

ANALITYKA

ISSN-1509-4650

NAUKA I PRAKTYKA

2024



BADAMY ZABYTKOWE REKOPISY

OD WIELU WIEKÓW TOWARZYSZY NAM PAPIER ZABYTKOWYCH KSIĄG, ARCHIWALIÓW, GRAFIK, RYSUNKÓW LUB ZAPISU NUTOWEGO.

W BIBLIOTEKACH I ARCHIWACH PRZECHOWYWANE SĄ CENNE ZBIORY, A KONSERWATORZY PRACOWICIE I SKRUPULATNIE STARAJĄ SIĘ POWSTRZYMAĆ PROCESY ZNISZCZENIA...



wszystko do chromatografii...



**Szanowny Panie Redaktorze,
Drogi Piotrze,**

Z wielkim wzruszeniem przyjąłam wiadomość o Twoim przejściu na emeryturę i zamknięciu czasopisma „Analityka”. W imieniu swoim i firmy Polygen chciałabym serdecznie podziękować za wszystkie lata Twojej ciężkiej pracy, oddania i pasji, które włożyłeś w rozwój tego wyjątkowego czasopisma. Twoje zaangażowanie w popularyzację chemii analitycznej oraz wspieranie naukowców w Polsce jest nieocenione. Przez wszystkie te lata nie tylko byłeś wybitnym redaktorem, ale również niezawodnym kolegą. Współpraca z Tobą była dla mnie ogromnym zaszczytem i cennym doświadczeniem. Dzięki Twojej wizji i profesjonalizmowi „Analityka” stała się nie tylko źródłem wiedzy, ale również inspiracją dla wielu czytelników. Życzę Ci, drogi Piotrze, aby nadchodzące lata przyniosły Ci wiele radości, spokoju i satysfakcji. Niech każdy dzień będzie wypełniony zdrowiem, szczęściem i realizacją Twoich osobistych pasji. Mam nadzieję, że będziemy mogli nadal korzystać z Twojej wiedzy i doświadczenia, nawet jeśli w nieco innej formie.

Z wyrazami szacunku i serdecznymi pozdrowieniami

Krzyszyna Niedzielska
Wiceprezes Polygen sp. z o.o., Gliwice



HPLC/UHPLC seria Vanquish



Flash seria PuriFlash



Osmometry krioskopowe



PuriFlash® R-Vap



Detektor Corona CAD



GPC seria EcoSEC



Osmometr Vapro

Polygen Sp. z o.o.

ul. Portowa 16L/130, 44-102 Gliwice

tel.: 32 238 81 95, 725 725 373

e-mail: polygen@polygen.com.pl

www.polygen.com.pl

Szanowni Państwo,

oddajemy w Wasze ręce szczególny i wyjątkowy numer czasopisma „Analityka”.
Wyjątkowy, bo jedyny w 2024 roku. Szczególny, bo powstał z potrzeby podsumowania 25 lat obecności czasopisma w naszym życiu zawodowym, służący naszej społeczności chemików analityków. Niewątpliwie czasopismo to przede wszystkim Redaktor Naczelny, dr Piotr Bieńkowski, który poświęcił wiele lat swojej aktywności zawodowej na stworzenie i utrzymanie czasopisma o wysokim poziomie merytorycznym i edycyjnym, czasopisma będącego forum środowiskowym wymiany myśli i wiedzy. To specjalne wydanie „Analityka” 2024 jest podziękowaniem za tyle lat wspólnych wyzwań, wspólnej pracy i wspólnej analitycznej przygody.

Każdy z nas, kto ma w bibliotece numery „Analityki”, wie, że to wiele tysięcy stron wiedzy analitycznej i kroniki wydarzeń naszego środowiska. Jestem pewna, że zgromadzone na przestrzeni lat artykuły oraz informacje o minionych i przyszłych wydarzeniach nie ulegną przedawnieniu, przeciwnie – będą służyły przez kolejne lata.

Ten szczególny i wyjątkowy numer „Analityki” ma być taki jak zwykle, z kilkoma wyjątkami. Ma być taki jak zwykle, czyli zawiera artykuły, felietony, informacje oraz sprawozdania z wydarzeń. Nie zabrakło też miejsca dla firm wspomagających działania laboratoryjne ofertą aparatury i odczynników.

Ma jednak być szczególny, gdyż jest dedykowany redaktorowi i wydawcy „Analityki”. Jest to numer dla Redaktora Naczelnego, dla doktora Piotra Bieńkowskiego. Jego zaangażowanie, pasja i determinacja sprawiły, że czasopismo stało się nieodłącznym elementem społeczności analitycznej. Dziękujemy za każdy artykuł, każde wydanie i każdy dzień poświęcony na tworzenie tego wyjątkowego forum wymiany wiedzy.

Bardzo dziękuję wszystkim Autorkom i Autorom, którzy zgodzili się na udział w stworzeniu tego numeru. Bardzo dziękuję Wydawnictwu MALAMUT za możliwość wydania tego wyjątkowego numeru „Analityki”. Bardzo dziękuję wszystkim za zachowanie pełnej tajemnicy w trakcie powstawania koncepcji, zbierania materiałów oraz w trakcie procesu wydawniczego.

Wydanie tego numeru nie byłoby możliwe bez wsparcia wielu osób, ale tą, która zasługuje na szczególne podziękowania, jest Anna Pakieła, która bez chwili zastanowienia przyjęła pomysł i podjęła się wydania tego jedynego w swoim rodzaju numeru „Analityka” 2024. Na koniec, pragnę wyrazić swoją głęboką wdzięczność za to, że możemy razem podsumować dwie dekady wspólnej pracy, Redaktora, autorów i pracowników Wydawnictwa MALAMUT. Ten symboliczny numer jest wyrazem ogromnej wdzięczności za wieloletnią pracę doktora Piotra Bieńkowskiego na rzecz społeczności analityków.

Ewa Bułska

Wydawca:
Wydawnictwo MALAMUT
al. Wilanowska 41/5
02-765 Warszawa
tel. +48 22 842 65 72
e-mail: malamut@malamut.pl

www.malamut.pl
www.facebook.com/
wydawnictwomalamut

Redakcja: Al. Gen. W. Sikorskiego 13 lok. 27, 02-758 Warszawa, tel. 22 842 65 72, e-mail: analityka@malamut.pl

Redaktor naczelny: Piotr Bieńkowski, tel. kom. +48 604 27 36 27, e-mail: p.bienkowski@malamut.pl

Stała współpraca: Irena Baranowska, Ewa Bułska, Bogusław Buszewski, Zbigniew Brzózka, Beata Godlewska-Żyłkiewicz,

Bolesław Jerzak, Piotr Konieczka, Jolanta Kochana, Piotr Stepnowski

Marketing i reklama: Anna Pakieła, tel. kom. +48 606 33 09 55, e-mail: reklama@malamut.pl

Projekt graficzny: Ewa i Jerzy Kowalscy

Odpowiedzialność za treść i formę reklam ponosi reklamodawca.

Kopiowanie, przedrukowywanie, rozpowszechnianie całości lub fragmentów czasopisma bez zgody wydawcy zabronione.



Nakład: 4000 egz.




NAUKA

- 4 Badamy zabytkowe rękopisy
- 8 Bioanalitka miodów – rola i znaczenie mikrobiomu
- 14 Krótka historia atomizacji elektrotermicznej w pomiarach absorpcji atomowej i cząsteczkowej
- 22 Nanocząstki tlenku cynku w wyrobach medycznych – metody badania migracji
- 28 Aminy biogenne w żywności. Oznaczanie tyraminy - sensoryczna weryfikacja jakości produktów żywnościowych

PRAKTYKA

- 36 Identyfikacja, oddziaływanie na środowisko i usuwanie metabolitów kompleksów platyny stosowanych w terapii antynowotworowej
- 42 Między nauką a kryminalistyką
- 48 Wielopierwiastkowa analiza specyjalna Cd^{2+} , Pb^{2+} i $(CH_3)_3Pb^+$ w korzeniach ziół zaawansowaną techniką łączoną HPLC/ICP-DRC-MS. Walidacja i zastosowanie do analizy próbek rzeczywistych.
- 56 Próbki pasywne w analizie jakości wód: czy zastąpią standardowe metody pobierania próbek w przyszłości?
- 66 Wolne aminokwasy w mleku kobiecym – ich rola w rozwoju niemowląt oraz analiza za pomocą wysokosprawnej chromatografii cieczowej
- 72 Owady jako nowe źródło pierwiastków śladowych: smak, tradycja i chemia analityczna
- 76 Problemy w procesie walidacji

KONFERENCJE, SPRAWOZDANIA

- 84 Informacja o Zespole Chemometrii i Metrologii Chemicznej działającym w ramach Komitetu Chemii Analitycznej PAN 
- 86 IX Konferencja „Chemometria i Metrologia w Analityce”
- 90 VIII Edycja Akademii Chemii Analitycznej
- 92 II Edycja Targów Labs Expo

STUDIA PODYPLOMOWE

- 94 Studia podyplomowe „Analityka Chemiczna”
Studia podyplomowe w zakresie metrologii chemicznej

NOWOŚCI

- 95 Aparatura, sprzęt i wyposażenie laboratorium



Podczas jednego ze spacerów do jego psa dołączył inny, wyglądający jak zaniedbany duży kundel spragniony zabawy i towarzystwa. Wyglądało na to, że jest sam, a po wspólnej zabawie pies nigdzie nie chciał pójść i Piotr go zabrał do domu. Po umyciu okazało się, że był to drugi malamut! Sądzę, że rachunek prawdopodobieństwa tutaj zakpił ze wszystkich.



Dr hab. Barbara Wagner, prof. UW
Uniwersytet Warszawski

Malamut, czyli pies odnaleziony...

Zadanie wywołania wspomnień i podjęcia próby znalezienia informacji łączącej różne rozproszone ślady pamięci stanowi zawsze duże wyzwanie. Nie każdy potrafi przecież łączyć dawne emocje i obrazy pojawiające się przed oczami z precyzyjnym opisem. Jak sprawić, żeby to wszystko nie zaczęło się robić nienaturalnie sztywne pod ciężarem konieczności zachowania formy opowiadania o kimś, kto jest z nami, w naturalny i pozbawiony pompatyczności sposób, o kimś, kto z ogromnym poczuciem humoru reaguje na świat, przyjmując istniejący porządek z przymrużeniem oka, choć jednocześnie akceptując przymus powagi wówczas, gdy to jest konieczne? W każdym razie ja nie wiem, czy to umiem. Zapewne dlatego tak dużo czasu zajęło mi myślenie o tym, jaki klucz przyjąć do budowania takiego wspomnienia. Na szczęście w pewnym momencie przypomniała mi się pewna gra. Może pamiętacie, Państwo, taką zabawę z dzieciństwa, podczas której podawało się cechy miejsc, przedmiotów lub osób, podczas gdy inni mieli odgadnąć, o kim się mówiło? Gdybyśmy teraz zagraли w tę grę, to brzmiałoby mniej więcej tak: Kim jest ta Osoba, którą mam na myśli? W moich myślach jest to bardzo wysoki człowiek, który jest najbardziej aktywnym i rozpoznawanym fotografem na wszelkich konferencjach chemicznych, jest to człowiek, który kocha psy i ma młyn... Sądzę, że każdy, kto zna Piotra Bierńkowskiego, dawno by zgadł, że to jego mam na myśli.

Wcale nie trzeba by było dodawać, że jest znakomitym gawędziarzem i wiele jego opowieści już od dawna zyskało status kultowych. Te najbardziej smakowite powtarzaliśmy wielokrotnie w innym towarzystwie jako cudowne historie zaczerpnięte z życia. Nigdy nie brzmiały jednak tak samo jak w oryginale. Obawiam się, że sama wprowadzałam do nich wiele modyfikacji. Dlatego, Piotrze, mam nadzieję, że mi wybaczysz, jeśli historia pewnego psa, która mi się z Tobą nieodłącznie kojarzy, będzie w moich wspomnieniach odbiegała od tej prawdziwej. Poproszę też o korektę, jeśli jest zupełnie pokręcona.

Wydaje mi się, że tę historię usłyszałam w 2002 roku, kiedy jechaliśmy samochodem do Ślesina na konferencję. W każdym razie po latach zarówno Ślesin, jak i opowieść o malamucie niemówiącym po polsku w moich wspomnieniach łączą się ze sobą nieodmiennie. Piotr miał malamuta, z którym oczywiście chodził na długie spacery. Podczas jednego ze spacerów do jego psa dołączył inny, wyglądający jak zaniedbany duży kundel spragniony zabawy i towarzystwa. Wyglądało na to, że jest sam, a po wspólnej zabawie pies nigdzie nie chciał pójść i Piotr go zabrał do domu. Po umyciu okazało się, że był to drugi malamut! Sądzę, że rachunek prawdopodobieństwa tutaj zakpił ze wszystkich. Był jednak pewien problem z tym nowym psem: nie reagował na żadne komendy. Wprawdzie eksperymentalnie sprawdzono, że słyszał szelest otwieranej paczki z karmą i nalewanie wody do miski. Poza tym zachowywał się jednak tak, jakby żadne dźwięki do jego uszu nie docierały.

W pewnym momencie dialog z filmu przypadkowo lecącego w telewizji zelektryzował psa. Pies nagle podniósł uszy i zaczął się niespokojnie zachowywać. Nie byłoby w tym nic dziwnego, gdyby nie fakt, że bohaterowie filmu mówili po chińsku, a pies stracił zainteresowanie filmem, gdy tylko przeszli na inny język.

Po jakimś czasie został odkryty tatuaż hodowli, z której pochodził pies, co pozwoliło na poznanie jego historii. Z hodowli psa kupił pracownik chińskiej ambasady. Najwyraźniej wyjeżdżając z Polski, nie zabrał go ze sobą, pozostawiając w parku bez opieki. Piotr z rozbawieniem opowiadał, jak rozważał potem naukę choćby kilku komend w języku chińskim, żeby ułatwić sobie komunikację z nowym psem.

Basia Wagner



BARBARA WAGNER



EWA BULSKA

W pierwszym numerze „Analityki” znalazł się tekst publikacji zatytułowanej „Ratujemy zabytkowe rękopisy, czyli badania procesów degradacji celulozy w laboratorium chemicznym”. Rozpoczął on cykl artykułów o nowoczesnych metodach instrumentalnych omawianych pod względem możliwości ich wykorzystania do badania unikatowych dokumentów. Teraz interesujące wydało nam się wrócenie do tego tematu i dopisanie dalszej części historii badań w tym fascynującym obszarze analiz chemicznych.

Badamy zabytkowe rękopisy

Od wielu wieków towarzyszy nam papier zabytkowych ksiąg, archiwaliów, grafik, rysunków lub zapisu nutowego. W bibliotekach i archiwach przechowywane są cenne zbiory, a konserwatorzy pracowicie i skrupulatnie starają się powstrzymać procesy zniszczenia, które mogą zachodzić w sposób naturalny wraz z upływem czasu. Wydaje się, że nie ma nic bardziej oczywistego od zaakceptowania faktu, że niekorzystne zmiany zachodzą nieustannie, a niektóre składniki zabytków rękopiśmiennych jedynie mogą przyspieszyć taką naturalną destrukcję materii organicznej. Tym bardziej że pomimo dekad systematycznych badań naukowcy nadal nie znaleźli skutecznego sposobu na spowolnienie zmian starzeniowych wywołanych procesami utleniania i depolimeryzacji włókien celulozowych tworzących strukturę papieru. Zainteresowanie badaniami nad rękopisami

i dokumentami historycznymi nie osłabło od momentu wydania pierwszego numeru „Analityki” w 2000 roku. Od początku XXI wieku obserwowałam jedynie falowanie zainteresowania tą tematyką. Bywały lata zupełnie pozbawione doniesień na temat prowadzonych prac, ale po chwili w literaturze zaczynały pojawiać się nowe prace niemal każdego tygodnia. Tylko po to, aby za chwilę zatrzymać dopływ nowych informacji. Czas pandemii stanowi tu ostatni moment erupcji doniesień literaturowych na temat zastosowania nowoczesnych technik instrumentalnych w badaniach zabytków rękopiśmiennych. Celem wielu szczegółowych analiz ponownie zostały także atramenty metalo-organiczne, ze szczególnym naciskiem położonym na badanie atramentów żelazowo-galuszowych pod względem składu chemicznego. Postaram się zatem przypomnieć Państwu ich znaczenie dla naszego dziedzictwa.



Fot. 1. Zdjęcie galasówki na liściu dębu (fot. B. Wagner)

Papier i atramenty

Głównym składnikiem papieru są włókna roślinne, zbudowane z łańcuchów celulozy. Niestety, zarówno kwasowość, jak i obecność jonów metali przejściowych mogą przyspieszać jej degradację, co bezpośrednio objawia się osłabieniem struktury papieru. Źródłem lokalnie podwyższonych zawartości niektórych pierwiastków (Fe, Cu, S, K, Na, Zn lub Pb) są właśnie atramenty, które zostawiają znaki na powierzchni papieru różnorodnych dokumentów historycznych. Dzięki możliwości zostawiania czytelnych znaków atrament zyskał wyjątkowe miejsce w historii tworzenia materialnego dziedzictwa kulturowego.

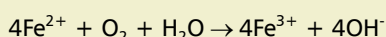
Najbardziej popularny na przestrzeni dziejów był atrament nazywany żelazowo-galuszowym. Roztwory tego rodzaju atramentów powstawały w wyniku połączenia wodnych roztworów siarczanu żelaza(III) i ekstraktu wodnego galasówek, do których dodawano gumę arabską jako spoiwo. Dla przypomnienia można wspomnieć, że galasówki to patologiczne narośla na liściach, gałązkach lub owocach różnego rodzaju dębów (fot. 1). Powstają po złożeniu jaj przez osę galasową (*Cynips*

gallea tinctoria) i są kryjówką jej larw, którą opuszczają po osiągnięciu postaci dorosłego owada.

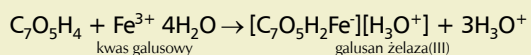
Dorośla osa przegryza miąższ galasówki od środka i wylatuje na wolność, aby rozpocząć nowy cykl życia. Dla procesu wytwarzania atramentu najważniejszą informacją jest wysoka zawartość garbników w tego typu naroślach. Garbniki przeprowadzano do roztworów wodnych w wyniku ekstrakcji prowadzonej na gorąco lub zimno. Ekstrakcja na zimno trwała zazwyczaj znacznie dłużej od ekstrakcji na gorąco, często wspomagała ją działalność mikroorganizmów rozwijających się na powierzchni długo stojących roztworów (fot. 2). Procesy te obserwowaliśmy także w warunkach laboratoryjnych. Czasami zamiast galasówek stosowano bogate w garbniki części innych roślin: kory drzew, mисeczek żółdziowych, tarniny albo jagód jałowca. Istotne było uzyskanie takiego ekstraktu roślinnego, który po połączeniu z solami metali przejściowych wykazywał zmianę barwy na ciemniejszą, wyraźnie widoczną na powierzchni jasnego papieru.

Tanina występująca w galasówkach stosunkowo łatwo ulega hydrolizie do glukozy i kwasu galusowego i uważa się, że czarny barwnik atramentu jest efektem reakcji soli żelaza(II) z kwasem galusowym lub taniną. Początkowo sądzono, że żelazo(II) zostaje utlenione do żelaza(III) i w tej postaci tworzy z kwasem galusowym lub taniną kompleks o czarnej barwie. Obecnie pojawiają się kontrowersje dotyczące kolejności wspomnianych reakcji, a badania nad ustaleniem kolejności reakcji stojących za utworzeniem cząstek atramentu nie zostały zakończone. Od wielu lat przyjmowany modelowy zapis reakcji powstawania barwnika atramentowego zaproponowany przez Wunderlicha wygląda następująco:

utlenianie jonów żelaza tlenem z powietrza:



tworzenie barwnego kompleksu:



Skład pierwiastkowy atramentów

Zmienność składu pierwiastkowego była spowodowana brakiem ustalonych proporcji pomiędzy składnikami, które stosowano do wytworzenia atramentów. Wiadomo, że używano do tego celu witrionu, najczęściej zielonego, czyli siarczany żelaza(II). Czasami jednak stosowano witrion niebieski (siarczan miedzi(II)), który powodował wyraźny wzrost zawartości miedzi w atramentach. Guma arabska w roli spoiwa sporadycznie zastępowana była klejem zwierzęcym. Najbardziej powszechnie stosowanym rozpuszczalnikiem była woda, ale czasami można przeczytać takie receptury, które wspominały wino albo ocet. Oczywiście konsekwencją braku stałości składu



Fot. 2. Roztwór galasówek przed filtrowaniem (fot. B. Wagner).

takich atramentów jest zróżnicowanie składu chemicznego obszarów zapisanych tymi atramentami, a taka różnorodność otwiera ogromne możliwości prowadzenia badań porównawczych rękopisów.

Ostatnie 10 lat badań nad atramentami przyniosło kolejne ciekawe obserwacje, tym razem na temat obecności sadzy. Jej dodatek do atramentów wydaje się obecnie znacznie ważniejszy dla historii rękopiśmiennictwa niż sądzono jeszcze kilka lat wcześniej. Dawniej sądzono, że po zaobserwowaniu kolorowej reakcji barwnej jonów żelaza z wyciągami wodnymi galasówek niemal z roku na rok zaprzestano stosowania sadzy jako dodatku zwiększającego ciemny kolor pisma. Teraz jednak większość kodykologów przyjęło do wiadomości informacje o stopniowym, powolnym ograniczaniu zawartości sadzy w atramentach. Zespół profesor Iry Rabin opublikował kilka lat temu wyniki wieloletnich badań, na podstawie których dowodzi, że istnieje możliwość rozróżnienia nowożytnych atramentów od atramentów średniowiecznych na podstawie oceny składu pierwiastkowego atramentów. Ustalono, że atramenty witrionowe, poza żelazem i siarką, będą miały znacznie dłuższą listę pierwiastków towarzyszących i śladowych. Natomiast atramenty młodsze będą bazowały na czystych odczynnikach i przez to ich skład chemiczny będzie zubożony.



Fot. 3. Współczesne atramenty modelowe stworzone na bazie wyciągu z galasówek (fot. B. Wagner)



Ręczny spektrometr XRF w trakcie badania rękopisu ze zbiorów BUW (fot. B. Wagner)



Dokument zapisany atramentem żelazowo-galuszowym ze zbiorów AGAD (Archiwum Główne Akt Dawnych) w Warszawie (fot. B. Wagner)

Dopracowano także sposoby wytwarzania modelowych atramentów, na wzór atramentów zabytkowych. Po zaaplikowaniu na dowolne podłoże powstają próbki naśladujące stare rękopisy, jednak w celu uzyskania jak największego podobieństwa do materii zabytkowej należy je jeszcze poddać procesowi sztucznego postarzenia w odpowiednich komorach starzeniowych. Prowadząc badania modelowe, staramy się odtworzyć skład historycznych atramentów, a uzyskane próbki naśladujące zabytki rękopiśmienne można powielać w dowolny sposób. Dzięki temu możliwe jest poszerzenie listy stosowanych technik instrumentalnych o takie, które nie mogłyby być zastosowane do oryginałów (fot. 3).

Na przestrzeni ostatnich kilkudziesięciu lat nie uległa zmianie najbardziej popularna technika instrumentalna stosowana w badaniach rękopisów. Otóż skład pierwiastkowy cennych obiektów najczęściej można wykryć, stosując technikę XRF (fluorescencji rentgenowskiej), o której wielokrotnie pisaliśmy na łamach „Analityki”.

Powszechność stosowania techniki XRF w badaniach zabytków nie powinna nikogo dziwić, gdyż jej nieniszczący charakter jest ogólnie znany i stanowi ogromną zaletę we wszelkich pomiarach materii zabytkowej. Kolejną zaletą jest także dostępność układów przenośnych, które pozwalają na przeniesienie spektrometru do muzeum, biblioteki lub archiwum i przeprowadzenie pomiarów *in situ* w miejscu przechowywania cennych obiektów. Dzięki badaniom prowadzonym *in situ* możliwe jest zachowanie najwyższych standardów dbałości o stan zachowania obiektów zabytkowych i zapewnienie ochrony tym rękopisom, które wymagają szczególnego traktowania.

Barbara Wagner, Ewa Bulska

Centrum Nauk Biologiczno-Chemicznych, Wydział Chemii, Uniwersytet Warszawski

My – uczeni, twórcy – ciągle poszukujemy swojego miejsca, by zaspokoić ciekawość w odsłanianiu tajemnic tego świata, w poszukiwaniu prawdy, zwłaszcza tej życiowej, która tożsama jest z kopernikańską (Veritas in omnibus quaerenda est). Stanowi to nadrzędny cel naszego funkcjonowania i realizacji wytyczonych zadań i marzeń. To piękne, że Bóg dał nam ten przywilej.

Drogi Piotrze

25 lat współpracy w obszarze szeroko pojętej **analitiky** to musi prowadzić do pewnego podsumowania, zadumy, wspomnień i refleksji. Tyle lat wspólnie realizowaliśmy, w ramach Rady Programowej, cele statutowe czasopisma o wyjątkowym charakterze. Czasopisma wymyślonego przez wyjątkowego człowieka, Ciebie – **dr. Piotra Bieńkowskiego**, redaktora, wydawcę, badacza, popularyzatora i organizatora, ale też przedsiębiorcę, reportera, a nade wszystko autentycznego fana nauki, tej przez małe, ale i duże **N**. Z dumą, wdzięcznością, szacunkiem, ale i z pokorą wspominam nasze spotkania, dyskusje (nieraz z dodatkiem „animuszu”), rozmowy telefoniczne czy debaty te oficjalne i nieoficjalne. Z **nostalgia** wspominam nasze ostatnie posiedzenie w listopadzie 2023 roku i oficjalną informację płynącą z Twoich ust o zamknięciu czasopisma (o Twoich zamiarach i decyzji wiedziałem od Ciebie już wcześniej, ale milczałem). Czasopisma o charakterze popularnonaukowym, które informowało, popularyzowało, edukowało, łączyło pokolenia polskich analityków, ale nie tylko, bo chemików.

Jest dla mnie ogromnym wyróżnieniem i **dumą**, że miałem sposobność poznać zarówno Ciebie, Piotrze, jak i Twoją Małżonkę – Małgosię, oraz córkę Anię. Serdecznie Wam za to dziękuję i jestem przekonany, że nasze drogi nie rozejdą się. Dla każdego człowieka, szczególnie człowieka nauki, uznanie jego osiągnięć przez innych, a zwłaszcza pracujących w obszarze i środowisku, w którym funkcjonuje się, jest wartością szczególną i nie zawsze docenianą.

Coś wiem na ten temat.

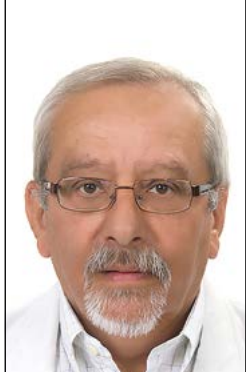
Wdzięczny jestem za to, że mogłem publikować na łamach „Analitiky” i popularyzować chemię analityczną, a zwłaszcza techniki chromatograficzne i im pokrewne. Za to, że udało nam się wspólnie zorganizować wiele przedsięwzięć i wydarzeń naukowych najwyższej światowej rangi. Oczywiście za tym stali i stoją ludzie. Ci życzliwi i ci, którzy niekoniecznie akceptowali nasze pomysły. Tacy też wszak są. Twój spokój, Piotrze, i Twoje trzeźwe, a aliacyjne spojrzenie oraz Twój optymizm był katalizatorem i siłą napędową do dalszych, jeszcze bardziej ambitnych wyzwań i działań. Dziękuję Ci, Piotrze, za to. No i **szacunek**, bo osiągnąć go można poprzez ciężką i systematyczną pracę. Co tu dużo mówić, poprzez **szacunek** do niej, do pracy. Wynieśliśmy to z domów rodzinnych, realizując się na rzecz rodziny, dzieci i osób trzecich. Teraz staramy się swoje doświadczenie i wiedzę przekazać swoim wnukom, pamiętając o **pokorze**, zdając sobie sprawę z ułomności w wielu sferach i obszarach. Piotrze, wiemy, jak wiele przed nami jeszcze pracy. Zapomnij o emeryturze, żadne bambosze, a praca nad i z młodym pokoleniem. Bo kto jak nie my – łańska maksyma Non progredi est regredi jest ciągle aktualna. My – uczeni, twórcy – ciągle poszukujemy swojego miejsca, by zaspokoić ciekawość w odsłanianiu tajemnic tego świata, w poszukiwaniu **prawdy**, zwłaszcza tej życiowej, która tożsama jest z kopernikańską (Veritas in omnibus quaerenda est). Stanowi to nadrzędny cel naszego funkcjonowania i realizacji wytyczonych zadań i marzeń. To piękne, że Bóg dał nam ten przywilej. Bez naszych Mistrzów nie byłoby tego. Okazujmy im wdzięczność i szacunek. Pamiętajmy o Nich. Dziękuję Ci, Piotrze, za te wspaniałe lata współpracy, przyjaźni i zaufania. Mam nadzieję, że Dziwny ten świat... (Czesław Niemen) zmieni swoje słowa i brzmienie w... What a wonderful world (Louis Armstrong).

Bogusław

Prof. dr hab. Bogusław Buszewski
Kujawsko-Pomorskie Centrum
Naukowo-Technologiczne im. prof.
Jana Czochralskiego sp. z o.o.



DOMINIKA BŁOŃSKA



BOGUSŁAW BUSZEWSKI

Wśród nauk ścisłych i przyrodniczych współczesna chemia zajmuje centralne miejsce i odgrywa wiodącą rolę. Wynika to z jej wyjątkowego udziału w interpretacji przemian i procesów, jak też zjawisk zachodzących w otaczającym nas ekosystemie czy układach biologicznych i naturalnych.

Bioanalityka miodów – rola i znaczenie mikrobiomu

Już z krótkiego leadu wynika nie tylko jej centralne miejsce wśród nauk przyrodniczych, ale nade wszystko interdyscyplinarność, a raczej jej uniwersalizm w interpretacji przemian i zjawisk zachodzących na poziomie molekularnym i komórkowym.

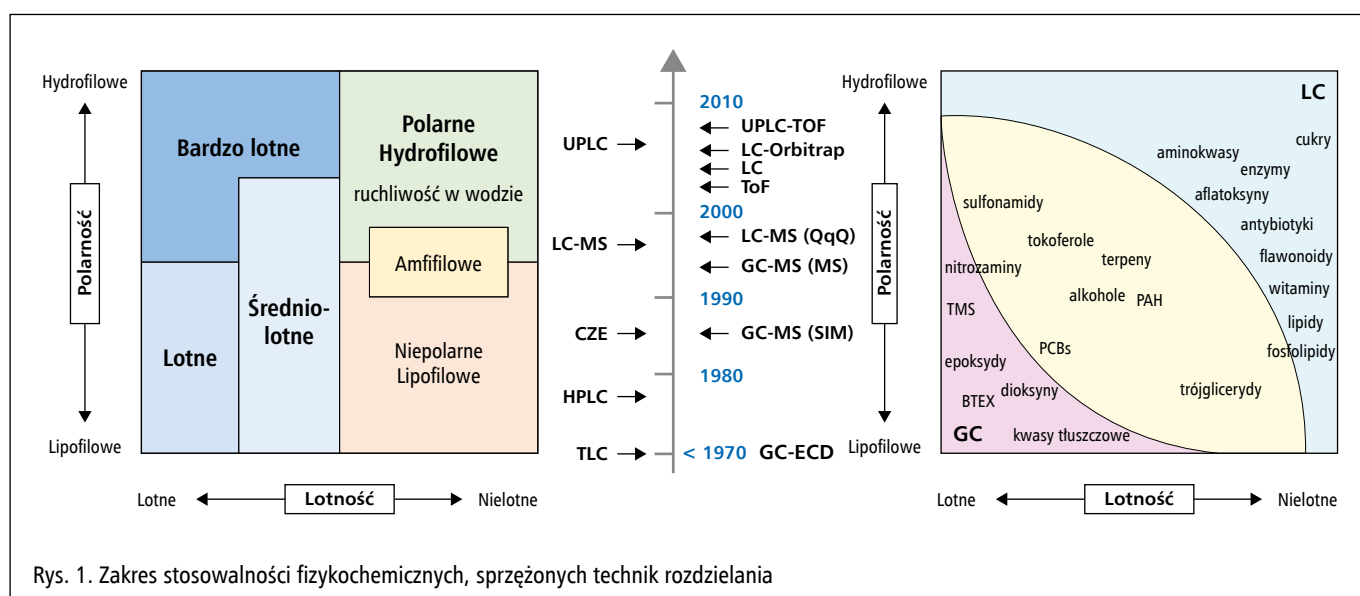
Współczesna chemia jest też bazą i łącznikiem między: środowiskiem i ekologią (zielona chemia), geochemią i geologią, medycyną i farmacją, fitochemią, biologią i mikrobiologią, fizjologią i biochemią, chemią produktów naturalnych i nauk o życiu. Efektem tego działania jest postrzeganie chemii jako nauki interdyscyplinarnej, gdzie dominują dwa procesy: synteza i analiza, bez znaczenia na hierarchię.

Rozwijające się metody analizy chemicznej stwarzają coraz większe możliwości jakościowego i ilościowego oznaczania substancji zawartych w skomplikowanych mieszaninach. Szczególnie dotyczy to oznaczania związków organicznych o zróżnicowanej lotności, budowie i chemicznym charakterze, w tym polarności, substancji należących do grupy związków pochodzenia naturalnego, występujących w szerokiej skali w środowisku naturalnym (rys. 1).

Stężenie tych składników w matrycach biologicznych jest zazwyczaj niższe niż $1\mu\text{g}/\text{dm}^3$. Stąd, niejednokrotnie przed zasadniczym ich oznaczeniem za pomocą najbardziej rozpowszechnionych, w nowoczesnej chemii analitycznej, metod chromatograficznych czy elektromigracyjnych sprzężonych z technikami spektrometrycznymi, rekomendowane jest zastosowanie odpowiednio selektywnych technik przygotowania próbek (rys. 2).

Jak wspomniano wcześniej, współczesne metody analityczne pozwalają na precyzyjną i kompleksową analizę całej gamy związków występujących w różnych matrycach. Kompleksowe oznaczanie poszczególnych analitów uwzględnia pobieranie próbek, ich selektywne preparowanie wraz ze wzbogacaniem, wspomniane już wcześniej końcowe oznaczanie, jak również ocenę postępowania analitycznego wraz z analizą statystyczną, tzw. walidacją. W konsekwencji uzyskuje się wysoką odtwarzalność danych i dobrą precyzję pomiarów przy stosunkowo niskim jednostkowym koszcie analizy.

Rozwój nowoczesnych technik instrumentalnych doprowadził do obniżenia granicy wykrywalności, jak



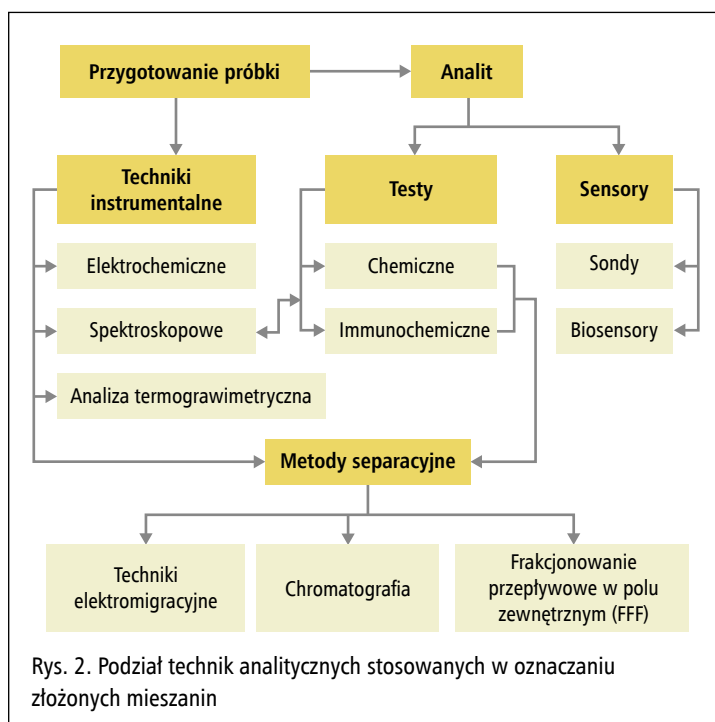
też wzrostu precyzji i dokładności pomiaru. Wśród całej gamy fizykochemicznych metod oznaczania analitów naczelnie miejsca zajmują techniki separacyjne (łac. *separatio* – rozdzielanie), tj.: chromatografia, techniki elektromigracyjne czy frakcjonowanie w zmiennym polu. Do światowej literatury na przełomie XIX i XX wieku zostały wprowadzone przez Niemca urodzonego niedaleko Torunia w Wąbrzeźnie, laureata Nagrody Nobla, prof. W. Nernsta (ekstrakcja), oraz Rosjanina, profesora botaniki Uniwersytetu Warszawskiego, M.S. Cwieta (chromatografia). Ważnym parametrem, z punktu widzenia oznaczania całej gamy analitów, obok charakteru chemicznego, rozpuszczalności czy/i lotności, jest masa cząsteczkowa (M_w) (rys. 3).

Z tym wiąże się wybór skutecznej techniki pomiarowej oraz możliwość połączenia jej z inną kompatybilną (on-line) i komplementarną techniką, na przykład spektrometria mas (MS). Dzięki temu możliwe jest molekularne oznaczanie substancji na poziomie śladów. Pozwala to odpowiedzieć analitykowi na cztery główne pytania: **Co oznaczam?** (analiza jakościowa), **Ile tej substancji jest?** (analiza ilościowa), **Czym i/lub jak można dokonać pomiaru?** (instrumentarium, metodyki) oraz **Dlaczego?** (mechanizmy, interpretacja). To zgodnie z dobrą praktyką laboratoryjną (GLP) i dobrą praktyką wytwarzania (GMP) gwarantuje wysoką i dobrą jakość uzyskanych wyników (QC/QA).

