

Rekomendācijas izvēlēto prioritāro vielu, kuru noteikšanas analītiskās metodes bez priekšapstrādes ir neadekvātas, un no jauna ienākošo savienojumu analītiskajām procedūrām

Eiropas Savienības Eiropas Jūrlietu, zvejniecības un akvakultūras fonda finansēts projekts “Pētījumi zināšanu uzlabošanai par jūras vides stāvokli integrētās jūrlietu politikas ieviešanai” (NR 24-00-U1010801-000001)

Līguma Nr. IL/58/2024 (12.06.2024)



Izpildītājs: **Latvijas Hidroekoloģijas institūts**

Rīga, 2025

Saturs

Saturs	1
1. Ievads	2
2. Metodes	3
2.1. Literatūras apskats.....	3
2.2. Paraugu ņemšanas metožu apraksts	3
2.3. Paraugošanas protokols	4
2.4. Rs kalibrēšana	6
2.5. Ekstrakcija	6
2.6. Paraugu analīze	7
3. Rezultāti	7
3.1. Literatūras apskats.....	7
3.1.1. Vispārējs POCIS apskats	7
3.1.2. PFAS, tai skaitā Perfluoroktānsulfoskābe un tās atvasinājumi (PFOS) (35)	8
3.2. Vides parametru rādījumi POCIS ekspozīcijas laikā Rīgas līča stacijās	11
3.3. Analīžu rezultāti	11
4. Kopsavilkums un secinājumi	12
Literatūra:.....	12
1.Pielikums	17

1. Ievads

Jūras stratēģijas pamatdirektīvas (Direktīva 2008/56/EK) kvalitatīvā raksturlieluma “Piesārņotāju koncentrācija ir tādā līmenī, kas neizraisa piesārņojuma efektus -D8” primārais kritērijs D8C1 (atbilstoši Komisijas lēmumam (ES) 2017/848) nosaka, ka LVS ir sasniegts, ja katrs pie kritērija D8C1 minētais piesārņotājs (tā koncentrācija attiecīgajā matricā) ir sasniedzis Direktīvā 2008/105/EK (grozīta ar Direktīvu 2013/39/ES) noteiktos vides kvalitātes standartus.

Vides kvalitātes standarti (VKS) galvenokārt ir noteikti ūdens matricai (citi virszemes ūdeņi) un tikai atsevišķiem savienojumiem VKS ir noteikti arī organismu audos (biotā). Virknei Direktīvā 2013/39/ES iekļauto savienojumu (skatīt 2018.gada Vides stāvokļa novērtējumu) noteiktais vides kvalitātes standarts (vērtība) ūdens matricai nav sasniedzams jūras ūdeņos, izmantojot standarta iekonzentrēšanas un analītiskās procedūras, jo ūdenī esošie sāļi traucē analīžu veikšanu. Attiecīgi, Direktīvā 2013/39/ES par vides kvalitātes standartiem un Jūras stratēģijas pamatdirektīvā 2008/56/EK paredzētais piesārņojošo vielu monitorings un tam sekojoša datu ziņošana EK, HELCOM, ICES datubāzēs ir apgrūtināta, jo objektīvi ir grūti novērtēt potenciālo piesārņojuma līmeni un izmaiņu trendu. Turklāt arī virknei no jauna ienākošo savienojumu, tai skaitā farmācijā izmantotajām vielām un vielām, kuras iespējams tiks iekļautas prioritāro savienojumu sarakstā, arī, tikai izmantojot standarta procedūras, nav iespējams iegūt nomērāmas (kvantificējamas) koncentrācijas. Saldūdens ekosistēmās nu jau kādu laiku savienojumu ar zemu koncentrāciju pētīšanā tiek izmantoti pasīvie paraugu ņemšanas rīki. Šis pētījuma sadaļas ietvaros zinātniskas literatūras apskata formā ir apzināta pasīvo paraugu ņemšanas sistēmu izmantošana ūdeņu pētījumos. Kā arī ir veikts pilotpētījums vienas savienojuma grupas noteikšanā, izmantojot pasīvo paraugu ņemšanas sistēmu Rīgas līča piekrastē.

Attiecīgi, pētījuma mērķis bija testēt pasīvo paraugu ņemšanas sistēmas izvietojuma variantus jūrā un iegūt datus par noturīgo organisko piesārņotāju koncentrācijām Rīgas līča ūdenī. Par mērķa vielām tika izvēlētas per- un polifluoroalkilvielu savienojumi (PFAS), jo PFAS ir bīstami videi galvenokārt tāpēc, ka tie ir ļoti noturīgi, viegli uzkrājas organismā un apkārtējā vidē, un var izraisīt ilgtermiņa toksiskas un hroniskas dzīvo organismu veselības problēmas. PFAS ir gan ūdenī nešķīstoši, gan taukos nešķīstoši (klasiskā izpratnē) savienojumi. Tie organismā saistās ar lipīdu komponentiem, mijiedarbojas ar lipīdu molekulām un lipīdu transporta sistēmām, tāpēc tie viegli uzkrājas pārtikas ķēdēs un grūti izdalās no organisma, kas rada risku cilvēku un dzīvnieku veselībai, tostarp ietekmē hormonālo sistēmu, imunitāti un palielina vēža risku.

Mūsdienās aktuālākās PFAS problēmas saistās ar to plašo izplatību vidē (ūdeņos, augsnē), ar grūtībām tās noārdīt vai izņemt no aprites vidē. Tiek daudz strādāts pie efektīvākām tehnoloģijām PFAS piesārņojuma attīrīšanai un ietekmes mazināšanai. Tomēr šie centieni nav pietiekami, tādēļ jautājums par PFAS ierobežošanu šobrīd ir aktualizēts Eiropas Savienības līmenī. Aizvien vairāk rodas nepieciešamība izstrādāt stingrākus regulējumus un ieviest kontroli pār PFAS izmantošanu

ražošanā un ikdienas produktos, kā arī kontroli/monitoringu vidē. Līdz ar to aktualizējas jautājums par efektīvu un jutīgu paraugu ņemšanas un analīžu metožu izmantošanu un izstrādi rutīnas monitoringa vajadzībām.

2. Metodes

2.1. Literatūras apskats

Literatūras apskats ir veidots, balstoties uz zinātniskajiem rakstiem. Ievadot atslēgas vārdus zinātniskās literatūras datu bāzēs, piemēram, ScienceDirect, tiek iegūts rakstu kopums, kuros ir pieminēts attiecīgi izmantotais atslēgas vārds. No rakstu kopuma tika atlasīti pētījuma sadaļai piekritīgie raksti un veikta to padziļināta analīze.

2.2. Paraugu ņemšanas metožu apraksts

Pētījumam par PFAS piesārņojuma koncentrācijām Rīgas līča ūdenī un to pasīvai ievākšanai izvēlētas POCIS ierīces ar piemērotu sorbentu efektīvai PFAS ievākšanai (POCIS-PFAS, Affinisep, Francija).

1. Tabula. Paraugu ņemšanas vietas un paraugu ņemšanas datumi un ilgums

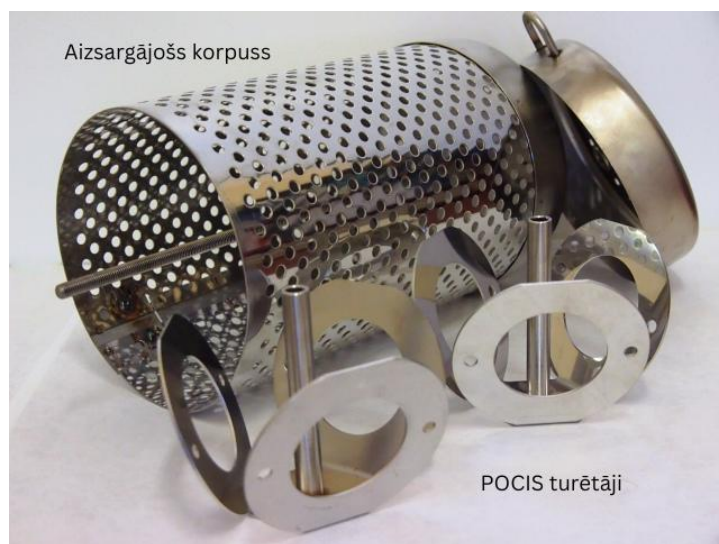
Vieta	Koordinātes	Praugu ņemšanas datumi / ekspozīcijas ilgums
Kolkas steķis	57.736884 Z.p., 22.592392 A.gar.	07.08.2025. – ievietošana 20.08.2025. – 13 dienas, nomaiņa 27.08.2025. – 7 un 20 dienas
Engures jahtu piestātne	57.16230 Z.p., 23.233558 A.gar.	04.08.2025. – ievietošana 20.08.2025. – 16 dienas, nomaiņa 27.08.2025. – 7 un 23 dienas
Daugavgrīva	57.08067 Z.p., 24.00010 A.gar.	18.09.2025. – ievietošana 01.10.2025. – 13 dienas
Skultes ostas dienvidu mols	57.316481 Z.p., 24.399820A.gar	29.07.2025. – ievietošana 31.07.2025. – 2 dienas, nomaiņa 01.08.2025. – 3 dienas, nomaiņa 04.08.2025. – 6 dienas, nomaiņa 05.08.2025. – 1, 4, 5 un 7 dienas, nomaiņa 19.08.2025. – 14 un 21diena
Salacgrīvas estuāra boja	57.75471 Z.pl., 24.33802 A.gar	04.09.2025. – ievietošana 28.09.2025. – 24 dienas
Voleru piestātne	56.99238 Z.pl., 24.08730 A.gar	16.09.2025. – ievietošana 29.09.2025. – 13 dienas

Par paraugošanas vietām ([1. Tabula](#)) izvēlētas piekrastes zonas apdzīvotu vietu tuvumā ar ierobežotu publisko pieeju vandalisma riska samazināšanai. Vietu izvēlei svarīgs komponents bija iespēja viegli piekļūt ar autotransportu vai kuteri, iespēja veikt *in situ* kalibrēšanu, paraugošanas kameru var iegremdēt 1-2m dziļumā zem ūdens, kā arī paraugošanas lokācijās būtu dažāda sāļuma ūdens.

