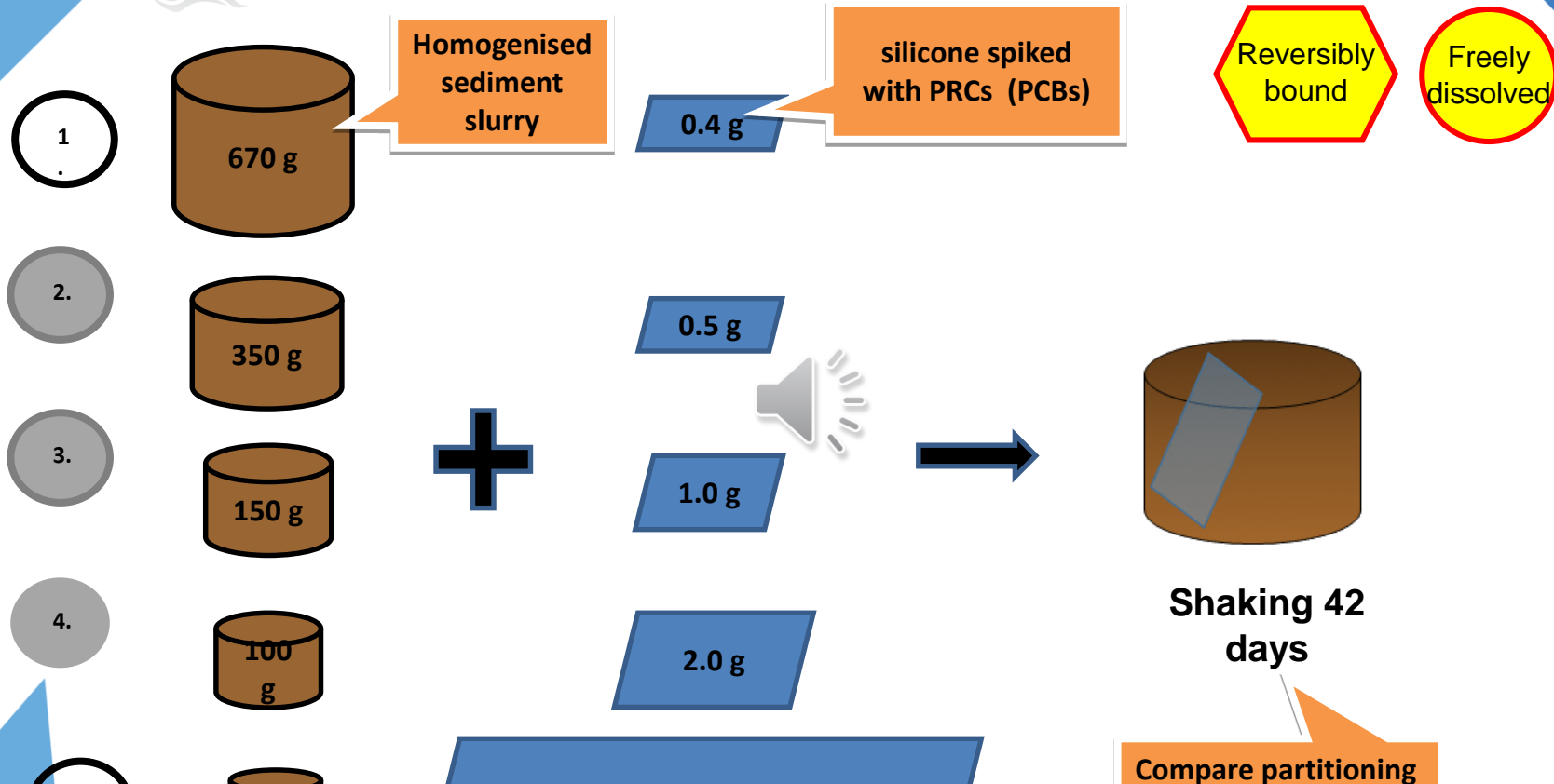
Princip pasivnog uzorkovanja sa različitim odnosom polimer/sediment je jednostavan. Komadi tankoslojnog polimera (obično silikon ili LDPE) se uravnotežuju sa suspenzijom sedimenta. Polimer se zatim ekstrahuje i određuje se koncentracija polutanta u polimeru u ravnoteži. Postizanje ravnoteže se proverava korišćenjem referentnih jedinjenja za performanse koji se dodaje u polimer pre izlaganja. One se dele od polimera do sedimenta u suprotnom smeru u odnosu na polutant

Sediment slurry incubation with silicone



Ova slika prikazuje eksperimentalnu postavku.

Multi-ratio equilibrium passive sampling



U eksperimentu je primenjeno više različitih odnosa polimer/sediment kao što je prikazano na slici. Eksperiment se uvek osmišljava na osnovu izračunavanja masenog odnosa kako bi se završilo očekivanim hemisjnim procesom sorpcije u rasponu od zanemarljivog do potpunog sorbovanja reverzibilno vezane frakcije. Inkubacija mora biti dovoljno duga da se uverimo da je postignuta ravnoteža za sve ispitivane zagađujuće materije.

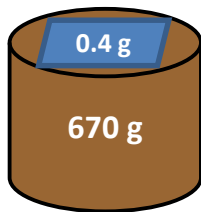
Passive sampling in practice



Silicone sheets spiked with PRCs (PCBs) to monitor equilibrium and depletion

Principle: Exposure with little depletion

1.