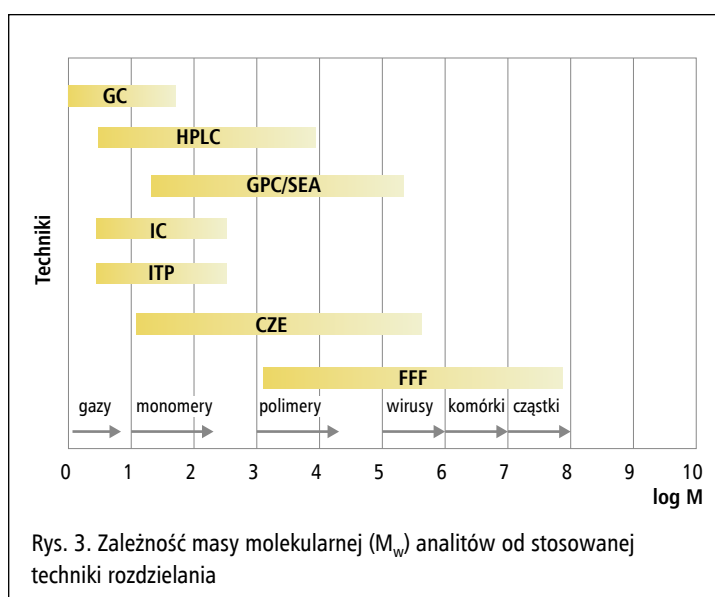
Mając to na uwadze w kompleksowym oznaczaniu substancji biologicznie aktywnych, w tym mikroorganizmów, bioanalitika odgrywa dominującą rolę. Jako interdyscyplinarny dział nauki, rozwijający się dynamicznie, stanowi integralną i ważną część chemii analitycznej. W obliczu rosnącego zagrożenia związanego z infekcjami bakteryjnymi i rozwojem antybiotykooporności na całym świecie, szczególnie wielolekooporności wśród patogenów, istnieje pilna potrzeba opracowania szybkich, czułych i bardziej selektywnych metodologii diagnostycznych oraz terapeutycznych. Bioanalitika odgrywa więc kluczową rolę, umożliwiając opracowanie nowych metod analitycznych ich identyfikacji w obrębie genomiki, proteomiki, metabolomiki i innych „-omik”, które mają zastosowanie w odniesieniu do próbek środowiskowych i biologicznych w badaniach aktywności oraz w opracowaniu spersonalizowanych terapii.

Bioanalitika miodów

Bioanalitika miodów umożliwia dokładne poznanie składu chemicznego i biologicznego tego naturalnego produktu oraz jego wpływu na właściwości odżywcze i terapeutyczne. Mikrobiom miodu może składać się z bakterii, drożdży czy grzybów, które mają istotny wpływ na smak, aromat, trwałość oraz właściwości zdrowotne miodu, takie jak działanie antybakteryjne czy przeciwgrzybicze. Wynika to z przemian enzymatycznych, jakie przebiegają w tym złożonym środowisku. Pozwala też identyfikować, charakte-



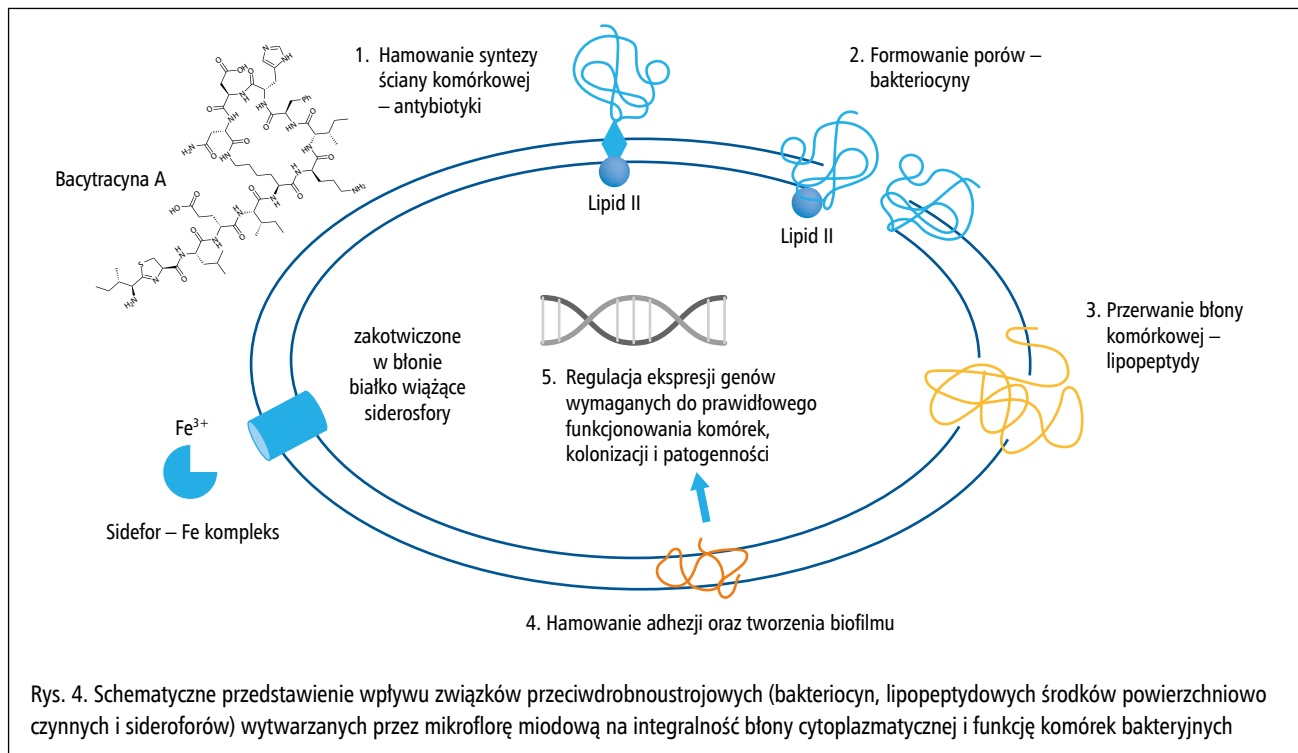
Rys. 2. Podział technik analitycznych stosowanych w oznaczaniu złożonych mieszanin



Rys. 3. Zależność masy molekularnej (M_w) analitów od stosowanej techniki rozdzielania

ryzować i zrozumieć rolę poszczególnych mikroorganizmów w procesach produkcyjnych i funkcjach biologicznych miodu.

Miód, będący substancją naturalną wytwarzaną przez pszczoły miodne (*Apis mellifera*), jest powszechnie znany ze swoich właściwości prozdrowotnych. Jego stosowanie może wspierać poprawę odporności organizmu, obniżać ciśnienie krwi, działać łagodząco na ból gardła i przeziębienie oraz wspomagać proces trawienia i gojenia ran. Te właściwości są ściśle powiązane z działaniem antybakteryjnym miodu, wynikającym nie tylko z obecności nadtlenu wodoru wytwarzanego przez oksydazę glukozową, lecz także z mikrobiomu miodu. Badania sugerują, że mikroorganizmy obecne w miodzie mogą wytwarzać



specyficzne metabolity (np. antybiotyki, bakteriocyny, biosurfaktanty) odpowiedzialne za aktywność przeciwdrobnoustrojową (rys. 4).

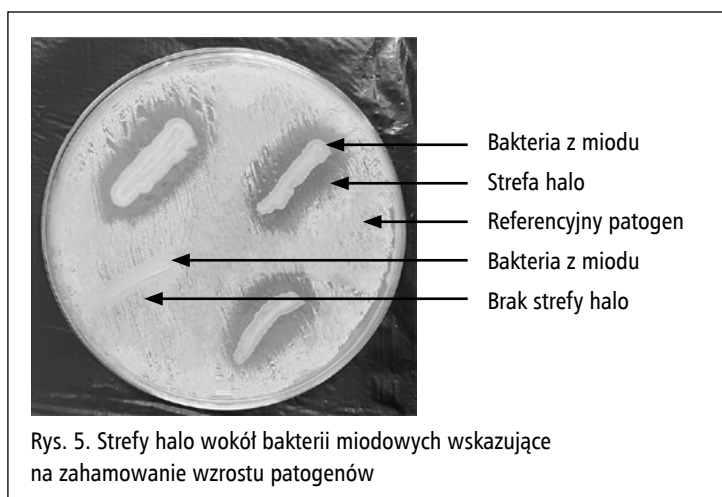
Szczegółowe badania wykazały obiecujące wyniki w zakresie wytwarzania metabolitów mających zdolność hamowania wzrostu patogenów, między innymi gronkowców. Niektóre bakterie mogą produkować enzymy, które niszczą ścianę komórkową innych bakterii lub zakłócają ich funkcje metaboliczne, prowadząc do obumierania. Bakterie mlekowe (np. z rodzaju *Lactobacillus*) fermentują cukry zawarte w miodzie, produkując kwas obniżający pH środowiska, co może hamować wzrost innych bakterii, szczególnie tych rozwijających się w neutralnym pH. Właściwości antibakteryjne związane z produkcją metabolitów wtórnych można zaobserwować poprzez powstawanie stref halo wokół bakterii wyizolowanych z miodu inkubowanych na płycie porośniętej referencyjnym patogenem (rys. 5).

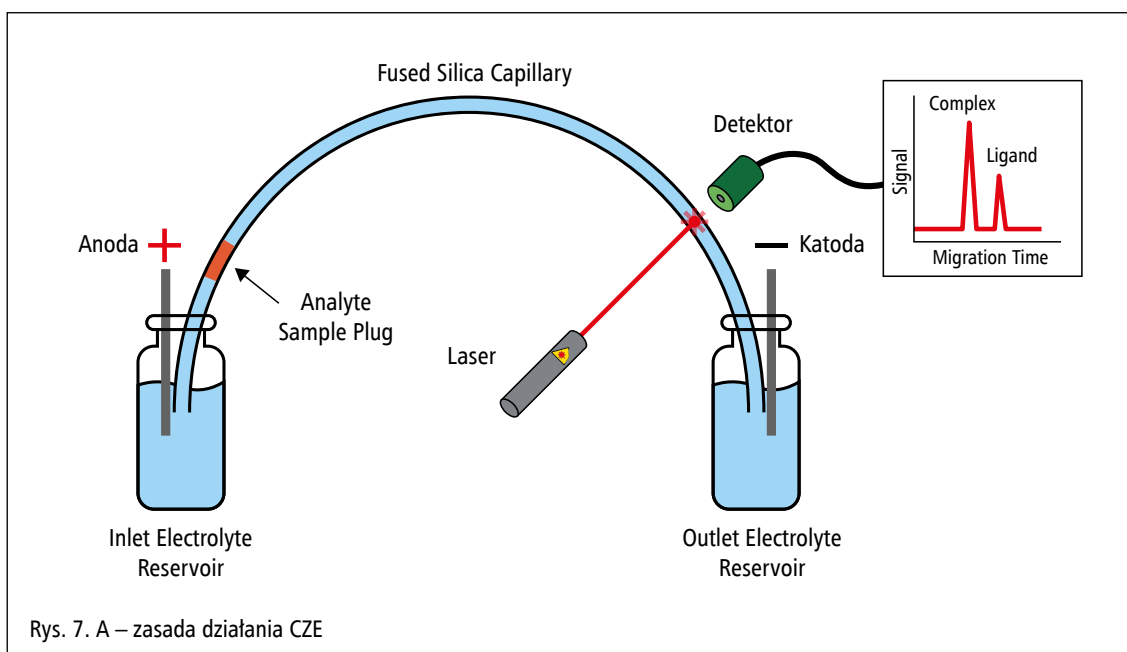
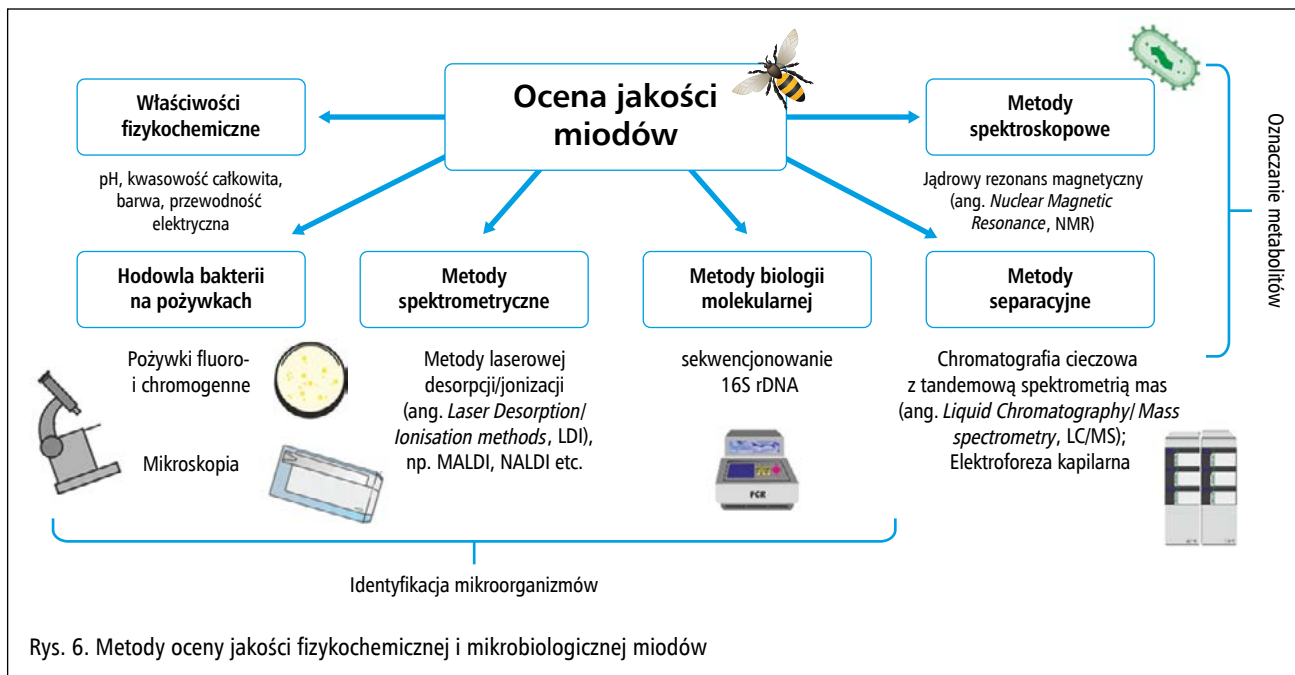
Ocena właściwości fizykochemicznych, do których należą: wartość pH, barwa czy kwasowość całkowita

oraz przewodność elektryczna, w połączeniu z pełną charakterystyką składu, może dostarczyć niezwykle istotnych informacji dotyczących potencjalnego wykorzystania miodu i jego mikroorganizmów do produkcji potencjalnych leków. Ze względu na obecność wielu związków bioaktywnych, takich jak witaminy, flawonoidy, polifenole, enzymy czy minerały, a także potencjalne wykorzystanie bakteryjnych metabolitów wtórnych jako środka terapeutycznego, istotnym aspektem jest dokładne poznanie składu chemicznego i mikrobiologicznego tego naturalnego leku. Metody bioanalityczne są zatem kluczowe w analizie i interpretacji tych złożonych interakcji (rys. 6).

Metody bioanalityczne w ocenie jakości miodów

Do oceny jakości miodów wykorzystywane mogą być między innymi metody separacyjne, takie jak elektroforeza kapilarna (CZE, ang. *Capillary Zone Electrophoresis*) czy chromatografia cieczowa z tandemową spektrometrią mas (LC/MS, ang. *Liquid Chromatography/Mass Spectrometry*). Te zaawansowane techniki pozwalają na precyzyjne oznaczenie różnych substancji aktywnych obecnych w miodzie, takich jak kwercetyna czy kwas kawowy, które wykazują silne właściwości antyoksydacyjne. Ponadto umożliwiają identyfikację mikroorganizmów obecnych w próbkach miodu oraz analizę ich metabolitów. Elektroforeza kapilarna (rys. 7A) jest metodą, która opiera się na rozdzielaniu cząsteczek obciążonych ładunkiem w zewnętrznym polu elektrycznym wewnątrz cienkiej kwarcowej kapilary. Pozwala na wyodrębnienie i oznaczenie różnych związków chemicznych obecnych w miodzie, takich jak substancje biologicznie aktywne, metabolity czy mikroorganizmy, na podstawie ich ruchliwości elektroforetycznej. Do analizy miodów stosowana jest też chromatografia cieczowa z tandemową spektrometrią mas (LC/MS). Ta zaawansowana technika umożliwia rozdzielanie i iden-



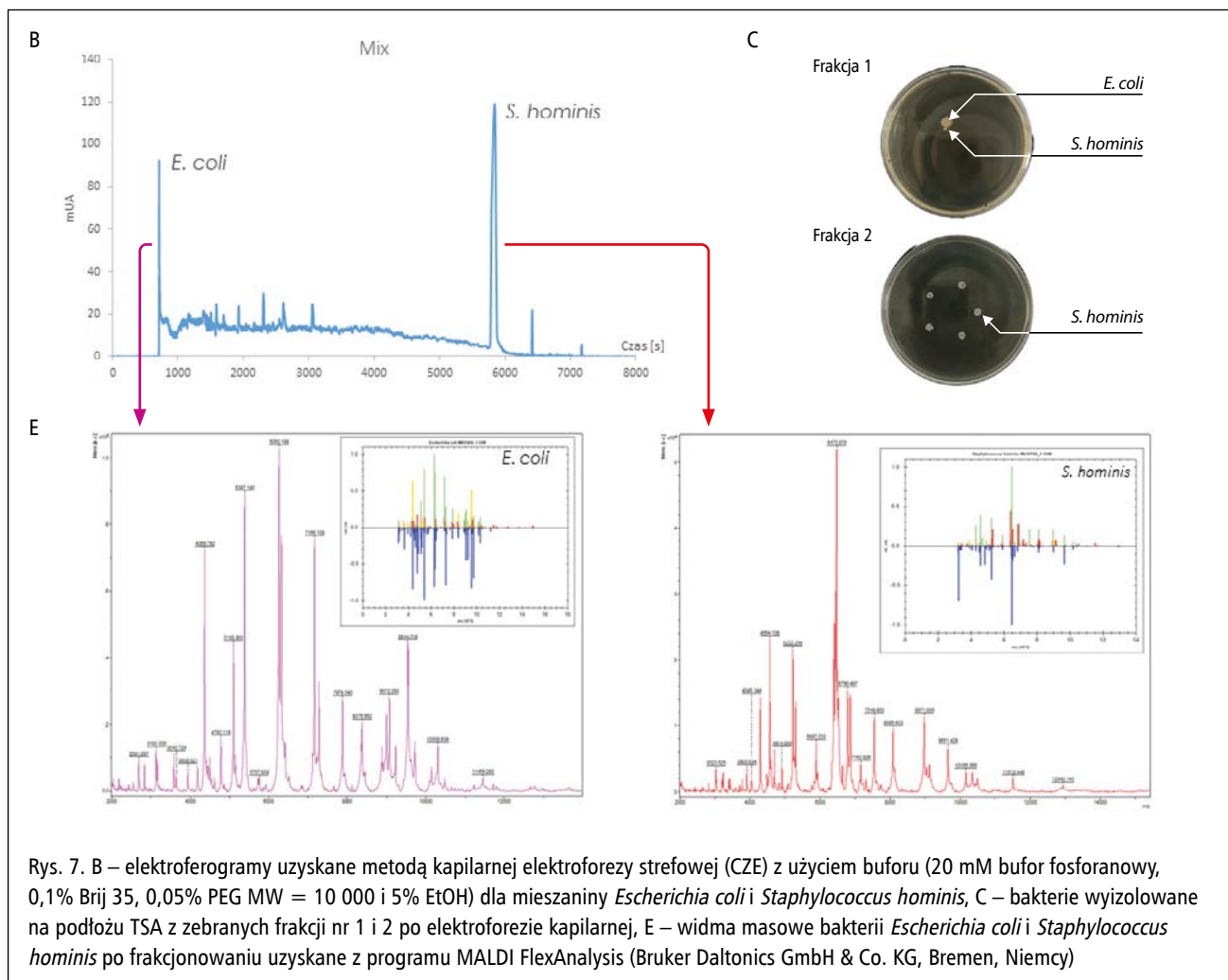


tyfikację składników chemicznych i ich metabolitów z wykorzystaniem innych, selektywnych detektorów. Oczywiście jednym z nich jest układ off-line MALDI-TOF/MS.

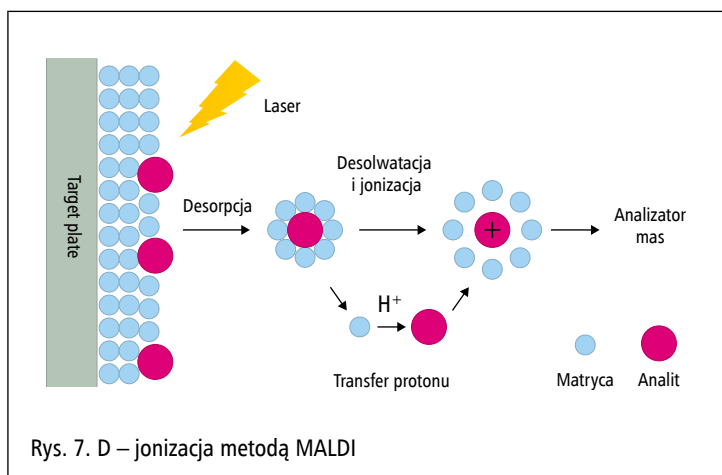
W przypadku konieczności szybkiej separacji mikroorganizmów klinicznych i środowiskowych, razem z ich wiarygodną identyfikacją, pomocne może być zastosowanie techniki MALDI-TOF/MS (ang. Matrix-Assisted Laser Desorption/Ionization-Time of Flight/Mass Spectrometry) w połączeniu off-line z elektroforezą kapilarną. Parametry elektroforezy, takie jak napięcie elektryczne, czas trwania analizy i skład buforu elektroforetycznego, mają wpływ na rozdzielanie bakterii z mieszanin. Istotne jest zatem zapewnienie optymalnych warunków elektroforezy w celu uzyskania najlepszej separacji i niezanieczyszczonych frakcji bakteryjnych, które następnie mogą zostać poddane analizie MALDI w celu identyfikacji komórek bakteryjnych. W wyniku badań

dotyczących frakcjonowania Gram-ujemnej bakterii *Escherichia coli* i Gram-dodatniej *Staphylococcus hominis*, a także ich późniejszej identyfikacji za pomocą spektrometrii masowej stwierdzono, że połączenie tych dwóch metod stanowi solidną podstawę do dalszych badań nad wykorzystaniem technik elektromigracji z detekcją LDI do identyfikacji patogenów, takich jak bakterie i wirusy w próbkach biologicznych (rys. 7).

W ostatnich latach można zaobserwować ogromny rozwój technik analitycznych, zwłaszcza spektrometrii mas (MS). Jej początki datuje się na rok 1911, kiedy to angielski fizyk J.J. Thompson (1856–1940) skonstruował pierwszy przyrząd. Od tego czasu technika ta jest stale rozwijana i ulepszana, do czego przyczynił się również rozwój techniki desorpcji/ionizacji laserowej (LDI). Nową odmianą technik LDI wykorzystujących organiczną matrycę jest właśnie technika MALDI. Głównym celem metody była analiza pepty-



Rys. 7. B – elektroferogramy uzyskane metodą kapilarnej elektroforezy strefowej (CZE) z użyciem buforu (20 mM bufor fosforanowy, 0,1% Brij 35, 0,05% PEG MW = 10 000 i 5% EtOH) dla mieszaniny *Escherichia coli* i *Staphylococcus hominis*, C – bakterie wyizolowane na podłożu TSA z zebranych frakcji nr 1 i 2 po elektroforezie kapilarnej, E – widma masowe bakterii *Escherichia coli* i *Staphylococcus hominis* po frakcjonowaniu uzyskane z programu MALDI FlexAnalysis (Bruker Daltonics GmbH & Co. KG, Bremen, Niemcy)



Rys. 7. D – jonizacja metodą MALDI

dów, białek, a także węglowodorów i kwasów nukleonowych. W tej technice jonizacja próbki zachodzi wskutek działania promieniowania lasera, a powstałe jony przemieszczają się do detektora na podstawie ich stosunku masy do ładunku m/z (rys. 7D). Analiza MALDI białek i peptydów umożliwia uzyskanie bardzo dokładnych informacji o masie cząsteczkowej. Może to być niezwykle przydatne w identyfikacji białek lub bakterii na podstawie ich charakterystycznego profilu białkowego. MALDI-TOF MS to stosunkowo nowe kliniczne narzędzie do szybkiej identyfikacji i klasyfikacji patogenów, takich jak bakterie, grzyby, a nawet wirusy.

Ta technika analityczna zastępuje obecnie tradycyjne metody w diagnostyce klinicznej ze względu na szybki czas analizy i niezawodność w badaniach mikroorganizmów. Jest powszechnie stosowana do identyfikacji bakterii w próbkach klinicznych, jednak coraz częściej wykorzystuje się ją również do analizy mikroorganizmów środowiskowych.

Podsumowanie

Bioanalitka miodów stanowi fascynujący i złożony dział nauki. Ta interdyscyplinarna dziedzina umożliwia wykorzystanie zaawansowanych metod analitycznych, takich jak chromatografia, elektroforeza czy spektrometria mas, do zrozumienia procesów molekularnych i komórkowych zachodzących w miodzie oraz jego mikrobiomie. Bioanalitka miodów nie tylko poszerza naszą wiedzę na temat tego naturalnego produktu, ale również stanowi fundament dla rozwoju terapii opartych na substancjach pochodzenia naturalnego. Dalsze badania w tej dziedzinie mogą przyczynić się do lepszego zrozumienia zdrowotnych właściwości miodu oraz jego roli w medycynie naturalnej i farmacji.

Dominika Błońska¹, Bogusław Buszewski^{1, 2}

¹Katedra Chemii Środowiska i Bioanalitki, Wydział Chemii, Uniwersytet Mikołaja Kopernika w Toruniu

²Kujawsko-Pomorskie Centrum Naukowo-Technologiczne im. prof. Jana Czocharskiego sp. z o.o.

Wierzyliśmy, że zaproponowana formuła czasopisma zostanie zaakceptowana przez środowisko analityków, wierzyliśmy, że uda się stworzyć forum wymiany wiedzy, ale to czytelnicy mieli ocenić pomysł i wysiłek włożony w powstanie „Analityki”. Myślę, że po tylu latach nikt nie ma wątpliwości, że było warto.



Prof. dr hab. Ewa Bulska
Uniwersytet Warszawski

Dobra kawa a powstanie czasopisma „Analityka”

Takim miejscem, które bardzo wiąże się z powstaniem czasopisma „Analityka” jest kameralna kawiarnia przy placu Wilsona w Warszawie. Przy czym chciałabym podkreślić, że jednym z elementów łączących Piotra Bieńkowskiego, mnie i czasopismo „Analityka” jest dobra kawa. Wybierając miejsce spotkań, zawsze bierzemy pod uwagę możliwość rozmowy przy dobrej, mocnej, czarnej kawie, co inspiruje nas do nowych, odważnych, często szalonych pomysłów. Na jednym z naszych spotkań, właśnie na Żoliborzu, przy placu Wilsona, Piotr podzielił się ze mną jednym ze swoich szalonych pomysłów. Tym pomysłem było wprowadzenie nowego na rynku czasopisma poświęconego analityce chemicznej. Pomysł ten był z pewnością inspirowany naszymi wspólnymi działaniami związanymi z dbałością o jakość wyników w laboratoriach chemicznych. Mieliśmy już doświadczenie w prowadzeniu porównań międzylaboratoryjnych oraz w doradzaniu na temat wyboru certyfikowanych materiałów odniesienia dla potrzeb zapewnienia spójności pomiarowej.

Pomysł szalony, ale przy mocnej, czarnej kawie łatwo było przekuć marzenia na plan działania, którego pierwsze decyzje były związane z wyborem tytułu (to właśnie wtedy wykuł się tytuł czasopisma naszych marzeń „Analityka”), z wyborem grafiki i kolorystyki (to właśnie wtedy zaakceptowaliśmy grafikę, a obiecujący tytuł „Analityka” przyjął formę graficzną przypominającą może widmo ?; może chromatogram ?).

Kolejne tygodnie to dopinanie przez Piotra planu biznesowego, miało to w założeniu być czasopismo niezależne od zewnętrznego finansowania, a moją rolą było wspomaganie Redaktora Naczelnego w opracowaniu struktury czasopisma oraz zaproponowanie pierwszego spisu treści. Z założenia nowe czasopismo miało być forum wymiany wiedzy i informacji o szeroko pojętej analityce. Zależało nam, aby zachęcić wybitnych specjalistów, zajmujących się różnorodnymi technikami pomiarowymi, do dzielenia się wiedzą i doświadczeniem tak aby pracownicy laboratoriów nie tylko naukowych, ale przede wszystkich tych pracujących w reżimie usługowym mogli pogłębić swoją wiedzę w zakresie stosowanych technik pomiarowych. Zależało nam również na tym, aby publikowane w języku polskim teksty były pisane z zachowaniem zasad poprawnej polszczyzny, ale też aby stosowane terminy fachowe nie miały znamion „kalki językowej” z języka angielskiego.

I tak w 2000 roku ukazał się pierwszy numer czasopisma „Analityka”. Nie tylko dla dr. Piotra Bieńkowskiego i współpracowników z redakcji, ale również dla piszącej te wspomnienia był to moment niezwykle stresujący. Wierzyliśmy, że zaproponowana formuła czasopisma zostanie zaakceptowana przez środowisko analityków, wierzyliśmy, że uda się stworzyć forum wymiany wiedzy, ale to czytelnicy mieli ocenić pomysł i wysiłek włożony w powstanie „Analityki”. Myślę, że po tylu latach nikt nie ma wątpliwości, że było warto.

Piotrze, bardzo Ci dziękuję za wspaniałą podróż, w jaką zaprosiłeś mnie przy mocnej, czarnej kawie na Żoliborzu. To było niezwykle, jak udawało się zachęcić nasze koleżanki i kolegów, osoby o uznanej renomie naukowej z najlepszych ośrodków naukowych w Polsce, do dzielenia się wiedzą. To było niezwykle, jak często pracownicy laboratoriów dziękowali za możliwość śledzenia nowości analitycznych, i tych naukowych, ale również nowych rozwiązań aparaturowych, a to za sprawą pięknie wydanych i dopracowanych edycyjnie, kwartalników „Analityka”. To było niezwykle, jak publikowane w „Analityce” teksty stawały się kanonem poprawnej terminologii i odniesieniem językowym.

Zbiór kolejnych numerów czasopisma „Analityka”, od 2000 roku do dnia dzisiejszego, uwzględniając ten specjalny numer wydany w 2024 roku, ma swoje należne miejsce w mojej bibliotece.

Ewa Bulska



EWA BULSKA



ANDRZEJ GAWOR

Zapraszamy do podróży przez historię atomizacji elektrotermicznej w pomiarach absorpcji atomowej i cząsteczkowej. Warto w tym miejscu podkreślić, że metoda atomowej spektrometrii absorpcyjnej, wykorzystywana powszechnie w pomiarach składu pierwiastkowego, ma swoje korzenie w badaniach nad rozpraszaniem światła słonecznego.

Krótką historia atomizacji elektrotermicznej w pomiarach absorpcji atomowej i cząsteczkowej

Wraz z rozwojem spektroskopii optycznej w XIX i XX wieku naukowcy odkrywali coraz więcej właściwości spektralnych różnych substancji. Pierwsze próby wyjaśnienia pochodzenia linii spektralnych w promieniowaniu słonecznym doprowadziły do zrozumienia procesów emisji i absorpcji promieniowania. W miarę rozwoju technologicznego możliwe było coraz szersze wykorzystanie praktyczne poznanych zjawisk spektralnych. Początkowo obserwacja widm emisyjnych była wykorzystywana w analizie jakościowej, w tym przypadku wykorzystywano to, że różne pierwiastki zabarwiały płomień na różne kolory. Warto w tym miejscu odnotować przełomowe prace Kirchhoffa i Bunsena, którzy opracowali metody identyfikacji pierwiastków na podstawie ich widma. Oczywiście było to możliwe dzięki zastosowaniu skonstruowanego przez nich palnika. Wprowadzane do płomienia substancje generowały widmo emisyjne, na podstawie którego możliwa była ich identyfikacja, a w dalszej kolejności analiza ilościowa.

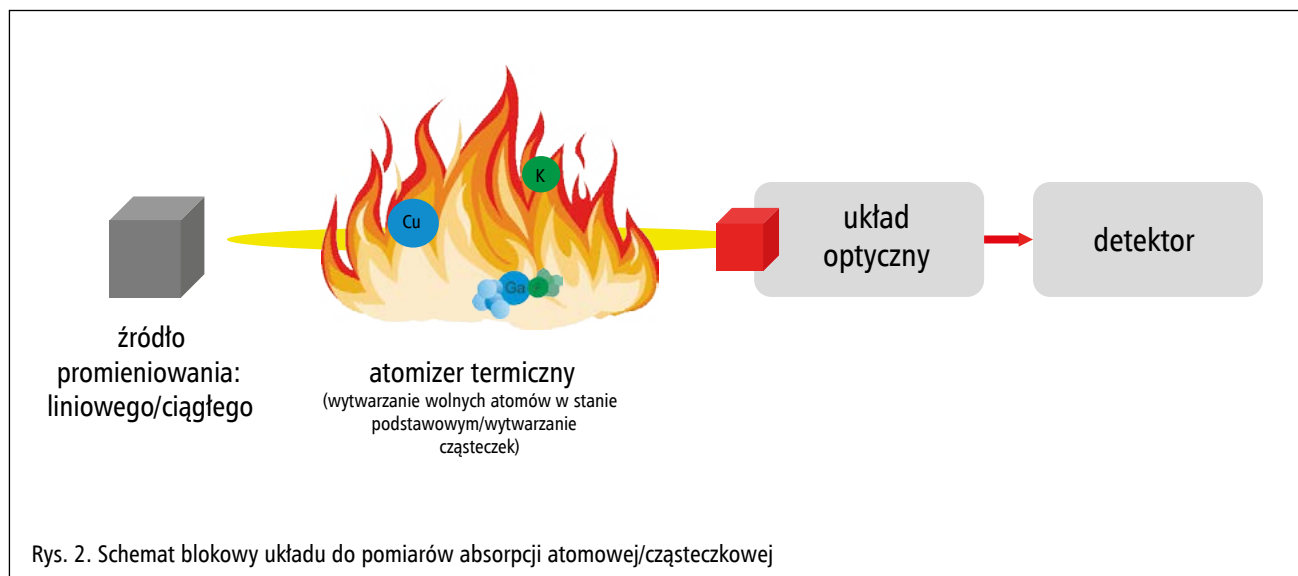
Wprowadzenie

Historia spektroskopii sięga XVII wieku, kiedy to Izaak Newton opublikował swoje obserwacje dotyczące złożoności światła słonecznego. A początki XIX wieku to badania Josepha Fraunhofera, których efektem było zidentyfikowanie obecności linii w widmie słonecznym. Niemiecki urząd pocztowy uhonorował te osiągnięcia pięknym znaczkiem pocztowym, na którym pokazane jest widmo Fraunhofera (rys. 1).

Fraunhofer posiadał umiejętności szklarza, co pomogło mu w budowie pierwszego spektroskopu, w którym zastosował soczewki szklane. Spektroskop ten był początkowo wykorzystywany do dokładnego pomiaru współczynników załamania światła. Z ciekawości zaczął też badać widmo słoneczne, a do jego szczególnych osiągnięć można zaliczyć opisanie kilkuset występujących w widmie słonecznym ciemnych linii. Te najbardziej intensywne zostały oznaczone kolejnymi literami alfabetu. Fraunhofer pokazał, jak dokładnie mierzyć położenie linii, ale nie próbował wyjaśniać ich pochodzenia. Dopiero, wspomniani już wcześniej, Gustaw Robert Kirchhoff (fizyk, profesor uniwersytetu we Wrocławiu) oraz Robert Wilhelm Bunsen (chemik, profesor uniwersytetu w Heidelbergu) nie tylko wyjaśnili pochodzenie linii Fraunhofera, ale również zaproponowali analityczne zastosowanie pomiarów emisji atomowej w płomieniu. Obaj uczeni postulowali, że materia pochłania i emituje światło o tej samej długości fali, dając tym samym podwaliny do pomiarów zarówno emisji, jak i absorpcji atomowej. Ważnym elementem aparatury był, skonstruowany wcześniej przez Bunsena, palnik umożliwiający otrzymanie prawie przezroczystego i nieświecącego płomienia. Warto zauważyć, że ogólne prawa emisji i absorpcji światła, wyjaśnienie linii Fraunhofera oraz wprowadzenie analiz spektrochemicznych zależały od skromnego palnika, który od czasów Bunsena jest używany w każdym laboratorium chemicznym.



Rys. 1. Znaczek z okazji 200. rocznicy urodzin Josepha von Fraunhofera przedstawiający linie spektralne, źródło Deutsche Bundespost



Wprawdzie zjawiska związane z absorpcją promieniowania były znane od czasu badań widma promieniowania słonecznego, to w porównaniu ze zjawiskami emisji atomowej zostały wykorzystane do celów analitycznych znacznie później. Ważnymi etapami w rozwoju technik absorpcyjnych było zastosowanie źródeł promieniowania liniowego, czyli wykorzystywanych przez fizyków lamp z katodą węgłową, co pozwoliło na prowadzenie pomiarów w układzie spektralnym o stosunkowo małej rozdzielczości. W obu przypadkach, w pomiarach emisji oraz pomiarach absorpcji atomowej, do rozkładu cząsteczek, atomizacji i wzbudzenia, pierwszym źródłem termicznym był płomień. Dużym przełomem, szczególnie w aspekcie możliwości analitycznych, było wprowadzenie atomizerów elektrotermicznych i właśnie tym możliwościom poświęcony jest niniejszy artykuł.

