

Mariusz Dudziak, Michał Bodzek

## Badania zawartości ksenoestrogenów w wodzie metodą ekstrakcji sorpcyjnej

Steroidowe hormony płciowe (estrogeny), hormony roślinne (fitoestrogeny) oraz związki chemiczne wytwarzane przez człowieka i wprowadzane do środowiska wodnego, wśród których wymienia się alkilofenole i bisfenol A (ksenoestrogeny), stanowią trzy grupy mikrozanieczyszczeń organicznych, które są obecnie przedmiotem szczególnego zainteresowania badaczy ze względu na ich dużą aktywność biologiczną [1]. Pierwsze badania potwierdzające estrogenne działanie niektórych fenoli opublikowano w 1936 r. [2], lecz ocena zagrożenia wynikająca z obecności tych związków w środowisku realizowana jest współcześnie. Wciąż pojawiają się dowody, że 4-*tert*-oktylofenol, 4-nonylofenol i bisfenol A, podobnie jak estrogeny i fitoestrogeny, są również odpowiedzialne za obserwowany w przyrodzie efekt estrogeny prowadzący do feminizacji czy obojactwa organizmów wodnych, a w efekcie końcowym także i organizmu człowieka [1].

Nonylofenol (4NP) to metabolit mikrobiologicznego rozkładu etoksylovanego 4NP, zachodzącego zarówno w środowisku wodnym, jak i podczas oczyszczania ścieków [3]. Oktylofenol (4tOP) jest wciąż powszechną substancją wykorzystywaną w przemyśle, która – oprócz aktywności estrogenicznej – wykazuje dodatkowo działanie toksyczne na organizmy żywe, w tym człowieka [4]. Z kolei bisfenol A (BPA) jest jedną z najważniejszych substancji chemicznych, stosowanych głównie do produkcji żywic epoksydowych, poliestrów (głównie poliwęglanów), polieterów (polisulfony) i niektórych wysokojakościowych przezroczystych tworzyw sztucznych, środków grzybobójczych oraz antyutleniaczy używanych na całym świecie [4]. W Niemczech wyprodukowano w 1995 r. 210 tys. ton bisfenolu A, a ogóln światowa produkcja tego związku w 1993 r. wyniosła 640 tys. ton [5].

Zawartość trzech omawianych ksenoestrogenów w wodach powierzchniowych jest na poziomie  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ – $\text{mg}/\text{m}^3$  [6–11]. Największą zawartość nonylofenolu odnotowano w Anglii –  $180 \text{ mg}/\text{m}^3$ , natomiast w przypadku oktylofenolu i bisfenolu A maksymalne stężenia stwierdzono w Walii i USA, odpowiednio  $13 \text{ mg}/\text{m}^3$  i  $8 \text{ mg}/\text{m}^3$  (tab. 1).

W pracy [12] wykazano, że skuteczność usuwania bisfenolu A i nonylofenolu z wody w procesie koagulacji wynosi odpowiednio 0÷3% i 4÷7%. Niewielką skuteczność usuwania tych związków (25÷40%) obserwowano również w przypadku stosowania pylistego węgla aktywnego.

Z kolei zastosowanie granulowanego węgla aktywnego w kolumnie sorpcyjnej umożliwiło całkowite usunięcie badanych ksenoestrogenów. Dużą skuteczność usuwania tych związków uzyskano również w procesach ozonowania i chlorowania wody. Usunięcie BPA i 4NP podczas ozonowania wynosiło odpowiednio 60% i 89%. Ozonowanie było jednocześnie bardziej skuteczne w usuwaniu ksenoestrogenów z wody niż chlorowanie.

Prowadzone są również prace nad zastosowaniem procesów membranowych, takich jak odwrócona osmoza i nanofiltracja, do usuwania ksenoestrogenów z wody [13–15]. Usunięcie ksenoestrogenów w procesie odwróconej osmozy na ogół przekracza 85%, a w przypadku nanofiltracji 44%, przy czym uzależnione jest ono od rodzaju membrany, usuwanego związku i jego zawartości w wodzie. Niebezpieczeństwo powstawania w procesach chemicznego utleniania produktów ubocznych o nieznanej aktywności biologicznej zwiększa zainteresowanie technikami membranowymi w aspekcie usuwania estrogennych mikrozanieczyszczeń organicznych.