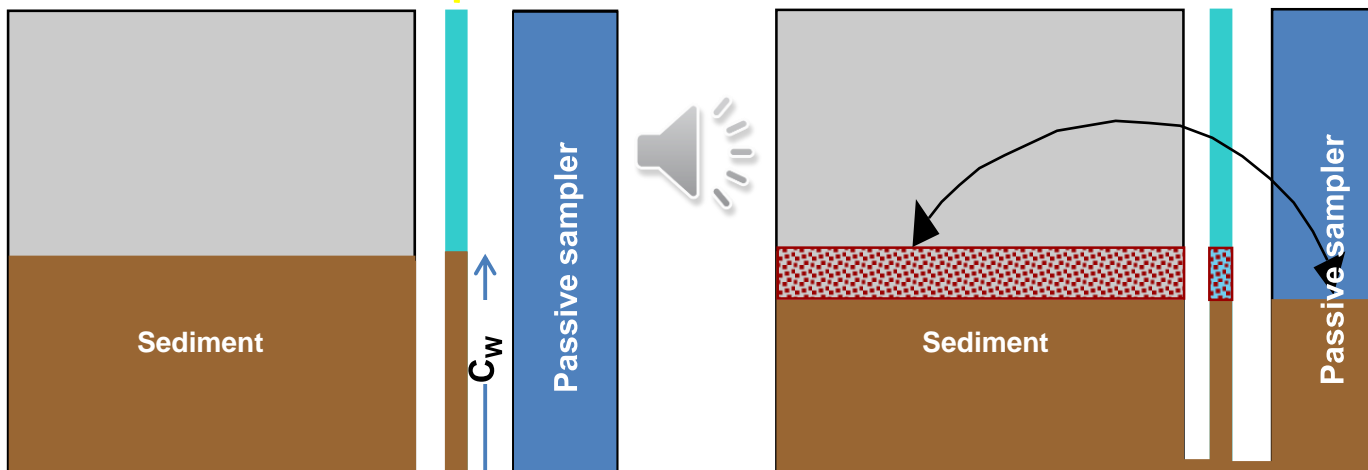


Water phase

Reversibly bound

Freely dissolved

C_W^1 close to original
(non-depletive)



Na skici su prikazani sediment, porna voda i pasivni uzorkivač kao komunikacione posude (pregrade). U ravnoteži, hemijski nivo (aktivnost) kod svih je jednak. Kapacitet upijanja (ekvivalentna zapremina vode) svakog odeljka je data kao proizvod mase odeljka i odgovarajućeg koeficijenta raspodele. Kada je odnos polimera prema sedimentu mali, ravnoteža dovodi do malog ili zanemarljivog smanjenja koncentracije zagađujuće materije iz sedimenta i porne vode, jer je masa polutanta koja se prenosi iz sedimenta u uzorkivač mala. Koncentracija u pornoj vodi ostaje blizu prvobitne vrednosti.

Principle: Exposure with large depletion

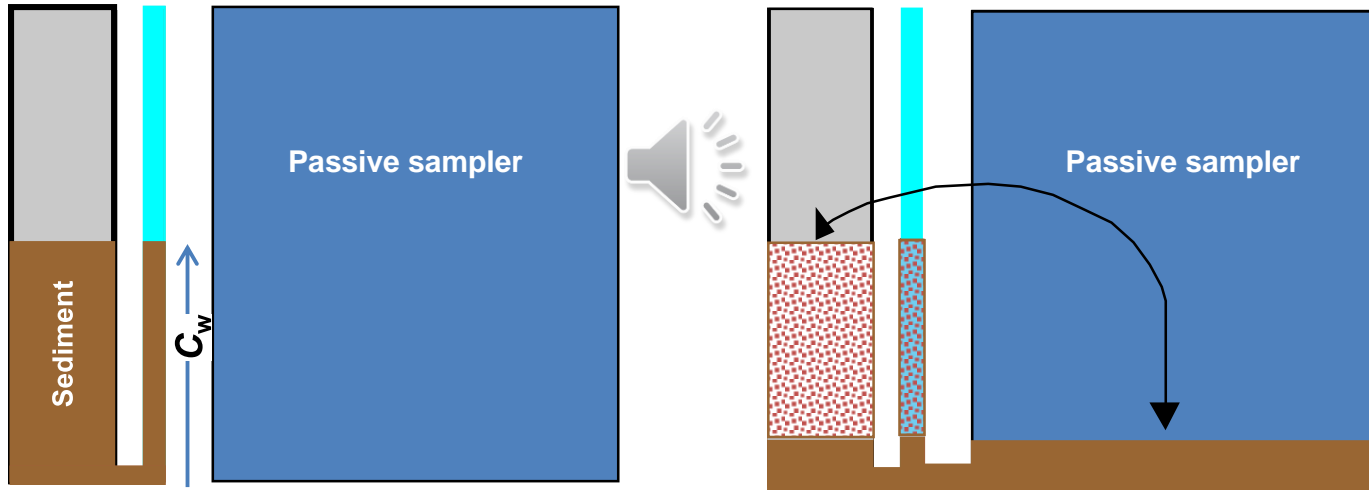
5.



Reversibly bound

Freely dissolved

C_w^1 depleted

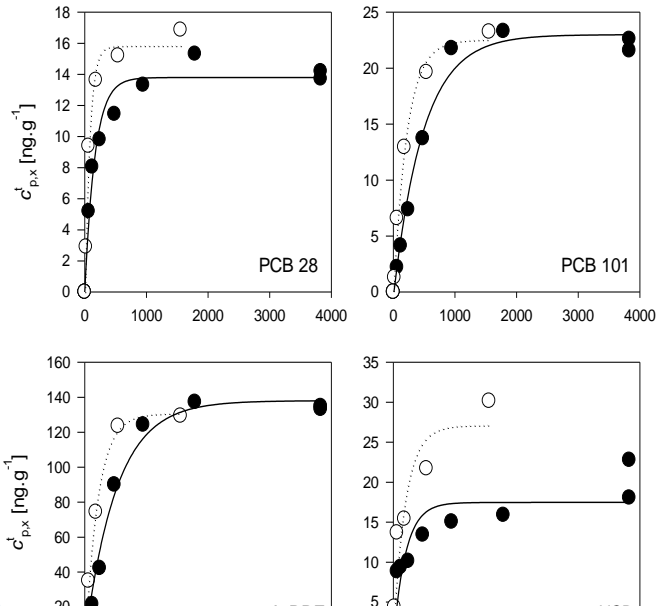


S druge strane, kada je odnos polimera i sedimenta veliki, ravnoteža dovodi do velikog smanjenja koncentracije polutanta u sedimentu i pornoj vodi, jer je masa koja se prenosi iz sedimenta u uzorkivač velika. U ekstremnom slučaju, reverzibilno vezana zagađujuća materija u sedimentu je potpuno adsorbovana.