2.3. Paraugošanas protokols

Paraugotāja sagatavošana ekspozīcijai notika uz vietas, jo POCIS sorbenti ievāc materiālu arī no atmosfēras. Ekspozīcijas ilgumi izvēlēti aptuveni 7, 14 un 21 diena, lai gan literatūrā norādīts, ka dažiem PFAS saglabā lineāru uzņemšanas gaitu līdz pat 29 dienām [[34](#)]. Dažās vietās, piemēram, Daugavgrīvā un Salacgrīvā ir tikai 1 ekspozīcijas periods no iegremdēšanas līdz izņemšanai, attiecīgi, 13 un 24 dienas. Ņemot vērā, ka Daugavas grīvas abi moli ir publiski pieejami un vandalisma risks bija augsts, tika pieņemts lēmums POCIS konteineru iegremdēt iepretim ziemeļu molam, kur nevar piekļūt bez peldlīdzekļiem, un izcelšanai izmantot *pop-up* sistēmu. Tas ierobežoja iegremdēšanas reižu skaitu, jo, pirmkārt, LHEI ir tikai dažas *pop-up* sistēmas un tās tika izmantotas arī citiem mērķiem, otrkārt, katru reizi tiktu zaudēts atsvars (enkurs), kas noturēja POCIS konteineru vienā un tai pašā vietā, kā arī iegremdēšana un izcelšana ir iespējama tikai piemērotos laika apstākļos. Savukārt Salacgrīvā abi moli nav piemēroti nokļūšanai kājām līdz vietai, kur varētu pietiekami dziļi un droši iegremdēt POCIS konteineru, tādēļ, izmantojot kuteri, POCIS konteineru izvietoja jūrā, piestiprinot pie ostas bojas. Tā kā ekspozīcijas vieta bija samērā atklāta, POCIS disku izņemšanu un nomaiņu traucēja sliktie laikapstākļi.

Katrs ekspozīcijas periods tika nodrošināts ar diviem vienlaicīgi izliktiem POCIS diskkiem, kas katrs izvietots savā turētājā ([1. Attēls](#)), piestiprināts ar savilcējiem. Turētāji ar POCIS tika ielikti perforētā konteinerā, kas aizsargā POCIS diskus no sadursmēm ar liela izmēra priekšmetiem, vienlaikus nodrošinot brīvu ūdens apmaiņu. Konteiners tika iegremdēts 1-2 m dziļumā zem ūdens virsmas. Katrā POCIS apsekošanas reizē tika ielaista CTD zonde vides parametru reģistrēšanai.



1. Attēls. Konteiners un turētāji sešiem POCIS ekspozīcijai ūdenī

Lai novērtētu vielu sorbciju uz POCIS no gaisa sagatavošanas laikā, tika izmantots viens papildus POCIS disks gaisa fona piesārņojuma uztveršanai (*2. Attēls*), kas tika izņemts no iepakojuma vienlaicīgi ar ūdens ekspozīcijas POCIS diskus. Pēc konteina iegremdēšanas fona POCIS disks ievietots noslēdzamā polietilēna maisiņā ar Milli-Q klases ūdeni un uzglabāts 4°C. Šis gaisa fona POCIS disks tika izmantots katru reizi, kad paraugotāji tika izņemti no ūdens.



(A),



(B),



(C)

2. Attēls. POCIS sagatavošana darbam pirms iegremdēšanas (A); POCIS diska gaisa ekspozīcija manipulāciju laikā (B); apaugums uz POCIS diskus pēc ekspozīcijas ūdenī (C). Foto: R. Poikāne

Ekspozīcijas beigās POCIS diski tika ievietoti noslēdzamos plastmasas maisīšos, kas uzpildīti ar Milli-Q klases ūdeni, un līdz nogādāšanai laboratorijā uzglabāti 4°C. Laboratorijā maisiņi tika iztukšoti no ūdens un uzglabāti -20°C līdz ekstrakcijai.

2.4. Rs kalibrēšana

Izvērtējot visas POCIS kalibrēšanas metodes, tika izvēlēta *in situ* kalibrēšana sorbcijas ātruma Rs noteikšanai. Optimāli kalibrēšana tiek veikta ar POCIS, kam pievienota performances references viela (PRC), kas ekspozīcijas laikā desorbējas no sorbenta. Šis PRC zudums ir proporcionāls mērķa vielu sorbcijas ātrumam un tiek izmantots Rs korekcijai, ja kalibrēšana tika veikta laboratorijas apstākļos. Piemērotākie PRC ir ar līdzīgām īpašībām kā mērķa vielai, tāpēc vides drošības dēļ PRC, kas ir analogi PFAS savienojumiem, netiek ražoti. Izmantotā *in situ* kalibrēšanas shēma norādīta 2. Tabulā, kur tika iegūti POCIS reprezentējot 24 h ekspozīcijas soli. Kalibrēšana veikta paralēli ekspozīcijai Skultē.

2. Tabula. Paraugošanas shēma sorbcijas ātruma (Rs) noteikšanai

Ekspozīcijas dienu skaits	29.07	30.07.	31.07.	1.08.	2.08	3.08.	4.08.	5.08.
1							↓	↑
2	↓		↑					
3	↓			↑				
4				↓				↑
5			↓					↑
6	↓						↑	
7	↓							↑

↓ - ekspozīcijas ielikšana

↑ - ekspozīcijas izņemšana

2.5. Ekstrakcija

POCIS ekstrakcija tika veikta pēc ražotāja rekomendētās shēmas:

- 1) nosvērt sausus ekstrakcijas kārtiņus;
- 2) atskrūvēt POCIS diskus, atdalīt PES membrānas un uzmanīgi pārnest sorbentu kārtiņā ar Milli-Q klases ūdeni;
- 3) Veikt ekstrakciju ar 2x4 ml metanola: 0,2% NH₄OH maisījumu (70:30), plūsmas ātrums 1 ml/min;

- 4) Pilnībā iztvaicēt eluēšanas šķīdumu N₂ plūsmā un rekonstituēt pirms analizēšanas;
- 5) Sorbenta masas iegūšanai kārtreizus ar sorbentu uz nakti žāvē eksikatorā;
- 6) PES membrānās saistītos savienojumus var ekstrahēt, tos izturot metanolā.

2.6. Paraugu analīze

Paraugu analīze tika veikta akreditētā laboratorijā ALS Čehija.

3. Rezultāti

3.1. Literatūras apskats

3.1.1. Vispārējs POCIS apskats

POCIS nozīmē "Polar Organic Chemical Integrative Samplers" – polāru organisko ķīmisko vielu integratīvās paraugu ņemšanas ierīces. POCIS galvenokārt ir tehniskas vides monitoringa ierīces piesārņojuma analīzei, kas tiek izmantotas, lai ilgtermiņā vāktu un analizētu ūdenī esošo polāro organisko piesārņotāju koncentrācijas, tostarp farmaceitiskos savienojumus. POCIS ierīces ir īpaši piemērotas, lai uztvertu piesārņojuma svārstības un fragmentārus piesārņojuma notikumus ūdens vidē, kas ir grūti fiksējami ar vienreizējiem mērījumiem. Tās izmanto, lai pētītu vides piesārņojumu un farmaceitisko vielu klātbūtni ūdeņos. Metode ļauj noteikt laikā svērtu vidējo (TWA) ķīmiskā savienojuma koncentrāciju, bieži vien ar labāku jutību un zemāku noteikšanas robežvērtību salīdzinājumā ar tradicionālo paraugu ņemšanu.