Procedury analityczne oznaczania ksenoestrogenów w wodach wykorzystują najczęściej metodę ekstrakcji do fazy stałej (SPE), wymagającą do analizy objętości próbki dochodzącej do  $1000 \text{ cm}^3$  i o dużym zużyciu toksycznych rozpuszczalników organicznych [16,17]. Współcześnie opracowywane są techniki ekstrakcji, które są nieuciąźliwe w wykonaniu oraz umożliwiają wykonanie oznaczenia w próbce wody o małej objętości. W pracy [18] opisano nową technikę ekstrakcji sorpcyjnej, wykorzystującą mieszadło magnetyczne pokryte warstwą medium ekstrakcyjnego (Stir Bar Sorptive Extraction – SBSE), stosowaną w oznaczaniu śladowych ilości mikrozanieczyszczeń organicznych w roztworach wodnych. W metodzie tej, jako czynnik ekstrakcyjny, wykorzystywany jest polidimetylosiloksan (PDMS) o objętości 24÷300  $\mu\text{l}$  [18,19]. Mieszadło to w handlu dostępne jest pod nazwą Twister™ (Gerstel, Mülheim, Niemcy). Istota tej ekstrakcji polega na ekspozycji mieszadła w próbce wody oraz intensywnym mieszaniu przez określony czas. Uwolnienie zaadsorbowanych związków organicznych z warstwy ekstrakcyjnej realizowane jest głównie poprzez desorpcję termiczną (thermodesorption – TD) z użyciem automatycznych desorberów zintegrowanych z układem chromatograficznym. Technika SBSE z powodzeniem zastosowano w oznaczeniu związków chloroorganicznych (i podobnych odorów) w wodzie [20,21]. Inne badania prezentują możliwość wykorzystania tej metody do ekstrakcji wielopierścieniowych węglowodorów aromatycznych (WWA) [22], polichlorowanych bifenyli

Tabela 1. Zawartość ksenoestrogenów w wodach powierzchniowych  
Table 1. Concentrations of xenoestrogens in surface waters

Kraj	4- <i>Tert</i> -oktylofenol mg/m <sup>3</sup>	4-Nonylofenol mg/m <sup>3</sup>	Bisfenol A mg/m <sup>3</sup>	Literatura
Dania	<0,1	<0,1+0,29	<0,001+0,44	[6]
Niemcy	0,0004+0,0036 <0,01+0,189	0,001+0,221 <0,01+0,485	0,009+0,776 <0,05+0,272	[7] [8]
Holandia	0,05+6,3	<0,11+4,1	0,0088+1	[9]
Anglia i Walia	<1 <0,01+13	<0,2+180 <0,03+5,2	–	[10]
Stany Zjednoczone	–	<0,11+0,64	<1+8	[11]

(PCBs) [23], pestycydów [24], hormonów [25] oraz alkilofenoli i bisfenolu A [26–29] w próbkach środowiskowych. Procedury oznaczania związków organicznych po ekstrakcji sorpcyjnej zdominowane są przez chromatografię gazową sprzężoną z detektorem spektrometrii mas (GC/MS) [20–29]. W chromatografii gazowej, w celu polepszenia stabilności chemicznej i termicznej badanego analitu oraz do zwiększenia czułości i precyzji oznaczeń, przeprowadza się upochadnianie [20,25,30]. Wykazano na przykład, że upochodnienie hormonów z użyciem bezwodnika octowego, które może być przeprowadzone bezpośrednio w próbce wody, poprawia nie przebieg chromatografii, ale także zwiększa wydajność SBSE [25].

W niniejszej pracy podano warunki oznaczania wybranych ksenoestrogenów w wodzie z wykorzystaniem ekstrakcji sorpcyjnej (SBSE) oraz analizy GC/MS. Do ekstrakcji sorpcyjnej zaproponowano pręt z polidimetylosiloksanu o długości 2 cm. Omówiona metoda ekstrakcji umożliwia oznaczanie ksenoestrogenów w próbkach wody o małej objętości (25 cm<sup>3</sup>) na poziomie stężeń mg/m<sup>3</sup>.

## Metodyka badań

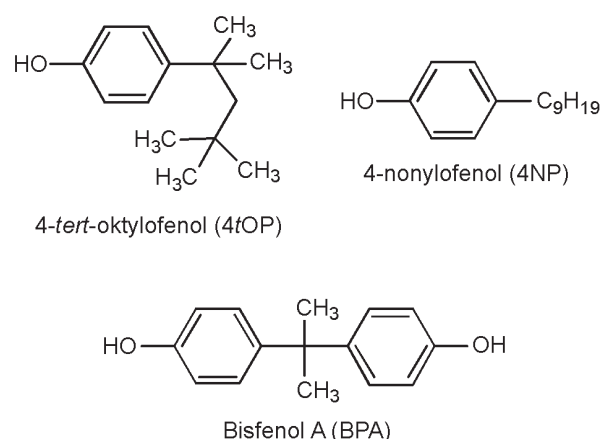
### Materiały

Rozpuszczalniki organiczne, tj. dichlorometan, metanol, bezwodnik octowy oraz węglan sodu (Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>) cz.d.a., były z firmy POCH (Polska). Materiał sorpcyjny – pręt z polidimetylosiloksanu (PDMS) o długości 2 cm, średnicy 0,2 cm i masie 0,07 g pochodził z firmy Good-Fellow (Niemcy). W czasie ekstrakcji próbki mieszano mechanicznie z wykorzystaniem wytrząsarki firmy Labor System (Polska). Do desorpcji badanych związków zastosowano płuczkę ultradźwiękową typu IS-1K o częstotliwości 35 kHz firmy Intersonic (Polska).