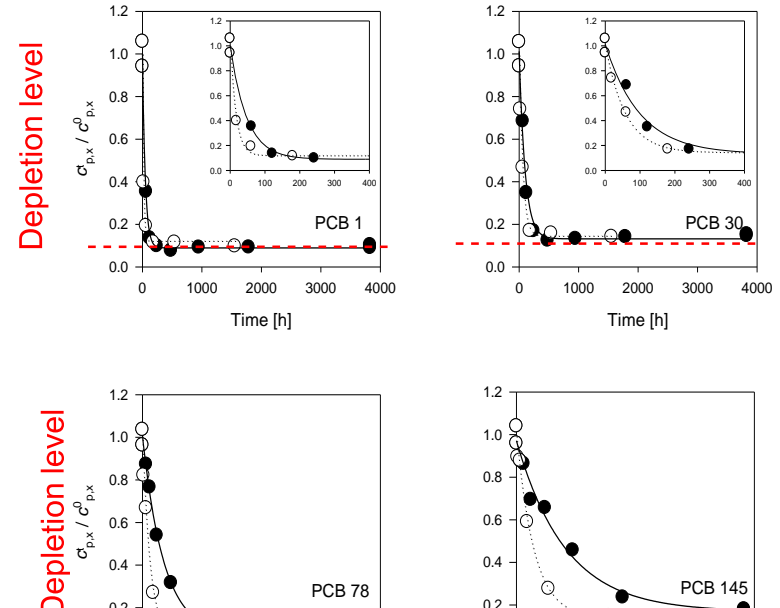
Kinetics: Exposure with little depletion

- without MeOH
- with MeOH ($x=0.1$)

Absorption of PCBs and OCPs from sediment slurry to silicone



Desorption curves of PRCs from silicone rubber



Postizanje ravnoteže traje nekoliko nedelja jer je prenos mase iz sedimenta u pasivni uzorkivač ograničen slabom rastvorljivošću jedinjenja u vodi. Kinetika apsorpcije se može videti na levom grafikonu. Približno 6 nedelja izlaganja je dovoljno da se postigne ravnoteža. Postoji nekoliko načina da se ubrza uspostavljanje ravnoteže, npr – dodavanje metanola kao korastvarača da bi se povećala rastvorljivost u vodenoj fazi. Ostale opcije uključuju intenzivno mućkanje, upotrebu guste suspenzije sedimenta, nizak odnos sedimenta uzorkivača i visok odnos površina/masa, tj. tanki slojevi polimera. Koncentracija adsorbovanog polutanta se proverava korišćenjem referentnih jedinjenja za performanse

Estimation of freely dissolved and accessible concentration

$$\frac{N_P}{N_{AS,0}} = \frac{m_P K_{PW}}{m_S K_{AS,W} + m_P K_{PW}}$$

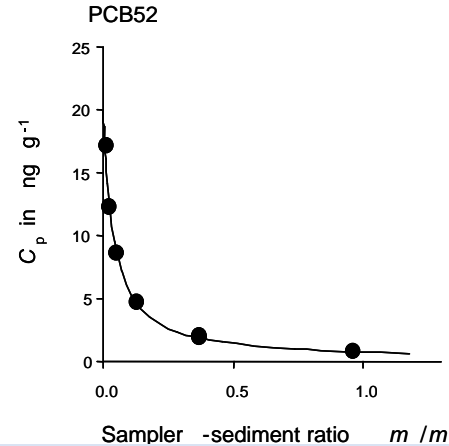
$$N_P = m_P C_P$$

$$N_{AS,0} = m_S C_{AS,0}$$

$$C_p = \frac{1}{\frac{1}{C_{w,0} K_{pw}} + \frac{m_p}{m_s C_{as,0}}}$$

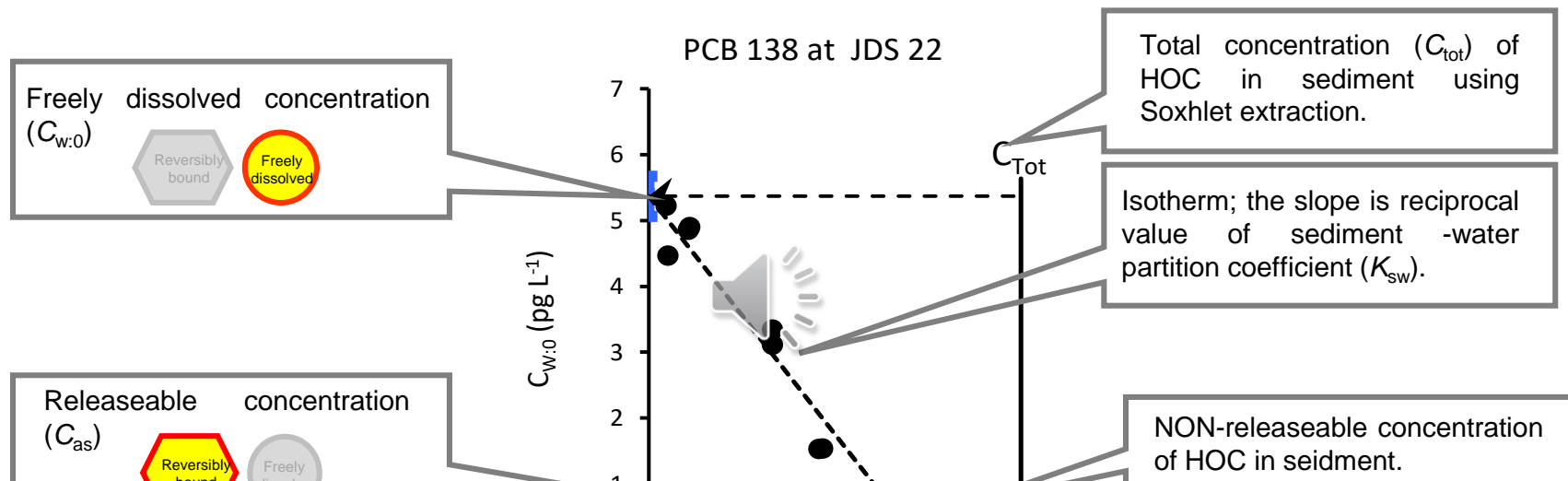
Adjustable

mass ratio



Hemijska količina u polimeru uravnoteženom sa sedimentom može se izraziti u formuli kao funkcija masenog odnosa polimer/sediment sa parametrima: slobodno rastvorena koncentracija u pornoj vodi sedimenta i dostupna koncentracija u sedimentu. Oba se mogu dobiti analizom nelinearne regresije (grafikon desno).