POCIS sastāv no sorbcijas fāzes - amorfas vielas, kas ir iepildīta starp mikroporu membrānām, piemēram, no poliētersulfona (PES), taču mēdz izmantot arī neilona membrānas. Sorbcijas fāzei tiek izvēlēta tāda viela, kas selektīvi no ūdens uzkrāj noteiktus ķīmiskos savienojumus. Jaunākie pētījumi liecina, ka POCIS tradicionāli izmantotie sorbenti ļauj efektīvi uzņemt ķīmiskos savienojumus ar $0 \leq \log K_{ow} \leq 5$ [1], lai gan biežāk tiek uzsvērts, ka vielas, kurām $\log K_{ow} < 3$, ir pārāk hidroforas un to noteikšanai ir vairāk piemērotas citas pasīvās paraugu ņemšanas metodes, piemēram, zema blīvuma polietilēna (LDPE) vai silikona gumijas lentes.

POCIS galvenais darbības princips ir tāds, ka ķīmiskie savienojumi no ūdens fāzes cauri membrānai pārvietojas sorbcijas fāzes virzienā un galu galā uzkrājas sorbcijas fāzē. Kamēr POCIS iegremdēts ūdenī, tas darbojas kā "sūklis" – pasīvi vāc/sorbē ūdenī esošos organiskos savienojumus, kas parasti vidēji ilgst 1 – 4 nedēļas atkarībā no nosakāmās vielas un sorbenta. Laboratorijā no sorbcijas fāzes ar dažādiem organiskiem šķīdinātājiem tiek izskalotas tur uzkrātās vielas un eluātā tiek noteiktas uzkrāto vielu koncentrācijas. Tādējādi nosaka izvēlēto organisko savienojumu vidējās koncentrācijas laika periodā.

Vielu transporta ātrums līdz sorbcijas fāzei ir atkarīgs no ūdens plūsmas ātruma, temperatūras un citiem vides faktoriem, kā arī katra ķīmiskā savienojuma īpašībām. Tādēļ ir nepieciešama POCIS ierīces kalibrēšana. POCIS var kalibrēt laboratorijas apstākļos, kontrolējot ūdens plūsmu un izmantojot dažādas metodes. Biežāk izmantotās POCIS laboratorijas kalibrēšanas metodes ir:

- statisko kalibrēšanu ar slēgtu sistēmu bez ūdens atjaunošanas;
- statisko atjaunošanas kalibrēšanu, kur ūdens un analīts tiek papildināts ar regulāriem intervāliem;
- nepārtrauktas plūsmas kalibrēšanu, kur ūdens tiek nepārtraukti atjaunināts.

Eksistē arī *In situ* kalibrēšana (kalibrēšana lauka apstākļos) upju, iesāļos un jūras ūdeņos. *In situ* kalibrēšana ir sarežģītāka mainīgu vides apstākļu, piemēram, ūdens plūsmas, temperatūras, pH, izšķīdušo organisko vielu (DOM) un sāļuma dēļ. Rs vērtības upēs, iesāļos un jūras ūdeņos var atšķirties no laboratorijas vērtībām.

Lielākā daļa vielu, kuras var noteikt ar POCIS ierīcēm, ir polārie organiskie savienojumi. Balstoties uz “Bīstamo vielu” direktīvas 2013/39/EU I pielikuma sarakstu, zināmo POCIS specifiku, zinātniskā literatūrā aprakstītiem eksperimentiem, var novērtēt, kuras no norādītajām vielām ir iespējams kvantificēt ar POCIS ([1. Pielikums](#)).

3.1.2. PFAS, tai skaitā Perfluoroktānsulfoskābe un tās atvasinājumi (PFOS) (35)

PFAS (per- un polifluoralkilvielu) oktanola-ūdens sadalījuma koeficientu (K_{ow}) tieši ir grūti izmērīt dēļ to jonu rakstura un tendences agregēties oktanola-ūdens saskarsmes slānī. Lielākā daļa PFAS vidē pastāv kā anjoni, tāpēc to K_{ow} vērtības atsevišķām neitrālām vielām nav tieši piemērojamas, lai modelētu to uzvedību vidē. PFAS K_{ow} vērtības parasti tiek aprēķinātas vai modelētas, nevis eksperimentāli noteiktas, un tās ievērojami atšķiras atkarībā no katra savienojuma ķēdes garuma un funkcionālās grupas. Ziņotie dati liecina, ka K_{ow} vērtības ir ļoti specifiskas katram PFAS savienojumam. Jonu formās eksistējošie savienojumi parasti uzrāda zemāku hidrofobo oktāns-ūdens sadalījumu nekā neitrālie analogi. Garās ķēdes PFAS ir lielāka afinitāte pret organiskajām vielām salīdzinājumā ar īsās ķēdes PFAS [[29](#); [30](#)].

Šīs PFAS specifiskās īpašības ļauj POCIS izmantot monitoringa vajadzībām ūdenī. To uzņemšanas ātruma konstantes (R_s) un kalibrēšanas metodes atšķiras atkarībā no laboratorijas iestatījumiem un vides apstākļiem, piemēram, upes un jūras ūdeņiem. Laboratorijas kalibrēšanas pētījumos ziņots, ka PFAS uzņemšanas ātruma konstante (R_s) POCIS iekārtās parasti svārstās no $0,69 \pm 0,27$ L/day līdz $5,68 \pm 1,80$ L/day [[31](#)]. Dažādiem PFAS savienojumiem R_s atšķiras atkarībā no konkrētās

POCIS konfigurācijas (piemēram, neilona membrāna ar Oasis WAX un FluoroFlash® sorbentu) un izmantotās kalibrēšanas metodes.

Rs vērtības ietekmē membrānas tips, sorbents un kalibrēšanas metode. Neilona membrānas parasti nodrošina lielāku paraugu ņemšanas ātrumu, jo tām ir lielāks poru izmērs un mazāka pretestība masas pārnesei, tādēļ mērījumu vērtības, strādājot ar neilona membrānu, ir ievērojami lielākas nekā poliētersulfona (PES) membrānām. PES membrānām parasti ir zemākas Rs vērtības 0,0012–0,49 L/day atkarībā no PFAS veida [31].

Statiskās atjaunošanas kalibrēšanas metode tiek plaši izmantota PFAS, kas ietver ikdienas ūdens atjaunošanu un analītu atkārtotu pievienošanu noteiktā laika periodā (piemēram, 10 dienas), ņemot paraugus iepriekš izvēlētos intervālos, lai noteiktu uzņemšanas kinētiku un Rs. Nepārtrauktās plūsmas kalibrēšana tiek veikta kontrolētos apstākļos (piemēram, Milli-Q ūdens, pastāvīga maisīšana, nominālās dažādu PFAS koncentrācijas) un Rs tiek iegūts no lineārās uzņemšanas fāzes kalibrēšanas periodā [32].

Eksistē arī *In situ* kalibrēšana (kalibrēšana lauka apstākļos) upju, iesāļos un jūras ūdeņos (3. *Tabula*). *In situ* kalibrēšana ir sarežģītāka mainīgu vides apstākļu, piemēram, ūdens plūsmas, temperatūras, pH, izšķīdušo organisko vielu (DOM) un sāļuma dēļ. Rs vērtības upēs, iesāļos un jūras ūdeņos var atšķirties no laboratorijas vērtībām. Sāļumam un DOM ir minimāla ietekme uz Rs lielākajai daļai PFAS, taču paaugstināta turbulence un plūsmas ātrums parasti palielina Rs īso ķēžu PFAS [33]. Lauka apstākļos bieži tiek izmantotas laboratorijā iegūtas Rs vērtības sākotnējām koncentrācijas aplēsēm, taču precīzai kvantitatīvai noteikšanai dažādās ūdenstilpēs var būt nepieciešamas empīriskas korekcijas.

Pētījumi saldūdens sistēmās, ezeros un upēs, liecina, ka POCIS var noteikt ļoti zemas PFAS koncentrācijas (līdz 0,0001–0,3 ng/L) [34]. Par kalibrēšanu iesāļos un jūras ūdeņos tiek ziņots retāk, taču tiek piemēroti tie paši principi, veicot korekcijas atbilstoši sāļumam un ūdens plūsmas dinamikai.

3.Tabula. Literatūrā minētās paraugu ņemšanas ātruma konstantes Rs PFAS savienojumiem, izmantojot dažādas kalibrēšanas metodes, membrānas un ūdeņu vides apstākļus

Vide	Rs diapazons (L/day)	Kalibrēšanas metode	Piezīmes
Laboratorija	0,69–5,68	Statiskās atjaunošanas metode, plūsmā	Kontrolēts, augstāki Rs ar neilona membrānu [31]
Upe	0,0012–0,49	Lauka apstākļos	Pielāgots plūsmai, turbulencei, pH, PES membrāna[32;33]
Iesāļūdens / jūras ūdens	0,012 – 0,037	Lauka apstākļos	Pielāgots sāļumam, plūsmai, DOM [34]

Nāragansetas līča (Narragansett Bay, USA) rajonā veikts pētījums [34] par modificētu POCIS pasīvo paraugu ņemšanas ierīču izmantošanu PFAS monitorēšanai. Šis pētījums ietvēra paraugu ņemšanu vienlaikus no deviņiem dažādiem līča punktiem, kuros bija dinamisks paisuma un bēguma ietekmēts ūdens ar sāļumu ap 24-32 ppt (4. Tabula).

