

Oznaczanie trwałych zanieczyszczeń organicznych w środowisku wodnym z wykorzystaniem technik chromatograficznych (cz. I)

Aleksandra Kozarska, Iwona Krzyżewska

Trwałe zanieczyszczenia organiczne obecne w środowisku są wynikiem działalności antropologicznej. Należą do nich przede wszystkim wielopierścieniowe węglowodory aromatyczne (WWA), polichlorowane bifenylole (PCB) oraz pestycydy. Uznane zostały jako niebezpieczne związki chemiczne dla organizmów żywych ze względu na ich silną hydrofobowość i odporność na degradację chemiczną i biologiczną. Z tych samych względów konieczny jest ich monitoring w środowisku oraz znajomość technik chromatograficznych w oznaczaniu stężeń tych związków.

Wprowadzenie

Zanieczyszczenie środowiska to problem współczesnego świata. Nieustający rozwój przemysłu i wzrost gospodarczy prowadzą do emitowania wielu związków chemicznych, które pogarszają stan środowiska. Niektóre z nich powodują nieodwracalne zmiany w środowisku bądź pozostają w środowisku przez długi czas w pierwotnej formie. Trwałe zanieczyszczenia organiczne (TZO) to takie związki organiczne, które pozostają w środowisku przez dłuższy czas, a ich struktura nie ulega zmianie nawet pod wpływem czynników chemicznych, fizycznych i biologicznych. Należą do nich przede wszystkim wielopierścieniowe węglowodory aromatyczne (WWA), polichlorowane bifenylole (PCB) oraz pestycydy [1].

Obecność trwałych zanieczyszczeń organicznych można obserwować w środowisku atmosferycznym, wodnym oraz glebowym. Występowanie TZO to głównie działalność pochodzenia antropologicznego m.in.: procesy technologiczne, gospodarstwa agroturystyczne i procesy uprawne, obecność spalin w transporcie, procesy niecałkowitego spalania gdy używane są inne materiały do ogrzewania domu niż węgiel, procesy wędzarnicze żywności, a także palenie papierosów. Pochodzenie trwałych zanieczyszczeń organicznych może mieć również podłoże naturalne, takie jak: pożary lasów, wybuchy wulkanów, a także ścieranie nawierzchni dróg [2]. Popioły lotne lub pyły przemysłowe są nośnikami wielopierścieniowych węglowodorów aromatycznych i przyczyniają

się tym samym do zanieczyszczenia środowiska atmosferycznego. W czasie deszczu dochodzi do mobilności WWA do środowiska wodnego. W środowisku wodnym TZO mogą być sorbowane przez zawieszinę rzeczną lub elementy wodnego środowiska lub transportowane do dalszych obszarów. Dzięki swoim charakterystycznym właściwościom substancje te mogą przebywać w środowisku wodnym i wnikać do wnętrza organizmów tam bytujących. Częsteczki związków organicznych mogą być również transportowane i wychwytywane przez gleby. Tym samym trafiają one do środowiska glebowego, przedostają się do tkanek roślin uprawnych [1, 2].

Wpływ obecności WWA lub PCB na zdrowie i życie organizmów żywych jest bardzo po-

ważny. Substancje te bowiem charakteryzują się właściwościami kancerogennymi i mutagennymi. Względem mikroorganizmów bakteryjnych i zwierzęcych TZO odznaczają się wysoką toksycznością. Zmiany, które powodują są nieodwracalne i już przy niskich stężeniach prowadzą do śmierci organizmów [2].

W 2001 roku w stolicy Szwecji przyjęto tzw. Konwencję Sztokholmską, która określa szczegółowo, które związki należą do trwałych zanieczyszczeń organicznych oraz zabrania importu, eksportu, a także stosowania tych substancji w przemyśle. Na liście TZO według Konwencji Sztokholmskiej znalazły się, m.in. WWA, PCB, oraz niektóre pestycydy [1, 2].

Celem niniejszej pracy jest charakterystyka trwałych zanieczyszczeń organicznych



oraz przedstawienie metod ich oznaczania z zastosowaniem technik chromatograficznych.