Desorption isotherm



Uklopljeni podaci se mogu izraziti u obliku izoterme desorpcije, gde je vrednost na X-osi hemijska masa ekstrahovana iz sedimenta (izražena kao koncentracija u sedimentu), a Y -osa je odgovarajuća koncentracija slobodno rastvorenog u vodi. U suštini, što više izvlačimo iz sedimenta, to više opada koncentracija u porenoj vodi. Iz izoterme se mogu izvesti tri krajnje tačke.

Vertikalna linija sa desne strane prikazuje ukupnu koncentraciju utvrđenu nakon Soxhlet ekstrakcije sedimenta.

Presek izoterme sa Y -osom predstavlja koncentraciju pore vode– odnosno hemijsku aktivnost u sedimentu.

Presek izoterme sa X -osom predstavlja koncentraciju C_{AS} koja se može osloboditi

Nagib izoterme predstavlja recipročnu vrednost koeficijenta podele sediment/voda hemikalije.

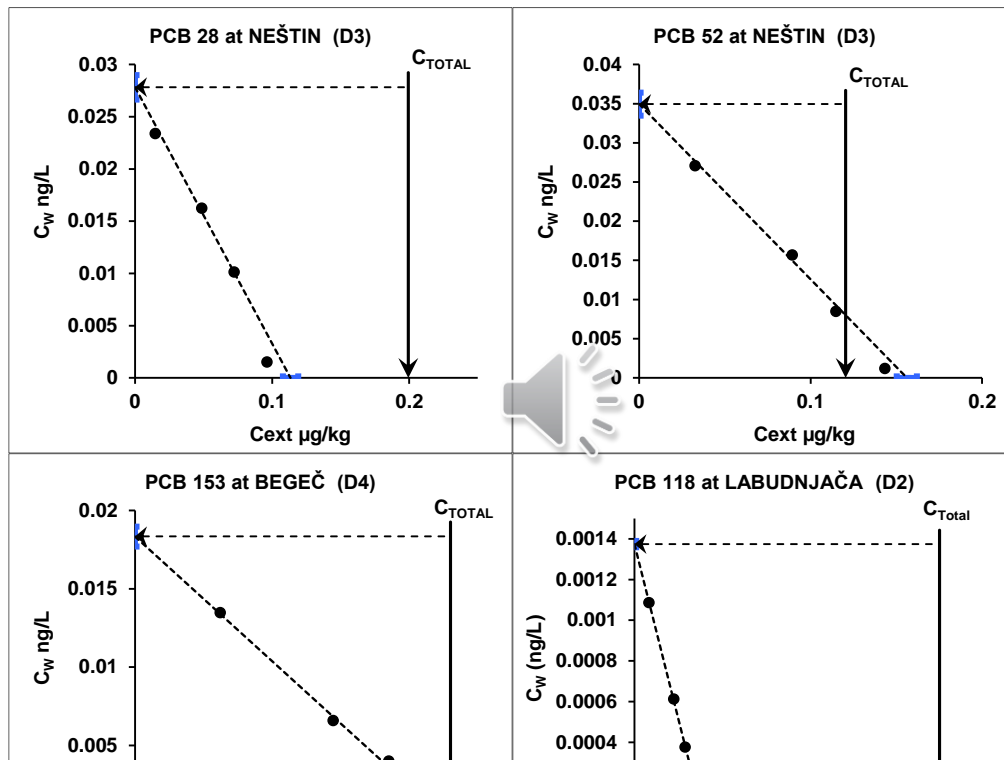
Ovaj pristup omogućava da se karakterišu sorptivna svojstva hemikalije bez potrebe za prosejavanjem ili normalizacijom organskog ugljenika.

Passive sampling in Danube river sediments in Serbia



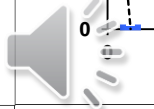
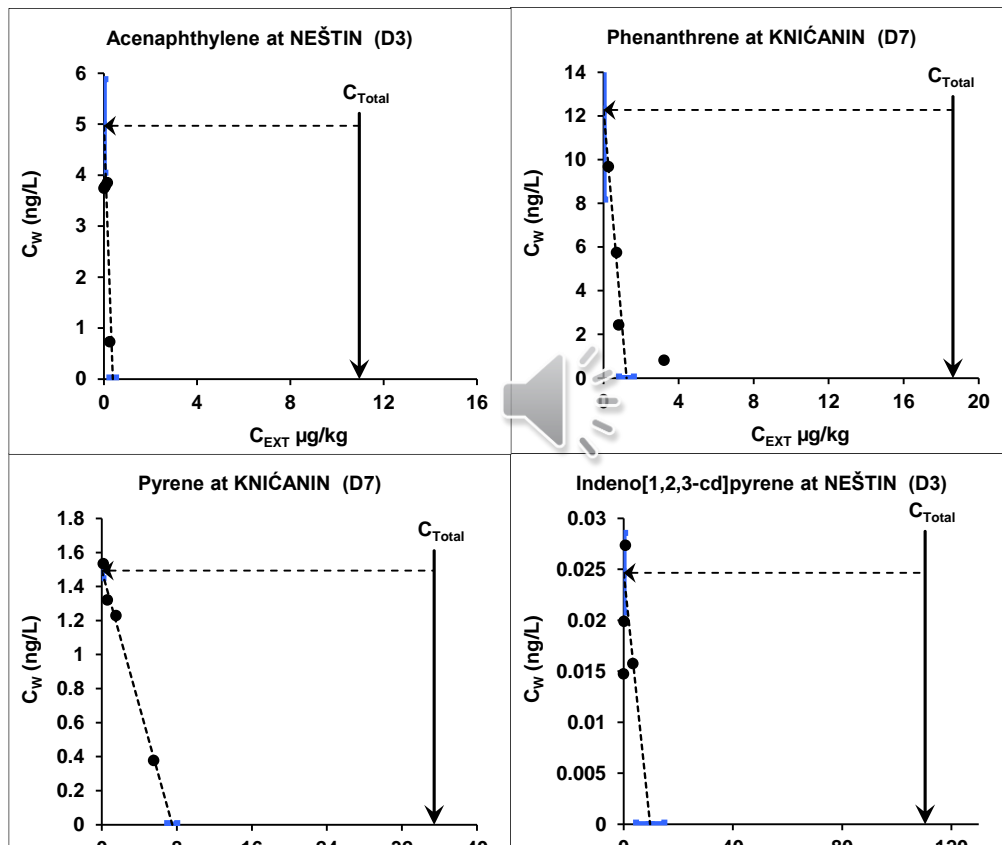
Praktični primer primene metode pasivnog uzorkovanja biće prikazan na 2 studije slučaja, gde su hidrofobne hemikalije praćene u dunavskim sedimentima u Srbiji, a kasnije i na dužem potezu Dunava u okviru Zajedničkog istraživanja Dunava. U prvoj studiji prikupljeno je 11 uzoraka sedimenta na potezu Dunava kroz Srbiju, u saradnji sa kolegama sa Univerziteta u Novom Sadu.