4. Tabula. Literatūrā minētās paraugu ņemšanas ātruma konstantes Rs dažādiem PFAS savienojumiem pilsētas attīrīšanas iekārtu tuvumā un Nāragansetas līcī [34]

	Fields Point WWTP		Bucklin Point WWTP		Nāragansetas līcis	
	Rs (mL day ⁻¹)	± SE	Rs (mL day ⁻¹)	± SE	Rs (mL/ day)	± SE
PFBA	3.4	1.3	10	7.8	13	4.2
PFPeA	10	3.6	11	1.9	14	4.2
PFHxA	16	5.2	14	3.1	12	2.3
PFHpA	21	6.7	17	4.1	16	3.3
PFOA	20	7.6	20	3.2	14	3.6
PFNA	15	5.4	28	4.0	23	7.0
PFDA	16	5.7	28	4.7	28	9.9
PFBS	21	9.5	16	5.2	16	4.3
PFPeS	33	12.4	2.9	3.9	N/A	N/A
PFHxS	25	7.9	15	10	26	6.6
PFHpS	17	4.2	17	5.5	N/A	N/A
PFOS	29	14.5	17	3.6	37	8.1
6:2-FTS	34	15.9	27	15.4	N/A	N/A
N-Me FOSAA	10	8.5	N/A	N/A	34	8.3
EtFOSAA	13	4.7	N/A	N/A	29	13
Average	20	8.0	18	5.4	23	6.4

PFAS koncentrācijas līcī bija mērenas, dominēja perfluorokarbonskābes (PFCAs), mazāk bija perfluoroktānsulfonskābju (PFASAs). Augstākas koncentrācijas tika konstatētas līča ziemeļu pusē – tuvāk Providences pilsētai un rūpnieciskajiem objektiem. Pasīvos paraugus izvietoja apmēram 3 m virs līča grunts, novērojumi ilga 29 dienas. Tika noteiktas paraugu ņemšanas ātruma konstantes

Rs deviņiem PFAS (3. *Tabula*). Pētījumā iegūtās Rs vērtības ir pielāgotas reālām, mainīgām vides apstākļu situācijām, piemēram, paisuma un bēguma ietekmei, kā arī atšķirīgam sāļuma diapazonam, kas ir būtiski ilgtermiņa monitoringa projektos piekrastes ūdeņos.

3.2. Vides parametru rādījumi POCIS ekspozīcijas laikā Rīgas līča stacijās

Kopumā vides parametri, kas tika fiksēti novērojumu stacijās (5. *Tabula*), atbilst gaidītajam attiecīgajā sezonā.

5. *Tabula. Ūdens vides parametri POCIS ekspozīcijas vietās 2 m dziļumā. (* 2,5 m dziļumā)*

Vieta	Datums	Temperatūra (°C)	Absolūtas sāļums (g/kg)	Duļķainība (NTU)
Kolkas steķis	07.08.2025.	16,63	6,00	0,94
	20.08.2025.	17,79	5,44	1,70
	27.08.2025.	16,33	5,52	0,95
Engures jahtu piestātne	04.08.2025.	16,31	5,35	1,40
	20.08.2025.	17,63	5,16	4,00
	27.08.2025.	15,61	5,07	2,79
Daugavas grīva	18.09.2025.	15,87	4,64	1,08
	01.10.2025.	14,38	5,43	1,08
Skultes ostas dienvidu mols	29.07.2025.	22,28*	4,49*	1,85*
	31.07.2025.	20,66	4,36	2,71
	01.08.2025.	19,50	3,71	3,48
	04.08.2025.	19,50	3,70	1,88
	05.08.2025.	20,52	3,91	1,94
	19.08.2025.	19,10	4,07	4,52
Salacgrīvas estuāra boja	04.09.2025.	17,61	5,18	1,38
	28.09.2025.	14,39	3,93	1,30
Voleru piestātne	16.09.2025.	16,48	2,29	1,79
	29.09.2025.	14,53	0,48	NA

3.3. Analīžu rezultāti

Neskatoties uz to, ka POCIS tika eksponēti jūrā no 7 līdz 21 dienai, visos paraugos PFAS koncentrācijas bija zem noteikšanas robežas. Ekspozīcijas laiks bija atbilstošs rekomendētajam –

gan ražotāja, gan literatūras avotos norādītajam. Jo ilgāk POCIS tiek eksponēts, jo vairāk tas pārklājas ar biofilmu (2C. Attēls) un nogulumiem, attiecīgi pasliktinot sorbcijas efektivitāti un POCIS izmantojamību.

4. Kopsavilkums un secinājumi

Pasīvie paraugu ņemšanas rīki ir samērā plaši izmantoti saldūdeņu pētījumos. Esošās paraugošanas metodes gan balstās uz infrastruktūras objektiem (piemēram, tilti), kas ir viegli pieejami un pie kuriem var piestiprināt paraugu ņemšanas konteineru. Pie tam, upes straume nodrošina ūdens apmaiņu POCIS tiešā tuvumā.

Jūrā paraugu ņemšanas rīku izvietošana ir sarežģītāka. Vislabāk būtu izmantot pop-up sistēmas, kas gan ir diezgan dārgas. Izvietojot paraugu ņemšanas sistēmas ar virsūdens boju, ir ļoti liels risks tās pazaudēt. Papildinot datu vākšanas programmu ar jaunu savienojumu grupu, pirmajā paraugu ievākšanas ciklā ir jāieplāno papildus laiks un resursi kalibrēšanas aktivitātēm, jo pieejamie koeficienti ir izstrādāti saldūdenim. Tā kā tie ir empīriski iegūti un ir vides (vietas) apstākļu specifiski, tad tie nav viennozīmīgi pārnesami uz citu vietu/vidi.

Tā kā šī eksperimenta laikā visi ievāktie paraugi uzrādīja PFAS grupas savienojumu koncentrācijas zem analītisko metožu noteikšanas robežas, tad var secināt, ka šobrīd komerciāli pieejamie POCIS, vismaz šai eksperimentā izmantotie, nav piemēroti PFAS analīzēm Latvijas ūdeņos. Ekspozīcijas laiku pagarinot, visdrīzāk labāks rezultāts netiks sasniegts, jo ilgstošas ekspozīcijas laikā POCIS virsmu pārklāj nogulumi un biofilma.

Literatūra:

- [1] Godlewska, K., Stepnowski, P. & Paszkiewicz, M. Pollutant analysis using passive samplers: principles, sorbents, calibration and applications. A review. *Environ Chem Lett* 19, 465–520 (2021). <https://doi.org/10.1007/s10311-020-01079-6>
- [2] Iparraguirre, A., Prieto, A., Vallejo, A., Moeder, M., Zuloaga, O., Etxebarria, N., and Paschke, A., 2017. Tetraphasic Polar Organic Chemical Integrative Sampler for the Determination of a Wide Polarity Range Organic Pollutants in Water. The Use of Performance Reference Compounds and In-Situ Calibration. *Talanta*, Vol. 164, pp. 314-322. <https://doi.org/10.1016/j.talanta.2016.11.034>
- [3] Shahpoury, P., Hageman, K.J., 2013. Pressurized liquid extraction of polycyclic aromatic hydrocarbons from silicone rubber passive samplers. *Journal of Chromatography A*, Vol. 1314, pp. 1-6. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.chroma.2013.08.092>

- [4] Cernoch, I., Fránek, M., Diblíková, I., Hilscherová, K., Randák, T., Ocelka, T., Bláha, L., 2011. Determination of atrazine in surface waters by combination of POCIS passive sampling and ELISA detection. *J Environ Monit.*, Vol.13(9), pp. 2582-2587. doi: 10.1039/c1em10112a.
- [5] Dalton, R.L., Pick, F.R., Boutin, C., Saleem, A., 2014. Atrazine contamination at the watershed scale and environmental factors affecting sampling rates of the polar organic chemical integrative sampler (POCIS). *Environ Pollut.* Vol.189, pp.134-142. doi: 10.1016/j.envpol.2014.02.028.
- [6] Booij, K., Chen, S., Trask, J.R., 2020. POCIS Calibration for Organic Compound Sampling in Small Headwater Streams. *Environ Toxicol Chem.* Vol.39(7), pp.1334-1342. doi: 10.1002/etc.4731.
- [7] Alvarez, D.A., 2010. Guidelines for the Use of the Semipermeable Membrane Device (SPMD) and the Polar Organic Chemical Integrative Sampler (POCIS) in Environmental Monitoring Studies: U.S. Geological Survey, Techniques and Methods 1–D4, 28 p.
- [8] Narváez Valderrama, J.,F., Baek, K., Molina, F.,J., Allan, I.,J., 2016. Implications of observed PBDE diffusion coefficients in low density polyethylene and silicone rubber. *Environ. Sci.: Processes Impacts*, vol.18, pp.87-94. DOI: [10.1039/C5EM00507H](https://doi.org/10.1039/C5EM00507H)
- [9] <https://www.dqtresearch.com/about-dqt/>; skatīts 12.10.2025.
- [10] Fang, Z., Su, Y., Yu, Y., Zhang, H., Qian, X., 2024. Long-term deployment of commonly used DGT devices for trace element measurement across laboratory and field settings. *Analytica Chimica Acta*, Vol. 1329, 343230, <https://doi.org/10.1016/j.aca.2024.343230>.
- [11] <https://www.affinisept.com/technologies/spe-disk-solution/>; skatīts 12.10.2025.
- [12] Godéré, M., Mondange, S., Doumenq, P., Gonzalez, C., Malleret, L. 2021. First Study of Passive Sampling to Monitor Short-Chain Chlorinated Paraffins in Water: Comparing Capabilities of Chemcatcher® and Silicone Rubber Samplers. *Talanta*, 224: 121920. <https://doi.org/10.1016/j.talanta.2020.121920>.
- [13] Zhang, Z., Trolborg, M., Yates, K., Osprey, M., Kerr, C., Hallett, P.D., Baggaley, N., Rhind, S.M., Dawson, J.J.C., Hough, R.L., 2016. Evaluation of spot and passive sampling for monitoring, flux estimation and risk assessment of pesticides within the constraints of a typical regulatory monitoring scheme. *Science of The Total Environment*, Vol.569–570, pp.1369-1379. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2016.06.219>