Trwałe zanieczyszczenia organiczne

Termin „trwałe zanieczyszczenia organiczne” (TZO, w jęz. angielskim *POPs – Persistent Organic Pollutants*) dotyczy substancji o wyjątkowo trwałej strukturze chemicznej, odpornych na fotolityczny rozpad, degradację chemiczną i biologiczną. Mogą być one transportowane przez długi czas i na duże odległości w środowisku. Ich cechą charakterystyczną jest zdolność do gromadzenia w tkankach (bioakumulacji, szczególnie w tkance tłuszczowej). Już najniższe stężenia tych substancji mogą być toksyczne dla organizmów żywych. Bioakumulacja w tkankach tłuszczowych i ich dobra rozpuszczalność w tłuszczach a zła w wodzie, przyczynia się do braku możliwości wydalania trwałych zanieczyszczeń organicznych z organizmu, co prowadzić może do nieodwracalnych zmian. TZO mogą występować zarówno w atmosferze, środowisku wodnym bądź glebowym, przyłączając się do cząstek stałych lub trafiają do wód powierzchniowych i osadów dennych. Z gleby, powietrza i wody mogą przedostawać się do organizmu wraz z jedzeniem [2].

Źródłami trwałych zanieczyszczeń organicznych są głównie: działalność człowieka, przemysł (hutniczy, metalurgiczny), procesy spalania odpadów, komunikacja miejska i transport uliczny, rolnictwo

(uprawy i hodowle) a także odpady medyczne. Większe stężenia tych substancji są obserwowane w zurbanizowanych miejscach lub są wynikiem pozostałości uprawnych, gdzie stosowane były niegdyś środki ochrony roślin tzw. insektycydy. Według Konwencji Sztokholmskiej z 2001 roku, używanie i stosowanie preparatów zawierających trwałe zanieczyszczenia organiczne powinny zostać zakazane. Jednak w dalszym ciągu ich obecność w środowisku jest monitorowana. Substancje te często są produktem ubocznym w procesie produkcyjnym. Za kryterium uznania danej substancji za trwałe zanieczyszczenie organiczne, uważa się związek chemiczny, którego okres półtrwania w wodzie wynosi dłużej niż 2 miesiące, natomiast w glebie i osadach dłużej niż 6 miesięcy. Za TZO uważa się również substancję toksyczną dla zdrowia i życia organizmów żywych oraz ekotoksyczną dla środowiska [1, 2, 3].

Cechami charakterystycznymi trwałych zanieczyszczeń organicznych są: mała rozpuszczalność w wodzie i duża rozpuszczalność w tłuszczach, duża masa cząsteczkowa, toksyczność, trwałość w środowisku i odporność na degradację fizyczną, chemiczną i biologiczną. Oddziałują one na organizm żywy w sposób degradujący układ odpornościowy, uniemożliwiający rozwój na poziomie komórkowym, uszkodzają organy wewnętrzne (nerki, wątrobę, serce) oraz odpowiedzialne są za tworzenie komórek nowotworowych. Okres półtrwania

takich substancji może trwać nawet do kilkudziesięciu lat, dlatego konieczna wydaje się ochrona przed nimi. Jedną z nielicznych metod usunięcia lub zmniejszenia stężenia trwałych zanieczyszczeń organicznych jest bioremediacja. Jest to jednak metoda droga i czasochłonna oraz angażująca udział mikroorganizmów bakteryjnych i grzybów. Innymi skutecznymi metodami są koagulacja i flokulacja z osadów ściekowych [2, 3, 4].

Do trwałych zanieczyszczeń organicznych należą między innymi: wielopierścieniowe węglowodory aromatyczne, polichlorowane bifenyle oraz pestycydy, których charakterystyka zostanie omówiona w kolejnym podpunkcie.

Charakterystyka TZO

a) POLICHLOROWANE BIFENYLE (PCB)

Polichlorowane bifenyle (polichlorinated biphenyls – PCB) są zaliczane do trwałych zanieczyszczeń organicznych. W środowisku znajduje się 209 kongenerów cyklicznych węglowodorów z czego 12 jest zaliczanych do dioksynopodobnych PCB. Cała reszta charakteryzuje się odmiennymi właściwościami toksycznymi. Posiadają one atomy chloru w pozycji meta i para, mają budowę płaską [1]. Charakteryzują się niepalnością, trwałością i odpornością w środowisku ze względu na wysoką hydrofobowość. Niska rozpuszczalność w wodzie i wysoka prężność par powoduje ułatwienie się do atmosfery, z powietrza trafiają do wód powierzchniowych i gleby za pośrednictwem mokrej