Desorption isotherms - PCBs



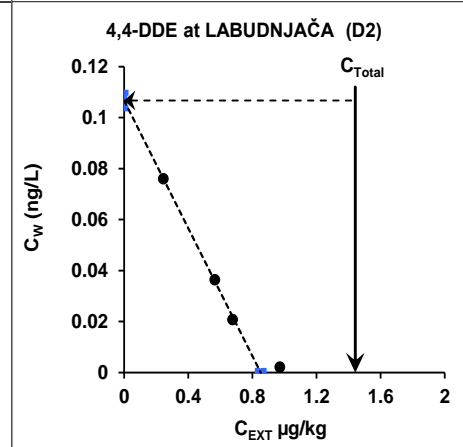
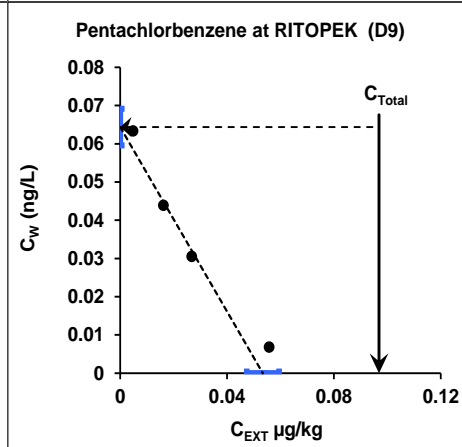
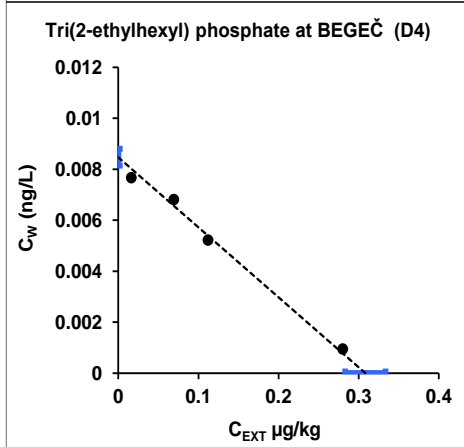
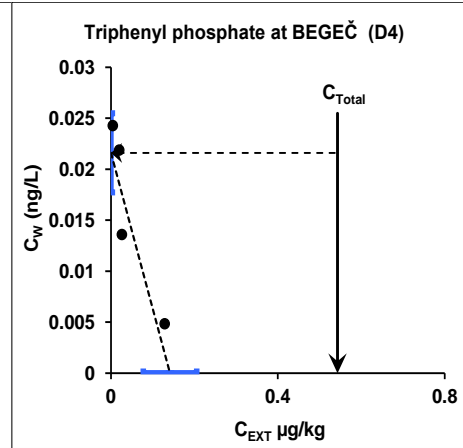
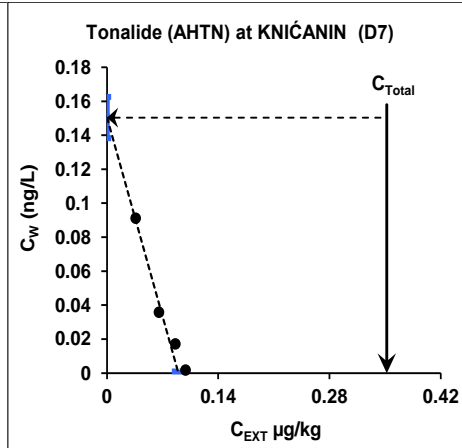
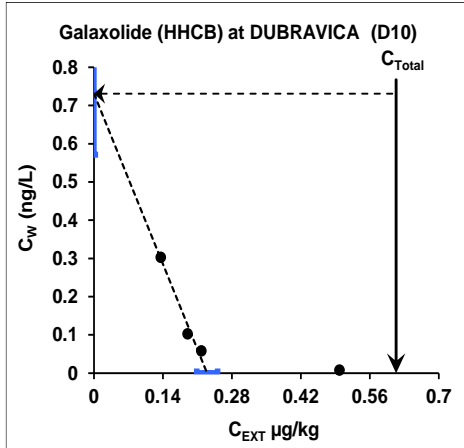
Grafikoni pokazuju primere izoterme desorpcije polihlorisanih bifenila iz sedimenata na nekoliko dunavskih lokacija. Izoterme pokazuju dobru linearnost i PCB kongeneri se razlikuju po pristupačnosti. Na primer, PCB 118 je pokazao nisku pristupačnost – to je monoortohlorovani kongener, koji može imati planarnu molekularnu geometriju i samim tim može jače da se sorbuje na čestice čađi u sedimentu od drugih kongenera, što ga čini manje pristupačnim