- [14] Alvarez, D., Perkins, S., Nilsen, E., Morace, J., 2014. Spatial and temporal trends in occurrence of emerging and legacy contaminants in the Lower Columbia River 2008–2010. *Science of The Total Environment*, Vol.484, pp.322-330. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2013.07.128>.
- [15] Alvarez, D.A., Huckins, J.N., Petty, J.D., Jones-Lepp, T., Stuer-Lauridsen, F., Getting, D.T., Goddard, J.P., Gravell, A. in: R. Greenwood, G.A. Mills, B. Vrana (Editors), *Comprehensive Analytical Chemistry 48: Passive Sampling Techniques in Environmental Monitoring*, Elsevier, Amsterdam, The Netherlands, 2007, p. 171.
- [16] Šauer, P., Vrana, B., Escher, B. I., Grabic, R., Toušová, Z., Krauss, M., Von der Ohe, P. C., König, M., Grabicová, K., Mikušová, P., Prokeš, R., Sobotka, J., Fialová, P., Novák, J., Brack, W., Hilscherová, K., 2023. Bioanalytical and chemical characterization of organic micropollutant mixtures in long-term exposed passive samplers from the Joint Danube Survey 4: Setting a baseline for water quality monitoring. *Environment International*, Vol.178, 107957. <https://doi.org/10.1016/j.envint.2023.107957>
- [17] Hannachi, A., Nasri, A., Allouche, M., Aydi, A., Mezni, A., D'Agostino, F., Avellone, G., Gambi, C., Beyrem, H., Mahmoudi, E., 2022. Diuron environmental levels effects on marine nematodes: Assessment of ecological indices, taxonomic diversity, and functional traits. *Chemosphere*, 287 (3), 132262, <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2021.132262>.
- [18] Vermeirssen, E.L.M., Dietschweiler, C., Escher, B.I., van der Voet, J., Hollender, J., 2012. Transfer Kinetics of Polar Organic Compounds over Polyethersulfone Membranes in the Passive Samplers POCIS and Chemcatcher. *Environ. Sci. Technol.* 46, 6759–6766. <https://doi.org/10.1021/es3007854>
- [19] Casari, A., 2020. Using Polar Organic Chemical Integrated Sampler (POCIS) to monitor pesticide fluxes in Alpine streams. PhD thesis. Doctoral Programme in Agrifood and Environmental Sciences. University of Trento, Italy.
- [20] Salingay, M.L.B., Zevenbergen, C., Pathirana, A., 2024. Assessment of residual pesticides and other organic pollutants using passive samplers in Can Tho River, Vietnam, and Cagayan de Oro River Basin, Philippines. *Front. Water* 6:1474499. doi: 10.3389/frwa.2024.1474499
- [21] Jeong, Y., 2018. Advancing passive sampling for monitoring organic contaminants in the aquatic environment. Doctoral thesis. Faculty of Mathematics, Computer Science and Natural Sciences, RWTH Aachen University, Germany.

- [22] Nicolaou, K.C., and S.A. Montagnon., 2017. Monitoring Alkylphenols in Water Using the Polar Organic Chemical Integrative Sampler (POCIS). *Chemosphere*, Vol.182, pp.122–129. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2017.06.083>.
- [23] Silvani, L., Riccardi, C., Eek, E., Petrangeli Papini, M., Morin, N.A.O., Cornelissen, G., Oen, A.M.P., Hale, S.E., 2017. Monitoring alkylphenols in water using the polar organic chemical integrative sampler (POCIS): Determining sampling rates via the extraction of PES membranes and Oasis beads. *Chemosphere*, Vol.184, pp.1362-1371, <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2017.06.083>.
- [24] Djomte, V. T., Chen, S., Chambliss, C. K., 2020. Effects of suspended sediment on POCIS sampling rates. *Chemosphere*, 241, 124972. doi:10.1016/j.chemosphere.2019.124972
- [25] Ahkola, H., Juntunen, J., Krogerus, K., Huttula, T., 2022. Monitoring and modelling of butyltin compounds in Finnish inland lake. *Front. Environ. Chem.* 3:1063667. doi: 10.3389/fenvc.2022.1063667.
- [26] Garnier, A., Bancon-Montigny, C., Delpoux, S., Spinelli, S., Avezac, M., Gonzalez, C., 2020. Study of passive sampler calibration (Chemcatcher®) for environmental monitoring of organotin compounds: Matrix effect, concentration levels and laboratory vs in situ calibration. *Talanta*, 219, 121316, <https://doi.org/10.1016/j.talanta.2020.121316>.
- [27] Jones, L., Ronan, J., McHugh, B., Regan, F., 2019. Passive sampling of polar emerging contaminants in Irish catchments. *Water Sci. Technol.*, 79 (2): 218–230. <https://doi.org/10.2166/wst.2019.021>.
- [28] Gallé, T., Bayerle, M., Pittois, D., Huck, V., 2020. Allocating biocide sources and flow paths to surface waters using passive samplers and flood wave chemographs. *Water Research*, 173, 115533. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2020.115533>.
- [29] <https://ej.uz/wc4h> ; skatīts 05.11.2025.
- [30] Torralba-Sanchez, T.L., Di Toro, D.M., Dmitrenko, O., Murillo-Gelvez, J., Tratnyek, P.G., 2023. Modeling the Partitioning of Anionic Carboxylic and Perfluoroalkyl Carboxylic and Sulfonic Acids to Octanol and Membrane Lipid. *Environ Toxicol Chem.*, 42(11):2317-2328. doi: 10.1002/etc.5716.
- [31] Hale, S.E., Canivet, B., Rundberget, T., Langberg, H.A., Allan, I.J., 2021. Using Passive Samplers to Track per and Polyfluoroalkyl Substances (PFAS) Emissions From the Paper Industry: Laboratory Calibration and Field Verification. *Frontiers in Environmental Science*, Vol. 9 – 2021, DOI:10.3389/fenvs.2021.796026.

- [32] Gobelius, L., Persson, C., Wiberg, K., Ahrens, L., 2019. Calibration and application of passive sampling for per- and polyfluoroalkyl substances in a drinking water treatment plant. *Journal of Hazardous Materials*, Vol. 362, 230-237, <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2018.09.005>.
- [33] Kaserzon, S.L., Vermeirssen, E.L.M., Hawker, D.W., Kennedy K., Bentley, C., Thompson, J., Booij, K., Mueller, J.F., 2013. Passive sampling of perfluorinated chemicals in water: Flow rate effects on chemical uptake. *Environmental Pollution*. Vol. 177, 58-63, <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2013.02.002>.
- [34] Gardiner, C., Robuck, A., Becanova, J., Cantwell, M., Kaserzon, S., Katz, D., Mueller, J., Lohmann, R., 2022. Field Validation of a Novel Passive Sampler for Dissolved PFAS in Surface Waters. *Environ Toxicol Chem*. 41(10):2375-2385. doi: 10.1002/etc.5431.

1.Pielikums

Pielikums Balstoties uz “Bīstamo vielu” direktīvas 2013/39/EU I pielikuma sarakstu, vielām vai to grupām atbilstošās pasīvās paraugu ņemšanas ierīces.