Układ pomiarowy w pomiarach absorpcji atomowej

Każdy układ do pomiarów absorpcji atomowej składa się z kilku niezbędnych elementów, źródła promieniowania, atomizera, układu optycznego oraz detektora. Tak zbudowany układ pomiarowy może być wykorzystywany zarówno w pomiarach absorpcji, jak i emisji promieniowania. W pomiarach emisji atomowej mierzy się intensywność promieniowania emitowanego przez wzbudzone atomy, podczas gdy w pomiarach absorpcji atomowej mierzy się osłabienie intensywności promieniowania emitowanego ze źródła światła.

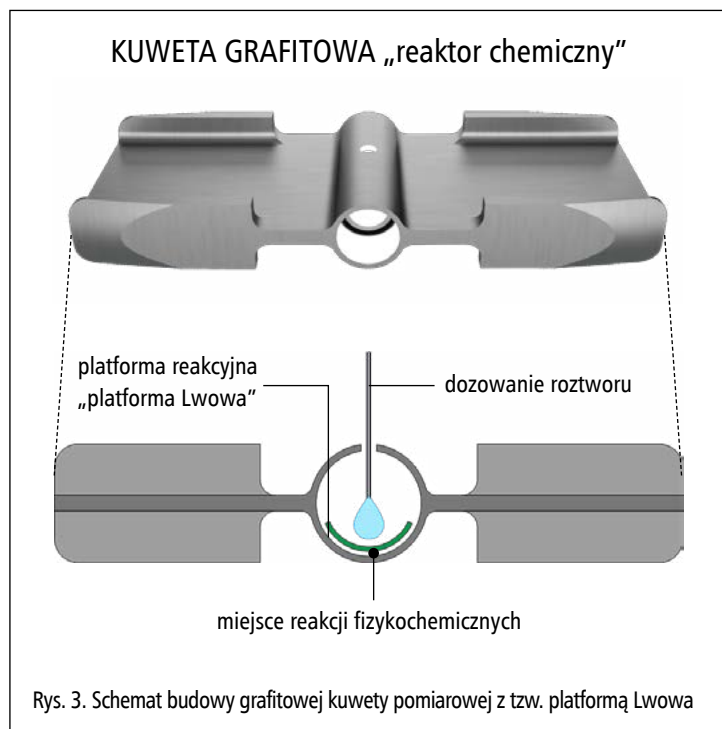
Bez względu na tryb prowadzenia pomiarów, warto omówić procesy zachodzące w atomizerze, który często jest też nazywany reaktorem chemicznym. Zarówno w płomieniu, jak i w atomizerach elektrotermicznych procesy fizykochemiczne zachodzą przede wszystkim pod wpływem temperatury. W pierwszym przypadku próbka ciekła jest rozpylana w płomieniu, a w drugim podawana w formie kropli na powierzchnię atomizera. Pierwszym etapem jest odparowanie rozpuszczalnika, następnie zachodzi proces topnienia i przejścia

w stan gazowy. Kolejnym etapem jest proces atomizacji termicznej, a w efekcie uzyskuje się w fazie gazowej wolne atomy w stanie podstawowym. Przy pomiarach absorpcji atomowej pożądane jest, aby warunki w atomizerze sprzyjały powstaniu jak największej liczby wolnych atomów w stanie podstawowym. Przy sprzyjających warunkach termicznych może zachodzić wzbudzenie atomów, a te, powracając do stanu podstawowego, emitują promieniowanie, co pozwala na pomiar emisji atomowej. Poza wolnymi atomami w stanie podstawowym lub wzbudzonym możliwe jest też zachodzenie reakcji ubocznych, w tym powstawanie trwałych reakcji termicznie di-cząsteczek. W pomiarach absorpcji lub emisji atomowej konieczne jest stworzenie warunków zapobiegających zachodzeniu reakcji wtórnych, tak aby liczba atomów na drodze optycznej promieniowania była jak największa.

W wyniku badań nad procesami zachodzącymi w atomizerze okazało się, że początkowo uznane za przeszkadzające zjawisko tworzenia di-cząsteczek może być wykorzystane do pośredniego oznaczania na przykład niemetali, na podstawie pomiaru absorpcji cząsteczkowej. Schemat blokowy układu do pomiarów absorpcji atomowej lub cząsteczkowej został przedstawiony na rysunku 2.

Atomizer

Atomizer jest kluczowym elementem układu pomiarowego, umożliwia otrzymanie chmury atomów lub cząsteczek w fazie gazowej. Jak już wspomniano wcześniej, w praktyce stosowane są dwa rodzaje atomizerów: atomizery płomieniowe i elektrotermiczne. W tym artykule omawiamy przede wszystkim możliwości atomizerów elektrotermicznych, w których materiał atomizera, najczęściej grafit, jest ogrzewany oporowo. Zaletą atomizerów elektrotermicznych jest możliwość dowolnego zaprojektowania programu temperaturowego, a stopniowe ogrzewanie próbki pozwala na sterowanie zachodzącymi procesami fizyko-



Rys. 3. Schemat budowy grafitowej kuwety pomiarowej z tzw. platformą Lwowa

chemicznymi. Dodatkowym narzędziem pozwalającym na wymuszenie zachodzenia pożądanych reakcji jest możliwość modyfikacji składu próbki poprzez dodanie odpowiednich substancji chemicznych – modyfikatorów. Dzięki temu możliwe jest nie tylko zaprojektowanie procesów zachodzących w atomizerze elektrotermicznym, tak aby uzyskać w przestrzeni optycznej maksymalną liczbę atomów w stanie podstawowym (pomiar absorpcji atomowej), ale również tak, aby uzyskać maksymalną liczbę trwałych termicznie cząsteczek (pomiar absorpcji cząsteczkowej). Dzięki temu możliwe jest istotne poszerzenie możliwości analitycznych pokazanego wyżej układu pomiarowego. W zasadzie pomiary absorpcji atomowej i cząsteczkowej mogą być prowadzone w tym samym układzie pomiarowym, pod warunkiem że zastosowane zostanie źródło promieniowania ciągłego.

Źródło promieniowania

W układach do pomiaru absorpcji atomowej stosuje się źródła promieniowania liniowego, najczęściej lampy z katodą wnątkową lub lampy bezelektrodowe. W układach pomiarowych przewidzianych zarówno do pomiaru absorpcji atomowej, jak i absorpcji cząsteczkowej konieczne jest stosowanie źródła promieniowania ciągłego, na przykład lampy ksenonowej.

Atomizer elektrotermiczny jako specyficzny „reaktor chemiczny”

Najczęściej stosowanym atomizerem elektrotermicznym jest oporowo ogrzewana rurka grafitowa. Historia rozwoju atomizacji w tak zwanym piecu grafitowym sięga początków XX wieku, kiedy to profesor Borys Lwow badał wysokotemperaturowe procesy w zaprojektowa-

nym przez siebie atomizerze, w którym próbka była nanoszona na ogrzaną wstępnie elektrodę grafitową. Pierwsze doniesienia, opublikowane przez B. Lwowa w języku rosyjskim, zostały wykorzystane przez znającego język rosyjski, niemieckiego naukowca, Hansa Massmana (Instytut Spektrometrii i Spektroskopii Stosowanej – ISAS). Piec Massmana był wykonany z grafitu, miał kształt rurki, był ogrzewany oporowo, a próbka była wprowadzana przez niewielki otwór bezpośrednio na powierzchnię wewnętrznej ścianki rurki. Warto podkreślić, że w pierwszym komercyjnie dostępnym spektrometrze do pomiarów absorpcji atomowej, w którym zastosowano atomizację elektrotermiczną, wykorzystano konstrukcję Massmana. Poza niewątpliwymi zaletami nowego komercyjnego rozwiązania pierwsze doświadczenia analityczne wskazywały przede wszystkim na ograniczenia związane z występowaniem licznych interferencji, wydawało się, że atomizacja elektrotermiczna nie znajdzie szerokiego zastosowania w praktyce laboratoryjnej. Kolejnym przełomem było wystąpienie profesora Lwowa na konferencji poświęconej spektrometrii atomowej (1975 r., Filadelfia, USA), w czasie którego przekonywał do konieczności zapewnienia warunków izotermicznych w czasie atomizacji, a tym samym do powrotu do jego pierwotnej koncepcji. Wtedy to zostało zaproponowane rozwiązanie umieszczenia wewnątrz rurki platformy grafitowej. Początkowo prof. Lwow stosował termin „podstawka”, który później został zastąpiony z inicjatywy prof. Waltera Slavina terminem „platforma”. Dzięki możliwości utrzymania pożądanych warunków termicznych atomizer z wbudowaną platformą grafitową umożliwia kontrolowanie procesów fizykochemicznych dla bardzo złożonych próbek chemicznych, a umiejętne dodawanie odpowiednich substancji modyfikujących powoduje, że taki atomizer staje się uniwersalnym reaktorem chemicznym. Na rysunku 3 schematycznie przedstawiono budowę grafitowej kuwety pomiarowej z wbudowaną platformą Lwowa.

Na kolejnym rysunku (rys. 4) przedstawiono schematycznie procesy zachodzące w piecu grafitowym z platformą Lwowa, czyli odparowanie rozpuszczalnika (suszenie próbki), rozkład termiczny składników próbki (piroliza) oraz atomizacja. Tak jak wspomniano wcześniej, odpowiedni dobór modyfikatorów pozwala na sterowanie zachodzącymi procesami, tak aby umożliwić pomiary absorpcji atomowej – AAS (wytworzenie w fazie gazowej atomów w stanie podstawowym) lub pomiary absorpcji cząsteczkowej – MAS (wytworzenie w fazie gazowej di-cząsteczek).

Modyfikatory chemiczne

Różnorodne substancje chemiczne, takie jak sole, związki organiczne czy kompleksy metaloorganiczne, jak również gazy, umożliwiają sterowanie procesami zachodzącymi w atomizerze. Poprzez odpowiedni dobór modyfikatora można wpłynąć na efektywność procesu atomizacji, zmniejszyć interferencje oraz zwiększyć czułość pomiarów. Przykładowo, dodatek

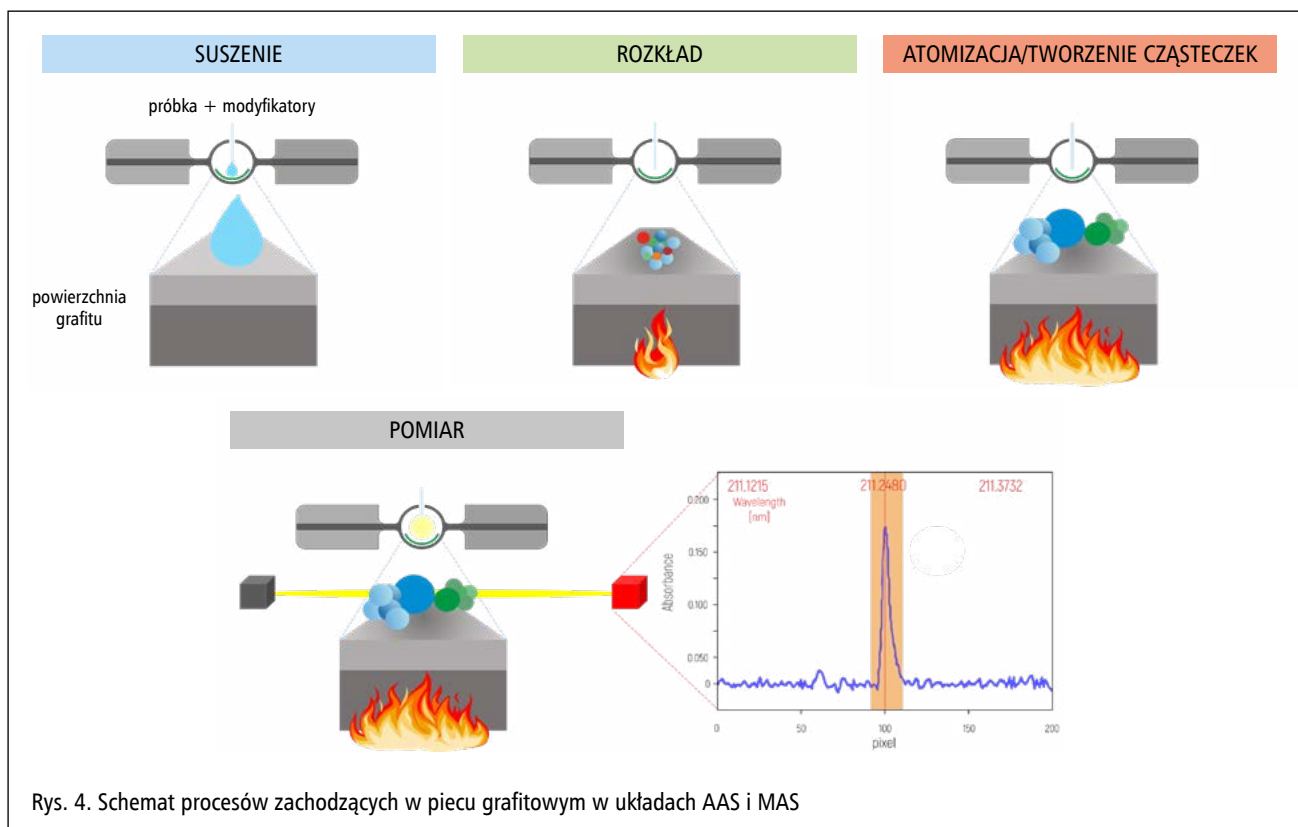


Tabela. Rodzaje i właściwości wybranych modyfikatorów w technice AAS

modyfikator matrycy <i>matrix modifier</i>	zwiększa lotność składników matrycy
modyfikator matrycy i analitu <i>matrix-analyte modifier</i>	zwiększa lotność składników matrycy oraz zwiększa trwałość termiczną analitu
modyfikator chemiczny <i>chemical modifier</i>	umożliwia kontrolę reakcji zachodzących w atomizerze
mieszanina modyfikatorów <i>mixed modifiers</i>	łączy działanie substancji wchodzących w skład mieszaniny modyfikującej
modyfikator wewnętrzny <i>internal modifier</i>	substancja wykazująca działanie modyfikujące, wchodząca w skład próbki
pallad elementarny zredukowany na powierzchni grafitu <i>reduced palladium modifier</i>	zwiększa trwałość termiczną analitu oraz ujednostolica proces atomizacji
inne modyfikatory	np. substancje wspomagające wytwarzanie cząsteczek w fazie gazowej

azotanu amonu do roztworu zawierającego chlorek sodu (np. woda morna) powoduje przekształcenie trudno lotnego NaCl w bardziej lotne sole – azotan sodu i chlorek amonu. Ważne są też substancje pozwalające na zwiększenie stabilności termicznej analitu, przykładowo, skuteczny do tego celu jest dodatek azotanu palladu. Czasami polecana jest modyfikacja bezpośrednio w fazie gazowej, dodatek powietrza sprzyja rozkładowi substancji organicznych, a dodatek wodoru umożliwia eliminację chloru.

Modyfikatory mogą być dodawane na powierzchni grafitu przed cyklem pomiarowym, mogą być dodane

bezpośrednio do próbki, przed jej podaniem do atomizera, a mogą też być dodawane sekwencyjnie na różnych etapach programu temperaturowego. Co ciekawe, coraz częściej stosuje się mieszaniny substancji modyfikujących, wykorzystując ich komplementarne działania. Tworzenie takich „koktajli modyfikujących” jest prawdziwym wyzwaniem dla chemika, a uzyskanie widma atomowe lub cząsteczkowe, pozwalające na dokładne i precyzyjne pomiary, są swoistą nagrodą za opracowanie skutecznego koktajlu.

W tabeli przedstawiono przykłady wybranych modyfikatorów stosowanych w technice AAS.

Przykłady modyfikatorów w badaniach absorpcji atomowej lub cząsteczkowej

Jak wspomniano wcześniej, modyfikatory odgrywają kluczową rolę zarówno w przypadku pomiarów absorpcji atomowej, jak i cząsteczkowej. W atomowej spektrometrii absorpcyjnej mierzy się absorpcję promieniowania przez wolne atomy w stanie podstawowym, natomiast w cząsteczkowej spektrometrii absorpcyjnej (ang. *Molecular Atomic Absorption*, MAS) mierzy się absorpcję promieniowania przez obecne w fazie gazowej cząsteczki.

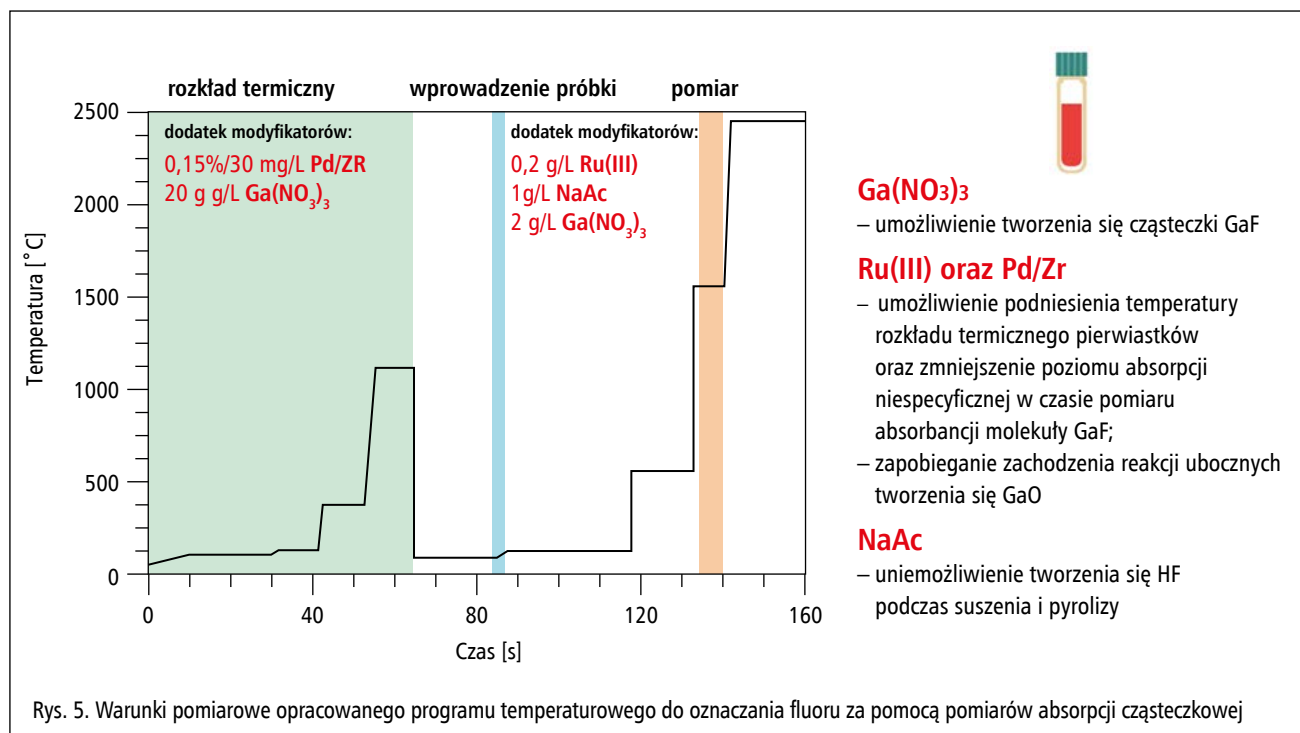
Pomiary absorpcji atomowej

Ciekawym przykładem jest oznaczanie kadmu w próbkach surowicy krwi, badanie było prowadzone w ramach projektu poświęconego ocenie wpływu palenia tytoniu przez kobiety w ciąży na stan zdrowia noworodków. W tym przypadku obiektem badań były próbki zawierające zarówno składniki organiczne, głównie białka, jak i sole nieorganiczne. W celu uniknięcia konieczności mineralizacji próbek zaproponowano wykorzystanie atomizera elektrotermicznego, jako reaktora chemicznego, z zastosowaniem potrójnego modyfikatora [Pd/(NH₄NO₃)/O₂]. Na powierzchnię platformy wprowadzono roztwór palladu, a ogrzanie atomizera do temperatury 1000°C pozwoliło na redukcję palladu i osadzenie go w formie elementarnej na powierzchni grafitu. Następnie do roztworu surowicy dodano roztwór azotanu amonu i tak zmodyfikowaną próbkę wprowadzono na powierzchnię platformy, wcześniej zmodyfikowaną za pomocą roztworu palladu. W czasie ogrzewania atomizera, na etapie pirolizy, do gazu nośnego dodano niewielką objętość powietrza, a obecność

tłenu zwiększyła efektywność roztwarzania obecnych w surowicy krwi białek.

Pomiary absorpcji cząsteczkowej

Ciekawym przykładem w kontekście pomiarów absorpcji cząsteczkowej jest pośrednie oznaczanie fluoru za pomocą pomiaru absorpcji cząsteczek monofluorku galu (GaF), wytworzonych w atomizerze grafitowym. Procedura pomiarowa obejmuje wstępne przygotowanie próbek, w tym roztwarzanie w stężonym kwasie azotowym(V) w układzie do mineralizacji z użyciem energii mikrofalowej. Uzyskane mineralizaty są następnie rozcieńczane wodą do końcowego stężenia kwasu azotowego około 20% i wprowadzane do pieca grafitowego. Jak wspomniano wcześniej, pośrednie oznaczenie zawartości fluoru, na podstawie pomiarów absorbancji cząsteczki GaF, wymaga stosowania modyfikatorów, które zwiększają efektywność powstawania GaF, a jednocześnie zapobiegają powstawaniu lotnego HF, a tym samym zapobiegają stratom fluoru w niskich temperaturach. Zaproponowano procedurę wykorzystującą pięcioskładnikowy koktajl modyfikujący [Pd/Zr/Ga/Ru/octan sodu]. W pierwszym etapie na powierzchnię grafitu naniesiono roztwór azotanu(V) galu oraz roztwór soli palladu i cyrkonu, a ogrzanie atomizera do temperatury około 1100°C pozwoliło na zdeponowanie metali na graficie. Po wystudzeniu atomizera podawano kolejno roztwór próbki, roztwór chlorku rutenu oraz roztwór octanu sodu. Program temperaturowy (rys. 5), został tak dobrany, aby najbardziej pożądaną reakcją było wytworzenie w fazie gazowej jak największej liczby cząsteczek GaF. Pomiary absorpcji cząsteczkowej prowadzi się w zakresie widmowym od 211,1215 nm do 211,3732 nm, przy głównej linii absorpcyjnej



BYRSKI POL

Ponad **30 lat** z IKA Werke GmbH

Działalność firmy obejmuje doradztwo techniczne, dystrybucję i handel sprzętem laboratoryjnym, pomiarowo-analitycznym i produkcyjnym:

Sprzęt laboratoryjny

- mieszadła magnetyczne, mieszadła mechaniczne, homogenizatory, wytrząsarki, młynki, łaznie wodne, płyty grzewcze, pompy próżniowe i perystaltyczne, wyparki, ekstraktory substancji stałych, reaktory laboratoryjne

Sprzęt pomiarowo-analityczny

- zetowniki, analizatory elektrochemicznej syntezy organicznej, termograwimetry, kalorymetry, analizatory laboratoryjne C, S, N, O, H, CO₂

Sprzęt produkcyjny

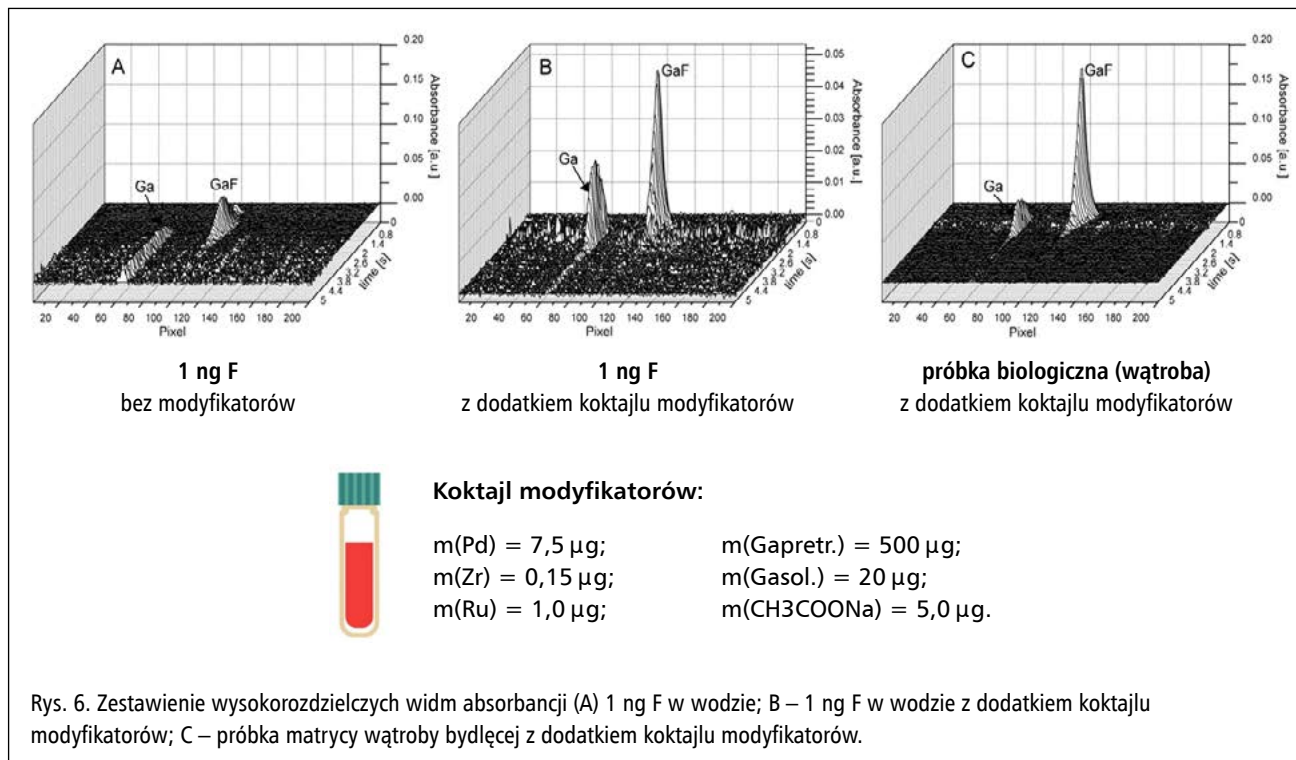
- pojemnościowy – homogenizatory, turbofony, rototony
- przepływowy – homogenizatory, dispax reaktory, młyny koloidalne
- emulgatory – mieszalniki (o poj. od 10 – 4000 L), dla substancji o różnej lepkości



BYRSKI POL

ul. Przy Bażantarni 4/6, 02-793 Warszawa
tel. +48 22 649 24 05, fax: +48 22 859 14 39
e-mail: info@byrskipol.pl,

www.byrskipol.pl



Rys. 6. Zestawienie wysokorozdzielczych widm absorpcji (A) 1 ng F w wodzie; B – 1 ng F w wodzie z dodatkiem koktajlu modyfikatorów; C – próbka matrycy wątroby bydłowej z dodatkiem koktajlu modyfikatorów.

wynoszącej 211,248 nm. Dzięki wysokiej rozdzielczości zastosowanego spektrometru możliwe jest rozdzielanie sygnałów pochodzących od GaF od sygnałów innych potencjalnych składników próbki. Pallad (Pd) i cyrkon (Zr) pełnią rolę modyfikatorów termicznych, które zwiększają wydajność powstawania cząsteczek GaF oraz zapobiegają stratom analitu w niskich temperaturach. Roztwór zawierający 0,15% m/v Pd i 30 mg/L Zr jest nanoszony na powierzchnię grafitowego pieca, co poprawia efektywność deponowania analitu oraz chroni przed stratami podczas wstępnej obróbki termicznej. Ruten (Ru), w postaci chlorku Ru(III) w 20% HCl, działa jako modyfikator chemiczny, który zapobiega tworzeniu się tlenku galu (GaO). Roztwór galu jest dodawany zarówno na powierzchnię grafitowego pieca, jak i bezpośrednio do próbki, co zwiększa efektywność tworzenia cząsteczek GaF. Ważnym elementem optymalizacji procedury modyfikującej było nie tylko dobranie odpowiednich składników koktajlu, ale również dobór proporcji poszczególnych składników. Warto podkreślić, że badania nad fluorem są niezwykle ważne ze względu na jego istotną rolę biologiczną i środowiskową. Niestety, inne techniki analityczne, w tym ICP-MS, mają ograniczenia, wynikające z występujących interferencji lub bardzo niskiej czułości. Stąd zaproponowana procedura pośredniego oznaczania fluoru, na podstawie pomiaru absorpcji cząsteczkowej GaF, w której niezbędnym elementem jest stosowanie wieloskładnikowej mieszaniny modyfikatorów, jest przykładem poszerzenia możliwości analitycznych (rys. 5).

Na rysunku 6 pokazano przykład widm absorpcji cząsteczkowej, zarejestrowanych w układzie o dużej

rozdzielczości spektralnej, w zakresie długości fali 211,1215 nm – 211,3732 nm. Widoczne są dwa sygnały, jeden pochodzący od obecności monofluorku galu, a drugi pochodzący od nadmiaru galu w atomizerze.

Podsumowanie

Historia atomizacji elektrotermicznej w pomiarach absorpcji atomowej to fascynująca podróż przez rozwój technik spektralnych, która rozpoczęła się w początkach XX wieku. Pionierskie badania procesów wysokotemperaturowych, prowadzone przez prof. B. Lwowa, stały się podstawą wprowadzenia atomizerów elektrotermicznych w pomiarach absorpcji atomowej. Dalszy rozwój tej techniki zaowocował wprowadzeniem platform grafitowych, nazywanych od nazwiska pomysłodawcy platformami Lwowa, które zapewniają kontrolowane i równomierne ogrzewanie próbek, znacząco poprawiając precyzję i czułość pomiarów. Dzięki atomizacji elektrotermicznej możliwe stało się prowadzenie pomiarów w próbkach o złożonym składzie, bez konieczności ich wcześniejszego roztwarzania. Umiejętny dobór programu temperaturowego oraz właściwe zaprojektowanie mieszanin modyfikujących stwarza nowe możliwości pomiarowe, a piec grafitowy staje się zaawansowanym reaktorem chemicznym wykorzystywanym do wytwarzania pożądaných atomów lub molekuł.

Ewa Bulska, Andrzej Gawor

Centrum Nauk Biologiczno-Chemicznych, Wydział Chemii, Uniwersytet Warszawski

„Analitykę” znam chyba od początków jej istnienia. Zawsze stanowiła źródło przystępnie podanej wiedzy na temat najnowszych trendów w badaniach naukowych, z której korzystałam wspólnie z moimi studentami, a także platformę prezentacji osiągnięć młodych naukowców.

Drogi Piotrze

Bardzo dziękuję Ci za wszystkie spotkania i inspirujące rozmowy, które odbyliśmy podczas wielu konferencji i sympozjów analitycznych. Dziękuję również za wielokrotne zaproszenia na organizowaną przez Ciebie konferencję Jakość w chemii analitycznej. Cieszę się bardzo, że mogłam chociaż częściowo uczestniczyć we współtworzeniu „Analityki”, najpierw jako autor, potem jako członek Rady Programowej.

„Analitykę” znam chyba od początków jej istnienia. Zawsze stanowiła źródło przystępnie podanej wiedzy na temat najnowszych trendów w badaniach naukowych, z której korzystałam wspólnie z moimi studentami, a także platformę prezentacji osiągnięć młodych naukowców. Zawierała również przegląd zagadnień istotnych w praktyce analitycznej. Do dziś mam na półce odbite i oprawione artykuły na temat jakości i zapewnienia jakości w chemii analitycznej, które ukazywały się regularnie w latach 2000–2003. Chcę podkreślić, że „Analityka” to także strona internetowa czasopisma, na której znajdują się fotorelacje z konferencji analitycznych i spotkań branżowych. To album fotograficzny prezentujący historię chemii analitycznej w Polsce i ludzi, którzy ją przez ostatnie 25 lat tworzyli. Jak zachować tę dokumentację?

Piotrze, wspomniałam, że rozmowy z Tobą były inspirujące. To dzięki Twoim namowom podjęliśmy się z Kysią Pyrzyńską redakcji monografii „Platynowce. Zastosowanie i metody oznaczania” wydanej przez Wydawnictwo MALAMUT. Bardzo Ci dziękuję za zachęcenie do przygotowania tej pozycji. Ale przecież monografii na temat najbardziej istotnych zagadnień chemii analitycznej było kilkanaście. Są one szeroko dostępne w bibliotekach uczelnianych i laboratoriach branżowych.

Piotrze, gratuluję Ci pasji i oddania, dziękuję za wspieranie różnych obszarów chemii analitycznej, a także za przyjemność wspólnych spotkań.

Beata Godlewska-Żyłkiewicz



Prof. dr hab. Beata Godlewska-Żyłkiewicz
Wydział Chemii, Uniwersytet w Białymstoku

BEATA GODLEWSKA-
ŻYŁKIEWICZ

JULITA MALEJKO



ANNA KARPIŃSKA

ELŻBIETA ZAMBRZYCKA-
SZELEWA

ANNA BASA

Wraz z rozwojem nanotechnologii produkcja i liczba produktów zawierających nanomateriały systematycznie rośnie. Do najczęściej stosowanych nanomateriałów należą tlenki metali (tytanu, żelaza, cynku i glinu), związki krzemu, odmiany węgla, materiały ceramiczne i polimerowe oraz materiały biologiczne, na przykład liposomy.

Nanocząstki tlenku cynku w wyrobach medycznych – metody badania migracji

W medycynie nanostruktury wykorzystywane są między innymi jako nośniki dla substancji leczniczych, w bioobrazowaniu fluorescencyjnym i magnetycznym, a niektóre z nich jako aktywne substancje przeciwdrobnoustrojowe. Przewiduje się, że wartość światowego rynku nanotechnologii w branży wyrobów medycznych wzrośnie z 5,57 mld dolarów w 2023 roku do 9,82 mld dolarów w 2032 roku. Z kolei wielkość światowego rynku tlenku cynku w 2022 roku wyceniono na 5,2 mld dolarów i oczekuje się, że w latach 2023–2030 będzie rosła o mniej więcej 5,7% rocznie.

Nanocząstki tlenku cynku (ZnO NPs) są szeroko stosowane w przemyśle wytwórczym i materiałowym, a także w medycynie, przemyśle kosmetycznym oraz elektronice (tab. 1).

W przypadku nanomateriałów większy wpływ na ich właściwości ma rozmiar i kształt niż skład chemiczny.

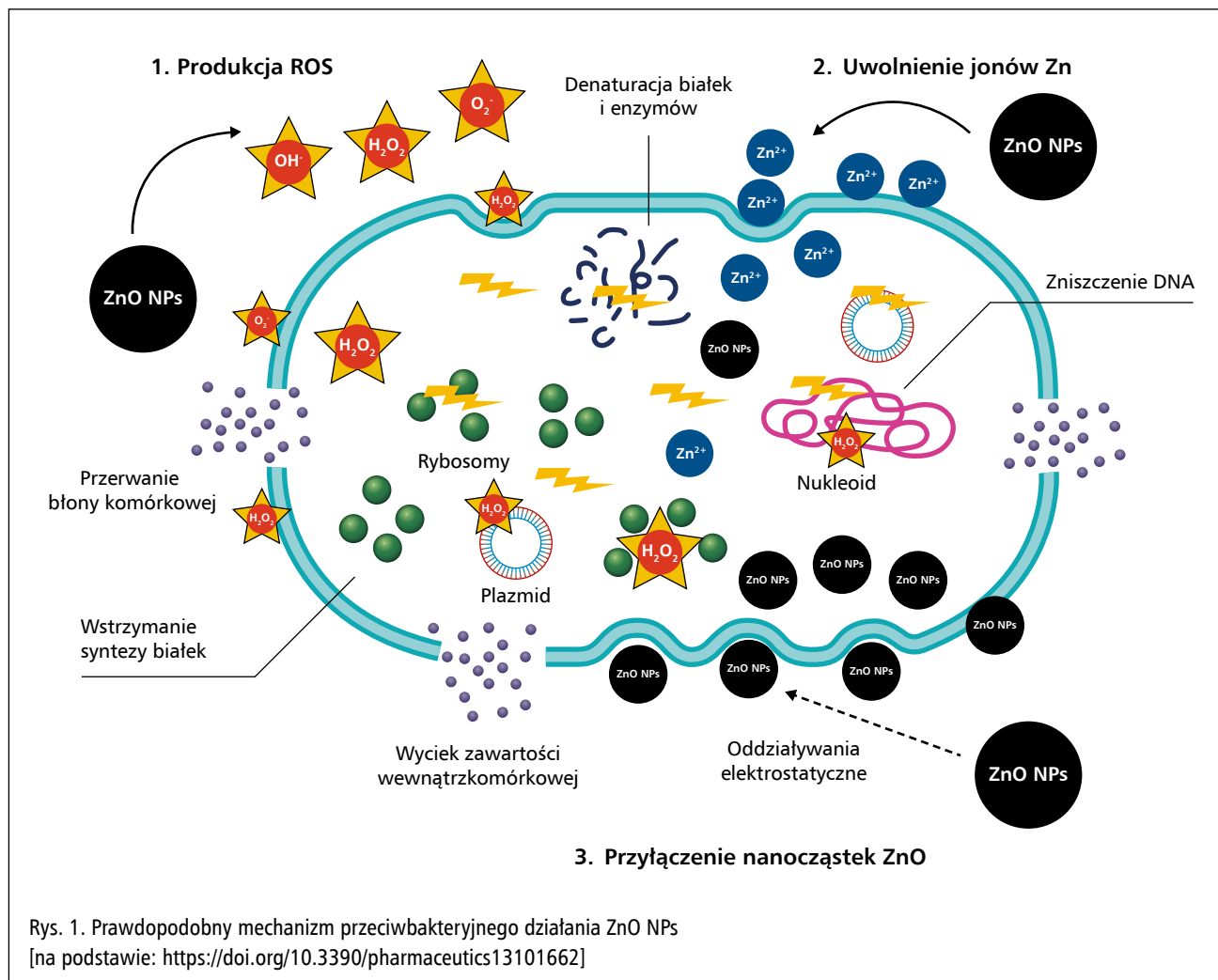
Im mniejsze NPs, tym istotniejsze będą właściwości powierzchni wpływające między innymi na oddziaływanie międzyfazowe, zdolność do aglomeracji oraz właściwości fizyczne i biologiczne. Nanocząstki tlenku cynku, ze względu na właściwości biobójcze, stosowane są w procesie wykańczania tkanin, z których produkowane są między innymi wyroby jednorazowego użytku, takie jak prześcieradła, fartuchy, maseczki, materiały opatrunkowe (opatrunki, bandaże oraz taśmy) i inne produkty służące do wytworzenia barier ochronnych pomiędzy pacjentem a personelem medycznym lub sprzętem.