Wzorce 4-*tert*-oktylofenol, 4-nonylofenol i bisfenol A, o strukturze pokazanej na rysunku 1, pochodziły z firmy Sigma-Aldrich (Poznań, Polska). Roztwór podstawowy ksenoestrogenów o stężeniu 1,0 mg/cm<sup>3</sup> przygotowywano w acetonie, natomiast roztwór roboczy o stężeniu 100 ng/μl w metanolu. Jako wzorec wewnętrzny zastosowano piren (firmy Sigma-Aldrich) o stężeniu 10 ng/μl, który przygotowywano w chlorku metylenu.

### Roztwory badawcze

Ekstrakcji sorpcyjnej poddano próbki wody zdejonizowanej, wody wodociągowej oraz wody powierzchniowej i wybrane wzorce ksenoestrogenów. Charakterystykę



Rys. 1. Struktura cząsteczkowa badanych ksenoestrogenów  
Fig. 1. Molecular structure of the xenoestrogens examined

fizyczno-chemiczną wody wodociągowej i powierzchniowej przedstawiono w tabeli 2.

Stężenie substancji organicznych w tych wodach było w zakresie 5,03÷7,17 gC/m<sup>3</sup>. Stężenia poszczególnych ksenoestrogenów w wodzie wynosiły odpowiednio 40 ng/cm<sup>3</sup>, 100 ng/cm<sup>3</sup> i 200 ng/cm<sup>3</sup>.

Tabela 2. Charakterystyka fizyczno-chemiczna badanych wód  
Table 2. Physicochemical characteristics of the water examined

Wskaźnik, jednostka	Woda wodociągowa	Woda powierzchniowa
pH	6,54	8,13
Absorbancja w UV <sub>254 nm</sub> <sup>1 cm</sup>	0,16	0,22
Ogólny węgiel organiczny, gC/m <sup>3</sup>	5,03	7,17

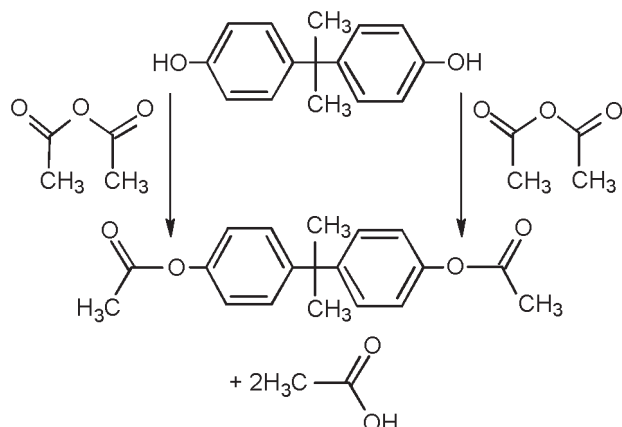
### Ekstrakcja z wykorzystaniem ruchomego elementu sorpcyjnego

Ekstrakcję ksenoestrogenów w próbkach wody prowadzono w trzech etapach:

- reakcja acyloowania badanych związków w wodzie,
- ekstrakcja sorpcyjna z wykorzystaniem ruchomego elementu sorpcyjnego (SBSE),
- desorpcja związków do rozpuszczalnika organicznego w polu ultradźwiękowym.

W celu upochodnienia fenoli do próbki wody o objętości 25 cm<sup>3</sup> i pH=11÷12 (korekta poprzez dodanie węglanu sodu) wprowadzono 250 μl bezwodnika kwasu octowego

i intensywnie mieszano przez 2 min. Następnie wprowadzono materiał sorpcyjny (pręt PDMS), naczynie zamknięto i wytrząsano mechanicznie przez 120 min. Po ekstrakcji materiał sorpcyjny umieszczono w chlorku metylenu (200  $\mu$ l) i desorbowano przez 15 min w płuczce ultradźwiękowej. Na rysunku 2 przedstawiono schemat reakcji acylowania bisfenolu A.



Rys. 2. Schemat reakcji acylowania bisfenolu A  
Fig. 2. Reaction network for acylation of bisphenol A