Viela / vielu grupa (Nr. direktīvā)	Apraksts
Alahlors (1)	Lai arī alahlors ($\log K_{ow}=3.4$) nav tipisks polārs organiskais savienojums, tomēr literatūrā ir atrodami pētījumi par POCIS izmantošanu alahlora noteikšanai. Iparraguirre ar līdzautoriem pētījumā [2] tika izmantots POCIS ar modificētu sorbentu, kurš sastāvēja no komerciāli pieejamā trīsfāžu sorbenta (<i>Isolute ENV</i> + polistirola divinilbenzola un <i>Ambersorb 1500</i> oglekļa, kurš izkļieds uz <i>S-X3 Biobeads</i>) un komerciāli pieejamā C18 sorbenta. Laboratorijas kalibrēšanā noskaidroja, ka alahlora paraugu ņemšanas ātrums saglabājas lineārs 14 dienas ($R^2=0.953$), $Rs=0.162\pm0.008$ L/day , atgūstamība 93%. Šis pētījums apstiprināja, ka POCIS ir piemērots alahlora monitorēšanai vides paraugos, taču nepieciešams modificēts sorbents [2].
Antracēns (2), Fluorantēns (15), PAO (28)	Antracēns un fluorantēns pieder pie poliaromātisko ogļūdeņražu grupas (PAO), kuri tiek uzskatīti par nepolāriem savienojumiem. Šī iemesla dēļ POCIS lietošana PAO noteikšanai ūdenī nav efektīva . Daudz efektīvāk ūdenī izšķīdušā PAO monitoringam būtu izmantot silikona gumijas pasīvās paraugošanas ierīces, ko plaši izmanto PAO uzraudzībai ūdens un nogulumu vidēs. Tās uzkrāj izšķīdušos PAO no ūdens vai nogulumu poru ūdens noteiktā laika periodā, kas parasti lielākajai daļai PAO ir ap 20 dienām. Lietojot kopā ar paātrināto šķīdinātāju ekstrakciju (pressurized liquid extraction), metode nodrošina augstu atgūstamību (no 81% līdz 102%) [3].
Atrazīns (3)	POCIS iekārta ir piemērota un validēta metode atrazīna piesārņojuma monitorēšanai ūdenī ilgākā laika periodā. Pētījumi ir parādījuši, ka, izmantojot POCIS apvienojumā ar atbilstošām detektēšanas metodēm – LC-MS/MS un citas, var noteikt atrazīna zemas koncentrācijas gan upēs, gan citās ūdenstecēs, tostarp vietās, kur ir ietekme no notekūdeņu attīrīšanas iekārtām [4]. POCIS parasti tiek izvietots no 2 līdz 4 nedēļām, lai uzkrātu pietiekamu analīta daudzumu analīzei. Ar POCIS noteiktās atrazīna koncentrācijas pozitīvi korelē ar lauksaimniecības zemju izmantošanas intensitāti un parāda sezonālas svārstības [5]. Temperatūra būtiski ietekmē atrazīna paraugu ņemšanas ātrumu ar POCIS, kamēr citi vides faktori, piemēram, ūdens plūsmas ātrums ietekmē mazāk. POCIS ierīcei ar HLB (hydrophilic – lipophilic balance) sorbentu paraugu ņemšanas ātrumu (apmēram $Rs=0,148$ L/day) noteica ar kalibrēšanu lauka apstākļos 2-3 nedēļas [6].
Benzols (4)	Benzols ir vienkāršākais aromatiskais ogļūdeņradis, tādēļ vairāk iederas pie PAO grupas, kuri tiek uzskatīti par nepolāriem savienojumiem. Šī iemesla dēļ POCIS lietošana benzola noteikšanai ūdenī nav efektīva . Daudz efektīvāk ūdenī izšķīdušā benzola

	monitoringam būtu izmantot silikona gumijas pasīvās paraugošanas ierīces. Apraksts līdzīgs kā antaracēna gadījumā.
PBDE (5)	Polibromētie difenilēteri (PBDE) ir plaši izmantoti ugunsdzēsšanai kā liesmu slāpējošie līdzekļi. Ūdens vidē tiem ir noturīgo organisko piesārņotāju īpašības, tādēļ tie tiek monitorēti virszemes ūdeņos, tostarp izmantojot POCIS iekārtas. Taču daudz efektīvāk ir izmantot citas pasīvās paraugošanas ierīces, piemēram, puscaurlaidīgas membrānas ierīces (SPMD). SPMD ir izgatavotas no neporainas, līdzēnas polietilēna membrānas, kas satur īpaši augstas tīrības lipīdu (trioleīnu). SPMD piemērots neitrālu organisko vielu paraugošanai, kuru oktanola-ūdens sadalījuma koeficients (log Kow) ir lielāks par 3 [7]. Stabila metode PBDE monitoringam ūdenī ir PBDE uzkrāšana uz silikona gumijas lentes. Tā ir piemērota arī smagākiem PBDE savienojumiem, piemēram, dekabromdifenilēters (BDE 209), kas labi difundē silikona gumijā [8]. Silikona gumijas pasīvajām paraugu ņemšanas ierīcēm, kas paredzētas PBDE noteikšanai, ieteicams izvietošanas laiks parasti ir no 7 līdz 14 dienām, lai saglabātu lineāru uzkrāšanos un izvairītos no līdzsvara (plato) iestāšanās, tādēļ paraugošanas vietas vides apstākļu un savienojumam raksturīgo īpašību dēļ var būt atšķirības optimālajam paraugu ņemšanas ilgumam. Ilgāks izvietošanas laiks rada risku, ka tiek sasniegts līdzsvars, īpaši kongeneriem ar zemāku bromēšanas pakāpi un augstākiem difūzijas koeficientiem, kas var sarežģīt apkārtējās vides koncentrāciju aprēķinu [8].
Kadmijijs (6), Dzīvsudrabs (21) Niķelis (23), Svins (20)	Lai nodrošinātu metālu TWA koncentrāciju noteikšanu ūdenī, visplašāk izmanto DGT metodi (DGT – diffusive gradient in thin film). Helātus veidojošie sveķi saista metālus – Al, As, Cd, Co, Cr, Cu, Fe, Mn, Ni, Pb un Zn. Izmantojot DGT, var izmērīt analītu plašu koncentrāciju diapazonu, īpaši metāliem, ja to izmanto kopā ar ICP-MS. Ja DGT eksponē ilgāku laiku, tad nosakāmais metāls uzkrājas vairāk, līdz ar to tiek pazemināta noteikšanas robeža. Maksimālā koncentrācija, ko var izmērīt, ir atkarīga no sveķu ietilpības [9]. Izvietošanas ilgums metālu mērīšanai ar DGT ierīcēm ūdenī svārstās no 1 dienas līdz vairākām nedēļām, taču jāņem vērā bioapaugšanas risks, kas var samazināt DGT ierīces efektivitāti [10]. Šādas paraugu ņemšanas ierīces ir noderīgas, lai izpildītu Eiropas Savienības Ūdens pamatdirektīvas monitoringa prasības.
Tertrahlorogleklis (6a)	CCl₄ tiek uzskatīts par nepolāru savienojumu, jo 4 hlora atomi simetriski izvietojas ap oglekļa atomu. Turklāt tas ir daļēji gaistošais organiskais savienojums. Tādēļ parasti POCIS vai citas pasīvās paraugu vākšanas ierīces neizmanto CCl₄ noteikšanai ūdenī. Affinisep norāda, ka CCl₄ var vākt ar AttractSPE® Disks HLB disku, jo šai plānajai membrānai (izskatās pēc filtra) ar nelielu slāņa tilpumu ir augsta molekulu ekstrakcijas un attīrīšanas jauda. Vispirms disks tiek kondicionēts, tad caur to izlaiž 2 L ūdens parauga, paraugu uz diska skalo ar ultra attīrītu ūdeni, pēc tam caur disku izlaiž nelielu daudzuma šķīdinātāju un iegūst eluātu, kurā nosaka CCl₄ [11]. Kvantitatīvo analīzi parasti veic ar GC-MS.