Działanie przeciwbakteryjne ZnO NPs wynika głównie z reakcji fotokatalitycznej i wytwarzania reaktywnych form tlenu (ROS), takich jak H_2O_2 , OH^\cdot , O_2^- , których obecność prowadzi do stresu oksydacyjnego i uszkodzenia DNA komórki bakteryjnej. Nanocząstki te wykazują zdolność do gromadzenia się na powierzchni błony komórkowej, powodując jej uszkodzenie, na skutek którego dochodzi do wycieku zawartości wewnątrzkomórkowej. Podczas ekspozycji na promieniowanie UV oraz w niskim pH uwalniane są również jony Zn^{2+} , które uszkadzają i powodują śmierć komórek bakteryjnych (rys. 1).

Reaktywność, dystrybucja w tkankach, wnikanie do komórek oraz toksyczność zależą od kształtu i rozmiaru NPs, rodzaju funkcjonalizacji, stężenia, a także drogi i czasu kontaktu z organizmem. Brak pełnej informacji o powiązaniu budowy i rozmiarów nanocząstek z właściwościami utrudnia ich bezpieczne wykorzystywanie. Pojawiła się zatem potrzeba oznaczania nanocząstek jako analitu nowego rodzaju w próbkach o najróżniejszej matrycy. W przypadku wyrobów medycznych obecność i skład naturalnych wydzielin skóry (potu, łju) jest kluczowym aspektem, który należy wziąć

Tabela 1. Przykłady zastosowania ZnO NPs

Medycyna	<ul style="list-style-type: none"> ■ bioobrazowanie ■ transport leków i genów ■ aktywność przeciwnowotworowa i antybakteryjna
Przemysł wytwórczy i materiałowy	<ul style="list-style-type: none"> ■ gumy ■ opakowania do żywności o właściwościach biobójczych ■ powłoki przemysłowe ■ materiały chroniące przed promieniowaniem UV ■ tekstylia antybakteryjne
Przemysł kosmetyczny	<ul style="list-style-type: none"> ■ filtry UV w kremach przeciwsłonecznych ■ kosmetyki mineralne
Energia i elektronika	<ul style="list-style-type: none"> ■ chemiczne czujniki oparte na tlenku cynku ■ niskobudżetowe panele słoneczne ■ czujniki mocy oparte na nanodrutach tlenku cynku, stosowane w nanogeneratorach



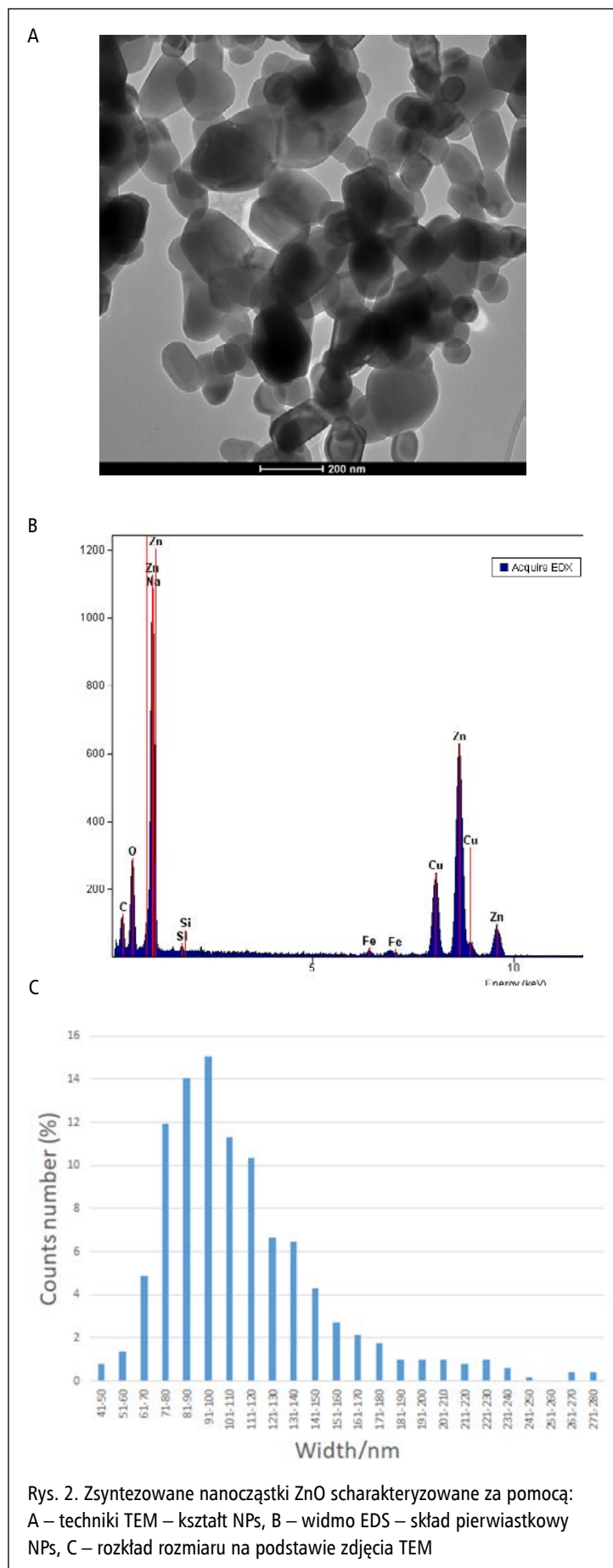
Rys. 1. Prawdopodobny mechanizm przeciwbakteryjnego działania ZnO NPs [na podstawie: <https://doi.org/10.3390/pharmaceutics13101662>]

pod uwagę przy projektowaniu nanomateriałów, które będą w bezpośrednim kontakcie ze skórą. Wykazano, że nanomateriały zawierające ZnO NPs są bezpieczne dla nienaruszonego naskórka, chyba że nastąpi ich rozpuszczenie w roztworze potu. W literaturze znajdują się jednak sprzeczne informacje na temat migracji nanocząstek tlenku cynku do organizmu ludzkiego przez skórę. Niektóre badania wykazały, że nie przechodzą one przez naskórek do skóry właściwej, a co za tym idzie nie akumulują się w jej głębszych warstwach i mieszkach włosowych. Inne badania donoszą, że po nałożeniu kremu przeciwsłonecznego na skórę niewielkie ilości ZnO NPs przez nią przenikają i są wykrywalne w moczu i krwi. Różnice te mogą być związane z indywidualną zmiennością cech skóry badanych osób oraz jej ogólnym stanem. Jednak nawet najmniejsze uszkodzenie skóry może spowodować, że nanocząstki tlenku cynku zostaną wprowadzane do głębszych warstw naskórka i skóry właściwej, prowadząc do ich uszkodzenia. Z tego powodu należy dążyć do ograniczenia uwalniania nanocząstek i rozpuszczania metalu z materiałów zawierających ZnO NPs [*NanoImpact 21 (2021) 100282*].

Wymagania formalne dla wyrobów medycznych zawierających nanomateriały opisuje Rozporządzenie Parlamentu Europejskiego i Rady (UE) 2017/745 z dnia 5 kwietnia 2017 r. w sprawie wyrobów medycznych. Norma ta powstała w celu minimalizacji ryzyka w kon-

tekście rozmiaru i właściwości cząstek, które mogą być uwalniane do ciała użytkownika. Zgodnie z wyżej wymienionym rozporządzeniem wyroby medyczne zawierające nanomateriały dzieli się na klasy, w których „do klasy III należą wyroby, jeżeli stwarzają duże lub średnie ryzyko narażenia wewnętrznego, do klasy IIb, jeżeli stwarzają małe ryzyko narażenia wewnętrznego, oraz do klasy IIa – jeżeli stwarzają znikome ryzyko narażenia wewnętrznego”. W związku z tym producenci wyrobów medycznych wprowadzanych na rynek europejski zawierających nanomateriały zobligowani są do oceny rozmiarów NPs występujących w wyrobach oraz oceny ilości nanocząstek o rozmiarach < 100 nm w swoich wyrobach. Badania uwalniania substancji chemicznych z wyrobów medycznych przeprowadza się zgodnie z normą ISO 10993-18:2020. – Biologiczna ocena wyrobów medycznych. Część 18: Charakterystyka chemiczna materiałów wyrobu medycznego w procesie zarządzania ryzykiem. Jako ekstrahenty do badania migracji stosuje się między innymi wodę i sztuczny pot.

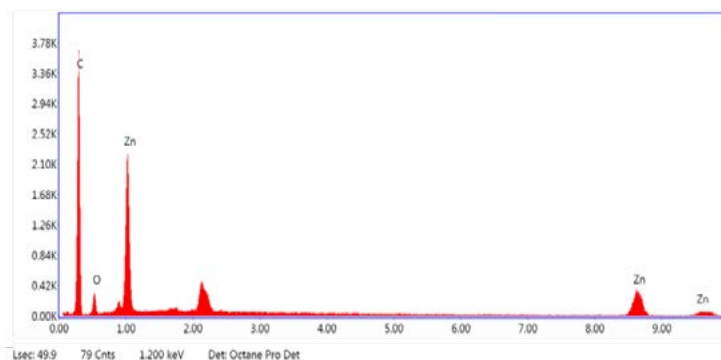
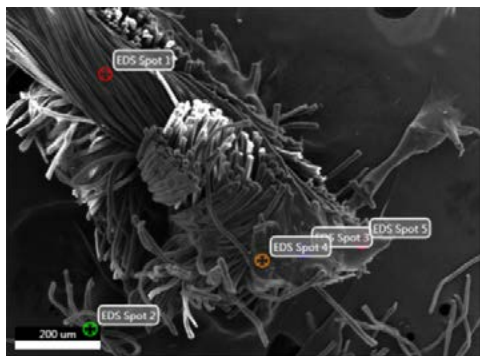
Obecnie do określenia parametrów geometrycznych (rozmiaru, kształtu, rozkładu wielkości), morfologii powierzchni oraz stopnia agregacji NPs stosowane są techniki mikroskopowe, takie jak na przykład transmisyjna mikroskopia elektronowa (TEM) i mikroskopia sił atomowych (AFM). Mikroskopy elektronowe (TEM, SEM) można dodatkowo wyposażać w przystawkę do mikroanalizy rentgenowskiej EDS, która umożliwia



przeprowadzenie analizy składu pierwiastkowego cząstek. Ocena ilości nanocząstek obecnych w badanej próbce za pomocą tych technik możliwa jest pod warunkiem dysponowania odpowiednio dużą objętością litej próbki o płaskiej powierzchni oraz odpowiednimi wzorcami i materiałami odniesienia. Aparatura wykorzystywana w tych technikach jest bardzo kosztowna, sama analiza zaś czasochłonna i skomplikowana, ponieważ w celu określenia średniego rozmiaru oraz rozkładu wielkości nanocząstek wymagane jest scharakteryzowanie odpowiednio dużej liczby takich obiektów. Co więcej, w przypadku niektórych technik, na przykład TEM, parametry mierzone na obrazach dwuwymiarowych mają odniesienie do przestrzeni trójwymiarowej, co oczywiście nie stanowi problemu dla obiektów kulistych, ale może stanowić trudność w przypadku obiektów o bardziej skomplikowanych kształtach. Często przy tym dochodzi do powstawania artefaktów utrudniających prawidłowe scharakteryzowanie nanocząstek. Do określania hydrodynamicznych rozmiarów NPs w roztworach stosowana jest technika dynamicznego rozpraszania światła (DLS) oraz analiza śledzenia ruchu nanocząstek (NTA). Techniki te nie dostarczają informacji o składzie jakościowym nanocząstek, metoda DLS zaś nie nadaje się do pomiaru próbek polidispersyjnych. Zalety i ograniczenia wymienionych wyżej metod badawczych zostały szeroko opisane w literaturze (np. *Świat nanocząstek*, red. A. Świdzka-Środa, W. Łojkowski, M. Lewandowska, K.J. Kurzydłowski, PWN 2016).

Żadna z wymienionych metod nie pozwala na jednoczesne oznaczenie metali w formie NPs oraz formie jonowej. Jakościową oraz ilościową analizę specyficzną metali w formie jonowej/rozpuszczalnej oraz nanocząstek prowadzi się za pomocą technik sprzężonych. Na szczególną uwagę zasługują połączenia wydajnej chromatografii cieczowej (HPLC), chromatografii hydrodynamicznej (HDC), przepływowego frakcjonowania w asymetrycznym polu sił przepływu (AF4) lub w polu grawitacyjnym (SdFFF) oraz elektroforezy kapilarnej (CE) ze spektrometrią mas z plazmą indukcyjnie sprzężoną (ICP-MS) jako techniką detekcji. Techniki te nie dostarczają informacji o stężeniu liczbowym NPs, a wiele z nich może być stosowanych tylko do rozdzielania NPs o określonym zakresie wielkości (na przykład poniżej 60 nm w przypadku HPLC-ICP-MS) w ściśle określonych warunkach.

Alternatywę dla wymienionych technik sprzężonych stanowi wykorzystanie techniki ICP-MS pracującej w specjalnym trybie pomiarowym „pojedynczej cząstki” (sp ICP-MS, sp – *single particle*). Sygnały od pojedynczych nanocząstek uzyskiwane są podczas analizy odpowiednio rozcieńczonych roztworów wprowadzanych do plazmy argonowej. Częstotliwość rejestrowanych sygnałów jest proporcjonalna do liczby nanocząstek, a intensywność sygnału do rozmiaru nanocząstki i udziału masy pierwiastka w NPs, co umożliwia oznaczenie stężenia liczbowego i masowego (na poziomie $\leq \text{ng L}^{-1}$) oraz rozkładu wielkości NPs w badanej próbce. Technika sp ICP-MS



Rys. 3. Analiza SEM-EDS taśmy medycznej (spot 3)

pozwała na jednoczesne oznaczenie NPs i rozpuszczalnej frakcji danego metalu, co pozwala na ilościowe badanie procesów uwalniania nanocząstek z materiałów oraz ich transformacji (rozpuszczania, agregacji) w różnych mediach i otoczeniu symulującym rzeczywiste warunki użytkowania produktów. Technika sp ICP-MS wdrażana jest w laboratoriach realizujących zarówno rutynowe oznaczenia nanocząstek w próbkach środowiskowych, jak i prace badawczo-rozwojowe mające na celu poprawę właściwości użytkowych produktów zawierających w swoim składzie nanomateriały. Istotnym jej ograniczeniem jest jednak brak dobrze scharakteryzowanych wzorców nanocząstek (wyjątkiem są Au NPs i Ag NPs) oraz zwalidowanych metod umożliwiających oznaczenie zawartości oraz rozkładu wielkości nanocząstek w złożonych próbkach rzeczywistych, takich jak opatrunki medyczne.

Poniżej przedstawiono schemat postępowania, jaki zastosowano w naszym laboratorium w celu opracowania sposobu oznaczania nanocząstek tlenku cynku w opatrunkach medycznych metodą sp ICP-MS. Aby uzyskać możliwie największą komplementarność informacji, jako metodę odniesienia do charakterystyki nanocząstek wykorzystano transmisyjną mikroskopię elektronową (TEM) z przystawką do mikroanalizy rentgenowskiej (EDS), która umożliwia przeprowadzenie analizy składu pierwiastkowego cząstek. W pierwszym etapie opracowano wolną od interferencji metodę oznaczania ZnO NPs i Zn(II) za pomocą sp ICP-MS, stosując hel jako gaz kolizyjny o prędkości przepływu 2 mL/min. Całkowity czas zbierania danych wydłużono do 5 minut w celu zliczenia odpowiedniej liczby cząstek. Jednym z ważniejszych parametrów w tej technice, niezbędnym w pomiarach ilościowych, jest efektywność transportu, którą definiuje się jako ilość analitu docierającego do plazmy w stosunku do jego całkowitej ilości wprowadzonej do układu pomiarowego. Jak wspomniano wcześniej, z powodu braku komercyjnie dostępnych materiałów odniesienia nanocząstek ZnO, w celu wyznaczenia efektywności nebulizacji stosuje się inne wzorce o dobrze zdefiniowanych parametrach. W tym przypadku zastosowano materiał odniesienia Au NPs o rozmiarze cząstek 60 nm. Aby zapewnić stabilność ZnO NPs oraz Au NPs w roztworach pomiarowych (zapobiec ich agregacji), do rozcieńczania próbek przed pomiarem oraz przygotowania roztworów kalibracyjnych stosowano dodatek surfaktantu, 0,1% Tritonu X-100.

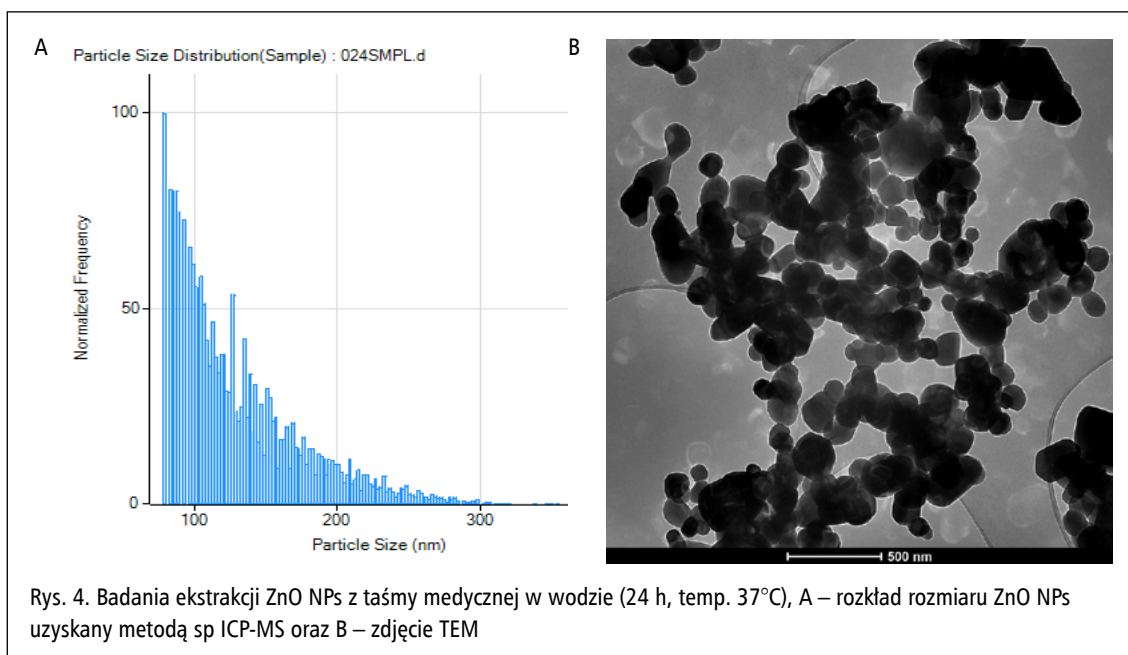
Analiza komercyjnie dostępnych nanocząstek ZnO za pomocą TEM wykazała, że charakteryzują się one małymi rozmiarami (znacznie poniżej 50 nm) i/lub wykazują niesferyczny kształt. W przypadku wszystkich dostępnych wzorców zaobserwowano znaczną niejednorodność rozmiaru cząstek. Dlatego też w celu uzyskania cząstek o sferycznym kształcie i bardziej jednorodnym rozkładzie wielkości, które będzie można zastosować jako wzorce analityczne, przeprowadzono syntezę ZnO NPs metodą zol-żel. W pierwszym etapie przeprowadzono reakcję azotanu(V) cynku(II) z żelatyną wołową typu B prowadzącą do otrzymania żywicy, w drugim zaś kalcynację żywicy w piecu muflowym w temperaturze 600°C – 1000°C. Kształt i rozmiar otrzymanych ZnO NPs zależał od ilości użytych reagentów oraz zastosowanej temperatury kalcynacji. Przykładowe zdjęcie TEM oraz widmo EDS otrzymanych nanocząstek ZnO przedstawiono na rysunkach 2A i 2B.

Rozmiary zsyntezowanych ZnO NPs wyznaczono opracowaną metodą sp ICP-MS i porównano z rozmiarami uzyskanymi metodą TEM. Ponieważ nanomateriały charakteryzuje najczęściej duża różnorodność wielkości cząstek, dlatego rekomendowanym parametrem opisu zbioru nanocząstek stał się rozkład ich wielkości (przedstawiony na rysunku 2C), a nie wartość opisująca ich wielkość średnią. Do opisu nanocząstek stosuje się również takie parametry jak mediana rozmiaru i najczęściej występujący rozmiar. W badanym materiale najczęściej występujące rozmiary ZnO NPs wynosiły 90 nm ± 1 nm w przypadku metody sp ICP-MS oraz 81 nm – 100 nm w przypadku TEM, co wskazuje na dokładność opracowanej metody w wyznaczaniu rozmiaru NPs. Opracowana metoda sp ICP-MS charakteryzuje się niską granicą oznaczalności (LOD), zarówno liczbową ($LOD_{\text{number}} = 3,4 \cdot 10^5 \text{ L}^{-1}$) jak i masową ($LOD_{\text{mass}} = 1,3 \text{ ng L}^{-1}$). Powtarzalność pomiarów wyniosła 7,7% (n=6).

Metodę zastosowano do badania stopnia migracji cynku z taśmy medycznej impregnowanej tlenkiem cynku. Włókna oraz klej wchodzące w skład taśmy poddano analizie SEM-EDS. Analiza wykazała obecność cynku w kleju badanej taśmy medycznej (rys. 3, np. spot 3), natomiast włókna taśmy praktycznie nie zawierały cynku. Bezpośrednie badanie fragmentu taśmy metodą dyfrakcji rentgenowskiej XRD wykazało, że impregnat zawiera ZnO o strukturze heksagonalnej i grupie przestrzennej $P6_3mc$.

Tabela 2. Rozmiary ZnO NPs w ekstraktach taśmy medycznej uzyskane metodą sp ICP-MS

	Średni rozmiar [nm]	Mediana rozmiaru [nm]	Najczęściej występujący rozmiar [nm]
Ekstrakcja wodą przez 1 h w temp. 37°C	120 ± 11	110 ± 9	78 ± 1
Ekstrakcja wodą przez 24 h w temp. 37°C	137 ± 7	125 ± 6	89 ± 3
Ekstrakcja sztucznym potem przez 1 h w temp. 37°C	118 ± 6	111 ± 5	88 ± 1
Ekstrakcja sztucznym potem przez 24 h w temp. 37°C	112 ± 8	106 ± 6	88 ± 1



Całkowitą zawartość cynku w taśmie medycznej oznaczono metodą ICP-MS, po całkowitym rozтворzeniu próbki w kwasach mineralnych. Zawartość cynku wynosiła 79,3 mg/g ± 1,9 mg/g. W celu zbadania stopnia migracji cynku z taśmy, zgodnie z normą ISO 10993-18:2020, poddano ją ekstrakcji wodą oraz sztucznym potem w ciągu 1 godziny oraz 24 godzin w temperaturze 37°C, czyli temperaturze ludzkiego ciała. Migracja ZnO NPs do wody po 1-godzinnej ekstrakcji wyniosła 0,21% całkowitej zawartości cynku w materiale, po 24-godzinnej ekstrakcji zaś 0,45%. Natomiast stopień migracji cynku pod działaniem sztucznego potu wynosił odpowiednio 0,32% oraz 0,92%. Analiza ekstraktów techniką sp ICP-MS wykazała, że cynk obecny był głównie w postaci nanocząstek ZnO. Rozmiary i rozkład rozmiaru nanocząstek przedstawiono w tabeli 2 oraz na rysunku 4. Obecność ZnO NPs w ekstraktach potwierdzono metodą TEM-EDS.

Powtarzalność metody podczas analizy rzeczywistych próbek wynosiła od 8% do 14%. Uzyskane wyniki wskazują na użyteczność opracowanej metody sp ICP-MS do oznaczania ZnO NPs w ekstraktach wyrobów medycznych.

Opracowana metoda, po jej ugruntowaniu, może stać się jedną z rutynowych metod analitycznych słu-

żących do oznaczania nanocząstek w różnego typu matrycach. Pomiaru powinny być jednak realizowane według ustalonych standardów i procedur pozwalających na uzyskiwanie powtarzalnych i porównywalnych wyników. W chwili obecnej największymi problemami jest brak dobrze zdefiniowanych wzorców do kalibracji aparatury pomiarowej oraz problemy związane z wpływem matrycy próbek, a szczególnie wpływ stężenia frakcji jonowej na wyniki oznaczeń nanocząstek. Wymaga to podjęcia działań w zakresie zwiększenia dostępności materiałów odniesienia gwarantujących zapewnienie spójności pomiarowej. Obecnie opracowanie metod wiarygodnego opisu NPs wymaga zastosowania komplementarnych technik analitycznych.

Beata Godlewska-Żyłkiewicz, Julita Malejko, Anna Karpińska, Elżbieta Zambrzycka-Szelewa, Anna Basa

Zakład Chemii Analitycznej, Wydział Chemii, Uniwersytet w Białymstoku

Powyższe badania zostały wykonane w ramach pilotażowego projektu dotyczącego rozwoju współpracy w zakresie B+R między biznesem i uczelniami (WND-PRPD.01.02.01-20-0203/20).

„Analityka” urzekła mnie swoją jakością i elegancją. Wydana na przepięknym papierze była pełna interesujących, napisanych przystępnym językiem artykułów. Z czasem coraz częściej sięgałam po kolejne jej numery. „Analityka” była źródłem nie tylko wiedzy naukowej, informacji o rozwoju chemii analitycznej w Polsce i podejmowanych kierunkach badań czy miejscem polemiki naukowej, lecz także bazą informacji o organizowanych konferencjach oraz nowoczesnej aparaturze.



Dr hab. Jolanta Kochana, prof. UJ
Uniwersytet Jagielloński

Z osobą Piotra Bieríkowskiego wiążą się dwa aspekty mojego życia zawodowego, a są nimi czasopismo „Analityka” i polskie konferencje naukowe. Będąc młodą adeptką nauk chemicznych, a było to jeszcze w ubiegłym wieku, po raz pierwszy zetknęłam się z „Analityką”. Urzekła mnie swoją jakością i elegancją. Wydana na przepięknym papierze była pełna interesujących, napisanych przystępnym językiem artykułów. Z czasem coraz częściej sięgałam po kolejne jej numery. „Analityka” była źródłem nie tylko wiedzy naukowej, informacji o rozwoju chemii analitycznej w Polsce i podejmowanych kierunkach badań czy miejscem polemiki naukowej, lecz także bazą informacji o organizowanych konferencjach oraz nowoczesnej aparaturze. Wraz z rozpoczęciem pracy nauczyciela akademickiego z „Analityką” zapoznawałam studentów specjalizujących się w szeroko pojętej chemii analitycznej. Na każdym etapie moich spotkań z „Analityką” intrygowały mnie obrazy umieszczone na okładce. Piotr zawsze dobierał je bardzo starannie, łącząc tematycznie z artykułami wewnątrz danego numeru. Wśród moich ulubionych jest ilustracja artykułu Zastosowanie metod analitycznych w charakterystyce eksperymentalnych polimerowych wypełnień stomatologicznych oraz twardych tkanek zębów (numer 3/2018) oraz zobrazowanie artykułu Materiały sorpcyjne wykorzystywane w maskach ochronnych, który ukazał się w jednym z „pandemicznych” numerów (1/2021). Drugim aspektem nierozzerwalnie związanym z Piotrem są polskie konferencje, które drobiazgowo uwieczniał „na kliszy”, przyczyniając się w sposób nieoceniony do integracji środowiska chemików analityków. Jego wysoka sylwetka, z nieodłączną torbą z aparatem fotograficznym na ramieniu, zawsze wyróżniała się „w tłumie” uczestników konferencji. Każdej konferencji, bo Piotr wytrwale jeździł na konferencje bardziej i mniej popularne. To dzięki niemu można było przeczytać ciekawe relacje z różnorodnych spotkań naukowych, okraszone zdjęciami ze wszystkich wydarzeń, w tym towarzyszących. Obszerne fotorelacje, na które wszyscy czekali, można było obejrzeć na stronie internetowej „Analityki”.

W 2020 roku dostałam od Piotra zaproszenie do dołączenia do szacownego grona Rady Programowej Wydawnictwa MALAMUT, wydającego nie tylko czasopismo „Analityka”, ale też książki naukowe z zakresu chemii analitycznej. Od tego momentu miałam przyjemność spotykać Piotra nie tylko na konferencjach. Bardzo sobie ceniłam spotkania Rady Programowej Wydawnictwa, na których poruszaliśmy wiele różnych zagadnień, nie tylko wydawniczych.

Piotrze,
gorąco dziękuję za Twoją życzliwość i współpracę, szczególnie podczas pamiętnej dla mnie VIII Polskiej Konferencji Chemii Analitycznej w 2010 roku. Z całego serca życzę, aby kolejny etap w Twoim życiu przyniósł Ci co najmniej tyle satysfakcji co poprzedni. Przy jednocześnie znacznie większym spokoju i beztrudności... Życzę dużo zdrowia i sił do realizacji kolejnych planów. I wierzę, że spotkamy się jeszcze na niejednej konferencji.

Jolanta Kochana



JOLANTA KOCHANA



JOANNA KOZAK

Wraz ze wzrostem świadomości społeczeństwa konsumenci coraz częściej zwracają uwagę na bezpieczeństwo i jakość spożywanych produktów. Jednym ze wskaźników świeżości żywności jest zawartość amin biogenych. W niniejszym artykule scharakteryzowano aminy biogenne, w tym jedną z najważniejszych – tyraminę. Przedstawiono przykłady ostatnio opracowanych (bio)czujników elektrochemicznych oraz optycznych, przeznaczonych do oznaczania tyraminy w produktach spożywczych. (Bio)czujniki, zminiaturyzowane, proste w obsłudze i tanie urządzenia analityczne, na tle innych metod analitycznych rozwijają się bardzo dynamicznie. Można to zauważyć nie tylko w obszarze diagnostyki medycznej i opieki zdrowotnej, analiz środowiskowych, ale również w zakresie weryfikacji jakości żywności.

Aminy biogenne w żywności. Oznaczanie tyraminy – sensoryczna weryfikacja jakości produktów żywnościowych

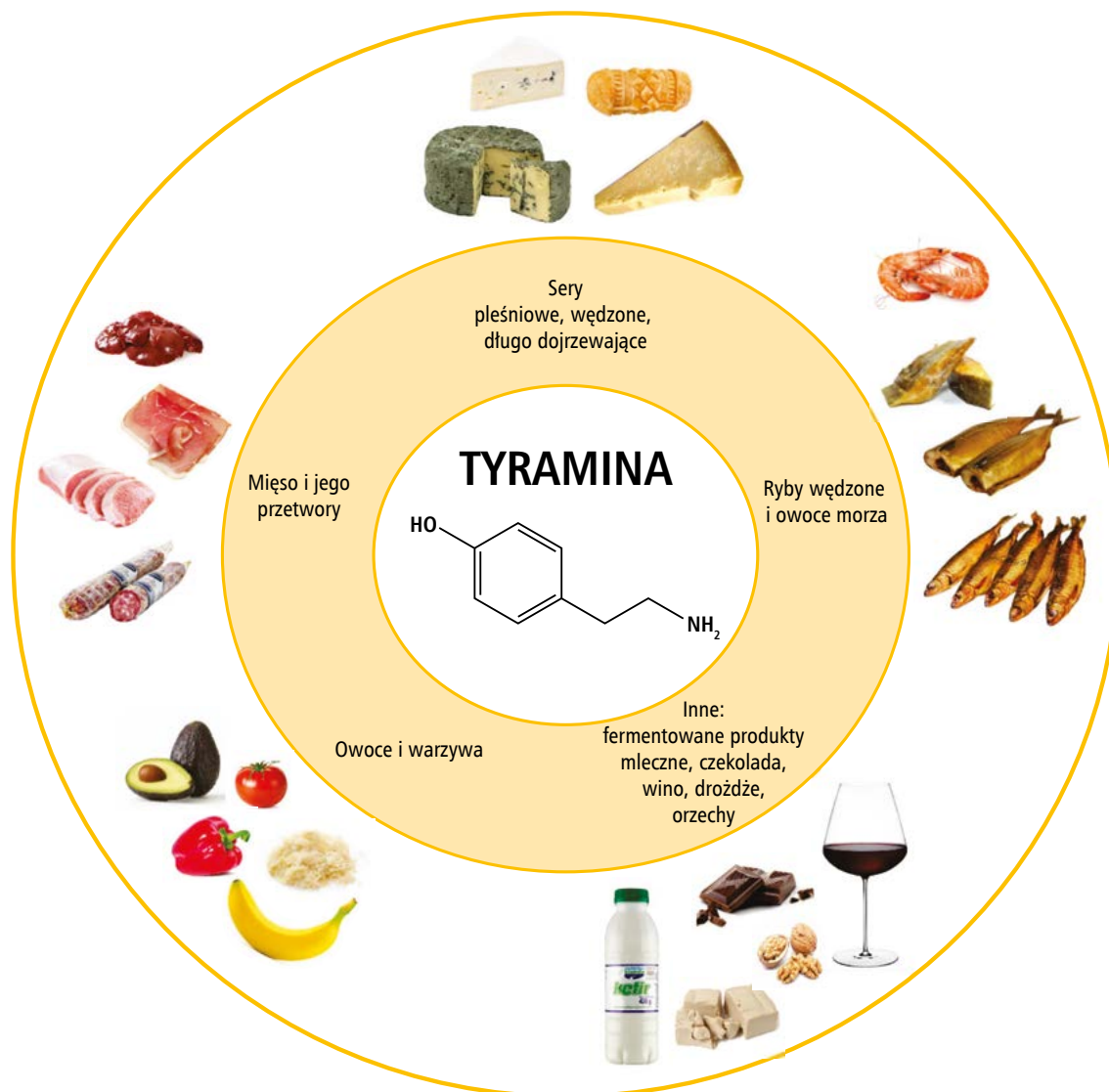
Aminy biogenne (AB) są małowcząsteczkowymi związkami azotowymi, występującymi w komórkach zwierzęcych, roślinnych oraz bakteryjnych. Są niezbędne do utrzymania komórek organizmów przy życiu oraz do prawidłowego przebiegu procesów komórkowych. Związki te mogą być wytwarzane w organizmach, ulegać degradacji w wyniku normalnej aktywności metabolicznej, mogą także być dostarczane wraz z pożywieniem. AB występują we wszystkich produktach żywnościowych zawierających białko. Ich duże ilości znajdziemy w serach, szczególnie pleśniowych, wędzonych rybach oraz w mięsie i jego przetworach, natomiast owoce, warzywa, napoje alkoholowe oraz czekolada mają ich mniej. Najważniejszymi aminami biogennymi występującymi w żywności są histamina, tyramina, putrescyna, kadaweryna i β -fenyloetyloamina.

Zawartość amin biogenych w żywności może wzrastać w związku z aktywnością metaboliczną mikroorganizmów. Odpowiedzialne za to enzymy, dekarboksylazy aminokwasów, są obecne w mikroorganizmach powodujących psucie się żywności i w innych mikroorganizmach spożywczych, na przykład naturalnie występujących lub sztucznie dodawanych bakterii kwasu mlekowego, biorących udział w fermentacji. Z tego powodu wysoka zawartość amin biogenych charakteryzuje produkty fermentowane, długo dojrzewające i zanieczyszczone mikroorganizmami. W przypadku żywności niefermentowanej oraz nieprzechowywanej w specjalnych warunkach w celu dojrzewania, wzrost zawartości amin powyżej naturalnego poziomu, będący

skutkiem działania mikroorganizmów, jest uważany za wyznacznik psucia się żywności.

Aminy biogenne są istotne dla prawidłowego funkcjonowania organizmów, jednak występując w żywności w wysokich stężeniach, mogą wykazywać w stosunku do organizmów żywych działanie toksyczne, a nawet rakotwórcze. Spożywanie produktów bogatych w AB może spowodować zatrucia z takimi objawami, jak uderzenia gorąca, bóle głowy, nudności, wymioty, kołatanie serca oraz podwyższone lub obniżone ciśnienie krwi. Reakcja azotynów(III), które są obecne w wielu produktach spożywczych, z aminami biogennymi może prowadzić do wytworzenia N-nitrozoaminy, związku kancerogennego, stanowiącego potencjalne zagrożenie dla życia ludzkiego. Warto podkreślić, iż trudno wskazać dopuszczalny poziom amin biogenych w produktach żywnościowych, ponieważ każdy organizm wykazuje inny poziom tolerancji na te związki. W przypadku organizmów cechujących się niską tolerancją, co związane jest z niskim poziomem aminooksydaz koniecznych do rozkładu amin, spożycie nawet niewielkich ilości AB może przyczynić się do pojawienia się objawów chorobowych.

Tyramina (4-hydroksyfenyloetyloamina) to aromatyczna pierwszorzędowa amina biogenna wytwarzana w organizmach żywych poprzez dekarboksylację tyrozyny lub fenyloalaniny. Występuje w wysokich stężeniach w wędzonych i fermentowanych produktach spożywczych, może służyć jako marker szybko psującej się żywności, takiej jak ryby, owoce morza czy czerwone



Rys. 1. Żywność będąca źródłem tyraminy

Tabela. Zawartość tyraminy w produktach spożywczych niezalecanych dla pacjentów leczonych inhibitorami MAO lub lekami przeciwdepresyjnymi	
Produkt spożywczy	Zawartość tyraminy [mg/100 g]
Kwaśne mleko krowie	25,0
Ser camembert	14,4
Ser pleśniowy ze szczypiorkiem	69,2
Ser kozi z kozieradką	10,2
Makrela wędzona	5,4
Śledź wędzony	2,4
Łosoś wędzony	3,5
Salami	1,9
Polskie parówki wieprzowe	16,5
Szynka dojrzewająca (wyrób domowy)	1,6
Szynka długo dojrzewająca (wyrób przemysłowy)	17,3
Kapusta kiszona	21,7
Banan	12,1
Banan przejrzasty	19,7

mięso. W mniejszych ilościach spożywamy ją w bananach, awokado, pomidorach, kapuście i papryce. Produkty spożywcze będące naturalnymi źródłami tyraminy zaprezentowano na rysunku 1.

