

Na przestrzeni ostatnich kilku dekad, odnotowano ciągły wzrost zanieczyszczeń antropogenicznych w środowisku wodnym, które najczęściej występują w postaci złożonych mieszanin. Z tego względu istnieje konieczność ciągłego monitorowania tych związków chemicznych w środowisku wodnym, ponieważ wiele z tych substancji może stanowić zagrożenie dla zdrowia ludzkiego i ekosystemów. Pobieranie próbek i analiza tak szerokiego zakresu chemikaliów zarówno organicznych jak i nieorganicznych stanowi ciągle wyzwanie dla analityki środowiskowej.

Obecnie stosowane metody monitoringu środowiska wodnego polegają na poborze próbek wody, ich ekstrakcji w laboratorium i analizie końcowej. Niestety większość mikrozanieczyszczeń jak farmaceutyki, hormony, bisfenol A występują w wodach naturalnych w śladowych lub ultra-śladowych ilościach, co wiąże się z koniecznością pobierania dużych ilości wody. Dodatkowo, takie podejście pozwala jedynie na określenie stężeń analitów w środowisku w czasie pobierania próbki. Jednakże, stężenia zanieczyszczeń w wodach zmieniają się w czasie poprzez zdarzenia epizodyczne (wycieki, odpływ wód burzowych), które mogą być pominięte przy zastosowaniu metody punktowego pobierania próbek. Rozwiązanie tych problemów stanowi zastosowanie technik pasywnych do monitorowania mikrozanieczyszczeń w ekosystemach wodnych. Urządzenia tego typu składają się z fazy odbierającej (sorbent, rozpuszczalnik), w której zatrzymywany jest analit oraz membrany, czyli fazy ograniczającej, która umożliwia selektywny transport związków chemicznych. Należy jednak podkreślić, iż niezawodność próbników pasywnych ściśle związana jest z przeprowadzeniem dokładnej kalibracji.

W literaturze podanych jest kilka sposobów kalibracji urządzeń pasywnych w laboratorium m.in. metoda statyczna i metoda przepływowa. Eksperymenty te prowadzi się w celu wyznaczenia współczynników szybkości poboru (R_s , ang. *Sampling rate*) analitów przez dozometr, które są charakterystyczne dla danego związku chemicznego. Uzyskane wartości R_s są następnie wykorzystywane do określania średniego ważonego w czasie (TWA, ang. *time-weighted average*) stężenia monitorowanych związków chemicznych w środowisku. Co ważne, warunki środowiskowe takie jak mieszanie wody, pH próbki, zasolenie czy stężenie rozpuszczonej materii organicznej (DOM, ang. *dissolved organic matter*) mogą znacząco wpływać na wartości R_s . Najczęściej do izolacji substancji rozpuszczalnych w wodzie stosuje się dozometry typu POCIS (ang. *Polar Organic Chemical Integrative Sampler*). W próbnikach tych medium zatrzymujące stanowi sorbent, najczęściej Oasis HLB (polimer o unikalnym bilansie hydrofilowo-lipofilowym). Jednakże, ostatnimi czasy rośnie zainteresowanie nanorurkami węglowymi (CNTs, ang. *Carbon Nanotubes*) ze względu na ich wysoki potencjał sorpcyjny oraz rozbudowaną powierzchnię właściwą co przyczynia się do możliwości ich zastosowania jako sorbentów. Udowodniono, iż CNTs mogą służyć jako materiał sorpcyjny do izolacji związków zarówno hydrofilowych jak i hydrofobowych. Komercyjnie dostępne POCIS mogą być wykorzystywane do monitorowania jedynie związków z $0 \leq \log K_{ow} \leq 5$, natomiast zastosowanie MWCNTs stanowi obiecującą możliwość zwiększenia zakresu monitorowania związków chemicznych o anality z $\log K_{ow} > 5$ (np. kłomipramina) oraz z $\log K_{ow} < 0$ (np. metotreksat).

Z tego względu za cel projektu obrano ocenę możliwości wykorzystania wielościennych nanorurek węglowych (MWCNTs, ang. *multi-walled carbon nanotubes*) jako fazy odbierającej w próbnikach pasywnych do izolacji wybranych mieszanin zanieczyszczeń chemicznych zawierających m.in.: sulfonamidy, β -blokery, hormony, fenole, niesteroidowe leki przeciwzapalne, leki cytostaticzne, nitroimidazole oraz tripierscieniowe leki przeciwdepresyjne. Kluczowym celem niniejszych badań będzie wyznaczenie współczynników szybkości poboru analitów z próbek wodnych stosując zarówno kalibrację w warunkach statycznych, jak i w przepływie oraz określenie wpływu czynników środowiskowych takich jak: zasolenie, pH wody, obecność materii organicznej oraz szybkość ruchu wody na wartość R_s związków docelowych. Dodatkowo zostanie zbadany wpływ zastosowanego rodzaju MWCNTs jako sorbentu na efektywność poboru analitów przez próbnik. Podczas realizacji badań zostaną również przetestowane różnego rodzaju rozpuszczalniki i mieszaniny rozpuszczalników jako eluenty w celu uzyskania jak najefektywniejszej elucji analitów zaadsorbowanych na powierzchni MWCNTs. Komercyjnie dostępne POCIS zawierające Oasis HLB jako sorbent również zostaną poddane kalibracji statycznej w celu wyznaczenia R_s badanych związków.

Realizacja zadań badawczych zaproponowanych w tym projekcie nie tylko poszerzy stan wiedzy na temat właściwości sorpcyjnych i użyteczności CNTs w technikach pasywnych ale również dostarczy wielu przydatnych danych kalibracyjnych, których w literaturze wciąż jest niewiele. Wiele badań porównawczych dowiodło, iż CNTs były bardziej skuteczne lub tak skuteczne jak inne powszechnie stosowane materiały sorpcyjne w aktywnych metodach ekstrakcji. Z tego względu, przeprowadzenie nowatorskich badań zastosowania CNTs w próbnikach pasywnych może przyczynić się do wykorzystania MWCNTs-PSDs w rutynowym monitoringu środowiska wodnego. Należy podkreślić, że zakres związków chemicznych, które można monitorować za pomocą dostępnych w handlu PSDs, jest ograniczony. Dlatego konieczne są badania dotyczące możliwych zastosowań alternatywnych materiałów sorpcyjnych w technikach pasywnych.