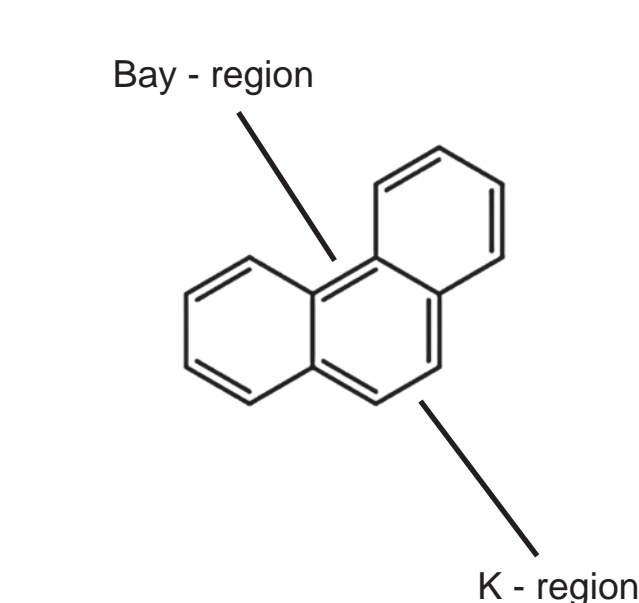
depozycji np. deszczu. PCB są również obecne w ściekach i odciekach ze składowisk odpadów. Ich największa produkcja miała miejsce w latach trzydziestych do siedemdziesiątych ubiegłego wieku. Produkowane były jako: ciecz dielektryczne do kondensatorów, transformatorów i wymienników ciepła, płyny w siłownikach hydraulicznych, dodatki do farb i lakierów, plastyfikatory w produkcji tworzyw sztucznych oraz środki do ochrony roślin. Produkcja została zakazana pod koniec lat 70-tych ubiegłego wieku ze względu na ich toksyczne, rakotwórcze i mutagenne właściwości. Jednak nadal obserwowana jest ich obecność w środowisku, ponieważ ich pozostałości występują w urządzeniach działających do dzisiaj (w transformatorach i wymiennikach ciepła) a także w smarach stosowanych do tych urządzeń [5].

Hydrofobowe cząsteczki PCB są desorbowane na powierzchni osadów ściekowych i dennych oraz ze względu na słabą rozpuszczalność w wodzie mogą ulegać bioakumulacji w organizmach żywych. Zdolność do bioakumulacji zależy od bioprzyswajalności. Istnieje zależność pomiędzy bioprzyswajalnością a hydrofobowością związków organicznych – jest to współczynnik podziału $\log K_{ow}$. Im większa wartość tego współczynnika, tym mniejsza rozpuszczalność w wodzie i silniejsze wiązania z cząstkami osadów i zawiesin rzecznych. Silna hydrofobowość powoduje bezproblemowe przenikanie przez błony komórkowe

organizmów wodnych, powodując wysokie stężenie wewnątrzkomórkowe u ryb i organizmów wodnych. Po wnikięciu do organizmu żywego rozpoczyna się reakcja łańcuchowa działań mutagennych w wyniku czego zostają uszkodzone organy wewnętrzne. PCB są w stanie kumulować się i pozostawać w ciele organizmu żywego przez wiele lat, nie zmieniając swojego pierwotnego stanu i stężenia. W łańcuchu pokarmowym stanowi to również poważne zagrożenie dla ludzi. Jeśli dojdzie do biodegradacji PCB, produktami mogą wówczas być jeszcze bardziej toksyczne od pierwotnych ich form, polichlorowane dibenzo-*p*-dioksyny i dibenzofurany [1, 5, 6].

b) WIELOPIERŚCIENIOWE WĘGLOWODORY AROMATYCZNE (WWA)

Wielopierścieniowe węglowodory aromatyczne (WWA, z ang. Polycyclic aromatic Hydrocarbons – PAHs) są zaliczane do organicznych związków, które w swej strukturze posiadają co najmniej dwa pierścienie aromatyczne, połączone ze sobą [7]. W środowisku jest obecnych 17 związków, a należą do nich przede wszystkim: acenaften, acenaftylen, antracen, benzo[*a*]antracen, benzo[*a*]piren, benzo[*e*]piren, benzo[*b*]fluoranten, benzo[*j*]fluoranten, benzo[*k*]fluoranten, bezno[*g,h,i*]perylene, chryzen, dibenzo[*a,h*]antracen, fluoranten, fluoren, fenantren, piren, indeno[1,2,3-*cd*]piren (Tabela 1) [8]. Wraz ze wzrostem liczby pierścieni w cząsteczce WWA, rośnie również