W organizmie ludzkim tyramina jest katabolizowana z udziałem enzymu oksydazy monoaminowej (MAO). Spożywanie pokarmu bogatego w tyraminę przez pacjentów leczonych inhibitorami MAO (farmaceutyki stosowane w terapii choroby Parkinsona, leki przeciwcukrzycowe z izoniazidem oraz przeciwbakteryjne z furazolidonem) lub niektórymi antydepresantami, prowadzi do kumulacji tyraminy w organizmie i może wywołać tak zwany „cheese effect” (nazwa związana z wysoką zawartością amin biogennych w serach). Wysoki poziom tyraminy w organizmie pobudza układ adrenergiczny, powodując wyrzut bardzo dużej ilości adrenaliny i noradrenaliny. Może to skutkować gwałtownym wzrostem ciśnienia tętniczego, bólem głowy, migreną, zaburzeniami widzenia, spowolnieniem psychoruchowym, wymiotami, niepokojem i lękiem, dreszczami, nadmiernym poceniem się, w skrajnych przypadkach nawet niewydolnością i zawałem serca, udarem mózgu lub śpiączką. W tabeli zebrano produkty spożywcze, których spożywanie powinny unikać osoby narażone na kumulację tyraminy w ich organizmach.

Przytoczone powyżej fakty niezbicie dowodzą, iż kontrolowanie zawartości tyraminy w produktach spożywczych jest pożądane nie tylko ze względu na weryfikację ich świeżości, ale również w celu monitorowania poziomu tej niebezpiecznej dla niektórych konsumentów aminy.

Oznaczanie tyraminy w żywności wiąże się z trudnościami związanymi ze złożonością matrycy i niskim stężeniem analitu. Dlatego w wielu metodach konieczne jest przeprowadzenie wcześniejszej ekstrakcji w celu usunięcia potencjalnych interferentów i wzbogacenia analitu. Do oznaczania tyraminy z powodzeniem stosuje się techniki chromatograficzne i elektroforezy kapilarnej. Metody te umożliwiają też jednoczesne oznaczenie kilku amin biogennych, jednak wymagają długiego czasu analizy i wykwalifikowanego personelu. Stąd istnieje potrzeba opracowania metod szybkiego reagowania do wykrywania wysokich poziomów tyraminy w żywności w celu odpowiedniej ochrony konsumentów, pracowników i producentów. Nieodzowne wydaje się więc opracowanie bezpośrednich, selektywnych, czułych, prostych i niedrogich metod, pozwalających na szybkie przeprowadzenie analizy żywności pod kątem zawartości tyraminy. Przegląd baz literaturowych wskazuje, iż w ciągu ostatnich lat najintensywniej opracowywane były metody oznaczania tyraminy z wykorzystaniem czujników chemicznych, przede wszystkim elektrochemicznych, a także optycznych. Porównanie liczby publikacji z lat 2014–2024 dotyczących oznaczania tyraminy za pomocą czujników chemicznych do całkowitej liczby publikacji odnoszących się do oznaczania tyraminy przedstawiono na rysunku 2.

Zgodnie z definicją IUPAC (ang. International Union of Pure and Applied Chemistry) czujnik chemiczny to zminiaturyzowane urządzenie, które selektywnie reaguje na określony związek chemiczny, przetwarzając informację fizykochemiczną na sygnał analityczny, zależny od stężenia danej substancji w analizowanej próbce. Każdy czujnik skonstruowany jest z części receptorowej, która rejestruje informację fizykochemiczną

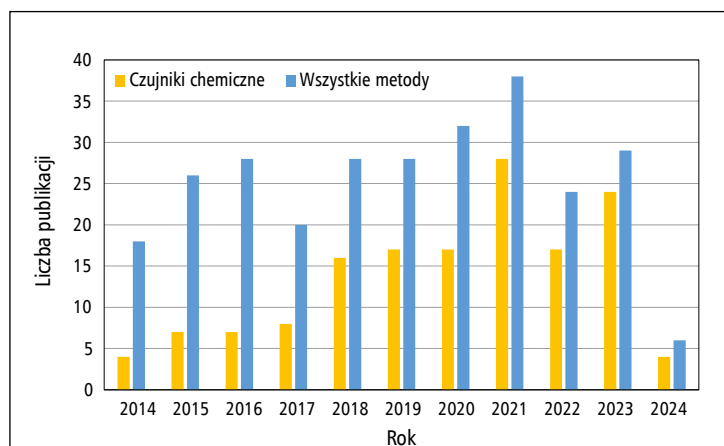
pochodzącą od określonej właściwości fizycznej analitu bądź zachodzącej reakcji chemicznej tego związku z częścią receptorową czujnika, oraz przetwornikowej, która konwertuje informację na wybrany sygnał analityczny, na przykład elektryczny lub optyczny. Rejestrowany sygnał w ściśle określony sposób zależy od stężenia danego składnika próbki, co pozwala na przeprowadzenie analizy ilościowej.

Jeżeli w części receptorowej czujnika zostanie unieruchomiony element biologiczny (np. enzym, przeciwciało, aptamer, łańcuch RNA/DNA), otrzymujemy bioczujnik, którego selektywność jest znacznie lepsza niż selektywność czujnika. Schemat działania (bio)czujników przedstawiono na rysunku 3.

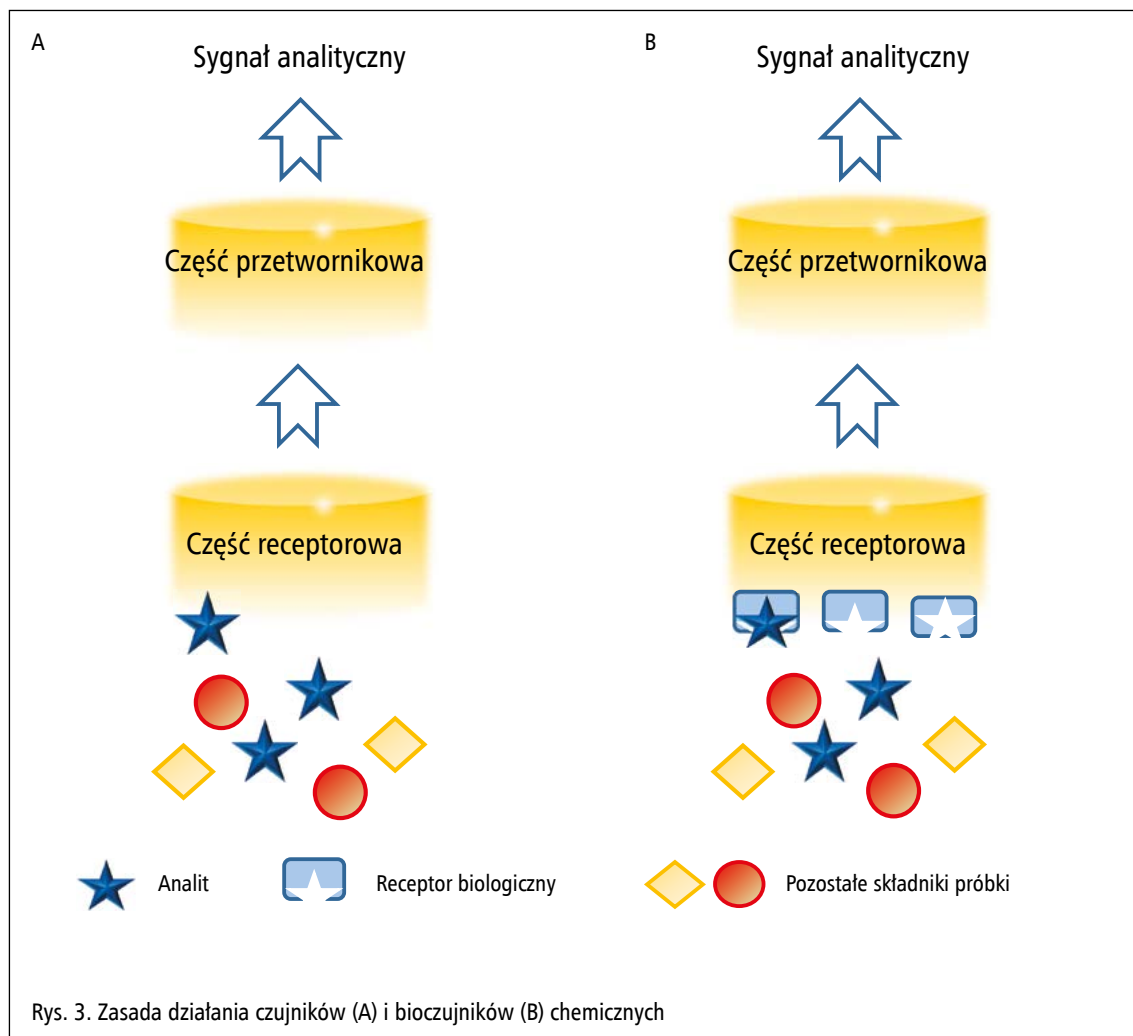
Czujniki chemiczne są bardzo przydatnymi narzędziami analitycznymi, cechują je bowiem niski koszt wytworzenia, niedroga i prosta w obsłudze aparatura pomiarowa, przy równoczesnej bardzo korzystnej charakterystyce analitycznej. Wykazują one wysoką czułość i selektywność (zwłaszcza bioczujniki), krótkie czasy odpowiedzi i, co nie mniej ważne, ich wykorzystanie zasadniczo nie wymaga etapu przygotowania próbki.

Rozwój w zakresie czujników elektrochemicznych, którego celem jest poprawa ich parametrów metrologicznych, skupia się przede wszystkim na poszukiwaniu nowych materiałów funkcjonalnych oraz metod modyfikacji powierzchni elektrod. W przypadku detekcji woltamperometrycznej sygnał analityczny jest skorelowany z powierzchnią aktywną elektrody pracującej (części receptorowej), w związku z czym do polepszenia charakterystyki analitycznej sensorów wykorzystuje się przede wszystkim materiały o mocno rozwiniętej powierzchni oraz wykazujące wysokie przewodnictwo elektronowe. Jako składniki kompozytów elektrodowych stosowane są więc nanomateriały węglowe (m.in. jedno- i wielościennie nanorurki, grafen, węgiel mezooporowaty), nanocząstki metali i tlenków metali, polimery przewodzące i sieci metaloorganiczne. Na etapie opracowywania nowych (bio)czujników oczekuje się, by zmodyfikowane elektrody kompozytowe charakteryzowały się lepszymi parametrami analitycznymi ze względu na synergistyczny efekt działania poszczególnych składników kompozytu.

Nowo opracowywane czujniki nie muszą jednak bazować na wieloskładnikowych kompozytach i wieloetapowej konstrukcji. Do oznaczania tyraminy w fermentowanych produktach żywnościowych zaproponowano stosunkowo prosty czujnik wykorzystujący polimer przewodzący polipirol (PPY, ang. *polypyrrole*) w formie utlenionej. Typowa forma polipirolu zapewnia czujnikom elektrochemicznym doskonałe przewodnictwo elektryczne, stabilność wskazań i prostotę konstrukcji. Utleniona postać polimeru PPYoxy (ang. *overoxidized polypyrrole*) charakteryzuje się co prawda znacznie większą porowatą powierzchnią, co sprzyja osadzeniu się nanomateriałów, ale równocześnie wykazuje cechy izolatora, co z kolei powoduje konieczność wzbogacenia kompozytu elektrodowego materiałem przewodzącym.



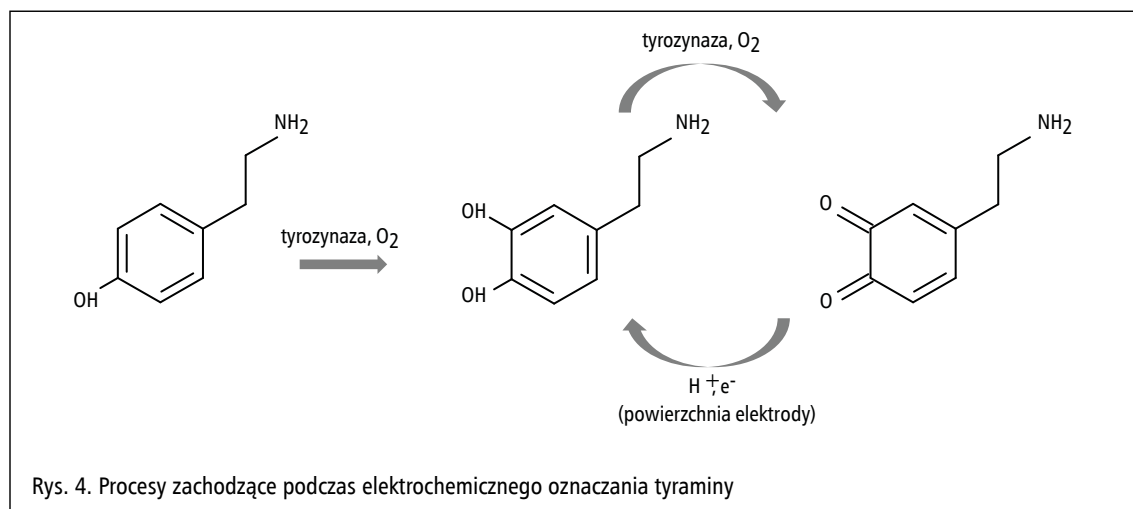
Rys. 2. Prace naukowe dotyczące oznaczania tyraminy opublikowane w latach 2014–2024 (według bazy Web of Science na dzień 15 maja 2024 r.)



W tym celu zastosowano nanocząstki złota Au NPs (ang. *nanoparticles*). Nanocząstki złota są bardzo często składnikiem kompozytów czujników nie tylko elektrochemicznych, ale również optycznych. Charakteryzują się one wysokim stosunkiem powierzchni do objętości (ang. *surface-to-volume ratio*), biokompatybilnością, doskonałą aktywnością katalityczną, silnymi właściwościami adsorpcyjnymi i wyjątkowym przewodnictwem. Czujnik do oznaczania tyraminy był konstruowany poprzez elektrodopozycję nanocząstek złota na filmie utlenionego polipirolu, naniesionego wcześniej elektrochemicznie, na drodze elektropolimeryzacji, na elektrodę z węgla szklanego GCE (ang. *glassy carbon electrode*). Czujnik AuNPS/PPyox/GCE umożliwił oznaczanie tyraminy w stężeniach na poziomie $0,2 \mu\text{M}$ – $1,2 \text{ mM}$, a granica wykrywalności wynosiła 29 nM . Odzyski na poziomie $97,5\%$ – $107,5\%$, otrzymane dla zadotowanych próbek wina ryżowego, wskazują na akceptowalną poprawność opracowanej metody.

Do wysoce selektywnego elektrochemicznego oznaczania tyraminy zaproponowano czujnik modyfikowany polimerem z odwzorowaniem molekularnym (MIP, ang. *molecularly imprinted polymer*). MIP-y to syntetyzowane w obecności wzorca usieciowane polimery powstające na drodze kopolimeryzacji odpowiednio dobranych monomerów funkcyjnych i związków sieciujących. Możliwość selektywnego rozpoznania analitu wynika z obecności w strukturze MIP trójwymiarowych

wnęć wiążących, powstałych w wyniku usunięcia cząsteczek wzorca z otrzymanego polimeru, mających zdolności do wiązania cząsteczek o identycznej lub podobnej budowie strukturalnej jak wzorzec. Wykorzystanie polimerów z odwzorowaniem molekularnym do funkcjonalizacji powierzchni elektrody skutkuje więc zwiększeniem selektywności czujnika. W opisanym przykładzie dobór monomerów funkcyjnych był optymalizowany z wykorzystaniem modelowania DFT (ang. *density functional theory*). Wybrany polimer z odwzorowaniem molekularnym zawierał dwa monomery funkcyjne: eter p-bis(2,20-bitien-5-ylo)-metylobenzo-18-korona-6 oraz kwas 2,2'-bitiofeno-5-karboksylowy. Tak zmodyfikowany kompozyt elektrodowy pozwolił na akumulację tyraminy w warstwie MIP, a co za tym idzie na wzmocnienie sygnału analitycznego. Granica wykrywalności tyraminy oznaczonej techniką impulsowej woltamperometrii różnicowej DPV (ang. *differential pulse voltammetry*) wynosiła dla skonstruowanego czujnika $59 \mu\text{M}$, a zakres jego liniowej odpowiedzi obejmował stężenia analitu od $290 \mu\text{M}$ do $2,64 \text{ mM}$. Analizy zadotowanych próbek serwatki z sera mozzarella pozwoliły na oszacowanie odzysku w przedziale $84,8\%$ – 115% , co potwierdziło możliwość zastosowania skonstruowanego czujnika do analizy tego typu próbek. Tyraminę można również oznaczać na drodze bioelektrochemicznej. Do jej oznaczania skonstruowano bioczujujnik enzymatyczny, bazujący na oksydazie fenolowej



– tyrozinazie. Enzym ten katalizuje utlenianie fenoli do *o*-difenoli, które następnie podlegają dalszemu katalitycznemu utlenieniu do chinonów. Sygnałem analitycznym rejestrowanym podczas pracy bioczuJNIKÓW z tyrozinazą jest natężenie prądu redukcji chinonów, proporcjonalne do stężenia fenoli w próbce. Schemat tych procesów zaprezentowano na rysunku 4.

Matryca bioczuJNIKA zawierała:

- ciecz jonową (IL, ang. *ionic liquid*) – fosforan 1-butylo-3-metyloimidazoliowy, której zadaniem było zapewnienie biokompatybilnego mikrośrodowiska dla efektywnego działania enzymu; rezultatem zastosowania IL było zwiększenie czułości i stabilności wskazań biosensora;
- chitozan (CH) – naturalny, biodegradowalny, nietoksyczny biopolimer, charakteryzujący się biokompatybilnością, wysoką zdolnością tworzenia żelu i wysoką przenikalnością wody, zwiększał wytrzymałość mechaniczną bioczuJNIKA;
- nanowłókna węglowe (CNF, ang. *carbon nanofiber*) – nanostruktury węglowe wykazujące wysokie przewodnictwo elektronowe, biokompatybilność, dużą powierzchnię i wysoką stabilność mechaniczną;
- poli(kwas glutaminowy) (PGA, ang. *poly(glutamic acid)*) – naniesiony na powierzchnię elektrody na drodze elektrochemicznej, biokompatybilny, nietoksyczny i trwały biopolimer, w swojej strukturze posiada mostki przewodzące, promujące transfer elektronów, oraz wolne grupy karboksylowe sprzyjające immobilizacji enzymów;
- aldehyd glutarowy (GA, ang. *glutaraldehyde*) – wykorzystany jako odczynnik sieciujący, minimalizujący wymywanie enzymu z matrycy bioczuJNIKA.

Konstrukcja bioczuJNIKA bazowała na kompozycie elektrodowym o zoptymalizowanym składzie, biorąc pod uwagę każdy z wymienionych powyżej komponentów, nanoszonym etapami na powierzchnię sitodrukowanej elektrody węglowej (SPCE, ang. *screen printed carbon electrode*), zgodnie z opracowaną procedurą. Biosensor Tyr-GA/PGA/CNF-IL-CH/SPCE wykazywał dobrą odtwarzalność, odporność na szeroką grupę interferentów, wysoką operacyjną i długoterminową stabilność. Charakterystyka analityczna pokazała możliwość jego zastosowania w szerokim zakresie stężeń 0,2 μM – 48 μM ,

a granica wykrywalności LOD (ang. *limit of detection*) została oszacowana na poziomie 9,1 nM. Poprawność działania bioczuJNIKA zweryfikowano na drodze wyznaczenia odzysku tyraminy w napojach słodowych oraz wodzie z kisenia ogórków.

Polimery MIP coraz częściej znajdują także zastosowanie w czujnikach chemicznych w połączeniu z substancjami wykazującymi fluorescencję, co zapewnia tego typu czujnikom odpowiednio wysoką selektywność i czułość. Wśród nich, z uwagi na dużą powierzchnię właściwą, zazwyczaj krótki czas reakcji i uzyskania wyniku, możliwość wykonania analizy *in situ*, a także łatwość przechowywania i transportu, szczególne zainteresowanie budzą testy paskowe na bazie papieru.

Do wykrywania tyraminy zaproponowano między innymi fluorescencyjny test paskowy, w którym warstwa złożona z kropek węglowych (CD, ang. *carbon dots*) i polimeru z odwzorowaniem molekularnym (CD-MIP) z funkcją rozpoznawania i przenoszenia sygnału została utworzona *in situ* na powierzchni pasków bibuły filtracyjnej metodą zol-żel. Opracowany test wykazywał wysoką specyficzność, a jego fluorescencja była wygaszana liniowo wraz ze wzrostem stężenia tyraminy od 0,5 mg/L do 10,0 mg/L. Granicę wykrywalności określono na poziomie 0,059 mg/L, a użyteczność analityczną zweryfikowano poprzez zastosowanie testu do wykrywania tyraminy w próbkach octu ryżowego, uzyskując wartości odzysku w granicach 90,9% – 104,4% i powtarzalności (RSD) na poziomie 5,8%. Opracowano także fluorometryczną metodę bazującą na wykorzystaniu MIP i zielonej fluorescencji nanocząstek wykazujących zjawisko konwersji energii w górę (UCNPs, ang. *up-conversion nanoparticles*). Ta nowa generacja nanomateriałów wykazuje zdolność do zamiany niższej energii promieniowania (np. zakresu bliskiej podczerwieni, NIR) w wyższą energię (krótsza długość fal, np. UV i VIS) w nieliniowym procesie optycznym. W zaproponowanym podejściu UCNPs przymocowano do bibuły filtracyjnej za pomocą kleju, a MIP przygotowano poprzez polimeryzację *in situ* na powierzchni UCNPs przy użyciu tyraminy jako cząsteczki odwzorowywanej (ang. *template*), kwasu metakrylowego jako monomeru funkcjonalnego i dimetakrylanu glikolu etyleno-

Drogi Piotrze,

Chcielibyśmy wyrazić nasze najserdeczniejsze podziękowania za wieloletnią, owocną współpracę z Twoim magazynem Analityka. Była to dla nas ogromna przyjemność i zaszczyt móc współpracować z tak profesjonalnym i zaangażowanym zespołem redakcyjnym.

Przez te lata, wspólnie mieliśmy okazję realizować wiele ciekawych projektów, które przyczyniły się do rozwoju naszej branży oraz dostarczały czytelnikom wartościowych treści. Twoja praca, zaangażowanie i pasja w prowadzeniu magazynu były dla nas nieocenionym wsparciem i inspiracją.

Dziękujemy za wszystkie wspólne lata, za zaufanie oraz za możliwość dzielenia się wiedzą i doświadczeniem na łamach Analityki. Mamy nadzieję, że nasza współpraca będzie kontynuowana w przyszłości już na gruncie prywatnym i że przed nami jeszcze wiele wspólnych, ciekawych spotkań.

*Z wyrazami szacunku i najlepszymi życzeniami,
Zespół Testchem Sp. z o.o.*



 **Rigaku**







Technologia dla przyszłości

Od ponad 34 lat Testchem jest liderem innowacji technologicznych wspierających rozwój laboratoriów w całym kraju. Dzięki bogatej ofercie i kompleksowej obsłudze, pomożemy wprowadzić Twój biznes w przyszłość.

wego jako środka sieciującego. Zielona fluorescencja obszaru detekcji paska testowego przy długości fali wzbudzenia/emisji 980/550 nm była wzmacniana przez tyraminę. Opracowany test paskowy umożliwił oznaczanie tyraminy w zakresie liniowym 1,0 mg/L – 100,0 mg/L z granicą wykrywalności na poziomie 0,2 mg/L. Test zastosowano do oznaczania tyraminy w czerwonym winie i occie, uzyskując odzysk w granicach 84,9% – 99,9% oraz wartości precyzji (RSD) na poziomie 5,6%.

Przy konstrukcji czujników chemicznych coraz większe zastosowanie znajduje detekcja cyfrowego obrazowania, szczególnie z użyciem aparatu fotograficznego smartfonu jako łatwo dostępnego powszechnie używanego narzędzia. Wykorzystanie smartfonów jako układów detekcyjnych pozwala na wykonywanie analiz w różnych warunkach także przez niewykwalifikowany personel. Detekcja cyfrowego obrazowania polega na analizie barw obrazu, opartej na wybranych modelach przestrzeni barw. Najczęściej używanym modelem jest model RGB (ang. *red, green, blue*) reprezentujący barwy czerwoną, zieloną i niebieską, ze złożenia których można uzyskać barwy pochodne, gdzie każda z trzech liter składających się na ten akronim oznacza odpowiedni kanał otrzymywanego sygnału. Innymi z wykorzystywanych modeli są: HSV (ang. *Hue-Saturation-Value*), HSI (ang. *Hue-Saturation-Intensity*) i HSL (ang. *Hue-Saturation-Lightness*), gdzie H reprezentuje odcień (ang. *hue*), S – nasycenie (ang. *saturation*), V – wartość (ang. *value*), I – intensywność (ang. *intensity*), a L – jasność (ang. *lightness*). Podczas prowadzenia pomiarów można korzystać z jednego z wybranych modeli lub wszystkich.

Do oznaczania tyraminy w próbkach sera zaproponowano testy paskowe Q-TAO. Oznaczanie tyraminy bazowało na reakcji enzymatycznej wykorzystującej oksydazę tyraminową (TAO) oraz detekcji z wykorzystaniem smartfonu i modelu RGB. Jako materiał bazowy wykorzystano dostępne handlowo kolorymetryczne testy paskowe do oznaczania H_2O_2 (Q), zawierające peroksydazę i 3,3',5,5'-tetrametylobenzydynę (TMB), na które nanoszono TAO. Po zredukowaniu H_2O_2 peroksydaza powracała do swojej początkowej formy, utleniając TMP, który zmieniał kolor z bezbarwnego na niebieski. Granicę wykrywalności metody oszacowano na poziomie $2,6 \cdot 10^{-6}$ M, a powtarzalność (RSD) – 3,2%. Przygotowane testy paskowe zastosowano do bezpośredniego oznaczania tyraminy w próbkach sera.

Technologia MIP z ratiometrycznym elektrochemiluminescencyjnym systemem detekcyjnym (RECL, ang. *ratiometric electrochemiluminescence*) została użyta do skonstruowania czujnika MIRECL zintegrowanego z detekcją cyfrowego obrazowania smartfonu wspomaganą uczeniem głębokim. MIP tworzone bezpośrednio na elektrodzie z węgla szklanego, stanowiącej katodę, na drodze elektropolimeryzacji *in situ*. Jako monomer funkcyjny zastosowano pirol oraz tyraminę

– jako cząsteczkę odwzorowywaną. Jako materiały luminescencyjne, odpowiednio katody i anody, zastosowano $Ce_2Sn_2O_7$ i dostępny handlowo, szeroko stosowany w systemach ECL, heksahydrat tris(2,2'-bipirydyny) dichlororutenu(II) ($Ru(bpy)_3^{2+}$) o wysokiej wydajności kwantowej i stabilności chemicznej. Dwupotencjałowy (-1,8 i +1,2 V) czujnik $Ce_2Sn_2O_7-S_2O_8^{2-}/Ru(bpy)_3^{2+}$ -TPrA (tripropylamina) MIRECL zapewniał w optymalnych warunkach szeroki zakres liniowy od 0,01 μ M do 1000 μ M z granicą wykrywalności tyraminy 0,005 μ M. W systemie do pomiarów elektrochemiluminescencji z wykorzystaniem smartfonu elektrodę roboczą zastąpił elektrodą sitodrukowaną, zachowując pozostałe warunki eksperymentalne systemu RECL. Do rejestracji sygnału ECL wykorzystano system cyfrowego obrazowania smartfonu w połączeniu z algorytmem rozpoznawania obrazu sztucznej inteligencji. Opracowaną aplikację wykorzystano do klasyfikacji obrazów i analizy kolorów czerwonego, zielonego i niebieskiego modelu RGB, odcienia, nasycenia, wartości (HSV) i poziomu szarości. Na podstawie analizy wielu modeli (ang. *multiple model analysis*) dobierano rozwiązanie pod kątem uzyskania najlepszej zależności kalibracyjnej. Opracowany czujnik MIRECL został zastosowany do oznaczania tyraminy w próbkach octu, sosu sojowego i wieprzowiny, uzyskując, wartości odzysku w granicach 89,8% – 108,9%.

Podsumowanie

Współczesny konsument coraz większą wagę przykładania nie do ceny produktu spożywczego, ale do jego jakości. Rosnąca świadomość konsumencka stawia przed analitykami wyzwania opracowania tanich, prostych w obsłudze i rzetelnych w działaniu zminiaturyzowanych urządzeń analitycznych. Bardzo dobrze wpisują się w te wymagania (bio)czujniki chemiczne. Obecnie stanowią one jedną z najdynamiczniej rozwijających się gałęzi chemii analitycznej, co potwierdził przeprowadzony przegląd metod dedykowanych do oznaczania jednej z najistotniejszych z punktu widzenia jakości żywności amin biogennych – tyraminy. Wdrożenie sensorów do codziennej weryfikacji bezpieczeństwa żywności wymaga jeszcze wielu badań, nakierowanych przykładowo na poprawę selektywności, zweryfikowanie działania w różnych warunkach zewnętrznych, ułatwienia procedury pomiarowej czy uproszczenia urządzeń pomiarowych. Zarówno czujniki, których sygnał analityczny może być zarejestrowany za pomocą odpowiedniej aplikacji w smartfonie, jak i czujniki elektrochemiczne, wykorzystujące niewielkie potencjostaty, które można podłączyć do smartfonu za pomocą portu USB, stanowią obiecujący kierunek rozwoju w tym obszarze.

Jolanta Kochana, Joanna Kozak
Zakład Chemii Analitycznej, Wydział Chemii,
Uniwersytet Jagielloński

Podczas spotkań Piotr dzielił się swoimi wspomnieniami z wypraw na Spitsbergen, barwnie opowiadając o swoich przeżyciach. Dodam, Spitsbergen to największa wyspa Norwegii, położona w archipelagu Svalbard, na Morzu Arktycznym, na wyspie znajduje się Polska Stacja Polarna Hornsund, w której Piotr gościł kilka razy. To były mocne przeżycia, często ze sztucerem pod poduszką podczas nocnego odpoczynku.



Prof. dr hab. Ryszard Dobrowolski
Uniwersytet Marii Curie-Skłodowskiej,
Instytut Nauk Chemicznych,
Wydział Chemii

Doktora Piotra Bieńkowskiego spotkałem pierwszy raz podczas Poznańskiego Konwersatorium Analitycznego, organizowanego cyklicznie przez profesora Henryka Matusiewicza na Wydziale Technologii Chemicznej Politechniki Poznańskiej, czyli około 40 lat temu. Piotr pracował wówczas w Centrum Badań Ekologicznych Polskiej Akademii Nauk w Dziekanowie Leśnym pod Warszawą i był zafascynowany metodami spektrometrii atomowej. Nie pamiętam, od kiedy można było spotkać Piotra z aparatem fotograficznym (wydaje mi się, że od zawsze), rejestrującym ważniejsze wydarzenia analityczne w Polsce. Był pilnym obserwatorem, a fotografie wykonane przez Niego stały się świetnymi dokumentami tych wydarzeń, wydaje mi się, że ponadczasowymi. Podczas tych spotkań Piotr dzielił się także swoimi wspomnieniami z wypraw na Spitsbergen, barwnie opowiadając o swoich przeżyciach. Dodam, Spitsbergen to największa wyspa Norwegii, położona w archipelagu Svalbard, na Morzu Arktycznym, na wyspie znajduje się Polska Stacja Polarna Hornsund, w której Piotr gościł kilka razy. To były mocne przeżycia, często ze sztucerem pod poduszką podczas nocnego odpoczynku. Na przełomie wieku pojawił się wielki projekt Piotra: Wydawnictwo MALAMUT. Projektowi temu Piotr poświęcił ćwierć wieku swojego życia, ciągle rozszerzając zakres działań, obejmujących najpierw wydawanie kwartalnika „Analityka”. Od roku 2007 Wydawnictwo wydaje również pozycje książkowe, aktualnie to ponad 10 monografii, które stały się obowiązkowymi lekturami przyszłych analityków z całej Polski. Wydawnictwo MALAMUT zajmuje się również obsługą firm w zakresie tworzenia wizerunku, marketingu oraz materiałów reklamowych, tworzeniem projektów w tym obszarze. Chciałbym podkreślić perfekcyjność działania Piotra jako szefa Wydawnictwa MALAMUT, wspieranego przez żonę Małgorzatę i córkę Annę. Miałem możliwość obserwowania Jego działalności podczas organizacji X Polskiej Konferencji Chemii Analitycznej w Lublinie, w 2018 roku. Wsparcie, jakiego Piotr udzielał organizatorom tej konferencji, było bardzo pomocne w każdym wymiarze, powierzona Jemu obsługa medialna nadała wielką rangę temu wydarzeniu. Podczas pobytu Piotra na tej konferencji miałem możliwość gościć Go w moim domu pod Lublinem. Przypomnę, że Piotr chętnie mnie odwiedzał podczas pobytu w Lublinie i często pytał, jak się miewa mój pies Milo, rasy malamut. W tym miejscu chciałbym podkreślić, że nazwa Wydawnictwa MALAMUT nie była przypadkowa, Piotr w przeszłości był właścicielem kilku psów rasy malamut, w tym jednego przygarniętego z ulicy, jak się później okazało wyrzuconego z ambasady kilkumiliardowego państwa. Piotr kochał tę rasę psów, nie było końca zabawom i pieszczotom, jakie doznawał mój Milo podczas wizytacji Piotra na mojej działce. Podczas pierwszego pobytu na działce Piotr mimochodem zauważył, że jest tu pięknie, ale brakuje jednego istotnego elementu – uli i obrazu pracowitych pszczół. To szalony pomysł, pomyślałem, ale z czasem, po zapoznaniu się nieco z biologią pszczół, uznałem, że warto spróbować i trwa to już 8 lat. Wymieniamy się spostrzeżeniami i własnymi doświadczeniami w obszarze zachowania się i hodowli pszczół. Przypomnę, że nie byłem w pasiece Piotra, która jest zlokalizowana gdzieś pod Warszawą przy starym młynie, chętnie Go odwiedzę, bo to właśnie Jemu zawdzięczam początki mojej nowej pasji, która trwa.

Nie sposób nie wspomnieć o cyklu konferencji, które organizował Piotr przy wsparciu profesor Ewy Bulskiej, poświęconych jakości w chemii analitycznej. Pierwsza konferencja odbyła się w Pałacu Staszica w Warszawie, następne były już organizowane w hotelu Rest pod Warszawą. Liczba uczestników była ogromna, a tematyka doskonale komponowała się z potrzebami kształcenia analityków, specjalistów zatrudnionych w akredytowanych laboratoriach. Perfekcyjna organizacja tych konferencji i zakres tematyczny przyciągały wielu nowych uczestników. Ostatnia odbyła się w roku 2019, po czym nadszedł trudny czas pandemii. Wielokrotnie pisałem sprawozdania z przebiegu tych konferencji, a raporty były zamieszczane w kwartalniku „Analityka”. Podsumowując, chciałbym podziękować Piotrowi za ogrom pracy, jaki wniósł, tworząc i prowadząc przez ćwierć wieku Wydawnictwo MALAMUT na bardzo wysokim poziomie. A osobiście dziękuję Ci, Piotrze, za przyjaźń, życzliwość, cenne uwagi, szczególnie te dotyczące naszego wspólnego hobby, bo jako to mówią, pszczelarz to nie zawód, to stan ducha.

Ryszard Dobrowolski



RYSZARD DOBROWOLSKI



JOANNA DOBRZYŃSKA



KINGA MORLO

Obserwowany na całym świecie wzrost zachorowań na choroby nowotworowe prowadzi do zwiększenia produkcji i zużycia leków o działaniu antynowotworowym. Od lat wiodącymi cytostatykami, czyli preparatami działającymi toksycznie na ulegające szybkim podziałom komórki nowotworowe, są kompleksowe związki zawierające w swojej strukturze jony Pt(II). Do leków tych zalicza się przede wszystkim cisplatynę, stosowaną w chemioterapii u około 50% osób cierpiących na nowotwory, jak również oksaliplatynę, karboplatynę, nedaplatynę, heptaplatynę oraz lobaplatynę, które są lekami nowszej generacji niż opracowana ponad pół wieku temu cisplatyna.

Identyfikacja, oddziaływanie na środowisko i usuwanie metabolitów kompleksów platyny

stosowanych w terapii antynowotworowej

Mechanizm działania wszystkich leków zawierających jony Pt(II) jest analogiczny do mechanizmu działania cisplatyny, który można przedstawić w czterech etapach. Pierwszym etapem jest wychwytywanie cząsteczki leku przez komórkę, w drugim etapie następuje aktywacja molekuly poprzez reakcje podstawienia chloru (np. cząsteczką wody), w etapie trzecim cząsteczka wiązana jest z DNA, powodując zmiany w jego strukturze prowadzące, w etapie czwartym, do śmierci komórki. Wychwytywanie cytostatyku przez komórki jest efektem zarówno dyfuzji biernej, jak również aktywnego transportu, w którym udział biorą białka błonowe. W krwiobiegu, gdzie naturalne stężenie chlorków jest stosunkowo wysokie, uwalnianie chlorków z cząsteczki cisplatyny jest tłumione, natomiast we wnętrzu komórek chlorki są zastępowane cząsteczką wody, w wyniku czego tworzone są dodatnio naładowane „uwodnione” cząsteczki leku. Te wodne kompleksy (w szczególności $Pt(NH_3)_2(OH_2)Cl^+$) są bardzo reaktywne i mogą tworzyć kowalencyjne wiązania z zasadami DNA. Końcowe addukty cisplatyna-DNA zawierają skoordynowane wewnątrz- i międzyniciowe wiązania krzyżowe, które aktywują szereg procesów ostatecznie prowadzących do śmierci komórki.