### Analiza GC/MS

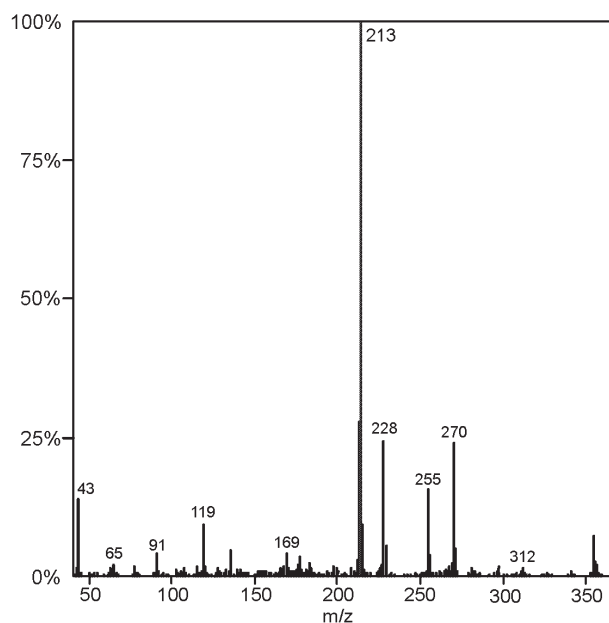
Do oznaczeń wykorzystano chromatograf gazowy sprzężony z detektorem mas (GC/MS – pułapka jonowa), model Saturn 2100 T, firmy Varian. Parametry oznaczenia chromatograficznego przedstawiono w tabeli 3.

Tabela 3. Parametry oznaczenia chromatograficznego (GC/MS)  
Table 3. Parameters of chromatographic determinations (GC/MS)

GC	Kolumna	Varian VF – 5 ms; 0,25 mm i.d. x 30 m, df: 0,25 $\mu$ m
	Program temperaturowy	80 °C (2 min) – 10 °C/min → 150 °C (1 min) – 3 °C/min → 240 °C
	Objętość nastrzyku Iniektor	3 $\mu$ m 280 °C, splitless
	Gaz Przepływ	hel 1,1 cm <sup>3</sup> /min
MS	Jonizacja Energia jonizacji	EI 70 eV
	Temperatura źródła jonów	200 °C

Analizę ilościową wykonano metodą wzorca wewnętrznego dodając piren do ekstraktu oraz rejestrowano wybrane jony (selected ion monitoring – SIM). W celu zwiększenia czułości identyfikacji, do rejestracji wybrano więcej niż dwa jony – w przypadku 4-*tert*-oktylofenolu i 4-nonylofenolu o  $m/z=107$ ,  $m/z=135$  i  $m/z=177$ , a w przypadku bisfenolu A o  $m/z=213$ ,  $m/z=228$ ,  $m/z=255$  i  $m/z=270$ . Przykładowe widmo pochodnej acylowej bisfenolu A przedstawiono na rysunku 3.

Zarejestrowany w widmie masowym pochodnej bisfenolu A jon o  $m/z=43$  świadczył o obecności jonu acetylowego i był dowodem przebiegu reakcji acetylacji, w podanych



Rys. 3. Widmo mas pochodnej acylowej bisfenolu A  
Fig. 3. Mass spectrum of acyl derivative for bisphenol A

warunkach reakcji. Obecność w widmie jonu o  $m/z=312$  wskazuje na acylowanie dwóch grup OH, a jonu o  $m/z=270$  charakteryzowało jedną zacylowaną grupę hydroksylową z występujących w chemicznej strukturze BPA.

### Dyskusja wyników

#### Teoretyczna wydajność SBSE

Teoria ekstrakcji sorpcyjnej (SBSE) zakłada, że współczynnik podziału pomiędzy medium ekstrahującym (fazą PDMS) i wodą ( $K_{PDMS/W}$ ) są proporcjonalne do współczynników podziału n-oktanol/woda ( $K_{O/W}$ ), co można zapisać w postaci równania:

$$K_{O/W} = K_{PDMS/W} = \frac{c_{SBSE}}{c_W} = \frac{m_{SBSE}}{m_W} \frac{V_W}{V_{SBSE}} \quad (1)$$

w którym:

$c_{SBSE}$  – stężenie substancji oznaczanej w fazie PDMS,  $g/m^3$   
 $c_W$  – stężenie substancji oznaczanej w wodzie,  $g/m^3$   
 $m_{SBSE}$  – masa substancji oznaczanej w fazie PDMS, mg  
 $m_W$  – masa substancji oznaczanej w wodzie, mg  
 $V_{SBSE}$  – objętość fazy SBSE,  $dm^3$   
 $V_W$  – objętość wody,  $dm^3$

Zakładając, że współczynnik objętości  $\beta = V_W/V_{SBSE}$ , równanie (1) można napisać w postaci:

$$\frac{K_{O/W}}{\beta} = \frac{m_{SBSE}}{m_W} = \frac{m_{SBSE}}{m_o - m_{SBSE}} \quad (2)$$

w której  $m_o$  jest początkową zawartością oznaczanego związku w wodzie.

Po przekształceniu równanie (2) pozwala na wyznaczenie wydajności ekstrakcji:

$$\frac{m_{SBSE}}{m_o} = \frac{\frac{K_{O/W}}{\beta}}{1 + \left(\frac{K_{O/W}}{\beta}\right)} \quad (3)$$

która zależy od stosunku stałej podziału ( $K$ ) i współczynnika objętości ( $\beta$ ).