Desorption isotherms - PAHs

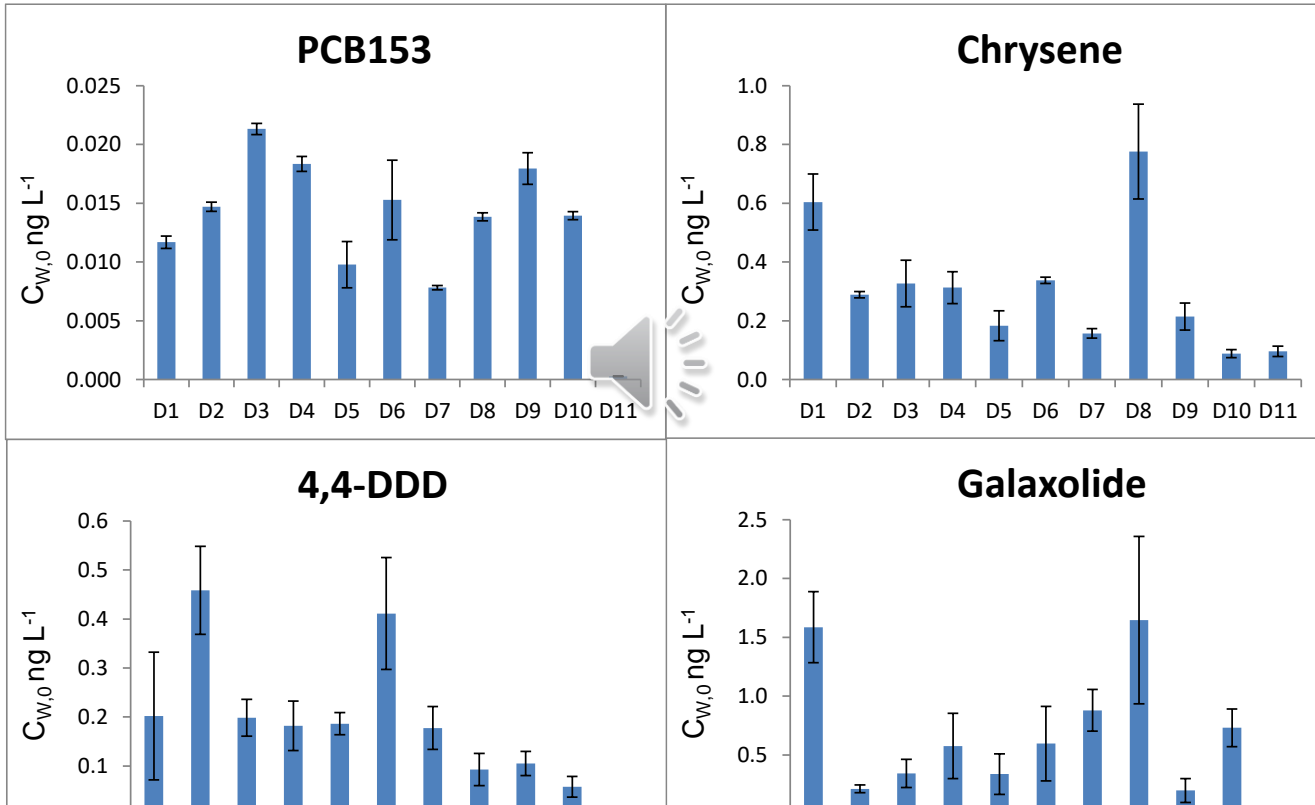


Isto važi i za policiklične aromatične ugljovodonike sa ravnim molekulima – čini se da se snažno sorbuju u sediment i njihova pristupačna frakcija je niska. Ovo je važno jer bi procena rizika na osnovu ukupne koncentracije preцениla stvarni rizik za vodenu biotu.