Warto zauważyć, że te reaktywne wodne pochodne cisplatyny są również wykrywane w moczu w formie specyficzynej zależnej od temperatury, stężenia chlorków i pH. Co ciekawe, karboplatyna i oksaliplatyna wykazują zupełnie inny profil reaktywności chemicznej

niż cisplatyna, co wpływa na specjację platyny w moczu osób leczonych tymi związkami. W przypadku osób przyjmujących karboplatynę lek jest wydalany w postaci nienaruszonej, natomiast w przypadku oksaliplatyny w moczu oznaczono aż 17 różnych metabolitów.

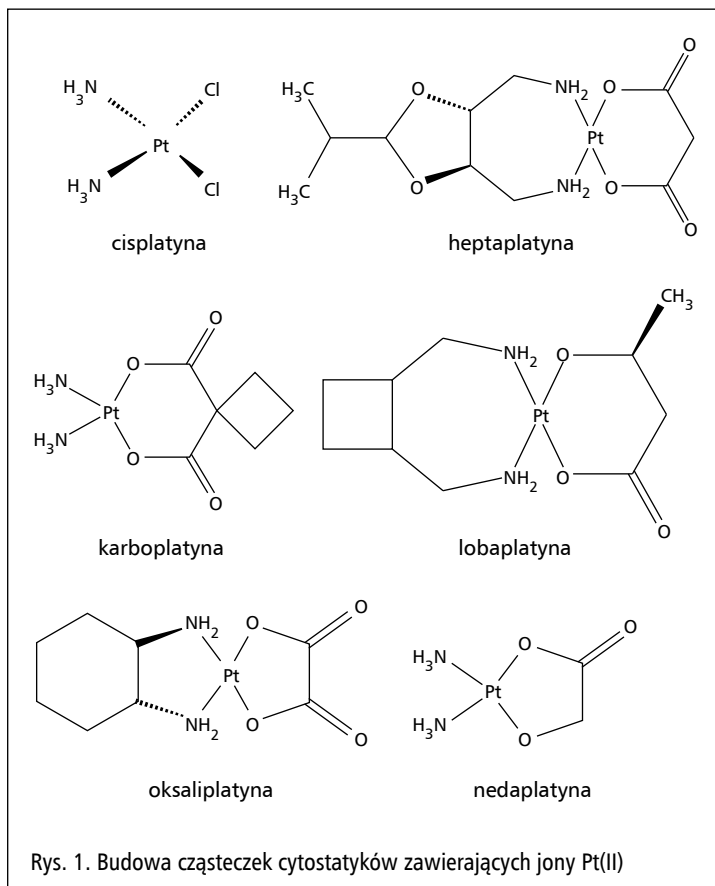
Każdy z wymienionych preparatów podawany jest pacjentom onkologicznym dożylnie w warunkach szpitalnych. Leki te są metabolizowane w organizmie człowieka powoli. Do ich usuwania z organizmu pacjenta dochodzi zarówno w trakcie pobytu chorego na oddziale szpitalnym, jak również po jego opuszczeniu, w warunkach domowych. Wydalanie cytostatyków w postaci niezmienionej oraz ich zmetabolizowanych form skutkuje emisją do środowiska szerokiej gamy związków zawierających platynę. Długotrwałe nagromadzenie się związków platyny w środowisku może prowadzić do wzrostu ich zawartości w poszczególnych składnikach ekosystemu i potencjalnie może stwarzać zagrożenie wynikające z ich właściwości cytotoksycznych, gdyż związki te działają toksycznie nie tylko względem komórek zmienionych chorobowo, ale również względem komórek zdrowych.

Cytostatyki i ich metabolity charakteryzujące się niską biodegradowalnością z oczyszczalni ścieków trafiają w większości do rzek. Do skażenia ścieków wodnych dochodzić może nie tylko w wyniku emisji związków platyny wraz z moczem osób leczonych onkologicznie, ale również na skutek emisji odpadów poprodukcyjnych, pochodzących z zakładów farma-

ceutycznych. Szacuje się, że emisja związków platyny pochodzących ze ścieków z przemysłu farmaceutycznego oraz z płynów fizjologicznych osób dotkniętych chorobami nowotworowymi jest 1–2 rzędy wielkości mniejsza niż emisja platyny związana z aktywnością przemysłową i transportową. Stężenie cytostatyków i ich metabolitów w ściekach szpitalnych, komunalnych i wodach rzecznych zawiera się w zakresie od kilku ng/L do µg/L, badania toksyczności zaś wskazują, że związki te obecne w wodach powierzchniowych z niewielkimi wyjątkami nie wykazują toksycznego działania na organizmy wodne. Jednakże najnowsze dane wskazują na duże niedoszacowanie stężeń związków Pt(II) wykazujących działanie cytostaticzne. Wzrost zużycia cytostatyków zawierających w strukturze jony Pt(II) skłania do wnikliwego przeanalizowania potencjalnego zagrożenia wynikającego z obecności tych związków w środowisku.

Oznaczanie związków platyny w próbkach środowiskowych oraz biologicznych realizowane jest z wykorzystaniem technik chromatograficznych i elektrochemicznych. Z uwagi na niskie zawartości tych zanieczyszczeń stosowane techniki analityczne muszą być wysoce czułe i pozwalać na oznaczanie poszczególnych form specjacyjnych platyny w matrycach o bardzo złożonym składzie. W przypadku oznaczania całkowitej zawartości platyny wykorzystuje się techniki spektrometryczne. W tabeli zestawiono zawarte w literaturze przykłady oznaczania cytostatyków w płynach ustrojowych.

Najwyższy poziom platyny rejestrowano w moczu pielęgniarek, co było prawdopodobnie skutkiem częstego bezpośredniego kontaktu personelu z chorymi i wykonywanych czynności przy podawaniu leków. Obecność platyny stwierdzono też w moczu niektórych techników pracujących w aptekach szpitalnych. Stwierdzono rów-



Rys. 1. Budowa cząsteczek cytostatyków zawierających jony Pt(II)

niez, w przypadku pacjentów onkologicznych, że wraz z moczem wydalają oni pozostałości leków przez ponad 48 godzin. Zarejestrowano też podwyższony poziom platyny w łazienkach znajdujących się w domach pacjentów leczonych onkologicznie. Jednakże zanieczyszczenie to nie skutkowało wykryciem metalu w moczu domowników osób leczonych cytostatykami.

Tabela. Przykłady oznaczeń różnych form platyny w płynach ustrojowych

Anality	Matryca	Technika	Uwagi	LOD
Cisplatin Oksaliplatin Karboplatin	Osocze, mocz	HPLC UV-VIS	Derywatywacja z wodorosiarczanem sodu	20 nmol/L 40 nmol/L 60 nmol/L
Karboplatin	Osocze	HPLC UV-VIS	Derywatywacja z diaminodiotiokarbaminianem	0,025 µg/mL
Oksaliplatin	Mocz	HPLC-ICP-MS		0,05 µg/L
Karboplatin	Mocz	LC-ICP-QMS LC-ESI-TOFMS	Rozcieńczenie izotopowe ¹⁹⁴ Pt	1 ng/g 15 ng/g
Pt	Mocz	AAS	–	4 µg/L
Pt	Osocze, mocz, tkanka	ICP-MS	Próbki roztworzone	5 ng/L
Cisplatin Karboplatin	Mocz	ICP-AES	Wstępna separacja za pomocą chromatografii jonowej	0,1 mg/L
Cisplatin	Mocz	Adsorpcyjna woltamperometria strippingowa (ASV) Woltamperometria pulsowa różnicowa (DPV)	Kroplowa elektroda modyfikowana metalotioneinami	0,5 µmol/L

Po wydaleniu z organizmu ludzkiego zarówno niezmienione związki, jak i ich metabolity przechodzą szereg przemian biologicznych, chemicznych i fizycznych, co zwykle skutkuje otrzymaniem produktów o nowych właściwościach chemicznych. Wykazano, że w roztworach wodnych cisplatyna ulega powolnym reakcjom wymiany ligandów chlorkowych na cząsteczki wody, w wyniku czego powstają kationowe formy monoaquacisplatyny ($\text{PtCl}(\text{H}_2\text{O})(\text{NH}_3)_2^+$) i diaquacisplatyny ($\text{Pt}(\text{H}_2\text{O})_2(\text{NH}_3)_2^{2+}$), które w dalszej kolejności ulegają transformacji do ($\text{Pt}(\text{NH}_3)_2\text{OH}(\text{H}_2\text{O})^+$) i ($\text{Pt}(\text{NH}_3)_2(\text{OH})_2$).

Wydalone z organizmu pacjenta pozostałości leków trafiają do wód, a w dalszej kolejności mogą wiązać się z poszczególnymi składnikami ekosystemu. Stwierdzono, że materiały glebowe najbardziej wydajnie sorbuje cisplatynę, a znacznie słabiej oksaliplatynę i karboplatynę. Transport oksaliplatyny, karboplatyny i cisplatyny w środowisku jest bardzo zróżnicowany. Dlatego też w celu zminimalizowania skażenia środowiska tymi związkami należy podejmować różnego rodzaju działania, najlepiej bezpośrednio u źródła powstawania skażenia.

Toksyczne skutki działania leków zawierających platynę uzależnione są od rodzaju organizmu narażonego na te związki. Stężenia cytotatyków występujące w środowisku nie wykazują szkodliwego działania dla większości organizmów, jednakże ich negatywny wpływ może skutkować zmianami występującymi w przyszłych pokoleniach.

W przypadku alg *P. subcapitata* i cyanobakterii *S. leopoliensis* stężenia cisplatyny spotykane w środowisku nie wywoływały niepokojących efektów, zwrócono jednak uwagę, że w przypadku jednoczesnej obecności kilku cytotatyków możliwe jest wystąpienie negatywnych skutków.

Wykazano, że cisplatyna w stężeniach do 160 $\mu\text{M/L}$ oddziałująca w czasie 4 dni na rzęsy wodne przyczyniła się do zmniejszenia ilości wyrastających liści i zmniejszenia tempa wzrostu organizmu. Wykazano, że stężenie 7 $\mu\text{M/L}$ cisplatyny skutkuje spowolnieniem wzrostu roślin. Rośliny rosące w obecności cisplatyny wykazywały wzrost syntezy białek bogatych w cysteinę, co miało na celu ochronę organizmów przed działaniem metali ciężkich.

W przypadku oddziaływania oksaliplatyny w stężeniach 0,4 $\mu\text{g/mL}$, 10 $\mu\text{g/mL}$ i 100 $\mu\text{g/mL}$ na rzesę wodną przez 7 dni jedynie dla roztworów 10 $\mu\text{g/mL}$ i 100 $\mu\text{g/mL}$ obserwowano negatywne skutki działania. Wyciągnięto zatem wniosek, że oksaliplatyna nie wykazuje działania toksycznego w stężeniach rejestrowanych w warunkach środowiskowych.

Roztwór cisplatyny sporządzony w wodzie destylowanej, a także w wodzie morskiej dodawano do kultur makroalg morskiej *Ulva lactuca*, czas kontaktu organizmu z roztworem cisplatyny wynosił 48 godzin. Wykazano, że akumulacja platyny w algach była większa z roztworu cisplatyny sporządzonego w wodzie destylowanej w porównaniu z tym sporządzonym w wodzie morskiej.

Wykazano, że toksyczność cisplatyny w stosunku do *Chlorella vulgaris* jest istotnie większa niż toksyczność karboplatyny i oksaliplatyny. Obecność cytotatyków powodowała spadek syntezy chlorofilu A i chlorofilu B, proliferacji komórek i zawartości białka w algach w sposób zależny od czasu ekspozycji i dawki. Ponadto cytotatyki obniżały potencjał przeciwutleniający i powodowały wzrost uwalniania dialdehydu malonowego, będącego markerem stresu oksydacyjnego.

Ciekawe obserwacje poczynili włoscy badacze, którzy prowadzili badania obejmujące podlewanie warzyw wodą zawierającą cisplatynę. Wykazali oni, że cisplatyna powodowała zmiany w metabolizmie warzyw. Działanie ekstraktów z warzyw (podlewanych 10 $\mu\text{g/L}$ i 100 $\mu\text{g/L}$ cisplatyny) na limfocyty skutkowało większymi uszkodzeniami genotoksycznymi w tych komórkach, niż miało to miejsce w przypadku oddziaływania na nie czystego roztworu cytotatyku. Na podstawie uzyskanych wyników stwierdzono, że jest mało prawdopodobne, aby stężenia leków przeciwnowotworowych obecne w środowisku spowodowały śmierć organizmów żywych, wskutek zjedzenia skażonych warzyw, jednakże podkreślono, że zanieczyszczenia te mogą wywierać istotny wpływ na zdrowie ludzi.

Uwalnianie cisplatyny do środowiska wodnego może również mieć wpływ na faunę wodną. Badano wpływ cisplatyny w zakresie 125 $\mu\text{g/L}$ – 1000 $\mu\text{g/L}$ na parametry fizjologiczne i zachowanie rozwielitek podczas pływania. Autorzy wykazali, że prędkość, przebyta odległość, efektywność przemieszczania i częstotliwość przeskakiwania zostały zahamowane w sposób zależny od czasu ekspozycji i stężenia cisplatyny. Ponadto narażenie miało wpływ na parametry fizjologiczne, takie jak aktywność kończyn piersiowych i częstość akcji serca. Według autorów publikacji z uwagi na fakt, że cisplatyna w stężeniu występującym w środowisku wpływa na parametry życiowe rozwielitek, powinna być uznana za substancję niebezpieczną dla zooplanktonu.

Toksyczne działanie roztworów cisplatyny o stężeniu 100 ng/L zaobserwowano również w przypadku wieloszczetów z gatunku *Nereis diversicolor*. Po 14 dniach ekspozycji na roztwór cisplatyny obserwowano działanie neurotoksyczne oraz zaburzenia odruchów bezwarunkowych. Hamowanie enzymów przeciwutleniających, takich jak dysmutaza nadmanganowa i katalaza oraz enzymu drugiej fazy biotransformacji, glikozylotransferazy, zostało skompensowane przez indukcję białek z grupy metalotionein i wzrost poziomu peroksydacji lipidów. Autorzy doszli do wniosku, że uwalnianie cisplatyny do zbiorników wodnych na poziomie ng/L może stanowić zagrożenie dla badanego gatunku wieloszczetów.

Neurotoksyczne działanie cisplatyny w stężeniu 100 ng/L wykazano również w przypadku omułka śródziemnomorskiego. Cisplatyna powodowała zmiany stresu oksydacyjnego w narządach docelowych, zdolności antyoksydacyjnej i uszkodzenia DNA w hemocytach.

Cisplatyna obecna w wodzie na poziomie ng/L, oddziałująca na larwy *Mellita quinquiesperforata*, wykazywała negatywny wpływ na rozwój zarodków. Narażenie *Daphnia pulex* i *Daphnia pulex* na cisplatynę wykazało szereg efektów, takich jak zmniejszenie liczby jaj, modyfikację ekspresji niektórych białek i zwiększenie poziomu enzymów biorących udział w naprawie DNA. Usuwanie cytostatyków z wód jest konieczne, gdyż mogą one wpływać nie tylko na faunę i florę, ale pośrednio również na komórki ludzkie. Oczyszczanie opiera się na procesach adsorpcji, procesach utleniania oraz procesach wykorzystujących organizmy żywe. Usuwanie cytostatyków prowadzone jest z zastosowaniem bioreaktorów membranowych, bioreaktorów membranowych z technologią obróbki końcowej promieniowaniem UV, adsorbentów węglowych, materiałów krzemionkowych z odciskiem jonowym, filtracji membranowej, elektrolizy, ozonowania, fotokatalitycznych reaktorów membranowych czy adsorbentów syntezowanych na bazie kriożeli.

Wydatność usuwania cytostatyków za pośrednictwem przedstawionych wyżej metod jest zależna od rodzaju związku cytostatycznego obecnego w oczyszczanym medium. Najefektywniejsze wyniki oczyszczania wód mogą być osiągnięte poprzez połączenie kilku metod. Usuwanie związków platyny o działaniu cytostatycznym nie było zbyt szeroko badane, dostępnych jest tylko kilka prac dotyczących zastosowania do tego celu bioreaktorów membranowych, zaawansowanych procesów utleniania oraz adsorpcji z wykorzystaniem kriożeli.

W 2007 roku w jednym z wiedeńskich szpitali monitorowano wydajność usuwania cytostatyków zawierających platynę ze ścieków szpitalnych za pomocą bioreaktora membranowego. W celu określenia wydajności usuwania prowadzono oznaczenia stężeń platyny w ściekach wprowadzanych do bioreaktora oraz w ściekach oczyszczonych opuszczających bioreaktor. Stężenie platyny oznaczone techniką ICP-MS w ściekach dostarczanych do bioreaktora mieściło się w przedziale 3 µg/L – 250 µg/L, a opuszczających bioreaktor 2 µg/L – 150 µg/L. Dzięki zastosowaniu techniki HPLC-ICP-MS stwierdzono, że ścieki wpływające do bioreaktora zawierały głównie karboplatynę w formie niezmienionej, podobnie jak ścieki opuszczające reaktor, co było efektem słabego wiązania tej molekuly przez obecną w reaktorze masę. Losy cisplatyny, karboplatyny, oksaliplatyny badano także, stosując układ złożony z bioreaktora membranowego sprzężonego z naświetlaniem ścieków promieniowaniem UV oraz zastosowaniem węgla aktywnego jako adsorbenta. W reaktorze membranowym wydajność usuwania leków platynowych wynosiła około 60%, co było wartością znacznie niższą niż w przypadku cytostatyków mających charakter jedynie organiczny, które nie zawierały w swoich molekułach jonów metali (np. 5-fluorouracyl, doksorubicyna). Wiązało się to głównie z odmiennymi mechanizmami biode-

XXIV

Interdyscyplinarna konferencja chemików analityków, archeologów, historyków sztuki i konserwatorów dzieł sztuki jest organizowana od 1999 roku ułatwiając budowanie współpracy i badań na pograniczu kilku dziedzin nauki

ANALIZA CHEMICZNA W OCHRONIE ZABYTKÓW

Warszawa
28-29 XI 2024
analizazabytkow.pl

gradacji i adsorpcji związków. W przypadku związków platyny w czterech następujących po sobie okresach monitoringu wykryto podobne stężenia całkowite platyny, co prawdopodobnie wynikało ze zbyt krótkiego czasu kontaktu ścieków z osadem czynnym. W tejże pracy wykazano również, że do ścieków szpitalnych wyemitowane zostało jedynie 27% – 34% całkowitej ilości zaaplikowanej platyny, co można wytłumaczyć zbyt krótkim pobylem w szpitalu w porównaniu z biologicznym okresem półtrwania związków platyny podanych podczas terapii. W obu przypadkach mechanizm usuwania cytostatyków związany był z ich adsorpcją przez osad czynny. Uzyskane po oczyszczeniu ścieki sklasyfikowano jako ścieki niskiego ryzyka. Do neutralizacji cytostatyków stosowane są również zaawansowane reakcje utleniania. Procesy te opierają się na wytwarzaniu *in situ* wysoce reaktywnych indywiduów, takich jak rodniki hydroksylowe ($\text{HO}\cdot$), H_2O_2 , O_3 i anionowe rodniki ponadtlenkowe ($\text{O}_2\cdot^-$). Prowadzono badania dotyczące neutralizacji cisplatyny na drodze ozonowania w temperaturze 303K w roztworze niebuforowanym oraz buforowanym o pH 9. Degradacja cisplatyny nastąpiła, zanim roztwór stał się kwaśny, co wskazuje, że degradacja ta przebiega drogą rodnikową. Reakcja cisplatyny z rodnikiem hydroksylowym zachodziła bardzo szybko, po dwóch minutach nie stwierdzono jej obecności w oczyszczanym medium, a pH cieczy zmieniło się z 9 na 3,5. Głównym produktem ozonowania była diaminodichlorodihydroksyplatyna(IV), związek ten był stabilny w czasie. Stosując odpowiednie testy, wykazano, że ozonowanie roztworów przez 240 minut doprowadziło do utraty ich właściwości mutagennych.

Adsorpcja jest prostą i z uwagi na niski koszt jej wykonania łatwo dostępną techniką, pozwalającą na oddzielenie określonych zanieczyszczeń, na przykład cytostatyków zawierających platynę. Do tej pory zsyntezowano wiele materiałów stałych, które wykazują właściwości adsorpcyjne względem cytostatyków zawierających platynę, są to między innymi mezoporowate krzemionki, biopolimery, materiały węglowe oraz różnego typu nanomateriały.

Z uwagi na fakt, że większość cytostatyków wydalana jest w ciągu pierwszych 24 godzin od przyjęcia, w celu niedopuszczenia do skażenia środowiska metabolitami cytostatyków, zaproponowano oczyszczanie moczu z tych związków z wykorzystaniem filtrów z węgla aktywnego bądź też filtrów zawierających chitozan, biowęgiel czy popiół drzewny. Adsorpcja na tych materiałach w przypadku jonów Pt(IV) wahała się od 0,23 mg/g do 0,97 mg/g przy zastosowaniu dawki adsorbentu wynoszącej 10 g/L w rozcieńczonym moczu. Do adsorpcji cisplatyny stosowano też kalcynowany gibbsyt. Cisplatynę, karboplatynę i oksaliplatynę adsorbowano również na osadzie czynnym. Wywnioskowano, że większość organicznych związków platyny pochodzących z cytostatyków zostaje usunięta w wyniku adsorpcji na różnych ciałach sta-

łych w oczyszczalniach ścieków. Pod kątem usuwania cisplatyny badano również kriozele, uzyskując obiecujące efekty; w ich przypadku osiągnięto pojemność adsorpcyjną wynoszącą 150 mg/g.

Obiecującymi materiałami, które wykazują się wysokim powinowactwem adsorpcyjnym względem związków platyny, są funkcjonalizowane mezoporowate materiały krzemionkowe z odciskiem jonów Pt(II). Materiały te syntezowane metodą zol-żel z tetraetokosylanu i odpowiedniego alkoksylanu pełniącego rolę czynnika funkcjonalizującego w obecności kopolimeru blokowego oraz jonów Pt(II) cechują się znacznym powinowactwem względem związków zawierających jony Pt(II). Dzięki zastosowaniu SBA-15 z odciskiem jonowym Pt(II) funkcjonalizowanego grupami tiocyjanianowymi uzyskano pojemności adsorpcyjne względem jonów Pt(II) wynoszące ponad 70 mg/g. Obecność odwzorowania jonowego w istotny sposób wpływała na przyspieszenie powolnego procesu adsorpcji jonów Pt(II); dzięki obecności sterycznie dopasowanych centrów adsorpcyjnych równowaga procesu osiągnięta była w ciągu kilku godzin, co było bardzo istotną poprawą w porównaniu z 80 godzinami wymaganymi w przypadku analogicznych materiałów bez odcisku jonowego. Obecność odcisku jonowego wpłynęła również na wzrost selektywności procesu adsorpcji jonów Pt(II). Funkcjonalizowane grupami tiocyjanianowymi mezoporowate materiały krzemionkowe z odciskiem jonowym Pt(II) zastosowano do usuwania platyny z moczu zawierającego od 153 $\mu\text{g/L}$ do 206 $\mu\text{g/L}$ platyny w formie jonów Pt(II), cisplatyny, karboplatyny i oksaliplatyny. Wydajność usuwania wymienionych form mieściła się w zakresie od 94,1% dla karboplatyny do 99,8% dla cisplatyny. Z uwagi na dość złożoną i kosztowną procedurę syntezy mezoporowatych adsorbentów krzemionkowych z odciskiem jonowym Pt(II) prowadzone są badania nad syntezą znacznie tańszych materiałów węglowych pozyskiwanych z biomasy wykazujących się wysokim powinowactwem adsorpcyjnym względem jonów Pt(II) oraz zawierających Pt(II) cytostatyków.

Wskazane jest podjęcie działań mających na celu zmniejszenie emisji związków platyny do środowiska wraz z moczem osób przyjmujących cytostatyki. Działania te winny być prowadzone zarówno na oddziałach onkologicznych, jak również w miejscach przebywania pacjentów. Mogłyby one polegać na stosowaniu filtrów moczu selektywnie usuwających związki platyny. Działanie to przyczyniłoby się do znacznego zmniejszenia ilości emitowanych onkopatogenów, jak również mogłoby przyczynić się do odzysku platyny emitowanej wraz z płynami ustrojowymi.

Ryszard Dobrowolski, Joanna Dobrzyńska, Kinga Morlo

Uniwersytet Marii Curie-Skłodowskiej, Instytut Nauk Chemicznych, Wydział Chemii

Ja osobiście postrzegam Ciebie jako Mistrza w tworzeniu dobrej, przyjaznej atmosfery. Twoje opowieści i anegdoty były zawsze pełne życia, kreatywności i inteligentnego humoru.

Drogi Piotrze,

swoją pracą wspierałeś rozwój wiedzy i wymianę informacji w środowisku naukowym, jesteś osobą niezwykle ważną dla nas, środowiska analitycznego. Poprzez publikowanie istotnych artykułów, monografii oraz udostępnianie kluczowych informacji o wydarzeniach i konferencjach, przyczyniłeś się do promocji osiągnięć i niezwykle ważną wymianę wiedzy. Jako redaktor zawsze dbałeś o jakość i rzetelność publikowanych materiałów, inspirując innych do poszerzania horyzontów i rozwijania swoich zainteresowań. Twoje zaangażowanie i wkład w rozwój analityki zasługuje na najwyższe uznanie i wdzięczność z naszej strony.

Ja osobiście postrzegam Ciebie jako Mistrza w tworzeniu dobrej, przyjaznej atmosfery. Twoje opowieści i anegdoty były zawsze pełne życia, kreatywności i inteligentnego humoru. Jesteś osobą bardzo życzliwą i gotową do udzielenia wsparcia. Dziękuję za wszystkie wspólne konferencje, dyskusje i rozmowy, za Twoje zaangażowanie, profesjonalizm oraz serdeczność, które sprawiały, że nasze konferencje były nie tylko udane, ale także niezapomniane. Twoja pasja i umiejętność do uchwycenia chwil i wydarzeń w kadrze, pokazujących relacje międzyludzkie w sposób autentyczny i pełen życia, sprawiła, że zatrzymaliśmy ulotne momenty i emocje na zawsze. Dziękuję Ci za wszystko!

Małgorzata Iwona Szynkowska-Jóźwik



Prof. dr hab. Małgorzata Iwona Szynkowska-Jóźwik

*Instytut Chemii Ogólnej i Ekologicznej,
Wydział Chemiczny, Politechnika Łódzka*



MAŁGORZATA IWONA
SZYNKOWSKA-JÓŹWIK



ALEKSANDRA PAWLACZYK



ELŻBIETA MAĆKIEWICZ



MAGDALENA GAJEK



JADWIGA ALBIŃSKA



PIOTR MALINOWSKI



EWA LEŚNIEWSKA

Między nauką a kryminalistyką

Początki kryminalistyki w ujęciu naukowym

Za jednego z ojców współczesnej kryminalistyki uznaje się Hansa Grossa, austriackiego sędziego śledczego i prokuratora, profesora prawa karnego, pierwszego kierownika Instytutu Kryminalistyki na Wydziale Prawa Uniwersytetu w Grazu, jedynej w tamtym okresie tego typu placówce na świecie. Wydany przez niego w 1893 roku Podręcznik dla sędziów śledczych, urzędników policyjnych, żandarmów itd. to pierwsza na świecie zwarta i całościowa książka zawierająca: ponadczasowe zasady tak zwanego myślenia kryminalistycznego, którymi powinien kierować się sędzia śledczy, prokurator, policjant, sędzia, adwokat czy radca prawny, wytyczne odnośnie do sposobu prowadzenia i dokumentowania czynności procesowych, jak oględziny miejsca zdarzenia, przeszukanie, eksperyment, przesłuchanie i reguły dotyczące współpracy z biegłymi. Przyjmuje się, że nazwa kryminalistyka funkcjonowała w różnych opracowaniach w początkach XIX wieku, na długo przed wydaniem tego podręcznika, jednakże kontekst, w jakim była ona wykorzystywana, był różny. Niewątpliwie w książce Hansa Grossa kryminalistyka utożsamiana jest z naukowymi metodami śledczymi i z tego względu datę wydania podręcznika uznaje się za początek naukowej kryminalistyki. Współcześnie kryminalistyka zajmuje się poza udowadnianiem istnienia lub braku związku pomiędzy osobami i zdarzeniami także ustalaniem taktycznych zasad i sposobów oraz wprowadzaniem i proponowaniem technicznych

metod i środków pozwalających na rozpoznawanie i wykrywanie ujemnych zjawisk społecznych, a w szczególności przestępstw i ich sprawców. Innymi słowy, kryminalistyka obejmująca technikę, taktykę i strategię zwalczania przestępczości koncentruje się wokół poznawania metod popełniania przestępstw, wykrywania faktu ich popełnienia oraz wykrywania sprawców oraz wypracowywania metod zapobiegania przestępstwom. W ciągu ostatnich 130 lat kryminalistyka zmieniła swoje oblicze, tożsamość i zakres, dynamicznie się rozwinęła, co wynika w dużej mierze zarówno z ogromnego postępu nauki i techniki, jak i z potrzeb wymiaru sprawiedliwości oraz organów ścigania. Kryminalistykę cechuje niewątpliwie interdyscyplinarność, potrafi ona wykorzystać konkretne osiągnięcia szeroko pojętej nauki i twórczo je zaadaptować do realizacji swoich potrzeb, a przez to trudno jest jednoznacznie określić i rozgraniczyć, co współcześnie jest, a co nie jest kryminalistyką.

Ślady kryminalistyczne

Każdy kontakt zostawia ślad – głosi zasada sformułowana na początku XX wieku przez francuskiego pioniera nauk kryminalistycznych dr. Edmonda Locarda. Przestępcy pozostawiają różnego rodzaju ślady na miejscu zdarzenia, które następnie muszą zostać ujawnione, w odpowiedni sposób zabezpieczone, a następnie zbadane przez biegłego. Istnieje wiele definicji śladu kryminalistycznego. Jedna z nich mówi, że ślad kryminalistyczny to *stan rzeczywistości w postaci zjawisk*



Fot. Ślady odcisków palców ujawnione z wykorzystaniem czarnego proszku magnetycznego

i obiektów materialnych mających związek z badanym zdarzeniem, który jest możliwy i przydatny do badań dla celów kryminalistycznych (wykrywczych i dowodowych). Zrozumienie istoty śladu kryminalistycznego pozwala specjalistom na racjonalne postępowanie zarówno podczas zabezpieczania miejsca zdarzenia do chwili oględzin, jak i w czasie samych oględzin.

Techniki instrumentalne w analizie kryminalistycznej

Precyzyjna identyfikacja substancji śladowych stanowiących materiał dowodowy prowadzona w celu wyjaśnienia przestępstwa jest możliwa dzięki zaawansowanym technikom instrumentalnym. Wybór odpowiedniej metody jest determinowany rodzajem śladów kryminalistycznych oraz zakresem prowadzonych badań. Wśród najczęściej stosowanych technik należy wymienić klasyczną analizę jakościową, metody chromatograficzne, spektroskopowe, spektrometrii mas, elektrochemiczne oraz badania mikroskopowe. Użycie zaawansowanych technik instrumentalnych pozwala na analizę szerokiej gamy śladów kryminalistycznych, w tym badanie alkoholi, środków psychoaktywnych, leków, powłok malarskich i podłoży papierowych, mikrośladów, pozostałości po wystrzale z broni palnej, metali i ich stopów, środków kosmetycznych, środków chemicznych używanych w gospodarstwie domowym i wiele innych.

Analiza śladów linii papilarnych i dokumentów

W kryminalistyce istnieje niezwykle ważna zasada, że *jeden obraz jest wart więcej niż tysiąc słów*. W myśl tej zasady wciąż poszukuje się nowych technik badawczych umożliwiających obrazowanie. Podejście takie jest niezwykle istotne, gdyż pozwala to nie tylko wykonywać analizę porównawczą próbek wchodzących

w skład materiału dowodowego, ale także uzyskać powiększony obraz niewielkich badanych obiektów. Jednym z najważniejszych śladów kryminalistycznych są ślady linii papilarnych. Charakteryzuje je tak zwana zasada 3N – są **niepowtarzalne** (nie ma dwóch osób, które miałyby identyczny układ linii papilarnych), **niezmienne** (przez całe życie układ linii papilarnych pozostaje taki sam) i **niezniszczalne** (linie papilarne mają zdolność regeneracji, odradzają się po wyleczeniu skaleczeń, chorób skóry lub po ustaniu przyczyn ścierania naskórka, na przykład wykonywanie pracy fizycznej). Przez mniej więcej sto lat odfitki linii papilarnych były jedyną formą identyfikacji osób i zwłok, obecnie wykonuje się również badania materiału biologicznego (analiza DNA). Aktualnie rozwój technologii pozwala coraz częściej na dokonywanie pobierania śladów linii papilarnych i szybkiej identyfikacji osób za pomocą dedykowanych do tego urządzeń (skaner linii papilarnych), ale także otwiera drogę na nowe możliwości badań materiału dowodowego. Współczesna kryminalistyka adaptuje bowiem na swoje potrzeby nowe techniki badawcze i technologie w celu optymalizowania uzyskiwanych wyników i dostarczania ich wymiarowi sprawiedliwości w jak najpełniejszej formie. W tym celu prowadzone są badania w celu identyfikacji substancji egzogennych obecnych na opuszkach palców (np. substancje psychotropowe), składu chemicznego substancji potowo-tłuszczowej, próby oceny czasu, jaki upłynął od pozostawienia śladów, a także wykrywanie i mapowanie informacji molekularnych o znaczeniu kryminalistycznym, co skutkuje uzyskaniem takich informacji, jak płeć, stosowana dieta lub zażywane leki. Dane takie mogą dostarczyć wskazówek, które są pomocne w budowaniu profilu, jak również informacji drugorzędnych istotnych w dochodzeniu kryminalnym.

Następną, niezwykle istotną grupą dowodów, które są powszechnie wykorzystywane w procesach sądowych, są dokumenty. Można je badać metodami klasycznymi (badania grafologiczne polegające na badaniu autentyczności przede wszystkim podpisów i pisma ręcznego) oraz technicznymi (badania pod kątem ustalania autentyczności dokumentów, a także analizy dokumentów zniszczonych oraz nieczytelnych, form fałszerstwa dokumentów i technik wykonywania dokumentów). Różnego rodzaju techniki badawcze, w tym techniki analityczne, mają swoje zastosowanie w drugiej grupie metod. Wykonywane badania dotyczą między innymi papieru, wypełnień narzędzi pisarskich (pasty długopisowe, atramenty piór wiecznych itp.) i możliwości ich rozróżniania, zadruku/tonerów do drukarek, tuszu do pieczęci, ale także prowadzone są prace mające na celu ustalenie kolejności nakładania/kreślenia linii (długopis-długopis, zadruk-długopis, długopis-stempel itd.) oraz najważniejszego obecnie wyzwania związanego z ustalaniem wieku dokumentów. Jak powiedział prof. dr hab. Tadeusz Tomaszewski – wiceprezes Polskiego Towarzystwa Kryminalistycznego, Kierownik Katedry Kryminalistyki Wydziału Prawa i Administracji UW: *Dokładne określenie czasu sporządzenia rękopisu jest przy obecnym stanie wiedzy kryminalistycznej niemożliwe, ale cały czas trwają badania kryminalistyczne, które mają do tego doprowadzić. Znaczące osiągnięcia widoczne są głównie w przypadku określania czasu względnego rękopisów.* W badaniach dokumentów sprawdzają się nowoczesne, nieniszczące techniki instrumentalne z możliwością wykonywania obrazowania powierzchni. Techniki te często używane wcześniej jedynie w wykonywaniu badań naukowych w dziedzinach chemicznych lub fizycznych, obecnie weszły do użytku w wielu laboratoriach kryminalistycznych badań dokumentów. Niezwykle istotnym aspektem są możliwości uzyskiwania pełnego składu chemicznego badanych próbek, a tym samym porównywania, identyfikacji i dyskryminacji



Fot. Ślady linii czerwieni wargowej ujawnione z wykorzystaniem czarnego proszku magnetycznego

nakreślonych linii artykułem piśmienniczym, zadruku (za pomocą drukarki atramentowej lub laserowej) oraz stempli. Organy ścigania przez dziesięciolecia zajmowały się ogromną liczbą przypadków fałszowania (podrabiania) lub modyfikacji (przerabiania) dokumentów. Nowoczesne technologie umożliwiły popełnianie przez przestępców coraz bardziej wyrafinowanych form fałszerstw, co z kolei skutkowało koniecznością stosowania bardziej zaawansowanych technik analitycznych w wykrywaniu tychże fałszerstw. Analiza składu różnego rodzaju materiałów kryjących oraz kolejności ich nakładania jest szczególnie istotna w przypadkach, gdy zachodzi podejrzenie, że dokument został zmieniony bez wiedzy jednej ze stron. Ustalając, czy linia nakreślona artykułem piśmienniczym czy też zadruk został wykonany jako ostatni, możliwe jest rozstrzygnięcie tego typu sporu prawnego. Analiza taka nie jest jednak oczywista ze względu na: szeroką gamę dostępnych artykułów piśmienniczych (różne rodzaje piór, pióra wieczne, długopisy, długopisy żelowe), duży asortyment dostępnych na rynku drukarek, ogromną ilość tonerów i ich zamienników oraz nieznaną skład chemiczny zawartości wkładów objęty tajemnicą handlową.