Tabela 4.  $\log K_{ow}$  oraz teoretyczna wydajność ekstrakcji ksenoestrogenów zależnie od objętości próbki (wsp.  $\beta$ )  
Table 4.  $\log K_{ow}$  and theoretical efficiency of xenoestrogen extraction related to sample volume (coefficient  $\beta$ )

Związek	$\log K_{ow}$	Teoretyczna wydajność ekstrakcji, %	
		10 cm <sup>3</sup> ( $\beta=159$ )	25 cm <sup>3</sup> ( $\beta=398$ )
4- <i>tert</i> -oktylofenol (4tOP)	4,41	99,4	98,5
Octan 4tOP	5,53	100,0	99,9
4-nonylofenol (4NP)	5,38	99,9	99,8
Octan 4NP	6,28	100,0	100,0
Bisfenol A (BPA)	3,50	95,2	88,8
Octan BPA	4,48	99,5	98,7

Wartość  $\log K_{ow}$  wyznaczono w oparciu o program komputerowy „the logK predictor” i „SRC K<sub>ow</sub> WIN” [31]

W tabeli 4 przedstawiono teoretyczną wydajność wydzielenia badanych związków wyliczoną na podstawie równania (3). Współczynnik objętości  $\beta$  wyznaczono jako iloraz objętości próbki wody i objętości fazy SBSE. Objętości analizowanej próbki, przyjęte do obliczeń, wynosiły 10 cm<sup>3</sup> i 25 cm<sup>3</sup>. Teoretyczna wydajność ekstrakcji zwiększała się wraz z wartością  $\log K_{ow}$ , który jest parametrem charakteryzującym hydrofilowość/hydrofobowość związku organicznego, dlatego słuszne jest wydzielenie ksenoestrogenów z wody w postaci pochodnych acylowych. Teoretyczna wydajność ekstrakcji w małym stopniu zależała od objętości badanej próbki. Do dalszych badań przyjęto objętość wynoszącą 25 cm<sup>3</sup>.

### Walidacja metody SBSE-LD-GC/MS

Granica detekcji badanej metody wynosiła 1 ng/cm<sup>3</sup> w przypadku 4-*tert*-oktylofenolu i bisfenolu A oraz 5 ng/cm<sup>3</sup> w przypadku 4-nonylofenolu (tab. 5). W zakresie stężeń 10÷400 ng/cm<sup>3</sup> 4-*tert*-oktylofenolu i bisfenolu A oraz stężeń 20÷400 ng/cm<sup>3</sup> 4-nonylofenolu stwierdzono liniowy zakres odpowiedzi detektora mas. Współczynnik liniowej korelacji ( $R^2$ ) przekraczał 96%.

Tabela 5. Granica detekcji i oznaczenia oraz liniowość odpowiedzi detektora mas w metodzie SBSE-LD-GC/MS  
Table 5. Limits of detection and determination, and linearity of mass detector response in the SBSE-LD-GC/MS method

Związek (stężenie, ng/cm <sup>3</sup> )	Granica detekcji (S/N=3) ng/cm <sup>3</sup>	Granica oznaczenia (S/N>10) ng/cm <sup>3</sup>	Współczynnik korelacji ( $R^2$ )
4tOP (10÷400)	1	3	0,962
4NP (20÷400)	5	10	0,998
BPA (10÷400)	1	3	0,990

S/N – stosunek intensywności sygnału do szumów;  
wartości w nawiasach przedstawiają liniowy zakres krzywych kalibracyjnych

Tabela 6 zawiera dane charakteryzujące oznaczenie ilościowe opracowaną procedurą SBSE-LD-GC/MS. Wydajność ekstrakcji i precyzję oznaczeń wyznaczono powtarzając sześciokrotnie całą procedurę stosując dwie wody

Tabela 6. Wydajność ekstrakcji ksenoestrogenów i precyzja metody SBSE-LD-GC/MS  
Table 6. Efficiency of xenoestrogen extraction and accuracy of the SBSE-LD-GC/MS method

Związek	Próbka wody	Wydajność ekstrakcji, % (średnia $\pm \delta$ ) przy stężeniu estrogenu, ng/cm <sup>3</sup>		
		40	100	200
4tOP	wodociągowa	78 $\pm$ 6,7	86 $\pm$ 4,9	102 $\pm$ 6,2
	powierzchniowa	72 $\pm$ 8,2	75 $\pm$ 3,8	89 $\pm$ 6,7
4NP	wodociągowa	61 $\pm$ 3,6	72 $\pm$ 4,2	104 $\pm$ 1,2
	powierzchniowa	60 $\pm$ 5,6	66 $\pm$ 5,6	80 $\pm$ 8,8
BPA	wodociągowa	68 $\pm$ 11	90 $\pm$ 7,0	99 $\pm$ 2,0
	powierzchniowa	61 $\pm$ 3,1	83 $\pm$ 6,3	87 $\pm$ 7,1