Rys. 1. Bay-region i K-region w cząsteczce fenantrenu

ich masa cząsteczkowa a co za tym idzie ich lipofilność. Słaba rozpuszczalność tych związków w wodzie, powoduje ich obecność praktycznie w każdej formie środowiska. Obecność WWA w środowisku jest spowodowana głównie przez działalność człowieka. Procesy spalania z niedostateczną ilością tlenu oraz procesy wędzenia są największym powodem występowania WWA w środowisku atmosferycznym. Wielopierścieniowe węglowodory aromatyczne są również produktami ubocznymi w procesach chemicznych, jak również procesach spalania odpadów i ich składowania, w pożarach lasów i spalinach samochodowych. Obecne w atmosferze WWA przenikają do gleb i wód wraz z deszczem. Ich niewielkie powinowactwo do wody wzmacnia zdolność akumulacji w osadach dennych. WWA obecne są również w: pożywieniu (obecne są w roślinach – migrują z gleby do korzeni

lub łodyg i liści jadalnych warzyw i owoców), kosmetykach (obecne w ekstraktach z roślin), oraz w środowisku domowym (jako spalanie innych materiałów niż węgiel w domowych piecach). Spożywanie WWA w niewielkich stężeniach jest w perspektywie długofalowej niebezpieczne i zagraża zdrowiu i życiu organizmów żywych [7, 9, 10, 11, 12, 13].

Wielopierścieniowe węglowodory aromatyczne ulegają dwóm rodzajom reakcji chemicznych: podstawiania (substytucji) i przyłączenia (addycji). Lipofilowe cząsteczki tych związków mają zdolność do tworzenia wiązań z jonami metali ciężkich. Często, obecne w ich strukturze, reaktywne grupy karbonylowe biorą udział w tego typu wiązaniach. W cząsteczkach WWA występują charakterystyczne dwa epoksydowe regiony: Bay-region oraz K-region. Są one odpowiedzialne za re-

aktywność chemiczną i biologiczną. Fenantren jest najprostszym związkiem WWA, który posiada w swej strukturze oba te regiony. Pierwszy region jest umiejscowiony pomiędzy czwartym a piątym atomem węgla, natomiast K-region mieści się pomiędzy 9 a 10 atomem węgla, (wiązanie podwójne) (rys. 1.). K-region najbardziej wpływa na kancerogenność WWA (poprzez interakcję z DNA) i ich oddziaływanie rakotwórcze w organizmie żywym [14, 15, 16].

Degradacja wielopierścieniowych węglowodórów aromatycznych jest trudna ze względu na ich wysoką masę cząsteczkową, złożoną budowę chemiczną oraz hydrofobowość. Natomiast cząsteczki WWA takie jak: naftalen, fenantren oraz antracen są degradowane przez bakterie glebowe w warunkach laboratoryjnych. Przy budowie cząsteczkowej zawierającej 5 lub więcej pierścieni aromatycznych, proces biodegradacji jest utrudniony a mechanizm tego procesu nie jest do końca poznany. Grzyby z rodziny White-rot fungi (grzyby białej zgnilizny drewna) są zdolne do biodegradacji WWA dużo łatwiej niż organizmy bakteryjne. Mechanizm ten tłumaczony jest dwójako: polega on na użyciu cytochromu P-450, albo użyciu enzymów peroksydazy ligninowej i peroksydazy manganowej, jak w przypadku biodegradacji ligniny [17].

WWA należą do trwałych zanieczyszczeń organicznych z powodu długiego okresu półtrwania w środowisku oraz

odporności na degradację chemiczną i biologiczną. Wraz ze wzrostem masy cząsteczkowej, wzrasta również okres półtrwania WWA w środowisku. Okres półtrwania w glebie lub w osadach ściekowych fenantrenu (zawierającego 3 atomy węgla) wyniósł od 16 do 126 dni. Natomiast związek pięciopierścieniowy (benzo[a]piren) degradowany był od 229 do nawet 1400 dni w tych samych warunkach środowiskowych [17].