Analiza kosmetyków, rozmazów kosmetyków oraz opakowań do nich dedykowanych

Zgodnie z wcześniej wspomnianą zasadą stworzoną przez Edmonda Locarda, należy oczekiwać, że każdy kontakt pozostawia ślad. Locard udowodnił zasadność sformułowanej przez siebie reguły na długo przed jej oficjalnym ogłoszeniem. W 1912 roku rozwiązał on sprawę zabójstwa popełnionego przez Emila Gourbina, urzędnika bankowego, który udusił swoją dziewczynę, Marie Latelle. Mimo żelaznego alibi Gourbina Locard dowiódł jego winy na podstawie między innymi wyników badań wyskrobin pozyskanych spod paznokci. Zawierały one poza płatkami skóry również różowe drobiny, których skład pokrywał się ze składem pudru do twarzy ofiary, sporządzonego na specjalne zamówienie przez miejscowego aptekarza. Chociaż znaczenie tego typu śladów zostało wykazane już w 1912 roku, przyjmuje się, że pierwsze naukowe doniesienia dotyczące możliwości wykorzystania porównania składu chemicznego śladów szminki w analizach kryminalistycznych sięgają lat pięćdziesiątych XX wieku. Niewątpliwie rozwój nowoczesnych technik analitycznych, a jednocześnie wzrost ich czułości i rozdzielczości, przyczynił się do istotnego poszerzenia obszaru prowadzonych badań śladów wcześniej uznawanych za bezużyteczne. Zatem obok tradycyjnie przeprowadzanych badań w zakresie oceny bezpieczeństwa kosmetyków wykonywane są zatem i te ukierunkowane na analizy o charakterze dyskryminacyjnym oraz klasyfikacyjnym zarówno rozmazów szminek, jak i innych kosmetyków.

Z punktu widzenia kryminalistyki kosmetyki są rodzajem dowodu fizycznego, które można znaleźć na

niektórych miejscach przestępstw, to jest włamania, zabójstwa lub nawet gwałty; przy czym mogą one być pozostawione nie tylko na ubraniach, ale także na niedopałkach papierosów, kubkach lub samej skórze. Zasadniczo dowolna powierzchnia lub materiał jest narażony na rozmary i plamy kosmetyków, z tego powodu ślad ten często może okazać się kluczową poszlaką pozwalającą na wyciągnięcie bardziej spójnych wniosków.

Wstępna analiza składu rozmazu umożliwia dokonanie jego klasyfikacji jako przynależącego do konkretnego produktu. Przykładowo, jeśli głównymi składnikami są oleje i woski, wówczas rozmaz taki zostałby sklasyfikowany jako szminka. Pozostałości po tych produktach to najczęściej spotykane rozmary kosmetyczne na miejscach zdarzeń. Badania z ich udziałem skupiają się przede wszystkim na analizie: rozmazów w różnych kolorach wyprodukowanych przez tego samego producenta, rozmazów o zbliżonym kolorze, ale pochodzących od różnych producentów i zgodności składu rozmazów w obrębie określonego koloru i wspólnego producenta. Co więcej, bardziej dogłębne badania chemiczne wspomnianych rozmazów kosmetyków, w szczególności z wykorzystaniem preferowanych w analizach śladów kryminalistycznych technik nieniszczących (np. techniki laserowe), pozwala na porównanie składu rozmazu o nieustalonej tożsamości pochodzącego z miejsca zdarzenia z próbką na przykład znajdującą się w posiadaniu podejrzanego. Ze względu na brak odpowiednich baz danych konieczne jest poszukiwanie ewentualnych podobieństw w składzie i kolorze próbek kosmetyków pozostawionych w analogicznych warunkach, co zabezpieczone ślady, zatem na określonych rodzajach podłoży to jest skóra, papier, szkło, bawełna, i niejednokrotnie poddawanych procesom przyspieszonego starzenia.

Ponadto, szminka lub inny produkt kosmetyczny może również stanowić źródło innego rodzaju śladów. Poza charakterystyką rodzaju substancji śladowo-twórczej wykonywane są badania w kierunku oceny potencjału identyfikacyjnego śladów pozostawionych z udziałem kosmetyków, to jest analiza linii czerwieni wargowej czy poletkowej budowy skóry, a ich wykorzystanie będzie w dużej mierze zależało od prawidłowości czynności podjętych na miejscu zdarzenia. Mimo że śladów linii czerwieni wargowej ujawnianych i zabezpieczanych na miejscach zdarzeń jest relatywnie niewiele, to jednak ich potencjał identyfikacyjny, z uwagi na mnogość cech indywidualnych, wydaje się niezaprzeczalny.

Kosmetyki mogą być także źródłem bardzo cennych informacji odnośnie do osoby, która ich używała. Współczesne narzędzia pozwalają niekiedy na pozyskanie pełnego profilu DNA osoby, która używała danego kosmetyku bądź aplikatora kosmetyku, spośród których gąbki do makijażu, a następnie błyszczki i szminki uznaje się za najbardziej przydatne do celów kryminalistycznych w obszarze typowania i identyfikacji.

Kolejnym aspektem badań z udziałem kosmetyków jest ocena ich autentyczności. Podrabianie stanowi wszechobecny problem dotyczący między innymi branży kosmetycznej i dóbr z górnej półki cenowej, to jest perfum. W przeciwieństwie do oryginalnych produktów, te podrabiane zwykle nie spełniają wymogów znajdujących się w przepisach dotyczących ich bezpieczeństwa, niejednokrotnie zawierając substancje nieuregulowane prawnie, narażając tym samym konsumentów na potencjalne konsekwencje zdrowotne oraz ekonomiczne. Jak wykazano powyżej, zwykle przedmiotem badań kryminalistycznych jest sam produkt, na przykład kosmetyk, czyli zawartość opakowania. Jednakże analiza jego opakowania (szklanego czy papierowego), stanowiącego integralną część tego produktu, może okazać się alternatywnym podejściem w ocenie jego oryginalności. Przeprowadzone badania dowiodły, że możliwe jest identyfikowanie i rozróżnianie materiałów kryjących, to jest tonery, w zależności od producenta, typu i rodzaju urządzenia drukującego. Również rezultaty badań szklanych opakowań na przykładzie butelek dedykowanych do perfum i produkowanych w innych zakładach produkcyjnych i w różnych krajach potwierdziły możliwość dyskryminacji źródeł szkła w kierunku wykrywania podrobionych produktów. A zatem wstępne wyniki pozwalają na dzień dzisiejszy na potwierdzenie możliwości weryfikacji autentyczności produktów jedynie na podstawie różnic w składzie pierwiastkowym opakowania, bez konieczności naruszania samego produktu. Badania takie obejmują zarówno okruszy szkła, tonery, jak i podłoże papierowe w oparciu o wybrane elementy o niewielkich rozmiarach, co pozwala niejednokrotnie na wnioskowanie odnośnie do źródła pochodzenia próbek w zależności od wybranych, takich parametrów jak marka, rodzaj produktu przynależący do określonego opakowania, seria produkcyjna czy kraj pochodzenia.

Analiza napojów alkoholowych

Rosnący popyt oraz galopujące ceny to podstawowe czynniki wpływające na aktywizację szarej strefy oraz obrót produktami nielegalnymi i podrabianymi. Trend ten jest wyraźnie widoczny w branży alkoholowej. Stowarzyszenie Polska Wódka podaje, że krajowy budżet traci 2 mld złotych rocznie w następstwie funkcjonowania tak zwanego szarego rynku wyrobów alkoholowych. Z uwagi na złożoność problemu fałszerstw alkoholi oraz wzrastającą liczbę przypadków ich występowania, istnieje pilna potrzeba wprowadzenia skutecznych narzędzi umożliwiających szybką weryfikację autentyczności napojów alkoholowych. Najczęściej, w celu uzyskania korzyści majątkowych nieuczciwi dystrybutorzy rozprowadzają alkohol przemysłowy, techniczny czy kosmetyczny jako spożywczy. Obecność substancji chemicznych używanych powszechnie do denaturacji alkoholu

przemysłowego i związane z tym zanieczyszczenia stanowią niejednokrotnie śmiertelne zagrożenie dla potencjalnego konsumenta. Powszechną praktyką wśród fałszerzy jest próba usunięcia substancji skażających (głównie benzoesanu denatonium) z alkoholu przemysłowego za pomocą podchlorynu sodowego, co prowadzi do wytworzenia chloroformu, którego obecność najczęściej spotyka się w nielegalnych alkoholach. Kolejnym poważnym zagrożeniem dla konsumentów jest wyflukiwanie toksyn z narzędzi i urządzeń używanych przez fałszerzy do nielegalnej destylacji oraz przechowywania alkoholu, a nieprzystosowanych do kontaktu z produktami spożywczymi. Oryginalni producenci stosują odpowiednie normy produkcyjne i przeprowadzają liczne kontrole, aby zagwarantować brak niepożądanych zanieczyszczeń z materiałów mających kontakt z napojami alkoholowymi.

Mimo że do powstania wyrobów alkoholowych konieczny jest ten sam proces fermentacji alkoholowej, to rodzaje trunków znacząco różnią się od siebie. W każdym przypadku decydujący wpływ na skład chemiczny alkoholu ma inny czynnik. Dla wyrobów niskoprocentowych będą to przede wszystkim surowce użyte do ich produkcji oraz warunki agrochemiczne. Dla alkoholi wysokoprocentowych decydującym czynnikiem wydaje się aparatura produkcyjna oraz warunki ich dojrzewania i przechowywania. Badanie składu chemicznego alkoholi jest konieczne do utrzymania jakości produktu, kontroli poszczególnych etapów produkcyjnych, powtarzalności cech sensorycznych lub ochrony marki przed potencjalnymi fałszerstwami. Analiza napojów alkoholowych najczęściej sprowadza się do określenia stężenia lotnych związków organicznych, zawartości cukrów, obecności związków polifenolowych i kontroli wybranych parametrów sensorycznych. Określenie charakterystycznych związków i profili smakowo-zapachowych umożliwia ocenę jakości i autentyczności badanego alkoholu. Zwłaszcza analiza estrów, mających największy wpływ na aromat alkoholi, może służyć jako wskaźnik do identyfikacji pochodzenia, rodzaju czy wieku badanego trunku. Również informacje na temat zawartości poszczególnych pierwiastków w wyrobach alkoholowych są ważne nie tylko dla producentów, ale przede wszystkim dla konsumentów w celu oceny potencjalnych zagrożeń dla ich zdrowia związanych ze spożywaniem alkoholu. Co więcej, dane ilościowe na temat stężeń wybranych pierwiastków mogą być wykorzystane do scharakteryzowania jakości, pochodzenia botanicznego oraz geograficznego i autentyczności alkoholi, co jest tak bardzo ostatnio pożądane przez odbiorców.

Głównym źródłem związków nieorganicznych w roślinie są pochodzące z gleby sole mineralne, stąd elementarny skład wina jest odzwierciedleniem „profilu pierwiastkowego” gleb w winnicach, w których uprawiano owoce, oraz stan rośliny, z któ-

rej wyprodukowano alkohol. Co więcej, pozytywna dyskryminacja win jest najbardziej skuteczna, gdy badane są próbki z różnych regionów tego samego kraju. Według niektórych źródeł to właśnie szczegółowa analiza pierwiastkowa, poparta oceną chemo-metryczną, jest najlepszym narzędziem do określenia regionu i pochodzenia win.

W przypadku alkoholi wysokoprocentowych takich jak whisky stężenia pewnych metali (np. miedzi) są determinowane przez użyty w czasie produkcji sprzęt. Na podstawie zawartości miedzi możliwa jest identyfikacja rodzaju whisky (*single malt*, *blended*), który jest powiązany z rodzajem destylacji (alembikowa lub kolumnowa). Jako źródło pochodzenia Cu należy wskazać alembik, czyli naczynie destylacyjne dedykowane do produkcji *single malt* whisky, które jest wykonane z miedzi. Różnice w poziomie tego pierwiastka mogą być wykorzystywane do oceny ewentualnych zafałszowań związanych z procesem produkcji. Z kolei oszustwa wynikające z nieprawidłowego okresu starzenia alkoholu możliwe są do identyfikacji na podstawie stężenia siarki, której poziom obniża się wraz z czasem przebywania alkoholu w beczce. Bez wątplenia ogromny wpływ na zmieniający się z czasem dojrzewania „profil pierwiastkowy” whisky ma drewniana beczka, w której trunki spędza minimum 3 lata. Starzenie alkoholu w stałym kontakcie z drewnianą powierzchnią może wpływać również na poziom innych pierwiastków związanych ze składem chemicznym drewna i procesami jego obróbki takimi jak konserwacja czy opalanie (P, Mn oraz K).

Podsumowanie

Rozwój nowoczesnych i zaawansowanych technologii oraz metodyki badawczej przyczynia się do coraz bardziej skutecznego użycia materiału dowodowego w kryminalistyce. Wykorzystanie różnych metod analizy śladów, w tym nowoczesnych technik instrumentalnych, stanowi nieocenioną pomoc dla śledczych wykrywających sprawców przestępstw. Mimo intensywnego rozwoju technologicznego kryminalistyka nadal stoi przed wieloma wyzwaniami, to jest ustalanie wieku śladów, dokumentów czy analiza nowych substancji psychotropowych. Wsparcie badań naukowych, innowacje technologiczne, ciągłe doskonalenie oraz rozwijanie nowych metod i procedur są kluczowe dla uzyskania lepszych możliwości badań identyfikacyjnych, jak również wiarygodnego wnioskowania i dostarczania ważnych wyników dla potrzeb wymiaru sprawiedliwości.

**Małgorzata Iwona Szynkowska-Jóźwik,
Aleksandra Pawlaczyk, Elżbieta Maćkiewicz,
Magdalena Gajek, Jadwiga Albińska,
Piotr Malinowski, Ewa Leśniewska**
Instytut Chemii Ogólnej i Ekologicznej,
Wydział Chemiczny, Politechnika Łódzka

**Mam nadzieję, że
będziemy kontynuować
rozwój naszego
analitycznego środowiska
poprzez wprowadzenie
nowych inicjatyw.
W tym celu proponuję
utworzenie Newslettera.**

Drogi Piotrze,
chciałabym podziękować Ci za wspaniałą i odpowiedzialną pracę, jaką wykazałeś jako redaktor naszego czasopisma fachowego. Jestem wdzięczna za Twój profesjonalizm, zaangażowanie oraz dbałość o wysoki poziom treści prezentowanych w naszym czasopiśmie analitycznym. Dzięki temu nasze publikacje były nie tylko wartościowe merytorycznie, ale także atrakcyjne dla czytelników. Dziękuję za piękne okładki, które inspirowały mnie do rozszerzenia wiedzy związanej z historią sztuki, za piękne zdjęcia będące wspomnieniem naszych spotkań konferencyjnych, a także za długie rozmowy na niezliczoną nieprawdopodobną ilość tematów. Cieszę się, że mogę przebywać i pracować z tak utalentowanym i zaangażowanym profesjonalistą. Mam nadzieję, że będziemy kontynuować rozwój naszego analitycznego środowiska poprzez wprowadzenie nowych inicjatyw. W tym celu proponuję utworzenie Newslettera, który będzie stanowił biuletyn informacyjny dla naszych analityków, dostarczając najnowszych wiadomości z naszej dziedziny. Wyobrażam sobie, że zawartość będzie obejmować różnorodne obszary tematyczne, prezentowane przez ekspertów. Co sądzisz o tym pomysle?

Danuta Barałkiewicz

Prof. dr hab. Danuta Barałkiewicz
Uniwersytet Adama Mickiewicza w Poznaniu



ADAM SAJNÓG



ELWIRA KOKO



KAROLINA PASZYŃSKA



DANUTA BARAŃKIEWICZ

Zróznicowany skład roślin wynika z szeregu takich czynników, jak rodzaj gleby, nawozy, metody uprawy, przechowywania i przetwarzania, którym towarzyszą zanieczyszczenia wody, gleby i powietrza spowodowane spalaniem paliw, zanieczyszczonymi nawozami i produkcją przemysłową. Wysokie ryzyko włączenia do łańcucha pokarmowego pierwiastków wywołujących efekty toksyczne spowodowane jest słabą barierą fizjologiczną roślin i wchłanianiem pierwiastków toksycznych, a także rozwojem wysokiej tolerancji na ich wysoki poziom oraz słabą reakcją na stres spowodowany obecnością metali.

Wielopierwiastkowa analiza specjacyjna Cd^{2+} , Pb^{2+} i $(CH_3)_3Pb^+$

w korzeniach ziół zaawansowaną techniką łączoną HPLC/ICP-DRC-MS.

Walidacja i zastosowanie do analizy próbek rzeczywistych

Z aktualnych badań wynika, że najwyższe stężenia ołowiu i kadmu występują w suszonych owocach i warzywach w porównaniu z próbkami świeżymi, przetworzonymi i mrożonymi. Podanie informacji o całkowitej zawartości pierwiastka w próbce żywności nie jest wystarczające, gdyż toksyczne działanie na organizm i biodostępność substancji zależą nie tylko od dawki i sposobu podania, ale także od postaci chemicznej (stanu utlenienia, składu izotopowego, struktury elektronicznej lub molekularnej) pierwiastka.

Nie wszystkie formy specjacyjne ołowiu i kadmu są jednakowo szkodliwe. Za pomocą analizy specjacyjnej możliwa jest obecnie identyfikacja form specjacyjnych pierwiastków i określenie ich ilościowo. Analiza specjacyjna wody i żywności (np. ryb, ryżu, grzybów) pod kątem pierwiastków toksycznych to obszerna dyscyplina wymagająca rozwoju badań i stosowania zaawansowanych technik analitycznych. W ścianach i błonach komórkowych korzeni ołów gromadzi się w największym stopniu (93% – 95%). Organiczne związki ołowiu są bardziej toksyczne niż związki nieorganiczne. Toksyczność organicznych form ołowiu zależy od rodzaju podstawnika w łańcuchu organicznym. Im bardziej rozbudowana podstawiona forma, tym bardziej toksyczna. Tetraetylołów i tetrametylołów ulegają rozkładowi pod wpływem promieniowania, ozonu i rodników hydroksylowych. Rozkładają się na ołów trójalkilowy i dialkylowy, a następnie na jonową postać ołowiu. W środowisku formy jonowe są znacznie trwalsze, a związki zawierające grupę metylową charakteryzują się większą fotostabinością niż te zawierające formy etylowe. Obie formy mogą się kumulować i trafiać do

łańcucha pokarmowego. Kadm jest pierwiastkiem łatwo przyswajalnym i transportowanym do roślin, a w miarę zwiększania się pobierania gromadzi się w korzeniach, podobnie jak ołów. Ponadto jest bardzo podobny do cynku, zastępując go w układach biologicznych. Kadm występuje w środowisku w postaci związków organicznych i nieorganicznych. Rośliny rozwinęły mechanizm obronny polegający na wytwarzaniu fitochelatyn (PC), które wiążą kadm. W porównaniu z ołowiem związki kadmu przekształcają się w najpowszechniejszą formę jonową – Cd^{2+} .

Istotnym problemem w analizie specjacyjnej ołowiu i kadmu oraz ich związków organicznych i nieorganicznych jest niestabilność tych związków w całym procesie analitycznym oraz dostępność odpowiednich certyfikowanych materiałów odniesienia (CRM), które są niezbędne do walidacji procedury analitycznej. Aby zidentyfikować eluowane związki, porównuje się ich czasy retencji z czasami retencji wzorców. W przypadku analizy celowanej jest to podejście właściwe, natomiast w przypadku wykrycia nieznanymi formami specjacyjnymi pierwiastków konieczna jest dalsza analiza strukturalna z wykorzystaniem technik, takich jak ESI-MS czy NMR. Analiza specjacyjna ziół chińskich wymaga selektywnych i czułych metod, gdyż nawet śladowe ilości kadmu i ołowiu mogą powodować skutki toksyczne poprzez kumulację w tkankach organizmów żywych. Połączenie dwóch technik, w których jedna odpowiada za rozdzielanie form pierwiastka, na przykład wysokosprawną chromatografię cieczową (HPLC), chromatografię gazową (GC), chromatografię wykluczania (SEC), chromatografię jonową (IC), elektroforeza kapilarna (EC), a druga

za ilościowe oznaczanie tych związków, na przykład atomowa spektrometria absorpcyjna (AAS), spektrometria mas z jonizacją w plazmie sprężonej indukcyjnie (ICP-MS), optyczna spektrometria emisyjna ze wzbudzeniem w plazmie sprężonej indukcyjnie (ICP-OES), pozwala uzyskać pełną informację o analitach w próbkach.

Zastosowanie instrumentu ICP-MS wyposażonego w komorę usuwającą interferencje z gazami kolizyjnymi i reakcyjnymi, na przykład helem, wodorem, tlenem, amoniakiem, pozwala znacząco zredukować sygnał tła powodowany przez cząsteczki wieloatomowe zakłócające mierzony izotop w układzie, znany jako dynamiczna komora reakcyjna (DRC) lub oktopolowy system reakcyjny (ORS). Zgodnie z założeniami głównej procedury specjacji wielopierwiastkowej, badania podzielono na kilka części. Pierwszym krokiem jest określenie całkowitej zawartości pierwiastków w próbkach, aby sprawdzić, ile pierwiastków toksycznych zgromadziły rośliny w trakcie wzrostu, przetwarzania i przechowywania. Kolejną część dotyczy ekstrakcji i oznaczania całkowitej zawartości tych pierwiastków w ekstraktach oraz obliczenia efektywności ekstrakcji. Uzyskane informacje pozwolą ocenić stopień narażenia osób spożywających napary ziołowe na działanie ksenobiotyków. Jednocześnie po ekstrakcji przeprowadza się jakościową i ilościową analizę specjacyjną pierwiastków. Celem pracy było opracowanie nowej procedury analitycznej wielopierwiastkowej specjacji kadmu Cd^{2+} i ołowiu: Pb^{2+} , $(CH_3)_3Pb^+$ w próbkach korzeni ziół metodą HPLC/ICP-DRC-MS. Szczególną uwagę poświęcono optymalizacji warunków rozdzielania i oznaczania, właściwej i szczegółowej walidacji opracowanej procedury oraz zastosowaniu tej procedury do próbek rzeczywistych, ziół chińskich.

Materiały i metody

Materiał badawczy

Próbki korzeni ziół chińskich pozyskano ze sklepu internetowego specjalizującego się w sprzedaży ziół chińskiego pochodzenia. Materiał roślinny wypłukano z zanieczyszczeń, wysuszono i drobno zmielono w młynku kulowym (Mini-Mill Pulverisette 23, Fritsch, Niemcy). Następnie odważono 1 g wysuszonej próbki i przeniesiono do próbki polipropylenowej o pojemności 50 mL z 25 mL wody demineralizowanej (Milli-Q) w temperaturze 100°C. Probówkę umieszczono w wytrząsarce z inkubatorem i wytrząsano przez 20 minut, utrzymując temperaturę 50°C. Po tym czasie próbkę odwirowano (10 min, 1000 obr./min). W celu oznaczenia całkowitej zawartości Pb i Cd w ekstraktach pobrano 2,5 mL supernatantu, dodano 0,15 mL HNO_3 (65%) i rozcieńczono wodą Milli-Q do objętości 10 mL. Do analizy specjacyjnej użyto 1,5 mL supernatantu uprzednio przefiltrowanego przez filtr strzykawkowy 0,45 μm .

Oznaczanie całkowitej zawartości Cd i Pb w ekstraktach wodnych

Analizę wodnych ekstraktów korzeni w celu oznaczenia całkowitej zawartości Pb i Cd przeprowadzono przy

Tabela 1. Parametry pracy przyrządów: A – ICP-MS oraz B, C – HPLC/ICP-DRC-MS

	Parametr	Ustawienie
A – ICP-MS	Spektrometr	Agilent 7700x
	Materiał stożków	Ni
	Przepływ gazu rozpylającego (Ar) (L min ⁻¹)	0,99
	Przepływ gazu pomocniczego (Ar) (L min ⁻¹)	0,90
	Przepływ gazu plazmowego (Ar) (L min ⁻¹)	15
	Moc generatora RF (W)	1550
	Szybkość obrotów pompy perystaltycznej (rps)	0,10
	Przepływ gazu kolizyjnego (He) (mL min ⁻¹)	4,2
	Monitorowane izotopy	¹¹¹ Cd, ²⁰⁸ Pb
	Czas integracji m/z (s)	0,1
	Powtórzenia	3
	Zliczenia na powtórzenie	100
	B – ICP-DRC-MS	Spektrometr
Materiał stożków		Pt
Przepływ gazu rozpylającego (Ar) (L min ⁻¹)		1,04
Przepływ gazu pomocniczego (Ar) (L min ⁻¹)		1,2
Przepływ gazu plazmowego (Ar) (L min ⁻¹)		16
Moc generatora RF (W)		1400
Napięcie detektora analogowego (V)		9,75
Detektor		Dwuzakresowy (analogowy/impulsowy)
Monitorowane izotopy		¹¹¹ Cd, ²⁰⁸ Pb
Tryb zbierania danych		Peak hopping
Czas integracji m/z (s)		0,3
Przepływ gazu reakcyjnego DRC (O ₂) (mL min ⁻¹)		0,4
RPq		Cd: 0,1; Pb: 0,4
RPa	0	
C – HPLC	Chromatograf	PE Series 200 HPLC pump PE Serie 225 HPLC autosampler PE Series 200 column oven
	Kolumna	IonPac CS5A 2x250 mm
	Elucja	Izokratyczna
	Stężenie fazy ruchomej	40 mM EDTA, 20 mM TMAH, 20 mM kwas szczawiowy
	pH fazy ruchomej	4,4
	Szybkość przepływu fazy ruchomej [mL min ⁻¹]	0,4
	Objętość nastrzyku [μ l]	5
	Temperatura kolumny [°C]	20

użyciu ICP-MS Agilent 7700x z ORS i gazem kolizyjnym helem. Krzywe kalibracyjne dla Pb i Cd skonstruowano w zakresie stężeń (0,05–10) $\mu g L^{-1}$, podając jednocześnie 10 $\mu g L^{-1}$ Rh jako wzorec wewnętrzny. Parametry pracy przyrządu przedstawiono szczegółowo w tabeli 1.

Specjacja Cd i Pb w ekstraktach wodnych

Do specjacji Pb i Cd zastosowano spektrometr ICP-DRC-MS PerkinElmer Elan DRC II. Komorę DRC zastosowano do usunięcia interferencji wieloatomowych z tlenem jako gazem reakcyjnym. System HPLC PerkinElmer Seria 200 składał się z pompy, autosamplera i pieca kolumnowego. W celu uzyskania całkowitego rozdzielania form Pb i Cd zastosowano kolumnę jonowymienną HPLC Dionex IonPac CS5A 2x250-mm.

Wyniki i dyskusja

Optymalizacja HPLC/ICP-DRC-MS

Optymalizacja parametrów aparatu chromatograficznego polegała na: doborze kolumny analitycznej odpowiedniej do metody HPLC, przygotowaniu fazy ruchomej składającej się z buforu i modyfikatora organicznego o określonym pH, i doborze natężenia przepływu fazy ruchomej.

Optymalizacja parametrów HPLC/ICP-DRC-MS polegała na monitorowaniu intensywności sygnału dla Cd i Pb podczas regulacji położenia palnika, natężenia przepływu argonu, napięcia soczewek jonowych, mocy plazmy, przepływu gazu reakcyjnego i RPq. Optymalizacja parametrów pozwalających na poprawne rozdzielanie i oznaczenie pierwiastków polegała na określeniu odpowiedniego składu fazy ruchomej, stężeń poszczególnych składników, pH oraz natężenia przepływu fazy ruchomej.

Złożoność składu, siła jonowa i pH fazy ruchomej są głównymi czynnikami wpływającymi na wymianę jonową, a co za tym idzie na efekt rozdzielania. Użycie KOH lub NaOH lub ich soli mogłoby niekorzystnie wpłynąć na działanie ICP-MS poprzez osadzanie się soli na stożkach i rozpylaczu. Zamiast tego do ustalania pH zastosowano roztwór amoniaku i TMAH. Amoniak, obok kwasu szczawiowego, wpływa na zachowanie Pb^{2+} i Cd^{2+} i może mieć istotny wpływ na rozdzielanie jonów. W badaniach nad specjacją Pb metodą HPLC/ICP-MS często stosuje się elucję gradientową z metanolem. Do celów tego badania z ICP-DRC-MS sprzężonym z HPLC z elucją izokratyczną nie stosowano metanolu ze względu na osadzanie się węgla na stożkach i niestabilność plazmy. Przewagą elucji izokratycznej nad elucją gradientową jest przede wszystkim krótszy czas analizy, gdyż nie ma konieczności przywracania kolumny do stanu początkowego po każdej analizie.

Chromatografia jonowa (IC) umożliwia oznaczenie wielu jonów na różnych stopniach utlenienia w jednym pomiarze bez znaczących interferencji i derywatacji. Jednak jej zastosowanie może być utrudnione ze względu na złożoność matrycy.

Jednym z pierwszych badanych składników fazy ruchomej był EDTA będący ligandem stosowanym w chemii analitycznej do kompleksowania kationów metali, w tym Pb^{2+} i Cd^{2+} . Stosując ICP-MS jako detektor, możliwa jest identyfikacja sygnałów różnych pierwiastków pomimo jednoczesnej elucji wielu izotopów. Nadal konieczne jest oddzielenie form specjacyjnych tego samego pierwiastka.

Stosując EDTA, rozdzielono wszystkie sygnały, jednakże najkrótszy czas retencji uzyskano przy najniższym stężeniu EDTA wynoszącym 40 mmol L^{-1} .

Wodorotlenek tetrametyloamoniowy (TMAH) i wodorotlenek tetrabutylamoniowy (TBAH) to mocne zasady rozpuszczalne w rozpuszczalnikach organicznych. W naszej pracy badano wpływ obu składników w stężeniach 10 mmol L^{-1} , 20 mmol L^{-1} i 30 mmol L^{-1} na czasy retencji analitów. Porównując działanie obu związków, można zauważyć, że czasy elucji wydłużają się wraz ze wzrostem stężeń TMAH i TBAH, lecz są krótsze w przypadku stosowania TMAH. Największe różnice w czasie retencji występują dla $(CH_3)_3Pb^+$, natomiast dla Pb^{2+} i Cd^{2+} różnice są mniej istotne. Do przygotowania eluentu użyto TMAH w stężeniu 20 mmol L^{-1} ze względu na lepsze rozdzielanie sygnału w porównaniu ze stężeniem 10 mmol L^{-1} i większy wpływ na pH fazy ruchomej.

Próbki nierozpuszczalne lub trudno rozpuszczalne w wodzie wymagają dodatku modyfikatora organicznego. Metanol został opisany jako organiczny dodatek – modyfikator, poprawiający warunki jonizacji. W przypadku stosowania kwasu szczawiowego zachodzą różne stopnie asocjacji pomiędzy analizowanym pierwiastkiem a czynnikiem chelatującym. Aby sprawdzić działanie kwasu szczawiowego, porównano powierzchnie sygnałów poszczególnych analitów względem stężeń kwasu (10 mmol/L – 30 mmol/L). Otrzymane wyniki wskazują, że powierzchnia sygnałów zmniejsza się wraz ze wzrostem stężenia kwasu. Stężenie kwasu – 10 mmol L^{-1} – było optymalne, szczególnie w kontekście oznaczania śladowych ilości analitów.

Chromatografia jonowymienna opiera się na oddziaływaniu elektrostatycznym pomiędzy grupami funkcyjnymi fazy stacjonarnej a analizowanymi jonami, na które największy wpływ ma pH fazy ruchomej. Wraz ze wzrostem pH eluentu dochodzi do jonizacji i chelatowania analitów, co skraca czas retencji. Badano pH w zakresie 3,8–5,0, dodając 25-procentowy roztwór amoniaku. Najkrótsze czasy retencji dla wszystkich analizowanych form uzyskano przy pH 4,4. W pozostałych warunkach czasy retencji były nieznacznie dłuższe, jednak przy każdym badanym pH możliwe było rozdzielanie sygnałów wszystkich analitów.

Przepływ fazy ruchomej ma wpływ przede wszystkim na rozdzielanie poszczególnych sygnałów. Zbyt mały przepływ może powodować poszerzenie sygnałów i wydłużenie czasu analizy, natomiast zbyt duży wpłynie na pogorszenie rozdzielczości. Inną kwestią związaną z technikami łączonymi jest konieczność dopasowania szybkości przepływu i składu fazy ruchomej z zastosowanym detektorem. Zbadano wpływ natężenia przepływu fazy ruchomej w zakresie $0,35 \text{ mL/min}$ – $0,45 \text{ mL/min}$ na czasy retencji sygnałów analitycznych. Stwierdzono, że poszczególne sygnały zostały rozdzielone w całym zakresie, jednak rozdzielanie było najmniej skuteczne przy największym przepływie. Optymalne natężenie przepływu $0,4 \text{ mL min}^{-1}$ było preferowane ze względu

na dobre rozdzielenie sygnału i stosunkowo krótki czas analizy z czasami retencji 1,15 min dla Cd^{2+} i Pb^{2+} oraz 1,55 min dla $(\text{CH}_3)_3\text{Pb}^+$. Zoptymalizowane warunki instrumentalne rozdzielania Cd^{2+} , Pb^{2+} i $(\text{CH}_3)_3\text{Pb}^+$ dla nowo opracowanej procedury przedstawiono w tabeli 1.

Walidacja procedury analitycznej

W celu sprawdzenia przydatności opracowanej procedury analitycznej do zamierzonego celu oszacowano parametry charakteryzujące procedurę: rozdzielczość sygnałów chromatograficznych, liniowość krzywych kalibracyjnych, granice wykrywalności i oznaczalności, precyzję wzorców oraz odzysk dodatku analitu. Wyniki walidacji przedstawiono w tabeli 2.

Rozdzielczość obliczono dla Pb^{2+} i $(\text{CH}_3)_3\text{Pb}^+$ za pomocą poniższego równania. Uzyskana wartość rozdzielczości dla wzorców $10 \mu\text{g L}^{-1}$ wynosi $R_s = 1,36$, co oznacza całkowite rozdzielanie sygnałów przy względnie wysokich stężeniach obu form ołowiu.

$$R_s = \frac{2(t_1 - t_2)}{w_1 + w_2}$$

Gdzie:

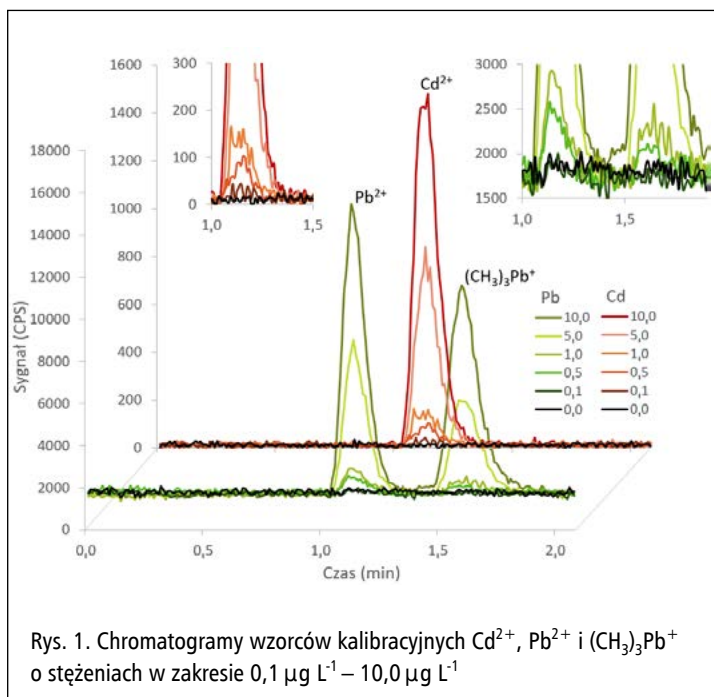
R_s – rozdzielczość dwóch sąsiednich sygnałów,

$t_{1,2}$ – czasy retencji analitów,

$w_{1,2}$ – szerokość sygnału na linii bazowej.

Rysunek 1 przedstawia pełne rozdzielenie i symetryczny kształt sygnałów dla wszystkich analitów w całym zakresie pomiarowym.

Liniowość krzywych kalibracyjnych dla trzech form specjacyjnych obliczono jako współczynnik korelacji R . Wartości R przedstawiono jako zakresy i opierają się na pomiarach wzorców mierzonych w trzech powtórzeniach. Uzyskane wartości R mieszczą się w przedziale od 0,9979 do 0,9998 dla wszystkich analitów, co świadczy o liniowej odpowiedzi detektora na mierzone stężenia. W celu sprawdzenia liniowości jako względnego położenia każdego punktu kalibracji względem krzywej kalibracji można obliczyć wartości y/y_{calc} , czyli sygnału analitycznego (y) podzielonego przez teoretyczną wartość y obliczoną z równania regresji ($y_{\text{calc}} = ax + b$), co przedstawiono na rysunku 2. Największe odchylenia widoczne są dla najniższych wzorców obu

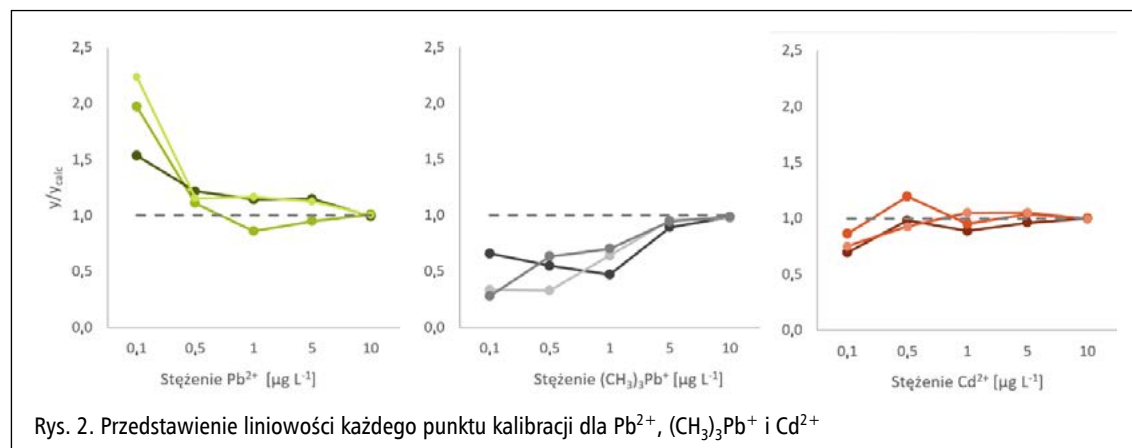


Rys. 1. Chromatogramy wzorców kalibracyjnych Cd^{2+} , Pb^{2+} i $(\text{CH}_3)_3\text{Pb}^+$ o stężeniach w zakresie $0,1 \mu\text{g L}^{-1}$ – $10,0 \mu\text{g L}^{-1}$

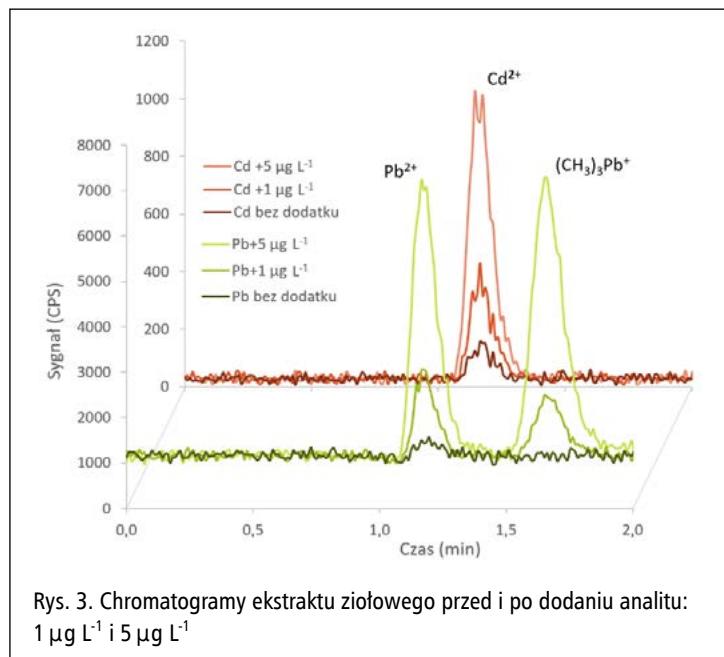
form Pb ($0,1 \mu\text{g L}^{-1}$), gdzie stężenie jest na poziomie LOD. Dla $(\text{CH}_3)_3\text{Pb}^+$ obserwuje się pewien błąd systematyczny aż do stężeń pomiędzy $1 \mu\text{g L}^{-1}$ a $5 \mu\text{g L}^{-1}$, a dla Cd^{2+} liniowość można uznać za dobrą dla wszystkich stężeń.