C10-13 hloralkāni (7)	C10-13 hloralkāni ir nepolāri savienojumi ar augstām log Kow vērtībām (aptuveni 5–8), tādējādi POCIS iekārta C10-13 hloralkānu noteikšanai ūdens paraugos nav piemērota. Šo nepolāro hlorēto alkānu pasīvo paraugu ņemšanu parasti veic, izmantojot zema blīvuma polietilēna (LDPE) vai silikona gumijas lentes, kas efektīvi uzkrāj hidroforus savienojumus 3 nedēļas [12]. Analītisko kvantitatīvo noteikšanu parasti veic ar GC-MS vai HRMS pēc uzkrāto analītu ekstrakcijas no LDPE vai silikona ar organiskajiem šķīdinātājiem.
Hlorfenvinfoss (8) un hlorpirifoss (9)	Hlorfenvinfoss un hlorpirifoss ir hloru un fosforu saturošie pesticīdi un polārie savienojumi, tādēļ monitorēšanai var izmantot POCIS pasīvo paraugu ņemšanas tehnoloģiju, izvēloties HLB sorbentu. POCIS iekārta parasti tiek izvietota vairākas nedēļas (parasti 2 līdz 6 nedēļas), lai savāktu pietiekamu šo vielu daudzumu. Pēc ierīces izņemšanas no ūdens sorbentā uzkrātās vielas izdala ar piemērotu organisko šķīdinātāju un analizē, piemēram, ar HPLC vai GC-MS [13]. Literatūras avotos norādītais hlorpirifosa uzņemšanas ātrums lauka apstākļos bija Rs=0.053 L/day [14], bet hlorfenvinfosa uzņemšanas ātrums laboratorijas apstākļos bija Rs=0.200 L/day [15].
Ciklodiēna pesticīdi (9a), Heptahlori (44), DDT (9b), Heksahlorbenzols (HCB) (16), Heksahlorbutadiēns (HCBd) (17), Heksahlorcikloheksāns (HCH) (18)	POCIS iekārtas nav piemērotas šo savienojumu uzkrāšanai un monitoringam. Ciklodiēni ir hlorēti ogļūdeņraži, kas ir mazāk polāri un ar izteiktākām hidroforām īpašībām nekā tipiski savienojumi, uz kuriem orientējas POCIS. Pētījumi liecina, ka POCIS var noteikt plašu pesticīdu klāstu ar dažādu polaritāti, bet ciklodiēna insekticīdus, piemēram, dieldrīnu, hlordānu un heptahloru , labāk uztver pasīvās paraugu ņemšanas ierīces, kas paredzētas nepolāriem savienojumiem, piemēram, SPMD (puscaurlaidīgas membrānas ierīces) vai silikona gumijas paraugu ņemšanas ierīces. Šie paraugu ņemšanas ierīces efektīvāk uzkrāj hidroforos ciklodiēnus nekā POCIS [16]. Arī citi pesticīdi, piemēram, DDT ir ļoti hidrofori organiskais hlorīds ar augstu log Kow vērtību (aptuveni 6–7), heksahlorbenzols (HCB) ar log Kow (~5,5) un heksahlorbutadiēns (HCBd) ar log Kow aptuveni 4,8 – 4,9, heksahlorcikloheksāns ar Log Kow aptuveni 3,7-4,2 ir mazāk piemēroti uzkrāšanai POCIS sistēmās, kas ir vērstas uz polārākiem savienojumiem. Tā vietā šo pesticīdu noteikšanai efektīvāki ir nepolāri pasīvie paraugu ņemšanas līdzekļi, piemēram, puscaurlaidīgas membrānas ierīces (SPMD) vai silikona gumijas paraugu ņemšanas līdzekļi [16].
1,2-Dihloroetāns (10), Dihlormetāns (11)	1,2-dihloroetāns ir savienojums ar vāju polaritāti, tas slikti šķīst ūdenī un ir viegli gaistošs. Savukārt dihlormetāns nav polārs savienojums un arī ir viegli gaistošs. Tādēļ parasti POCIS vai citas pasīvās paraugu vākšanas ierīces neizmanto šo savienojumu noteikšanai ūdenī.
Di(2-etilheksil)-ftalāts (DEHP) (12)	Kopumā DEHP nav polārs savienojums, un tas ir klasificējams kā hidrofori plastifikatori. DEHP ar log Kow ap 7.5 ir lipofila viela. POCIS iekārta nav piemērota DEHP uzkrāšanai un noteikšanai ūdenī. Tā vietā DEHP noteikšanai efektīvāki ir nepolāri pasīvie paraugu

	ņemšanas līdzekļi, piemēram, puscaurlaidīgas membrānas ierīces (SPMD) vai silikona gumijas parauguņemšanas līdzekļi [16], taču atvērto resursu literatūrā nav sastopami tādi pētījumi.
Diurons (13), Izoproturons (19)	Diurons ir herbicīds, ko var efektīvi noteikt, izmantojot POCIS , jo diurona mērenā polaritāte un relatīvi augstā šķīdība ūdenī ļauj tam uzkrāties POCIS membrānās. Izoproturons ir pesticīds, kura monitorēšanai vides ūdeņos var izmantot POCIS . Šo vielu noteikšanai POCIS ierīcēs izmanto hidrofilus-lipofilus līdzsvara (HLB) sorbentus, kas ir efektīvi šādiem savienojumiem. Lauka pētījumos ir noskaidrots, ka ar POCIS palīdzību var novērtēt diurona koncentrāciju apkārtējā ūdenī aptuveni no 190 līdz 600 ng/l, kas labi atbilst tradicionālo parauguņemšanas rezultātiem. Tomēr precīzai kvantitatīvai noteikšanai ir nepieciešami atbilstoši POCIS uzņemšanas modeļi un parauguņemšanas ātruma kalibrēšana atkarībā no iedarbības apstākļiem [17; 18]. Vidējais diurona $R_s=0.055$ L/day , ja diska laukums ir 12.57 cm ² , taču ir jāņem vērā, ka diurons vienlīdz labi uzkrājas gan sorbentā, gan membrānā [18]. Izoproturonam $R_s=0.271$ L/day [19].
Endosulfāns (14)	Endosulfāns ir hlororganiskais insekticīds, kas sastāv no diviem bioloģiski aktīviem izomēriem (α - un β -endosulfāna) un sadalīšanās produktiem, piemēram, endosulfāna sulfāta. Endosulfāna monitorings vides ūdeņos ir svarīgs tā toksicitātes un noturības dēļ. Lai gan endosulfāns ir relatīvi hidrofobs Log Kow ir aptuveni 3,6 – 4,7, to var noteikt, izmantojot POCIS $R_s=0,489$ L/day (α -endosulfāns), $R_s=0.608$ L/day (β -endosulfāns), $R_s=2,216$ L/day (endosulfāna sulfāts), pateicoties tā daļējai polaritātei un POCIS spējai noteikt plašu pesticīdu diapazonu ar atšķirīgu polaritāti, taču ir jāņem vērā, ka endosulfāns vienlīdz labi uzkrājas gan sorbentā, gan membrānā [19]. Literatūrā satopams arī uzskats, ka šo pesticīdu noteikšanai efektīvāki ir nepolāri pasīvie parauguņemšanas līdzekļi, piemēram, puscaurlaidīgās membrānas ierīces (SPMD) vai silikona gumijas parauguņemšanas līdzekļi.
Pentahlorobenzols (26)	Literatūrā maz ir aprakstīta pentahlorbenzola uzkrāšana uz pasīvām parauguņemšanas ierīcēm. Atrastie literatūras avoti norāda, ka pentahlorobenzola gadījumā biežāk tiek izmantotas pasīvas parauguņemšanas metodes, kuras paredzētas nepolāru un hidroforu hlororganisko savienojumu monitorēšanai, piemēram, silikona gumijas parauguņemšanas līdzekļi [20], jo pentahlorbenzola Log Kow = 5,18 , kas norāda uz tā hidroforām īpašībām.
Pentahlorfenols (27)	Pentahlorfenols (PCP) ir daļēji polārs savienojums ar mērenu hidroforitāti . Pateicoties tā ķīmiskajām īpašībām, POCIS ierīce ir piemērota PCP pasīvai parauguņemšanai ūdens vidē. Pētījumos [21] ir norādīts, ka PCP uzkrāšanās ir atkarīga no ūdens plūsmas ātruma. Laboratorijas eksperimentos, izmantojot tipisko POCIS ar virsmas laukumu 45,8 cm ² , tika noteiktaņemšanas ātruma konstante (R_s) — tā bija $1,29 \pm 0,13$ L/day , ja ūdens tika maisīts, savukārt bez maisīšanas R_s samazinājās līdz $0,57 \pm 0,09$ L/day .