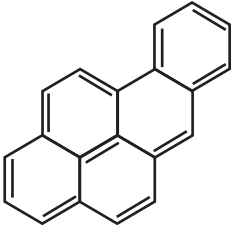
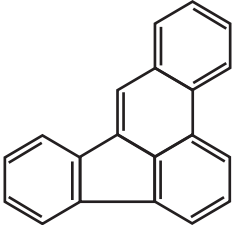
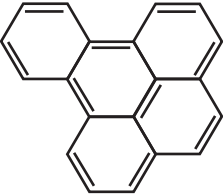
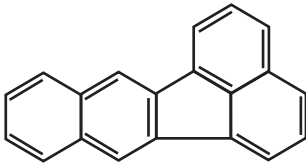
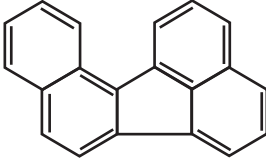
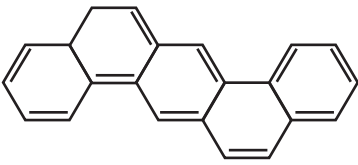
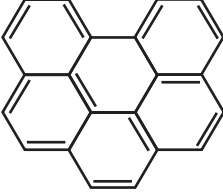
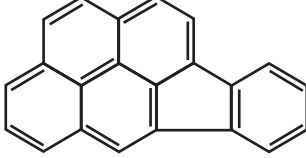
Trwałość WWA i ich odporność na biodegradację w środowisku wpływa również niekorzystnie na organizmy bakteryjne. Podczas biodegradacji tworzyć się mogą bowiem bardziej toksyczne metabolity, które uszkodzać mogą błony biologiczne mikroorganizmów, wnikać do ich organizmów i upośledzać czynności życiowe [18].

c) PESTYCYDY

Pestycydy to bardzo szeroka gama związków chemicznych do których można zaliczyć m.in. fungicydy, herbicydy, insektycydy, bakteriocydy. Służą one głównie do walki z grzybami, bakteriami, insektami i chwastami, które negatywnie wpływają na rozwój upraw. Na początku pestycydy były stosowane tylko w przemyśle rolniczym, natomiast wraz ze wzrostem świadomości i wiedzy, możliwe było stosowanie odpowiednich preparatów do walki z gryzoniami i insektami niebezpiecznymi dla ludzkiego zdrowia i życia. Niestety uboczne właściwości pestycydów i ich szerokie spektrum działania (nie tylko niepożądany rodzaj

Tabela 1. Wielopierścieniowe węglowodory aromatyczne (opracowanie własne na podstawie [16])

Nazwa	Wzór sumaryczny	Wzór strukturalny	Masa cząsteczkowa
Acenaften	C ₁₂ H ₁₀		154,2
Acenaftylen	C ₁₂ H ₈		154,2
Fluoren	C ₁₃ H ₁₀		166,2
Antracen	C ₁₄ H ₁₀		178,2
Fenantren	C ₁₄ H ₁₀		178,2
Fluoranten	C ₁₆ H ₁₀		202,3
Piren	C ₁₆ H ₁₀		202,3
Chryzen	C ₁₈ H ₁₂		228,3
Benzo[a]antracen	C ₁₈ H ₁₂		228,3

Benzo[a]piren	$C_{20}H_{12}$		252,3
Benzo[b]fluoranten	$C_{20}H_{12}$		252,3
Benzo[e]piren	$C_{20}H_{12}$		252,3
Benzo[k]fluoranten	$C_{20}H_{12}$		252,3
Benzo[j]fluoranten	$C_{20}H_{12}$		252,3
Dibenzo[a,h]antracen	$C_{22}H_{14}$		278,4
Benzo[g,h,i]perylen	$C_{22}H_{12}$		276,3
Indeno[1,2,3-cd]piren	$C_{22}H_{12}$		276,3

czy gatunek organizmów), spowodował większą kontrolę nad ich użytkowaniem oraz zminimalizowanie ich użycia, zgodnie z regulacjami prawnymi. Użytkowanie pestycydów ograniczone do zastosowania ich na glebę, powoduje ich migrację z gleby do wód lub roślin. Stężenie niektórych pestycydów w wodach lub glebach nie mają stałych wartości, ponieważ są uzależnione od rodzaju upraw, pory roku a także rodzaju danego środka użytego do ochrony roślin. Z uwagi na ten fakt jest konieczne badanie zawartości pestycydów w jadalnych zwierzętach wodnych jak ryby czy skorupiaki. Obecność w organizmie żywym pestycydów ma działanie rakotwórcze i mutagenne. Z ich udziałem związane są choroby autoimmunologiczne, rakotwórcze oraz choroby układu nerwowego [1, 19, 20, 21, 22]. Spośród wszystkich związków należących do pestycydów, na duże zainteresowanie zasługują chłoorganiczne insektycydy. Należą do nich: aldryna, dieldryna, endryna, chlordan, DDT, heptachlor, toksafen, oraz heksachlorobenzen. Jednym z tych związków jest DDT używany jako broń chemiczna przeciwko insektom wywołującym malarię i gorączkę krwotoczną. Z chemicznego punktu widzenia DDT to 1,1,1-trichloro-2,2-bis(4-chlorofenylo)etan. Należy do najbardziej trwałych pestycydów, stosowanych w największych ilościach w latach 60-tych. Jego niewielkie dawki mogą wywoływać zatrucia a okres półtrwania w środowisku wynosi 60 lat [1].