Wydajność ekstrakcji i precyzję oznaczeń wyznaczono powtarzając każdą analizę sześciokrotnie (n=6);  $\delta$  – odchylenie standardowe

(wodociągową i powierzchniową) z wzorcami o stężeniach ksenoestrogenów 40 ng/cm<sup>3</sup>, 100 ng/cm<sup>3</sup> i 200 ng/cm<sup>3</sup>. Otrzymane wyniki były podstawą do obliczenia wydajności ekstrakcji (%) oznaczanych zawartości badanych ksenoestrogenów. Średnie wartości tego parametru mieściły się w zakresie od ponad 60% do 104%. Zdecydowanie mniejsze wartości uzyskano w przypadku analizy wody powierzchniowej, co było spowodowane większą zawartością substancji organicznych zakłócających proces oznaczania. Powtarzalność wyników w tej metodzie wyrażona odchyleniami standardowymi ( $\delta$ ) nie przekraczała 11%.

Autorzy pracy [29] określili, że czułość ekstrakcji sorpcyjnej (SBSE) z desorpcją termiczną (TD) i analizą GC/MS w przypadku 4tOP, 4NP i BPA wynosiła odpowiednio 0,5 pg/cm<sup>3</sup>, 5 pg/cm<sup>3</sup> i 2 pg/cm<sup>3</sup>, a precyzja metody nie przekraczała 5,5%. Z kolei wydajność ekstrakcji w przypadku wzorców o stężeniu 1 ng/cm<sup>3</sup> i wody powierzchniowej była w zakresie 97÷112%. Dowodzi to wyższości tej procedury w stosunku do opracowanej w niniejszej pracy metody SBSE-LD-GC/MS. Jednakże czułość ekstrakcji sorpcyjnej i desorpcji do rozpuszczalnika organicznego nie eliminuje jej w analitycznej kontroli obecności ksenoestrogenów w wodach na poziomie stężeń mg/m<sup>3</sup>. Dodatkowo procedura ta jest możliwa do powszechnego stosowania w laboratoriach badających próbki środowiskowe, bez dodatkowych nakładów na aparaturę (desorber termiczny).

### Wnioski

◆ Metoda oznaczania ksenoestrogenów w wodzie, wykorzystująca mało znaną ekstrakcję sorpcyjną (SBSE), upochodnienie analitów i desorpcję do rozpuszczalnika (LD), a następnie analizę GC/MS, z uwagi na minimalne zużycie rozpuszczalników organicznych, jest konkurencyjna w stosunku do powszechnie stosowanych metod. Zaproponowany sposób upochodnienia badanych związków w wodzie – jako niezbędny etap przygotowania chromatograficznego – nie zakłóca etapu oznaczania z uwagi na fakt, że powstające uboczne produkty reakcji upochodnienia pozostają w środowisku wodnym. Opisany sposób uwolnienia zaadsorbowanych związków z elementu sorpcyjnego można uważać za konkurencyjny w stosunku do techniki SBSE z desorpcją termiczną, wykorzystywanej w laboratoriach badań próbek środowiskowych.



♦ Metoda SBSE-LD-GC/MS umożliwia ilościowe oznaczanie ksenoestrogenów w roztworach wodnych na poziomie stężeń  $1\pm 5$  ng/cm<sup>3</sup>. Wykonane oznaczenia w dwóch różnych wodach o zawartości ksenoestrogenów 40 ng/cm<sup>3</sup>, 100 ng/cm<sup>3</sup> i 200 ng/cm<sup>3</sup> charakteryzowały się zadawalającą precyzją oznaczeń od ponad 1% do 11%. Omówioną metodykę można stosować zarówno do kontroli analitycznej obecności ksenoestrogenów w wodach na poziomie stężeń mg/m<sup>3</sup>, jak również w trakcie ich usuwania podczas filtracji membranowej.

Praca naukowa została sfinansowana ze środków przeznaczonych na naukę w latach 2007–2010 jako projekt badawczy nr N N523 3071 33 pt. „Usuwanie wybranych estrogennych mikrozanieczyszczeń organicznych ze strumienia wodnego w procesach membranowych”.