Alkilfenoli: Nonolfenols (24), Oktilfenols (25)	POCIS iekārtas tiek efektīvi izmantotas alkilfenolu piesārņojuma uzraudzībai ūdens vidē [22]. Kopumā alkilfenoli ir daļēji polāri savienojumi ar mērenām hidrofobām īpašībām, kas nosaka, ka POCIS var tikt izmantots alkilfenolu monitoringā. Tiek izmantots hidrofil-lipofil līdzsvarotais (HLB) sorbents. Laboratorijas kalibrēšanas eksperimentos it noteikti alkilfenolu paraugu ņemšanas ātrumi (Rs), kas mainās atkarībā no ūdens plūsmas un temperatūras, izceļot vides apstākļu nozīmi POCIS datu interpretācijā. POCIS iekārtas spēja efektīvi uzkrāt alkilfenolus ar log Kow līdz 5,8. Pētījumos ir novērots, ka Rs mainās atkarībā no savienojuma hidrofobām īpašībām, pieaugot Kow, kas saistīta arī ar alkilgrupas garumu — Rs pieaug līdz noteiktam momentam, kamēr palielinās Kow, un pēc tam sasniedz plato vērtību, kur vairs būtiskas izmaiņas Rs nenotiek. Nonilfenolam $Rs=0.222\pm0.0311$ L/day, oktilfenolam $Rs=0.276\pm0.0607$ L/day, izmantojot PES membrānas. Taču ir pierādīts, ka sorbcija uz PES membrānas sarežģī POCIS pielietojumu. Tas maina paraugu ņemšanas ātrumu, uzņemšanas pusperiodu un paraugu ņemšanas ierīces un ūdens sadalījuma koeficientus. Tāpēc kopā ar sorbentu jāveic membrānu ekstrakcijas [23].
Simazīns (29)	Simazīns ir s-triazīnu grupas herbicīds, ko parasti izmanto nezāļu kontrolei lauksaimniecībā. Tas darbojas, kavējot fotosintēzi mērķa augos. Vides monitoringā simazīnu var izmērīt, izmantojot POCIS, jo simazīns ir mēreni polārs savienojums bez izteiktām hidrofobām īpašībām Log Kow=1,94–2,18. Izmantojot POCIS ar HLB sorbentu, uzņemšanas ātruma konstante (Rs) bija aptuveni 0,2 L/day [24].
Tetrahlortilēns (29a;b)	Tetrahlortilēns (pazīstams arī kā perhlortilēns vai PCE) ir šķīdinātājs, ko galvenokārt izmanto ķīmiskajā tīrīšanā un metālu attaukošanā. Tā oktanola-ūdens sadalījuma koeficients log Kow = 3,4, kas atspoguļo hidrofobas īpašības un zemu polaritāti, tādēļ tetrahlortilēna monitoringa ūdenī ar POCIS ierīci nav iespējama.
Tributilalva (30)	Tributilalva (TBT), kas pazīstama ar savu toksicitāti un noturību vidē, var tikt monitorēta, izmantojot pasīvās paraugu ņemšanas ierīces. Tomēr POCIS nav piemērots TBT noteikšanai tās hidrofobo un organometālisko īpašību dēļ, kas atšķiras no polāro organisko savienojumu īpašībām. Pētījumi, kuros salīdzinātas pasīvās paraugu ņemšanas ierīces, liecina, ka SPMD (puscaurlaidīgas membrānas ierīces) un Chemcatcher [25, 26] paraugu ņemšanas ierīces ir efektīvākas TBT un citu organiskās alvas savienojumu noteikšanai salīdzinājumā ar POCIS.
Trihlorbenzols (31)	Trihlorobenzons tiek uzskatīts par nepietiekami polāru, lai efektīvi tiktu noteikts ar POCIS iekārtu. Log Kow ap 3,9-4,0, tādēļ noteikšanai labāka izvēle būtu pasīvie sensori, kas ir paredzēti hidrofobiem un nepolarizētiem savienojumiem, piemēram, SPMD (semi-permeable membrane devices).
Trihlormetāns (32)	Trihlormetānam ir zema molekulmasa un ļoti zema polaritāte, tas ir viegli gaistošs, kā rezultātā tas slikti saistās ar POCIS sorbentu, kas

	primāri paredzēts polāru un mēreni polāru organisku savienojumu uzkrāšanai.
Trifluralīns (33)	Tiek uzskatīts, ka POCIS nav efektīva ierīce trifluralīna noteikšanai, jo trifluralīns ir ļoti hidrofobs savienojums ar augstu log Kow (aptuveni 5,7) , līdz ar to tas slikti saistās ar POCIS sorbentiem. Literatūrā ir atrodami pētījumi par POCIS izmantošanu trifluralīna noteikšanai [2]. Šajā pētījumā tika izmantots POCIS ar modificētu sorbentu, kurš sastāvēja no komerciāli pieejamā trīsfāžu sorbenta (<i>Isolute ENV + polistirola divinilbenzola un Ambersorb 1500 oglekļa, izkļieds uz S-X3 Biobeads</i>) un komerciāli pieejamā C18 sorbenta. Laboratorijas kalibrācijā noskaidroja, ka trifluralīna paraugu ņemšanas ātrums nav lineārs ($R^2=0.3$), tādēļ tika atzīts, ka POCIS nav piemērota paraugu ņemšanas ierīce Trifluralīna noteikšanai ūdenī [2].
Dikofols (34)	POCIS iekārta nav piemērota vai plaši lietota dikofola noteikšanai ūdens vidē monitoringa nolūkos. Dikofols ir ļoti hidrofobs hlororganiskais pesticīds ar augstu log Kow vērtību , kas samazina tā saistību ar POCIS. Tā kā dikofols vidē ātri pārvēršas metabolisma produktos, tā tieša noteikšana bieži ir sarežģīta un retāk tiek veikta ar POCIS vai līdzīgām metodēm.
Hinoksifēns (36)	Hinoksifēns ir mēreni polārs un mēreni hidrofobs pesticīds ar log Kow aptuveni 4,66 , kas norāda uz mērenu šķīdību ūdenī, taču tam ir ievērojama tendence saistīties pie organiskās matricas. Tādēļ hinoksifēna uzkrāšanu POCIS sorbentā neuzskata par efektīvu .
Dioksīni un Furāni (37)	Dioksīni un furāni ir ļoti hidrofobi , līdz ar to ir grūti monitorējami ar POCIS ierīcēm . Šie savienojumi, labi saistās ar silikona gumijas matricu, kas ļauj efektīvi uzkrāt un noteikt dioksīnu un furānu koncentrācijas ūdens vidē. Silikona gumija kā sorbcijas materiāls nodrošina augstu uztveršanas kapacitāti hidrofobiem piesārņotājiem un ir plaši pielietots dioksīnu un furānu monitoringa jomā, ļaujot iegūt uzticamus un reproducējamus rezultātus.
Aklonifēns (38)	Aklonifēns ir mēreni polārs un mēreni hidrofobs pesticīds ar log Kow aptuveni 4,37 . Šis īpašību kopums ļauj tam daļēji absorbēties POCIS sorbentos, taču tā zemā šķīdība ūdenī un augstā lipofilitāte apgrūtina detektēšanu , ja vidē aklonifēna koncentrācija ir ļoti maza [27]. Aklonifēna uzsūkšanās un uzkrāšanās uz nepolāri pasīviem paraugu ņemšanas līdzekļiem, piemēram, puscaurlaidīgas membrānas ierīcēm (SPMD) vai silikona gumijas paraugu ņemšanas līdzekļiem, var būt iespējama, galvenokārt balstoties uz aklonifēna lipofilām īpašībām, bet precīza mijiedarbība un sorbcijas parametri jānoskaidro eksperimentāli vai specifiskos pētījumos.
Bifenoks (39)	Bifenokss ir herbicīds ar funkcionālajām grupām, kas dod tam mērenu-zemu polaritāti , taču savienojums ir ar izteiktām lipofilām īpašībām (log Kow apmēram 3.64) un mazu šķīdību ūdenī, līdz ar to ir apgrūtināta bifenoksa uzkrāšanās uz POCIS sorbenta un detektēšanu , ja vidē bifenoksa koncentrācija ir ļoti maza [27]. Nepolāri pasīvie paraugu ņemšanas līdzekļi, piemēram, puscaurlaidīgas membrānas ierīces (SPMD) vai silikona gumijas

	paraugu ņemšanas līdzekļi, var būt vairāk piemēroti bifenoksa monitoringam ūdenī.
Cibutrīns (40)	Cibutrīna monitorēšanai vides ūdeņos parasti lieto citas metodes un materiālus, piemēram, nepolāru un lipofilu savienojumu pasīvās paraugus ņemšanas ierīces, piemēram, silikona gumiju. Cibutrīns nav piemērots monitoringam ar POCIS, jo tam ir zema polaritāte.
Cipermetrīns (41)	Cipermetrīns ir ļoti lipofīls pesticīds ar zemu polaritāti un augstu log Kow (5 – 6) , kas ietekmē tā uzvedību vides un bioloģiskajās sistēmās. Šo īpašību dēļ cipermetrīna monitoringam vidē izmanto lipofilas pasīvās paraugu ņemšanas metodes. POCIS iekārta nav piemērota cipermetrīna monitoringam ūdenī.
Dihlorfoss (42)	Dihlorfoss ir pesticīds ar zemu polaritāti un salīdzinoši vājām lipofilām īpašībām , tā log Kow vērtība ir aptuveni 1,16 līdz 1,43 . Šī log Kow vērtība norāda, ka dihlorfoss salīdzinoši labi šķīst ūdenī un ir mazāk lipofīls salīdzinājumā ar daudzām citām pesticīdu grupām. Ņemot vērā vispārīgas zināšanas par dihlorfosa ķīmiskajām īpašībām un POCIS iekārtas darbības principiem, iespējams, dihlorfosu varētu monitorēt ūdens vidē ar POCIS ierīcēm , taču literatūrā nav sastopami tādi pētījumi.
HBCDD (43)	Hexabromocyclododecane (HBCDD) ir ļoti hidrofobs ķīmiskais savienojums ar augstu log Kow (>6) , kas nozīmē, ka to ir sarežģīti monitorēt ar POCIS iekārtu . Parasti ļoti hidroforos savienojumus, kā HBCDD, labāk monitorēt ar atdalīšanas tipa sorbcijas materiāliem, piemēram, ar silikona gumiju vai zemo blīvumu polietilēnu (LDPE) membrānām.
Terbutrīns (45)	Terbutrīns satur dažas polāras grupas, piemēram, amīna un metiltiols grupas, bet kopumā terbutrīns ūdens vidē uzvedas kā samērā nepolārs savienojums. Tā Kow vērtība ir aptuveni 3,74 , kas norāda, ka terbutrīns ir hidrofoba viela . Pētījumu par terbutrīna monitoringu ūdenī ar POCIS nav daudz. Vienā no pētījumiem norādīts, ka terbutrīna Rs ir robežās no 0,093 – 0,142 L/day , bet tā ir mazāka nekā citam pesticīdam – diuronam [28].