Desorption isotherms - miscellaneous compounds



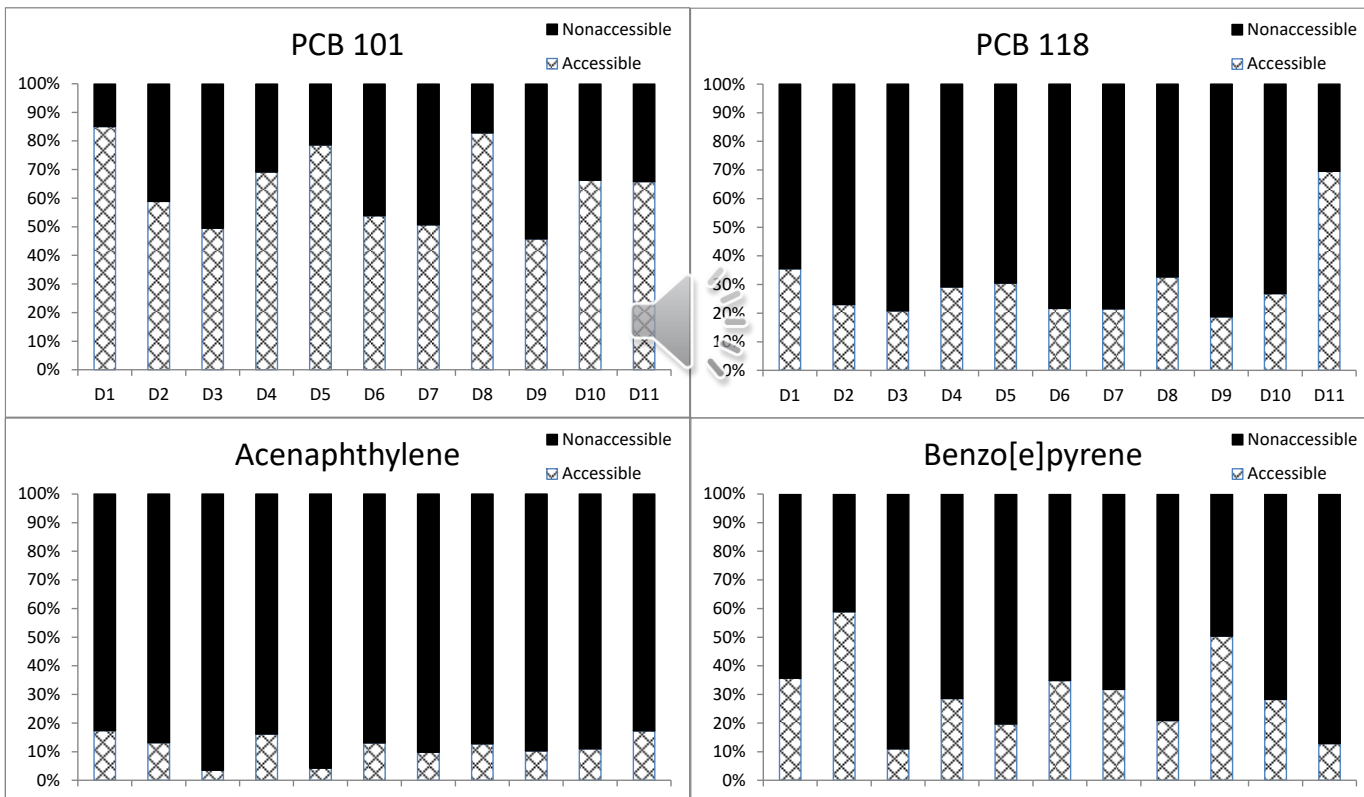
Pore water concentration



Ekvilibrijsko pasivno uzorkovanje u sedimentima omogućava merenje koncentracija u pornoj vodi pri ekstremno niskim koncentracijama – npr. do nivoa pg/L

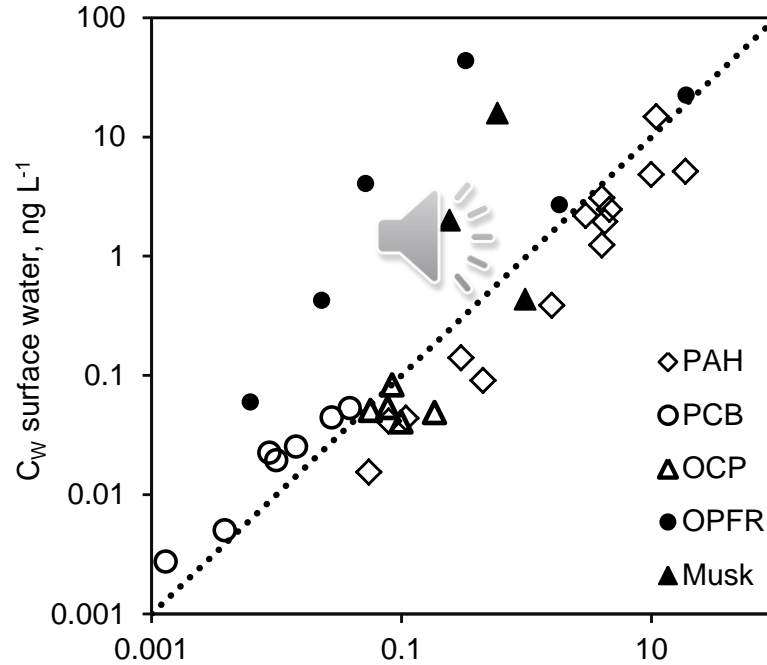
Reversibly
bound

Accessible fraction of compounds in sediment



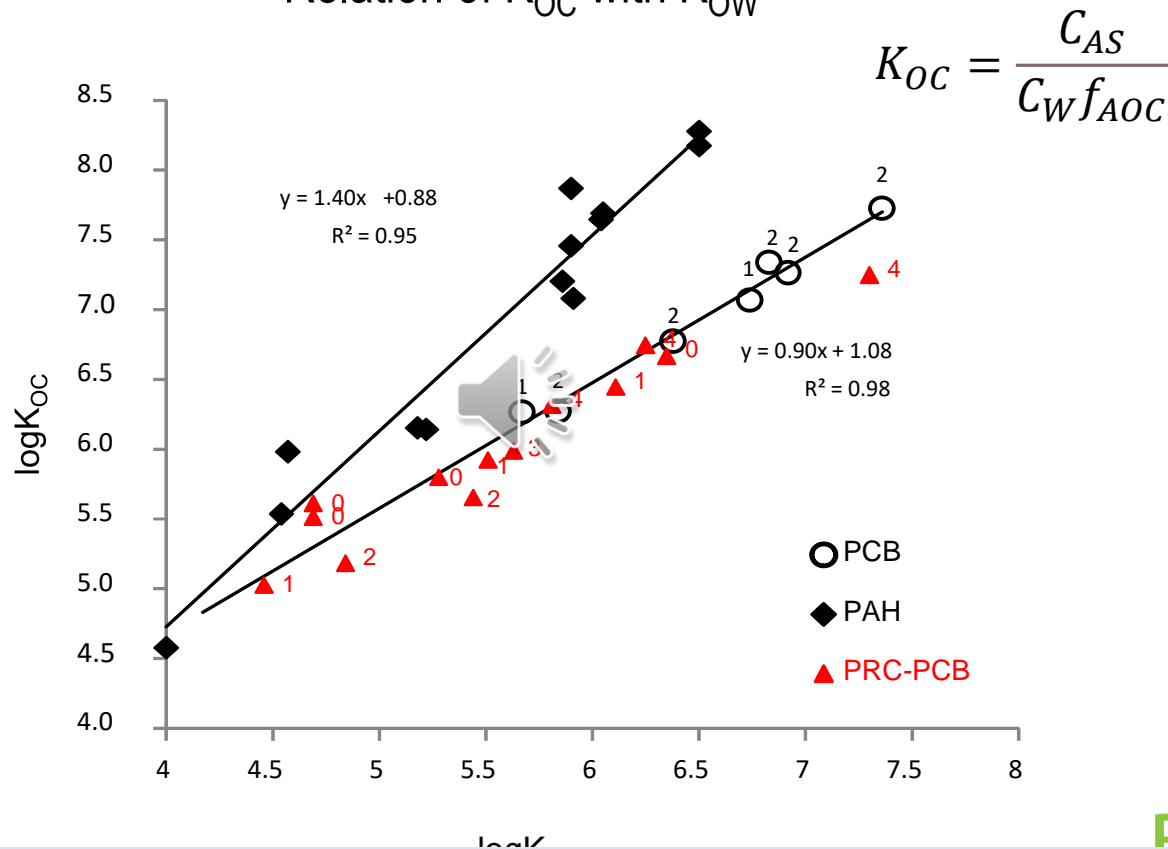
Surface water C_W versus pore water C_W

Surface water data from Danube survey, 09-2013
Pore water data, this study, 11-2012