## LITERATURA

1. A. LAGANÀ, A. BACALONI, I. DE LEVA, A. FABERI, G. FAGO, A. MARINO: Analytical methodologies for determining the occurrence of endocrine disrupting chemicals in sewage treatment plants and natural water. *Analytica Chimica Acta* 2004, Vol. 501 (1), pp. 79–88.
2. E.C. DODDS, W. LAWSON: Synthetic estrogenic agents without the phenanthrene nucleus. *Nature* 1936, Vol. 137, p. 996.
3. G.G. YING, B. WILLIMAS, R. KOOKANA: Environmental fate of alkylphenols and alkylphenol ethoxylates – a review. *Environment International* 2002, Vol. 28 (3), pp. 215–226.
4. Health Council of the Netherlands: Hormone disruptors in ecosystems. 1999, No. 13E.
5. J. LINTELMANN, A. KATAYAMA, N. KURIHARA, L. SHORE, A. WENZEL: Endocrine disruptors in the environment. *Pure and Applied Chemistry* 2003, Vol. 75 (5), pp. 631–681.
6. L.B. CHRISTIANSEN, M. WINTHER-NIELSEN, C. HELWEG: Feminisation of fish. The effect of estrogenic compounds and their fate in sewage treatment plants and nature. Danish Environmental Protection Agency 2002, Environmental Project No. 729.
7. O.P. HEEMKEN, H. REINCKE, B. STACHE, N. THEOBALD: The occurrence of xenoestrogens in the Elbe river and the North Sea. *Chemosphere* 2001, Vol. 45 (3), pp. 245–259.
8. U. BOLZ, H. HAGENMAIER, W. KÖRNER: Phenolic xenoestrogens in surface water, sediments, and sewage sludge from Baden-Württemberg, south-west Germany. *Environmental Pollution* 2001, Vol. 115 (2), pp. 291–301.
9. A.D. VETHAAK, G.B. J. RIJS, S.M. SCHRAP, H. RUITER, A. GERITSSEN, J. LAHR: Estrogens and xeno-estrogens in the aquatic environment of the Netherlands. Occurrence, potency and biological effects. *Riza/RikZreport* 2002, No. 2002.001.
10. M.A. BLACKBURN, M.J. WALDOCK: Concentrations of alkylphenols in rivers and estuaries in England and Wales. *Water Research* 1995, Vol. 29 (7), pp. 1623–1629.
11. C.A. STAPLES, P.B. DORN, G.M. KLECKA, S.T. O'BLOCK, D.R. BRANSON, L.R. HARRIS: Bisphenol A concentrations in receiving waters near US manufacturing and processing facilities. *Chemosphere* 2000, Vol. 40 (5), pp. 521–525.
12. K.J. CHOI, S.G. KIM, C.W. KIM, J.K. PARK: Removal efficiencies of endocrine disrupting chemicals by coagulation/flocculation, ozonation, powdered/granular activated carbon adsorption, and chlorination. *Korean Journal of Chemical Engineering* 2006, Vol. 23 (3), pp. 399–408.
13. M. DUDZIAK, M. BODZEK: Removal of xenoestrogens from water during reverse osmosis and nanofiltration – effect of selected phenomena on separation of organic micropollutants. *ACEE* 2008, Vol. 1 (3), pp. 95–101.
14. M. DUDZIAK, M. BODZEK: Ksenoestrogeny w środowisku wodnym oraz próby ich usuwania z wykorzystaniem nanofiltracji. Mat. konf. „Zaopatrzenie w wodę, jakość i ochrona wód”, PZITS, Poznań-Gniezno 2008, tom I, ss. 409–424.
15. M. DUDZIAK, M. BODZEK: Separacja nanofiltracyjna bisfenolu A w warunkach saturacji powierzchni membrany. *Ochrona Środowiska* 2008, vol. 30, nr 2, ss. 17–21.
16. T. YUAN, J.Y. HU, S.L. ONG, W.J. NG: Simultaneous analysis of five selected phenolic xenoestrogens in water sample using solid phase extraction–gas chromatography–mass spectrometry. *Chromatographia* 2003, Vol. 58, (9–10), pp. 643–648.
17. W.H. DING, C.Y. WU: Determination of estrogenic nonylphenol and bisphenol A in river water by solid-phase extraction and ion-trap gas chromatography–mass spectrometry. *Journal Chinese Chemical Society* 2000, Vol. 47 (5), pp. 1155–1160.
18. E. BALTUSSEN, P. SANDRA, F. DAVID, C. CRAMERS: Stir bar sorptive extraction (SBSE), a novel extraction technique for aqueous samples: theory and principles. *Journal Microcolumn Separations* 1999, Vol. 11 (10), pp. 737–747.
19. E. BALTUSSEN, C. CRAMERS, P. SANDRA: Sorptive sample preparation – a review. *Analytical and Bioanalytical Chemistry* 2002, Vol. 373 (1–2), pp. 3–22.
20. M. KAWAGUCHI, Y. ISHII, N. SAKUI, N. OKANOUCI, R. ITO, K. SAITO, H. NAKAZAWA: Stir bar sorptive extraction with in situ derivatization and thermal desorption–gas chromatography–mass spectrometry for determination of chlorophenols in water and body fluid samples. *Analytica Chimica Acta* 2005, Vol. 533 (1), pp. 57–65.
21. S. NAKAMURA, N. NAKAMURA, S. ITO: Determination of 2-methylisoborneol and geosmin in water by gas chromatography – mass spectrometry using stir bar sorptive extraction. *Journal of Separation Science* 2001, Vol. 24 (18), pp. 674–677.
22. B. KOLAHGER, A. HOFFMANN, A.C. HEIDEN: Application of stir bar sorptive extraction to the determination of polycyclic aromatic hydrocarbons in aqueous samples. *Journal of Chromatography A* 2002, Vol. 963 (1–2), pp. 225–230.
23. P. POPP, P. KEILA, L. MONTERO, M. RÜCKERT: Optimized method for the determination of 25 polychlorinated biphenyls in water samples using stir bar sorptive extraction followed by thermodesorption – gas chromatography/mass spectrometry. *Journal of Chromatography A* 2005, Vol. 1071 (1–2), pp. 155–162.
24. S. NAKAMURA, S. DAISHIMA: Simultaneous determination of 64 pesticides in river water by stir bar sorptive extraction and thermal desorption–gas chromatography–mass spectrometry. *Analytical and Bioanalytical Chemistry* 2005, Vol. 382 (1), pp. 99–107.
25. M. KAWAGUCHI, Y. ISHII, N. SAKUI, N. OKANOUCI, R. ITO, K. INOUE, K. SAITO, H. NAKAZAWA: Stir bar sorptive extraction with in situ derivatization and thermal desorption–gas chromatography–mass spectrometry in the multi-shot mode for determination of estrogens in river water samples. *Journal of Chromatography A* 2004, Vol. 1049 (1–2), pp. 1–8.
26. A. PEÑALVER, V. GARCÍA, E. POCUURULL, F. BORRULL, R.M. MARCÉ: Stir bar sorptive extraction and large volume injection gas chromatography to determine a group of endocrine disruptors in water samples. *Journal of Chromatography A* 2003, Vol. 1007 (1–2), pp. 1–9.
27. S. NAKAMURA, S. DAISHIMA: Simultaneous determination of alkylphenols and bisphenol A in river water by stir bar sorptive extraction with in situ acetylation and thermal desorption–gas chromatography–mass spectrometry. *Journal of Chromatography A* 2004, Vol. 1038 (1–2), pp. 291–294.
28. M. KAWAGUCHI, K. INOUE, M. YOSHIMURA, N. SAKUI, N. OKANOUCI, R. ITO, Y. YOSHIMURA, H. NAKAZAWA: Trace analysis of phenolic xenoestrogens in water samples by stir bar sorptive extraction with in situ derivatization and thermal desorption–gas chromatography–mass spectrometry. *Journal of Chromatography A* 2004, Vol. 1041 (1–2), pp. 19–26.
29. M. KAWAGUCHI, N. SAKUI, N. OKANOUCI, R. ITO, K. SAITO, H. NAKAZAWA: Stir bar sorptive extraction and trace analysis of alkylphenols in water samples by thermal desorption with in tube silylation and gas chromatography–mass spectrometry. *Journal of Chromatography A* 2005, Vol. 1062 (1), pp. 23–29.
30. M.D. HERNANDO, M. MEZCUA, M.J. GÓMEZ, O. MALATO, A. AGÜERA, A.R. FERNÁNDEZ-ALBA: Comparative study of analytical methods involving gas chromatography–mass spectrometry after derivatization and gas chromatography–tandem mass spectrometry for the determination of selected endocrine disrupting compounds in wastewaters. *Journal of Chromatography A* 2004, Vol. 1047 (1), pp. 129–135.
31. Environmental Science – Estimation Software – KowWin Demo. [www.syrres.com](http://www.syrres.com).