Trwałość niektórych pestycydów zależy od rodzaju i charakteru chemicznego a także biodostępności dla organizmów żywych. Wysoką toksyczność pestycydów, bardziej toksyczne metabolity jako produkty pośrednie procesu biodegradacji, oraz zdolność do bioakumulacji są istotnymi faktami, które wpływają na zwrócenie uwagi na pestycydy oraz ich monitorowanie w środowisku [21, 22].

Metody oznaczania TZO

Najpowszechniej stosowaną metodą analizy próbek wody jest ekstrakcja ciecz-ciecz (LLE), lecz obecność zawieszonych cząstek stałych często skutkuje niewystarczającą ekstrakcją, stąd też cząstki stałe są zwykle oddzielane od próbki wody i oznaczane niezależnie, co wiąże się z dodatkowym wysiłkiem i kosztami. Ekstrakcja ciecz-ciecz, podobnie jak ekstrakcja w aparacie Soxhleta, stosowane do oznaczania ksenobiotyków w cząstkach stałych, są niezwyczajnie czasochłonne i pracochłonne. Wymagają one również znacznie większych objętości rozpuszczalników organicznych w porównaniu do ekstrakcji do fazy stałej (SPE). SPE jest łatwą, szybką i efektywną techniką ekstrakcji, która wymaga niewielkich ilości rozpuszczalników organicznych i pozwala na automatyzację procesu. Natomiast poważną wadą tej ekstrakcji jest podatność na zatykanie kartridży przez zawieszone cząstki stałe. Wykorzystanie dysków SPE o większej powierzchni przekroju może ograniczyć występowanie

tego zjawiska. Ponadto dodatkowymi zaletami stosowania dysków SPE jest znacznie mniejsza objętość eluentu i większa prędkość przepływu jako wynik mniejszych wielkości cząstek, mniejsza masa sorbentu, zmniejszenie prawdopodobieństwa przebicia kolumnienek, co przyczynia się do zwiększenia współczynnika zateżenia i dzięki temu zmniejszenia granic detekcji [23].

W początkowym etapie dysk SPE jest kondycjonowany wodą i rozpuszczalnikami organicznymi, a następnie przeprowadza się ekstrakcję próbki wody, podczas gdy zawieszona cząstka stała pozostaje w górnej części dysku SPE. Po procesie suszenia następuje desorpcja analitów z sorbenta oraz z cząstek stałych przy użyciu rozpuszczalnika organicznego w jednym kroku. Eluat jest analizowany po ewentualnym procesie zateżenia [23].

Połączenie procesu desorpcji analitów z zawieszonych cząstek stałych i materiału sorbenta pozwala na redukcję nakładów czasowych, pracy, kosztów i ilości zużytego rozpuszczalnika. Niemniej jednak cząstki stałe są często wciąż oddzielane od próbki wody przed analizą. Ponadto metody wykorzystujące dyski SPE przygotowywane są dla próbek wody bez zawieszonych cząstek stałych. Zaobserwowano znaczący spadek współczynnika przepływu, spowodowany obecnością materii zawieszonych i konieczność filtrowania nawet kilku litrów wody za pomocą dysków ekstrakcyjnych typu Em-

pore przed etapem ekstrakcji. Standardowo wody naturalne charakteryzują się niskim stężeniem cząstek stałych zawieszonych w zakresie od 1 do 100 mg/L. W szczególnych wypadkach spotyka się wartości aż do 400 mg/L, czy nawet 1000 mg/L. Znaczne ilości i występujące fluktuacje występowania SPM wpływają na przydatność określonych metod, wykorzystujących dyski SPE [23].