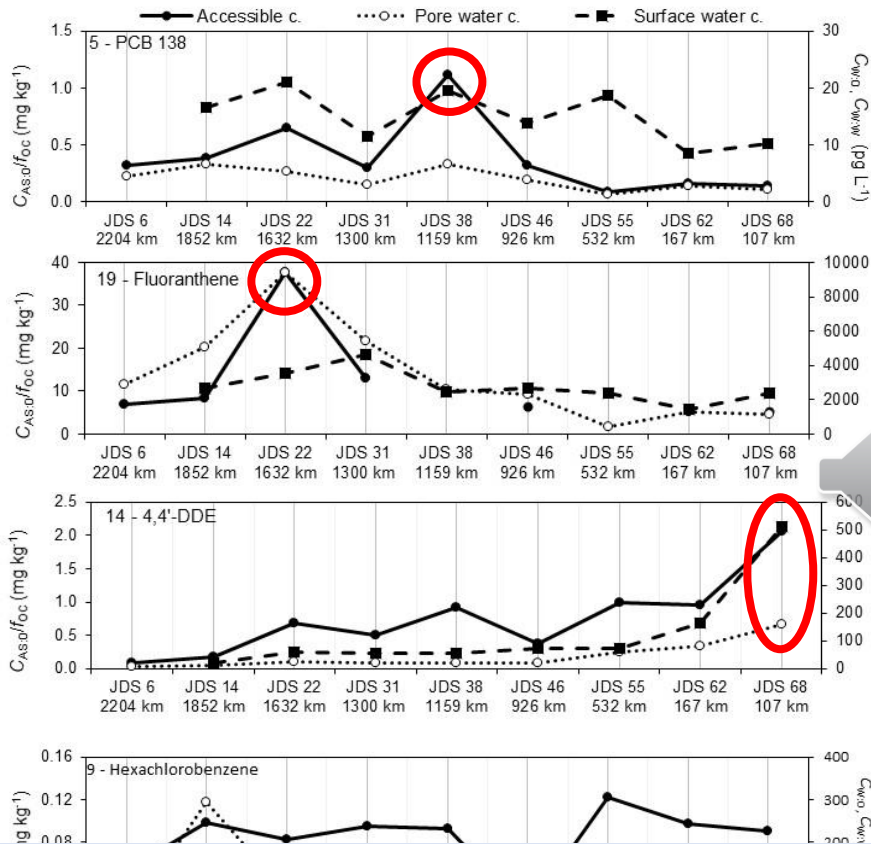
Zanimljivo je da je za mnoge grupe jedinjenja (PAHs, PCBs, OCPs) postojala dobra korelacija između koncentracija u sedimentnoj pornoj vodi i u površinskoj vodi (uzorkovanoj tokom JDS3).

Distribution sediment/ pore water Relation of K_{OC} with K_{OW}



Adsorbovana koncentracija polutanata na sediment, izražena na bazi organskog ugljenika, veoma dobro korelira sa hidrofobnošću jedinjenja, izraženom koeficijentom raspodele oktanol/voda. Ovo važi za jedinjenja prisutna u sedimentu, ali i za PRC dodate sistemu tokom inkubacije.

Determination of HOCs in the Danube River sediment



Plots of longitudinal trend of pore water concentrations ($C_{w:0}$), surface water concentrations ($C_{w:w}$) and accessible concentrations ($C_{as:0}/f_{oc}$)



Belháčová-Minaříková, M., Smedes, F., Rusina, T., Vrana, B.,

Konačno, ovi grafikoni pokazuju longitudinalne trendove koncentracije vode u porama ($C_{w:0}$), koncentracije površinske vode ($C_{w:w}$) i dostupnih koncentracija ($C_{as:0}/f_{oc}$) četiri odabrana jedinjenja u sedimentima Dunava prikupljena tokom JDS3 2013. godine. Oni ukazuju na povišene vrednosti nivoi PCB-a nizvodno od ušća Tise u Dunav, povišena koncentracija fluorantena nizvodno od Budimpešte ili povećani nivoi metabolita DDT-a u delti Dunava.

Conclusions

Passive sampling:

- is actually simple and robust
- detects substances at low concentrations that are not detected by total sediment analysis
- results are proportional to chemical activity and perfectly show the gradients present
- ideal for obtaining comparable data over large geographical areas

Pasivno uzorkovanje:

- je zapravo jednostavan i robustan metod procene biodostupne frakcije
- detektuje polutante u niskim koncentracijama
- rezultati su proporcionalni hemijskoj aktivnosti
- idealno za dobijanje uporedivih podataka na velikim geografskim područjima

RECETOX
Science Faculty
Masaryk University
Brno, Czech Republic

MUNI | RECETOX



Maja Stupavski-Brborić
University of Novi Sad



Simona
Krupčíková

Foppe
Smedes

Tanya
Rusina

Míša
Minaříková

Jakub
Urík

Pavla
Fialová

Lenka
Sedláčková

Brano
Vrana

Jaromír
Sobotka

Acknowledgment

Author thanks Research Infrastructure RECETOX RI (No LM2018121) financed by the Ministry of Education, Youth and Sports, and Operational Programme Research, Development and Innovation – project CETOCOEN EXCELLENCE (No 517 CZ.02.1.01/0.0/0.0/17_043/0009632) for supportive background.

Thank you for
your attention!