**Dudziak, M., Bodzek, M. Analyzing the Content of Xenoestrogens in Water by Sorptive Extraction. *Ochrona Srodowiska* 2009, Vol. 31, No. 1, pp. 9–14.**

**Abstract:** The content of xenoestrogens in water was determined using the rather poorly known Stir Bar Sorptive Extraction (SBSE) technique, as well as GC/MS analysis. Of the xenoestrogen group the following compounds were selected for the study: 4-*tert*-octylphenol, 4-nonylphenol and bisphenol A. For sorptive extraction the use of a polydimethylsiloxane bar (2 cm in length) was proposed. Using acetic acid anhydride, the compounds were derivatized in water to acyl derivatives. In order to release the xenoestrogens from the sorptive element, use was made of desorption to a small amount of an organic solvent (liquid

desorption, LD) in an ultrasonic field. For tap and surface waters, at the concentration of xenoestrogens ranging between 40 and 200 ng/cm<sup>3</sup>, the efficiency of extraction exceeded 60%. The accuracy of the quantitative determinations performed with this method was lower than 11%, the limits of detection being 1 ng/cm<sup>3</sup> for 4-*tert*-octylphenol and bisphenol A, and 5 ng/cm<sup>3</sup> for 4-nonylphenol. The method of releasing the adsorbed compounds from the sorptive element in the way described above is competitive with the SBSE technique which involves thermal desorption and is used in laboratories for environmental analysis.

**Keywords:** Stir bar sorptive extraction (SBSE), GC/MS, xenoestrogens, water treatment.