

mgr Maciej Barycki

Streszczenie rozprawy doktorskiej pt.: „Modelowanie rozprzestrzeniania się wybranych cieczy jonowych w środowisku wodnym”

W związku z mnogością nowych zastosowań cieczy jonowych (ang. Ionic Liquids – ILs) zaproponowanych na przestrzeni ostatnich lat, znaczenie tych związków w nauce oraz przemyśle istotnie wzrosło. Jednak pomimo ogromnego potencjału aplikacyjnego, związki należące do tej grupy mogą być niebezpieczne dla środowiska oraz zdrowia i życia ludzi. Badania wykazały, że niektóre ciecze jonowe charakteryzują się między innymi wysoką toksycznością, ekotoksycznością, trwałością środowiskową czy zdolnością do ulegania procesowi bioakumulacji. W związku z tym, aby zapewnić możliwie wysoki poziom bezpieczeństwa, zarówno środowiskowego jak i względem zdrowia i życia ludzi, istnieje potrzeba przeprowadzenia kompleksowej oceny ryzyka dla wprowadzanych do obiegu cieczy jonowych. Moja praca doktorska skupia się na jednym z aspektów oceny ryzyka dla cieczy jonowych – ocenie narażenia.

Jednym ze sposobów na przeprowadzenie oceny narażenia dla związków chemicznych jest wykorzystanie komputerowych modeli deterministycznych, zwanych modelami wielokomponentowymi (ang. Multimedia Mass-balance models – MM). Nazwa ta związana jest ściśle z budową modeli, które w swej teoretycznej przestrzeni zawierają wybrane elementy środowiska, nazywane komponentami (na przykład woda, gleba, materia organiczna, powietrze itp.). Działanie modeli MM opiera się na równaniu (bądź układzie równań), zwanym równaniem bilansu mas. Jego rozwiązanie pozwala na obliczenie stężenia badanego związku chemicznego w poszczególnych komponentach, przy założonym stanie termodynamicznym. Dzięki badaniom prowadzonym z wykorzystaniem tego typu narzędzi można ocenić, w jakim stopniu organizmy żywe narażone będą na kontakt z daną substancją po jej ewentualnej depozycji do środowiska. Na chwilę obecną nie istnieją jednak odpowiednie modele MM opracowane z myślą o cieczach jonowych. Z kolei wykorzystanie istniejących modeli opracowanych dla innych grup związków (a tym samym mogących nie uwzględniać np. jonowego charakteru IL) wiąże się z ryzykiem otrzymania niedokładnych wyników. Innym istotnym problemem jest także niska dostępność danych eksperymentalnych opisujących fizykochemiczne właściwości cieczy jonowych, ważne z punktu widzenia

losów środowiskowych tych związków, które stanowią dane wejściowe do wspomnianych modeli deterministycznych. Należą do nich takie właściwości jak stałe podziału, rozpuszczalność w wodzie czy trwałość w poszczególnych komponentach środowiska.

Postawiona w pracy hipoteza zakłada, że obecna wiedza na temat cieczy jonowych, wsparta metodami chemoinformatycznymi, pozwala już na opracowanie modelu deterministycznego opisującego losy środowiskowe IL. Dlatego wykonane przeze mnie w ramach projektu doktorskiego badania skupiają się zarówno na rozwiązaniu problemu niskiej dostępności danych eksperymentalnych dla ILs jak i braku modelu MM przeznaczonego do badania cieczy jonowych. Polegały one na opracowaniu narzędzia komputerowego: modelu MM dla cieczy jonowych, sprzężonego z szeregiem modeli probabilistycznych, pozwalających na wygenerowanie niezbędnych do działania modelu MM danych wejściowych, opisujących właściwości fizykochemiczne cieczy jonowych.

W celu opracowania modelu MM, w oparciu o analizę dostępnych w literaturze naukowej danych, wytypowałem komponenty środowiska najbardziej narażone na kontakt z IL. Należą do nich woda, osady denne oraz bytujące w wodzie organizmy. Następnie określiłem właściwości ILs istotne z punktu widzenia losów tych związków w wyżej wymienionych komponentach. Są nimi: współczynnik podziału *n*-oktanol – woda, współczynnik podziału osad – woda, rozpuszczalność w wodzie, krytyczne stężenie micelizacji oraz podatność na biodegradację.

Aby rozwiązać problem niskiej dostępności danych eksperymentalnych a tym samym umożliwić proces pozyskiwania danych opisujących właściwości fizykochemiczne dla cieczy jonowych dotąd nieprzebadanych, opracowałem pięć probabilistycznych modeli zależności pomiędzy strukturą a właściwościami ILs (ang. Quantitative Structure-Activity Relationship – QSPR). Wszystkie modele zostały odpowiednio zwalidowane w procesie walidacji wewnętrznej oraz zewnętrznej. Dzięki zastosowaniu takiego rozwiązania, dane fizykochemiczne dla analizowanych cieczy jonowych można pozyskiwać na drodze obliczeń przeprowadzanych metodami chemoinformatycznymi, bez konieczności wykonywania pomiarów eksperymentalnych.

Dodatkowo, opracowałem model MM pozwalający na ocenę losów cieczy jonowych w środowisku wodnym. Pozwala on na oszacowanie stężeń ILs w poszczególnych komponentach środowiska (wodzie, osadach dennych oraz tkankach organizmów żywych), przy założeniu stanu równowagi w układzie zamkniętym (dla środowiska ewaluacyjnego). Model MM poddałem także analizie wrażliwości, co

pozwoili mi stwierdzić, że właściwością w największym stopniu wpływającą na losy cieczy jonowych w środowisku jest ich podatność na biodegradację.

Dzięki zastosowaniu sprzężonej metody QSPR-MM w opracowanym przeze mnie narzędziu, możliwe jest badanie losów środowiskowych cieczy jonowych wyłącznie na podstawie ich struktury chemicznej. Takie rozwiązanie zapewnia duży potencjał aplikacyjny zaproponowanego przeze mnie narzędzia. Jest ono pierwszym na świecie modelem komputerowym do przeprowadzania symulacji losów środowiskowych związków z grupy cieczy jonowych. Przedstawione w pracy studium przypadku prezentuje przykłady zastosowania opracowanego narzędzia. Ze względu na przyjęty poziom zaawansowania modelu (poziom I), opracowany model MM umożliwi przede wszystkim klasyfikację cieczy jonowych pod względem narażenia na poziomie jakościowym. Umożliwia on także tworzenie szeregów porównawczych cieczy jonowych pod kątem oceny narażenia oraz wpływu wymiany poszczególnych jonów na wynik tej oceny.

Wyniki uzyskane w mojej pracy doktorskiej stanowią pierwszy, istotny krok w kierunku rozwoju metod komputerowych pozwalających na ocenę narażenia dla cieczy jonowych. Stanowią także podsumowanie potrzeb związanych z oceną narażenia we współczesnej chemii cieczy jonowych, wyznaczając ścieżkę postępowania w celu maksymalizacji bezpieczeństwa środowiskowego tych związków.