Materiały adsorpcyjne, stosowane podczas prowadzenia ekstrakcji SPE w celu oznaczania PAH, to najczęściej mikrosfery tlenków metali, żywica Amberlit XAD-2, matryce krzemionkowe, funkcjonalizowane nanomateriały magnetyczne, wielościennie nanorurki węglowe, polimery koordynacyjne, struktury metaloorganiczne, nanocząsteczki złota i zeolity. Niektóre z tych materiałów wymagają wielostopniowej procedury przygotowania lub procesu syntezy, co może być trudne i czasochłonne [29].

W ostatnich latach polimery przewodzące samoistnie, takie jak polipirole (PP) i polianilina (PANI) i ich produkty pochodne są uważane za najważniejsze polimery przewodzące z uwagi na ich stabilność i zalety syntezy. Elektropolimeryzacja pirolu jest prosta, a filmy polipirolowe generalnie wykazują lepszą przewodność w porównaniu do polianiliny. Z drugiej strony elektropolimeryzacja aniliny (i jej pochodnych) wiąże się z problemami, tj. wolną nukleacją i wzrostem filmu [29].

Film monopolimerowy poli(o-toluidyna) wykazuje dobrą

stabilność, lecz nie powiodły się próby, mające na celu elektrosyntezę filmu poli(o-toluidyny) na powierzchni stali miękkiej. W celu otrzymania filmu łączącego zalety o-toluidyny (niska przepuszczalność i wysoka stabilność) i pirolu (łatwość syntezy i przewodność) przeprowadzono proces elektrosyntezy powłoki poli(pirol-co-o-toluidyny) [29].

W wielu doniesieniach elektropolimeryzacja prowadzona jest w roztworze kwasu szczawowego, ponieważ środowisko kwaśne sprzyja elektronicznemu osadzaniu tych polimerów. Ponadto jon szczawianowy jest przeciwjonem, który wpływa nie tylko na przewodność roztworu, lecz również odgrywa ważną rolę w morfologii powierzchni polimeru. Filmy PP z wysoką przewodnością, dobrą stabilnością i dobrymi właściwościami mechanicznymi można łatwo uzyskać przez elektroniczne osadzanie z wykorzystaniem domieszek amfifilowych sulfonianów, takich jak dodecylobenzenosulfonian (DBS) [29].

Polimery przewodzące ze względu na ich wysoką przewodność elektryczną są wykorzystywane z powodzeniem do ekstrakcji SPE i mikroekstrakcji do fazy stałej (SPME). Charakteryzują się wysoką skutecznością ekstrakcji związków aromatycznych, ponadto ich wielofunkcyjne interakcyjne właściwości (interakcje kwas-zasada, interakcje niepolarne, interakcje dipol-dipol i wiązanie wodorowe) decydują o ich możliwościach zastosowania jako sorbenty w SPE [29].

Zastosowanie nanotechnologii w przygotowaniu powłok SPE stanowi znaczącą kwestię w ostatnich latach. W porównaniu z innymi materiałami używanymi do SPE, nanomateriały gwarantują istotnie wyższy stosunek powierzchni do objętości, co przyczynia się do zwiększonej efektywności ekstrakcji. Adsorbenty nanostrukturalne mogą znacznie zwiększyć efektywną powierzchnię i dzięki temu zdolność ekstrakcji [29].

W ostatnich latach opracowano nowe procedury, mikroekstrakcję do fazy stałej (SPME) i różne odmiany mikroekstrakcji ciecz-ciecz, takie jak ekstrakcja do pojedynczej kropli (SDME), mikroekstrakcja za pomocą cieczy z wykorzystaniem membrany (LPME), dyspersyjna mikroekstrakcja w układzie ciecz-ciecz (DLLME) i mikroekstrakcja poprzez emulgację wspomaganą ultradźwiękami (USAEME) w celu uzyskania skutecznej i ekonomicznej metody przygotowania próbek [24].

SPME polega na zaadsorbowaniu związków na fazie stacjonarnej (sorbencie), którą jest cienkie kwarcowe włókno pokryte specjalnym polimerem. Głównymi wadami metody SPME są wysoki koszt oraz ograniczona żywotność włókien SPME, a także możliwość przenoszenia próbki. W porównaniu z SPME, SDME charakteryzuje się wieloma zaletami, m.in. szeroki zakres dostępnych rozpuszczalników, niski koszt, łatwość obsługi, minimalne użycie rozpuszczalnika, krótki czas wstępnego

zateżenia analitów, nie wymagające kondycjonowania, eliminacja przenoszenia próbki, brak konieczności modyfikacji urządzeń. Niemniej jednak odnotowano niestabilność kropli oraz stosunkowo niską precyzję dla SDME. Zaletami metody DLLME są szybkość prowadzonego procesu, niski koszt i wysoki współczynnik wzbogacenia. Wadami są natomiast trudności w automatyzacji i wymagane użycie rozpuszczalnika dyspergującego, który zazwyczaj powoduje zmniejszenie współczynnika podziału analitów, powodując utrudnione przejścia do rozpuszczalnika ekstrahującego [24].

W celu wyeliminowania tych wad została opracowana nowoczesna metoda ekstrakcji USAEME, łącząca system mikroekstrakcji z falami ultradźwiękowymi w jednym procesie. W procesie USAEME zastosowanie ultradźwięków ułatwia emulgację i przyspiesza proces transferu mas pomiędzy dwoma fazami niemieszalnymi, przyczyniając się do poprawy skuteczności ekstrakcji w minimalnym czasie. Główną wadą tej metody jest trudność w automatyzacji [24].

Współcześnie, opracowanie i rozwinięcie zaawansowanych metod wieloanalitowych (wieloklasowych) stanowi istotną kwestię dla programów monitoringowych, dostarczając szerokiego, pełnego spektrum informacji o zanieczyszczeniach wody w sposób szybki, czuły i selektywny. Fundamentalną

kwestią jest możliwość łatwej aktualizacji metodyki w przypadku pojawienia się nowego zanieczyszczenia, objętego obowiązkiem monitoringu. Najpowszechniej stosowanymi technikami są gazowa chromatografia (GC) czy cieczowa chromatografia (LC) sprzężona ze spektrometrią mas (MS) z różnymi analizatorami, głównie pojedynczym kwadrupolem w trybie selektywnego monitorowania jonów (SIM) czy potrójnym kwadrupolem lub pułapką jonową, pracującą w warunkach podwójnego MS (MS/MS). Z wykorzystaniem tych konfiguracji, identyfikacja i oznaczenia ilościowe wstępnie zdefiniowanych zanieczyszczeń (takich, dla których dostępne są dane z MS) mogą być satysfakcjonująco wykonywane na niskich poziomach stężeń. Często też opracowana metoda sprawdza się przy oznaczaniu ograniczonej ilości związków, podczas gdy analizy innych szkodliwych substancji są niemożliwe przy zastosowaniu tej techniki. Pozostaje to poważnym ograniczeniem większości opracowywanych metod oznaczeń ilościowych, ponieważ w celu określenia zanieczyszczenia środowiska wodnego wymagany jest szeroki zakres informacji o występowaniu jak największej ilości zanieczyszczeń, nie tylko grupy wyselekcjonowanych związków. Metody oznaczania jakościowego, stosowane do celów screeningowych przed analizą ilościową, pozwalają często na wybranie próbek, charaktery-

zujących się obecnością danych analitów, przyczyniając się do skrócenia czasu i kosztów analiz potwierdzających/ilościowych [24].

W ostatnich latach zwiększyło się zainteresowanie zastosowaniem technik rejestracji pełnych widm masowych, takich jak spektrometry mas czasu przelotu (TOF MS), które pozwalają na uzyskanie ogromnej ilości chemicznych informacji o próbce w trakcie pojedynczej analizy. Technika ta przyczynia się do poszerzenia ilości analitów, badanych w pojedynczej analizie, z dodatkową zaletą możliwości powtórnego sprawdzenia rezultatów w każdej chwili w celu poszukiwania innych związków nie branych pod uwagę w pierwszym screeningu bez potrzeby przeprowadzania dodatkowej analizy. TOF MS i układ hybrydowy z analizatorem kwadrupolowym TOF MS są stosowane z powodzeniem w połączeniu z GC lub LC w różnych dziedzinach, tj. analizach środowiskowych, żywności, toksykologicznych. Analizatory te gwarantują wysoką selektywność i czułość, wymaganą przy screeningu dla szerokiego zakresu analitów, łącząc wysoką czułość pełnego spektrum widm z wysoką rozdzielczością mas [24]. W procesie walidacji metod oznaczeń jakościowych, selektywność/specyficzność i limit detekcji (LOD) są najważniejszymi parametrami [24].

Część druga artykułu zamieszczona będzie w numerze 5/2016 LAB.