LOD obliczono według równania: $\text{LOD} = 3,3s_{\text{BL}}$, gdzie s_{BL} jest odchyleniem standardowym powtarzanych pomiarów ślepych próbek. LOQ obliczono jako trzykrotność wartości LOD. Próbkę ślepe (woda Milli-Q) zmierzono w trzech powtórzeniach przed wzorcami kalibracyjnymi. Otrzymane wartości LOD i LOQ są trzykrotnie niższe dla Cd^{2+} niż dla Pb^{2+} i $(\text{CH}_3)_3\text{Pb}^+$, co prawdopodobnie wynika ze znacznie niższego tła dla Cd. Wysokie tło Pb spowodowane jest stosunkowo dużą zawartością tego pierwiastka w solach i związkach stosowanych do przygotowania fazy ruchomej.

Precyzję oszacowano na podstawie wzorców kalibracyjnych o stężeniach $0,1 \mu\text{g L}^{-1}$; $1 \mu\text{g L}^{-1}$ i $10 \mu\text{g L}^{-1}$ mierzonych w trzech powtórzeniach i przedstawiono jako współczynnik zmienności (CV). Precyzja różniła się



Rys. 2. Przedstawienie liniowości każdego punktu kalibracji dla Pb^{2+} , $(\text{CH}_3)_3\text{Pb}^+$ i Cd^{2+}



Rys. 3. Chromatogramy ekstraktu ziołowego przed i po dodaniu analitu: $1 \mu\text{g L}^{-1}$ i $5 \mu\text{g L}^{-1}$

znacznie w zależności od stężenia, a najniższe wartości precyzji uzyskano dla niższych stężeń, 45% – 57% dla $0,1 \mu\text{g L}^{-1}$ i 1% – 5% dla $10 \mu\text{g L}^{-1}$.

Jedną z trudności w analizie specjacyjnej jest potwierdzenie dokładności wyników. Ze względu na problem stabilności form specjacyjnych, dostępność CRM w tej dziedzinie chemii analitycznej jest bardzo ograniczona. Najczęściej stosowaną metodą określania dokładności jest metoda dodatku wzorca do próbki rzeczywistej na poziomie $1 \mu\text{g L}^{-1}$ i $5 \mu\text{g L}^{-1}$, a uzyskane chromatogramy przedstawiono na rysunku 3. Uzyskane odzyski mieszczą się w przedziałach: 77,8% – 92,1%, 91,1% – 114,6% i 120,9% – 126,8% odpowiednio dla Cd^{2+} , Pb^{2+} i $(\text{CH}_3)_3\text{Pb}^+$. W literaturze odzysk dodatku wzorca mieści się w zakresach: 91,3% – 114% dla Pb^{2+} , $(\text{CH}_3)_3\text{Pb}^+$ i innych alkilowych form Pb.

Zastosowanie do analizy próbek rzeczywistych

Bazując na wynikach poprzednich badań, w których opracowaliśmy procedurę analityczną oznaczania całkowitej zawartości pierwiastków w ziołach, Cd i Pb akumulują się w największym stopniu w korzeniach, dlatego też do badań specjacji wykorzystano wyłącznie 10 rodzajów korzeni ziół: 1 (*Notopterygii*), 2 (*Pseudostellariae*), 3 (*Dipsaci*), 4 (*Vladimiriae*), 5 (*Saposhnikovia*), 6 (*Angelicae dahuricae*), 7 (*Puerariae*), 8 (*Clematidis*), 9 (*Codonopsis*) i 10 (*Asparagi*). Oznaczono całkowitą zawartość Cd i Pb w korzeniach ziół po mineralizacji kwasem, a zakresy otrzymanych wyników kształtowały się następująco: $19,5 \mu\text{g kg}^{-1}$ – $798 \mu\text{g kg}^{-1}$ dla Cd i $134 \mu\text{g kg}^{-1}$ – $1450 \mu\text{g kg}^{-1}$ dla Pb. Wyniki przedstawiono w tabeli 3.

Kolejnym krokiem była ekstrakcja Pb i Cd z korzeni. Postanowiono zastosować ekstrakcję wodą o temperaturze 100°C , zamiast agresywniejszych odczynników i warunków, co miało symulować proces sporządzania naparów i umożliwić ocenę narażenia człowieka na dostarczanie organizmowi pierwiastków toksycznych w warunkach codziennego spożywania naparów ziołowych. Ekstrakty poddano analizie metodą ICP-MS i oznaczono całkowitą zawartość Cd i Pb, uzyskując zakresy: $5,7 \mu\text{g kg}^{-1}$ – $182 \mu\text{g kg}^{-1}$ i $8,9 \mu\text{g kg}^{-1}$ – $46 \mu\text{g kg}^{-1}$ odpowiednio dla Cd i Pb. Wyniki całkowitej zawartości Cd i Pb w ekstraktach przedstawiono w tabeli 3, a efektywność ekstrakcji wynosiła 8%–51% dla Cd i 1% – 16% dla Pb. Związki ołowiu wydają się bardziej związane z matrycą korzeni ziół, a zatem mniej podatne na wymywanie niż Cd.

Specjacja Cd i Pb w ekstraktach ziołowych

Do analizy specjacyjnej Pb^{2+} i $(\text{CH}_3)_3\text{Pb}^+$ oraz Cd^{2+} w próbkach ziół chińskich zastosowano technikę HPLC/ICP-DRC-MS. W celu zbadania potencjalnego występowania dodatkowych sygnałów, początkowy czas analizy ekstraktów z korzeni ziół za pomocą metody

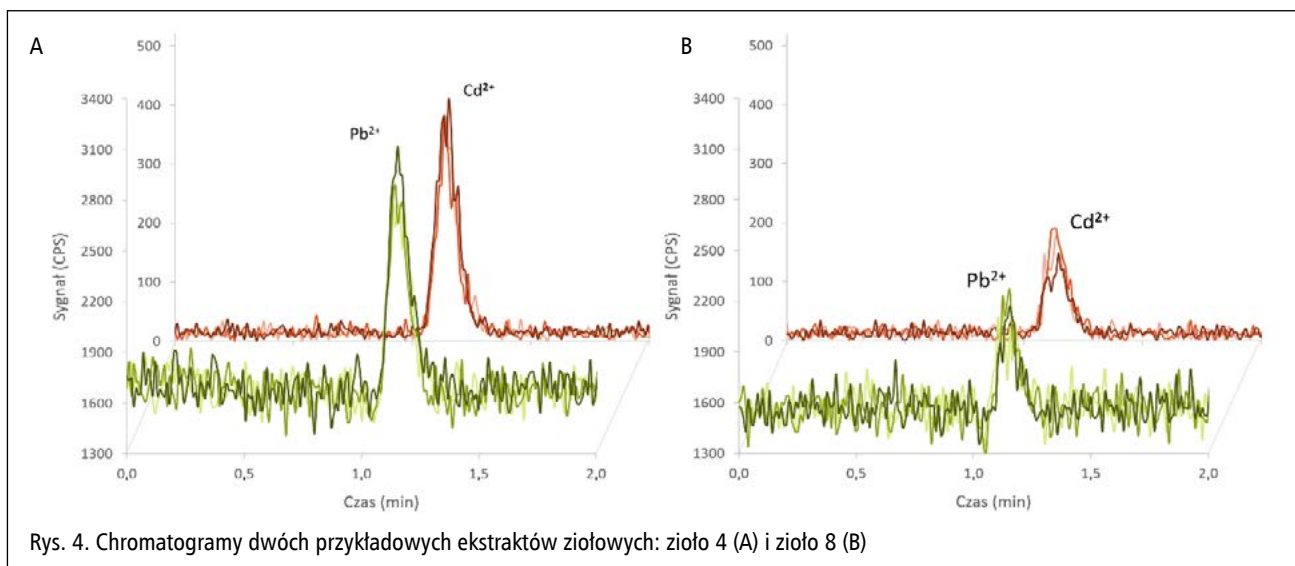
Tabela 2. Parametry charakteryzujące procedurę analityczną oznaczania Cd^{2+} , Pb^{2+} i $(\text{CH}_3)_3\text{Pb}^+$ w ekstraktach ziołowych metodą HPLC/ICP-DRC-MS

Parametr	Analit		
	Cd^{2+}	Pb^{2+}	$(\text{CH}_3)_3\text{Pb}^+$
Zakresy liniowości R	0,9997–0,9998	0,9989–0,9997	0,9979–0,9990
LOD ($\mu\text{g L}^{-1}$)	0,033	0,095	0,11
LOQ ($\mu\text{g L}^{-1}$)	0,10	0,29	0,30
Precyzja [%]			
$0,1 \mu\text{g L}^{-1}$	56,49	44,95	57,07
$1 \mu\text{g L}^{-1}$	9,44	18,31	19,55
$10 \mu\text{g L}^{-1}$	4,60	4,95	1,09
Odzysk [%]			
$1 \mu\text{g L}^{-1}$	92,1	114,6	120,9
$5 \mu\text{g L}^{-1}$	77,8	91,1	126,8

Tabela 3. Całkowite stężenie Cd i Pb oznaczone w korzeniach ziół po mineralizacji z kwasami i ekstrakcji wodnej z podaniem wydajności ekstrakcji oraz podstawowy opis statystyczny wyników

Zioło	Całkowita zawartość Cd $c \pm SD$ [$\mu\text{g kg}^{-1}$]	Całkowita zawartość Cd po ekstrakcji $c \pm SD$ [$\mu\text{g kg}^{-1}$]	Wydajność ekstrakcji [%]	Całkowita zawartość Pb $c \pm SD$ [$\mu\text{g kg}^{-1}$]	Całkowita zawartość Pb po ekstrakcji $c \pm SD$ [$\mu\text{g kg}^{-1}$]	Wydajność ekstrakcji [%]
1	229 \pm 12	76,0 \pm 2,2	33	882 \pm 33	46,00 \pm 0,85	5
2	553 \pm 83	47,0 \pm 3,3	8	621 \pm 37	22,0 \pm 1,1	4
3	642 \pm 64	59,0 \pm 3,8	9	1450 \pm 100	28,00 \pm 0,82	2
4	798 \pm 47	78,0 \pm 2,8	10	852 \pm 41	38,00 \pm 0,74	4
5	75,1 \pm 11	17,2 \pm 0,65	23	701 \pm 12	24,3 \pm 2,8	3
6	19,5 \pm 3,4	5,7 \pm 1,6	29	195 \pm 18	8,90 \pm 0,47	5
7	354 \pm 28	182,0 \pm 4,5	51	388,0 \pm 5,6	43,0 \pm 1,3	11
8	366 \pm 50	29,00 \pm 0,92	8	1160 \pm 31	16,00 \pm 0,15	1
9	79,8 \pm 7,5	6,00 \pm 0,61	8	990 \pm 120	9,30 \pm 0,67	1
10	142,4 \pm 6,2	76,0 \pm 1,8	53	134,0 \pm 3,1	21,0 \pm 1,3	16
Podstawowe parametry statystyczne						
Zakres	19,5–798	5,7–182		134–1450	8,9–46	
Średnia	326	58		737	26	
SD	266	52		419	13	
Mediana	292	53		777	23	
IQR	497	62		693	25	

c – stężenie, SD – odchylenie standardowe trzech powtórzeń, IQR – rozstęp międzykwartyłowy



Rys. 4. Chromatogramy dwóch przykładowych ekstraktów ziółowych: zioło 4 (A) i zioło 8 (B)

HPLC/ICP-DRC-MS został ustawiony na 20 minut. Jednakże, we wszystkich przeprowadzonych analizach nie zarejestrowano żadnych dodatkowych sygnałów, poza Cd^{2+} , Pb^{2+} oraz $(\text{CH}_3)_3\text{Pb}^+$. Udział zawartości oznaczanych form specjacyjnych wynosi średnio 59% i 58% odpowiednio dla Cd i Pb, co przedstawiono w tabeli 4. Pozostała ilość analitu była nieokreślona i nie była widoczna na chromatogramach. Nie można wykluczyć,

że niektóre formy specjacyjne Cd i Pb zostały utracone w trakcie analizy i prawdopodobnie związały się z fazą stacjonarną. Ekstrakty przygotowano w trzech powtórzeniach, a przykładowe chromatogramy dla próbek 4 (*Vladimiriae*) i 8 (*Clematidis*) przedstawiono na rysunku 4. We wszystkich analizowanych próbkach jedynie sygnały Cd^{2+} i Pb^{2+} były powyżej LOD, a w żadnej próbce nie wykryto $(\text{CH}_3)_3\text{Pb}^+$ (rys. 4).

Tabela 4. Stężenia form specjacyjnych Cd^{2+} i Pb^{2+} w korzeniach ziół oznaczone metodą HPLC/ICP-DRC-MS i ich udział w stężeniu całkowitym po ekstrakcji oraz podstawowy opis statystyczny wyników

Ziolo	Cd^{2+} $c \pm SD$ [$\mu g\ kg^{-1}$]	Udział w całkowitym stężeniu $c \pm SD$ [%]	Pb^{2+} $c \pm SD$ [$\mu g\ kg^{-1}$]	Udział w całkowitym stężeniu $c \pm SD$ [%]
1	41 \pm 11	53,9 \pm 7,4	21,1 \pm 2,9	45,8 \pm 1,7
2	26,2 \pm 7,1	55,7 \pm 3,9	13,9 \pm 4,8	63 \pm 10
3	36,4 \pm 4,2	61,6 \pm 9,4	14,5 \pm 1,8	51,7 \pm 3,9
4	49 \pm 6,2	62,8 \pm 3,0	21,1 \pm 1,4	55,5 \pm 3,0
5	10,0 \pm 2,1	57,9 \pm 9,4	16,1 \pm 0,8	66,0 \pm 3,9
6	3,3 \pm 0,7	57,8 \pm 7,6	6,2 \pm 0,5	69,6 \pm 9,3
7	107,8 \pm 9,1	59,2 \pm 1,4	23,4 \pm 1,9	54,4 \pm 2,1
8	20,6 \pm 3,1	71,0 \pm 6,1	8,21 \pm 0,42	51,3 \pm 3,9
9	3,32 \pm 0,89	55,3 \pm 8,1	5,1 \pm 1,1	54 \pm 19
10	49,5 \pm 8,3	65,1 \pm 6,7	7,8 \pm 0,6	37,1 \pm 1,8
Podstawowe parametry statystyczne				
Zakres	3,3–107		5,1–23	
Średnia	35		14	
SD	31		6,7	
Mediana	31		14	
IQR	41		14	

Stosowanie technik łączonych, w których jedna odpowiada za rozdzielanie form specjacyjnych, a druga za identyfikację i oznaczanie analitów, jest obecnie coraz częściej stosowane do badania związków występujących w złożonych matrycach, na przykład w tkankach roślinnych, żywności oraz ziół do celów leczniczych. Według literatury metoda HPLC/ICP-MS nie była stosowana do jednoczesnego oznaczania form specjacyjnych Cd i Pb w ekstraktach roślinnych, za wyjątkiem ryżu.

Wnioski

Opracowano nową procedurę wielopierwiastkowej analizy specjacyjnej Cd^{2+} , Pb^{2+} i $(CH_3)_3Pb^+$ w korzeniach ziół za pomocą zaawansowanej techniki łączonej HPLC/ICP-MS. W celu rozwiązania powyższych problemów przeprowadzono następujące etapy:

- przeprowadzono optymalizację parametrów HPLC, jako czynnika kompleksującego użyto 40 mmol L^{-1} EDTA, optymalne stężenie kwasu szczawowego – 10 mmol L^{-1} , szczególnie w kontekście oznaczania śladowych ilości analitów, najkrótsze czasy retencji (poniżej 2 minut) uzyskano przy pH 4,4, preferowano optymalny przepływ fazy ruchomej na poziomie 0,4 mL min^{-1} ze względu na dobre rozdzielanie sygnału i stosunkowo krótki czas analizy przy czasie retencji 1,15 min dla Cd^{2+} i Pb^{2+} oraz 1,55 min dla $(CH_3)_3Pb^+$;
- wyznaczono parametry instrumentalne HPLC/ICP-DRC-MS. Monitorowano natężenia sygnału dla Cd i Pb podczas regulacji ustawień palnika, natężenia przepływu argonu, napięcia soczewek jonowych,

mocy plazmy, przepływu gazu reakcyjnego w DRC i parametru RPq;

- przeprowadzono pełną walidację procedury analitycznej w celu wykazania wiarygodności otrzymanych wyników pomiaru analitycznego. Oszacowano parametry charakteryzujące procedurę analityczną oraz określono dokładność poprzez metodę dodatku wzorca, tym samym potwierdzono przydatność opracowanej procedury analitycznej do zamierzonego celu.

Ponadto, nowa procedura analityczna służąca do oznaczania trzech form specjacyjnych: Cd^{2+} , Pb^{2+} i $(CH_3)_3Pb^+$ w jednej serii analitycznej okazała się odpowiednia do analizy rzeczywistych próbek korzeni ziół. Opracowaną i zwalidowaną procedurę zastosowano po raz pierwszy do rzeczywistych próbek ziół po ekstrakcji. W 10 ziołach z Chin oznaczono formy specjacyjne Cd^{2+} : (3,3 \pm 0,7) $\mu g\ kg^{-1}$ do (107,8 \pm 9,1) $\mu g\ kg^{-1}$ i Pb^{2+} : (5,1 \pm 1,1) $\mu g\ kg^{-1}$ do (23,4 \pm 1,9) $\mu g\ kg^{-1}$, natomiast w żadnej próbce nie wykryto formy $(CH_3)_3Pb^+$.

Adam Sajnog, Elwira Koko, Karolina Paszyńska, Danuta Baralkiewicz

Zakład Analizy Śladowej, Wydział Chemii, Uniwersytet Adama Mickiewicza w Poznaniu

Podziękowania

Praca została wsparta grantem nr POWR.03.02.00-00-1020/17, współfinansowanym przez Unię Europejską ze środków Europejskiego Funduszu Społecznego w ramach Programu Operacyjnego Wiedza Edukacja Rozwój oraz Narodowe Centrum Nauki w Polsce, grant nr 2017/25/B/ST4/00374.

Dziękuję za Twoją misję dokumentowania fotograficznego życia naukowego polskiej analityki. Tak jak ostatnio rozmawialiśmy, to terabajty zdjęć, o które musimy zadbać, usystematyzować i uczynić dostępnymi dla przyszłych pokoleń.

Nie pamiętam dokładnie, kiedy poznaliśmy się z Piotrem, przepraszam, z Redaktorem Piotrem Bierńkowskim. To było po pierwsze bardzo dawno temu, po drugie, z pewnością na którejś z konferencji analitycznych. To właśnie konferencje wytyczały nasz cykl spotkań, dwa, trzy, czasem cztery razy w roku. Były oczywiście elementy powtarzalne – serdeczne uściski, wymiana spostrzeżeń na tematy bieżące, Piotr „polujący” na najlepsze ujęcia ze swoim gigantycznym aparatem fotograficznym. Ale były też momenty inne niż wszystkie. Zwłaszcza cenilem i będę nadal sobie cenil nasze długie, niebanalne rozmowy na bardzo różne tematy, zarówno dotyczące rozwoju chemii analitycznej w Polsce, jak i te obejmujące nasze doświadczenia podróżnicze.

Piotr jest niezmiernie uważnym obserwatorem, dzięki czemu jego perspektywa jest bardzo szeroka i zawsze inspirująca. Dziękuję, Piotrze, za te wspólne momenty. Dziękuję za te wspólne salwy śmiechu i niezliczone wzruszenia przy stoliku na toruńskich konferencjach monitoringowych w towarzystwie naszych przyjaciół. Dziękuję za Twoją misję dokumentowania fotograficznego życia naukowego polskiej analityki. Tak jak ostatnio rozmawialiśmy, to terabajty zdjęć, o które musimy zadbać, usystematyzować i uczynić dostępnymi dla przyszłych pokoleń. Ale najbardziej dziękuję Ci za to, iż istotną część swojego zawodowego życia poświęciłeś „Analityce”. Naszej „Analityce”. To bez wątpienia wielkie dzieło Twojego życia, za które byliśmy, jesteśmy i będziemy Ci wdzięczni. „Analityka” przez lata była nierozzerwalną częścią krajobrazu polskiej chemii analitycznej i choć zaprzestano jej wydawania, choć próbowaliśmy Cię ze wszystkich sił od tej decyzji odżegnać, tą częścią pozostanie. Pozostanie jako świadectwo epoki, nie tylko czasu gwałtownego rozwoju naszej dziedziny zarówno w obrębie badań naukowych, jak i praktyki laboratoryjnej, ale też wzorcowej wręcz platformy prezentowania w przystępny i ciekawy sposób współczesnych osiągnięć i wyzwań, jakie stają przed analityką chemiczną. Dziękuję, Piotrze, i z niecierpliwością czekam na nasze kolejne spotkanie.

Piotr Stepnowski



Prof. dr hab. Piotr Stepnowski
Katedra Analizy Środowiska, Wydział Chemii,
Uniwersytet Gdański



KLAUDIA GODLEWSKA



MONIKA PASZKIEWICZ



PIOTR STEPNOWSKI

Woda jest kluczowym i niezbędnym składnikiem środowiska warunkującym funkcjonowanie organizmów żywych na Ziemi. Jest również tym komponentem, który posiada największą wrażliwość i długotrwałość negatywnych skutków w razie zanieczyszczenia chemicznego lub mikrobiologicznego. Wydaje się, iż świadomość społeczna potrzeby ochrony wód przed zanieczyszczeniami czy prawidłowego zarządzania zasobami i oszczędzania wody jest coraz większa.

Próbniki pasywne w analizie jakości wód: czy zastąpią standardowe metody pobierania próbek w przyszłości?

Problem niedoboru wody głównie kojarzony jest jako problem ludności Afryki. Natomiast Europa ze względu na ukształtowanie terenu, strefę klimatyczną, obfitość w rzeki i jeziora oraz wysoki poziom rozwoju cywilizacyjnego ukazuje się jako kontynent, którego niedobory i deficyt wody nie dotyczą. Stąd realne zagrożenie zasobów i czystości wód europejskich jest często bagatelizowane. Tymczasem deficyt wody to problem, który dotyczy milionów ludzi na całym świecie, w tym ponad 100 milionów obywateli w Europie. Zapewnienie odpowiedniej jakości tego cennego komponentu środowiska jest obecnie niezbędne, a monitorowanie jakości wody pitnej, wód powierzchniowych czy też ścieków oczyszczonych jest jednym z niezbędnych elementów gospodarki wodnej.

Monitoring wód środowiska prowadzony jest w celu uzyskania informacji jakościowej jak i ilościowej o stanie biologiczno-chemicznym, hydrologicznym i toksykologicznym zasobów wodnych. Umożliwiają one specjalistom rzetelną ocenę zmian zachodzących w wodach środowiskowych, analizę trendów oraz opracowywanie planów i strategii poprawiających jakość wody i zapewniających, spełnianie przez nią swojego przeznaczenia. Obecnie obowiązująca w krajach Unii Europejskiej dyrektywa w sprawie wody pitnej (*Drinking Water Directive 2021/2084*) określa podstawowe normy jakości wody przeznaczonej do spożycia przez ludzi. Nakłada ona na państwa członkowskie obowiązek regularnego monitorowania jakości wody przeznaczonej do spożycia oraz regularnego udzielania informacji

konsumentom. Dodatkowo monitoring zanieczyszczeń substancjami chemicznymi przeprowadzany jest również w takich miejscach, jak: szpitale, zakłady przemysłowe, komunalne oczyszczalnie ścieków, uzdrowiska, kąpieliska, hodowle ryb słodkowodnych i inne miejsca o potencjale źródła zanieczyszczeń.

Współcześnie monitorowanie jakości wody jest nieustannie ważkim wyzwaniem, głównie ze względu na wciąż rosnącą liczbę związków chemicznych o potencjale przedostawania się do środowiska wodnego. Metody analityczne i wiedza na temat efektów toksycznych i ekotoksycznych są opracowane i stosowane dla kilku tysięcy związków chemicznych wobec około stu tysięcy substancji będących w obiegu komercyjnie. Ponadto, każdego roku na rynek trafia mniej więcej dwa tysiące nowych substancji chemicznych. Łatwo zatem wyobrazić sobie skalę wyzwań, przed jaką stoją naukowcy stale poszukujący i rozwijający procedury monitorowania środowiska wodnego, aby uzyskiwane informacje o jakości wody oddawały rzeczywisty i dokładny poziom skażenia wód środowiskowych.

Procedury monitorowania środowiska wodnego

Monitorowanie środowiska wodnego pod kątem obecności zanieczyszczeń chemicznych składa się z kilku kluczowych etapów. W ujęciu klasycznym są to pobór próbki z badanego zbiornika wodnego, jej konserwacja i transport do laboratorium, następnie filtracja i przygotowanie próbki do analizy końcowej, zazwyczaj składający się z etapu wzbogacania analitów i oczyszczania próbki

z substancji przeszkadzających oraz ewentualnego upochodnienia analitów. Ostatnim krokiem jest analiza jakościowa i ilościowa przy użyciu zaawansowanych technik analitycznych. Najpowszechniej stosowaną metodą pobierania wody do analizy jest punktowe pobieranie próbek w określonym czasie i miejscu, co daje nam jedynie pogląd o jakości wody w konkretnym momencie poboru z danego zbiornika. Aby uzyskać bardziej reprezentatywne próbki, należy pobierać wodę według określonego klucza w kilku różnych miejscach oraz na różnej głębokości danego rezerwuaru. Dodatkowo wskazane jest pobieranie rutynowe o różnych porach dnia i roku, aby uzyskane dane o jakości wody odzwierciedlały zmienność sezonową i przyrodniczą. Klasyczną metodą przygotowania próbek w celu analizy związków organicznych jest ekstrakcja do fazy stałej (SPE, ang. *Solid-Phase Extraction*), wciąż uważana za jedną z najprostszych, a zarazem jedną z najbardziej efektywnych i uniwersalnych metod ekstrakcji próbek wody. Jednakże należy pamiętać, iż dobieranie warunków ekstrakcji, w tym rozpuszczalników do przemywania, kondycjonowania złoża i ostatecznie elucji analitów zatrzymanych na sorbencie oraz samego rodzaju i ilości sorbentu, może być bardzo pracochłonne. Istotny postęp w technikach analitycznych wraz z rozwojem nowych i bardziej czułych metod wykrywania substancji chemicznych umożliwiły badanie analitów, które nie były brane pod uwagę w przeszłości. W tym kontekście kluczową rolę odgrywa oczywiście spektrometria mas (MS, ang. *Mass Spectrometry*), najczęściej sprzężona z technikami chromatograficznymi. Spektrometria mas (w różnych trybach jonizacji i analizy) w połączeniu z wysokosprawną lub ultrasprawną chromatografią cieczerową jest najbardziej czułą i wszechstronną techniką spełniającą wymagania monitorowania jakości wody. Jednakże te zaawansowane techniki analityczne wymagają odpowiednich metod pobierania i przygotowywania próbek.

Biorąc pod uwagę dotychczasowe (monitoringowe i badawcze) praktyki analizy stanu zanieczyszczenia środowiska wodnego, należy wskazać na szereg ograniczeń i uproszczeń interpretacyjnych. Przede wszystkim należy każdorazowo pamiętać, iż informacja, jaką uzyskujemy o zanieczyszczeniu wody, dotyczy jedynie danego punktu zbiornika, na danej głębokości w danym czasie pobrania próbki, podczas gdy w zależności od zmienności złożonych czynników hydrologicznych, chwilę wcześniej bądź później, czy nieco głębiej lub płycej, stężenia analizowanego składnika mogą się diametralnie różnić. Dodatkowo zdarzenia epizodyczne, takie jak wycieki lub spływy wód burzowych, których nie mamy świadomości, mogą zawyżyć średnią zawartość analizowanego składnika w przypadku poboru próbki tuż po epizodzie. Innymi słowy, bez wystarczającej powtarzalności pobierania próbek określenie średnich ważonych w czasie stężeń zanieczyszczeń nie jest możliwe. Dlatego też coraz większą wagę przykładają do metod pasywnego (biernego) pobierania próbek, które pozwalają na jednoczesne pobieranie i zateżanie

badanych analitów z różnych matryc w relatywnie długiej jednostce czasu. Dzięki temu, iż próbniki pasywne umieszczane są w środowisku na okres od kilku dni do kilku miesięcy, możliwe jest wykrywanie i analizowanie związków chemicznych w niskich i bardzo niskich stężeniach. Dodatkowo, stosowanie próbników pasywnych pozwala na wyznaczenie średnich ważonych w czasie stężeń badanych zanieczyszczeń (C_{TWA} , ang. *Time-Weighted Average Concentration*). Stanowi to ogromną przewagę nad metodami punktowego pobierania próbek, w których stężenia analitów są często poniżej granicy wykrywalności (LOD, ang. *limit of detection*) oraz granicy oznaczalności (LOQ, ang. *limit of quantification*) wybranej metody instrumentalnej, co nie pozwala na oznaczanie zwłaszcza związków chemicznych występujących w wodzie w śladowych ilościach. Zostało to udowodnione w naszych badaniach, gdzie przy użyciu próbników pasywnych wykryto i oznaczono więcej mikrozanieczyszczeń w wodach powierzchniowych (np. w wodach rzeki Nogat, w wodach jeziora w Sztumskim Polu czy w przybrzeżnych wodach bałtyckich) niż przy zastosowaniu punktowego pobierania próbek i SPE.

Rozwój technik pasywnych

Nieodzownym elementem w ekstrakcji biernej są urządzenia do pasywnego pobierania próbek (PSD, ang. *Passive Sampling Devices*), inaczej zwane próbnikami pasywnymi. Dotychczas zaproponowano dziesiątki rozwiązań konstrukcyjnych umożliwiających izolację i/lub wzbogacanie szerokiej gamy analitów zarówno organicznych, jak i nieorganicznych z każdego komponentu środowiska. Mimo to techniki pasywne są wciąż rozwijane ze względu na rosnącą liczbę nowych (lub wcześniej niewykrywanych) zanieczyszczeń oraz rosnący nacisk na stosowanie zielonych (zrównoważonych) procedur analitycznych.

Większość dotychczas używanych próbników pasywnych stosowanych w środowisku wodnym jest zbudowana w podobny sposób. Zawierają fazę odbierającą (np. rozpuszczalnik, stały sorbent), w której zatrzymywane są anality, oraz fazę ograniczającą (membranę), która działa jako półprzepuszczalna bariera między fazą odbierającą a otoczeniem (matrycą). Zasada działania PSD opiera się na swobodnym transporcie cząsteczek analitów z wody poprzez membranę do fazy odbierającej, na drodze gradientu stężeń analitu pomiędzy środowiskiem zewnętrznym a fazą wewnętrzną próbnika. Szybkość pobierania analizowanych związków do wnętrza próbnika zależy od samej konstrukcji urządzenia, ale przede wszystkim od właściwości fizykochemicznych analitów i zmiennych warunków środowiskowych. W ostatnich latach zdecydowanie rośnie zainteresowanie tego typu trybem pobierania próbek ze środowiska wodnego. Jednym z najczęściej stosowanych i badanych pod kątem użyteczności rodzajów PSD jest próbnik typu POCIS (ang. *Polar Organic Chemical Integrative Sampler*). Próbniki te zazwyczaj działają w trybie

pobierania kinetycznego, czyli zmiana stężenia w czasie powinna pozostać liniowa przez cały czas trwania ekspozycji PSD w wodzie, dzięki obecności membran ograniczających dyfuzję. W związku z tym możliwe jest oszacowanie C_{TWA} na podstawie masy pobranego związku, szybkości pobierania (R_s , ang. *sampling rate*) danego analitu przez próbnik oraz czasu ekspozycji w środowisku.

Ze względu na fakt, iż wciąż dąży się do stosowania procedur analitycznych zgodnych z zasadami zrównoważonego rozwoju, jednym z rozwiązań jest opracowywanie metod pozwalających na jednoczesne pobieranie, wzbogacanie i oznaczanie szerokiej gamy związków chemicznych, tzw. *multi-analytes methods*. Takie podejście może pomóc w minimalizacji etapów procesu analitycznego, zmniejszeniu zużycia rozpuszczalników i energii, zaoszczędzeniu czasu i obniżeniu kosztów analizy. Biorąc to pod uwagę, jednym z trendów w badaniach nad technikami pasywnymi (ale również w klasycznych metodach ekstrakcji) jest poszukiwanie uniwersalnych sorbentów mających właściwości zarówno hydrofobowe, jak i hydrofilowe, co umożliwiłoby jednoczesne, efektywne pobieranie i wzbogacanie ogromnej liczby związków chemicznych o szerokim spektrum właściwości fizykochemicznych. Należy podkreślić, iż innowacyjne sorbenty powinny również charakteryzować się większą pojemnością sorpcyjną (w konsekwencji lepszą czułością i wykrywalnością), stabilnością w matrycy próbki i rozpuszczalnikach stosowanych do elucji, odwracalną sorpcją oraz możliwością regeneracji i ponownego użycia.

Sorbenty w próbnikach pasywnych

Pierwotnie skonstruowane i dostępne na rynku próbniiki typu POCIS zawierają dwa rodzaje sorbentów: trójfazowo domieszkowany kopolimer oraz hydrofilowo-lifilowy kopolimer. Pierwszy z nich to kopolimer styrenowo-diwinyllobenzenowy (S-X3 Bio Beads) domieszkowany hydroksylowaną żywicą polistyrenowo-diwinyllobenzenową (Isolute ENV+) i węglowym adsorbentem (Ambersorb 1500). Podczas gdy drugi to kopolimer [poli(diwinyllobenzeno)-*N*-winylopirolidonu] (Oasis HLB). Oasis HLB jest jednym z najczęściej stosowanych materiałów sorpcyjnych zarówno w klasycznych metodach ekstrakcji, jak i ekstrakcji pasywnej opartych na sorbencie. Polimer HLB zawiera w swojej budowie zarówno fragmenty hydrofobowe (tj. łańcuchy benzenowe i alifatyczne), jak i hydrofilowe (tj. pirolidon). Oryginalnie POCIS-Oasis HLB został zaprojektowany do pobierania polarnych zanieczyszczeń organicznych o współczynniku podziału oktanol-woda ($\log K_{ow}$) od 0,1 do 3,0. Jednakże, zgodnie z literaturą POCIS-Oasis HLB jest w stanie efektywnie pobierać również mniej polarne anality ($0 \leq \log K_{ow} \leq 5$). Komercyjnie dostępne POCIS zawierają 200 mg lub 220 mg złoża typu Oasis HLB w zależności od dostawcy urządzenia. Niestety, koszt ich zakupu jest wysoki, a ponadto możliwe jest ich wyłącznie jednokrotne

użycie, co przy rutynowym monitorowaniu środowiska wodnego jest dalece nieekonomiczne. Jednym z najprostszych sposobów obniżania kosztów pobierania, przygotowania i analizowania próbek środowiskowych jest zmniejszenie masy używanego sorbentu lub też używanie danego materiału sorpcyjnego wielokrotnie. Z drugiej strony zwiększenie masy Oasis HLB może również zwiększyć efektywność ekstrakcji pasywnej, co może być opłacalne w analizach wieloskładnikowych. W literaturze opisano zastosowanie próbników z sorbentem Oasis HLB w ilości od 30 mg do 600 mg, ale najczęściej pozostawano przy 200 mg. Jednakże, niezależnie od użytej ilości sorbentu, jednym z podstawowych ograniczeń klasycznych POCIS-Oasis HLB jest nieefektywne pobieranie i wzbogacanie z wody silnie hydrofilowych i jonowych związków organicznych. Dodatkowo, nie wykazano w literaturze możliwości regeneracji i ponownego użycia Oasis HLB jako sorbentu w technikach ekstrakcji. Stąd, odnotowuje się wciąż rosnącą liczbę badań nad wykorzystaniem innowacyjnych materiałów sorpcyjnych do przezwyciężenia tego ograniczenia i zwiększenia zakresu stosowności próbników opartych na sorbencie.

Od wielu lat coraz liczniejsze badania wskazują, iż nanorurki węglowe (CNT, ang. *Carbon Nanotubes*) charakteryzują się wysokim potencjałem sorpcyjnym i są skuteczniejsze lub równie skuteczne jak powszechnie stosowane sorbenty. Są to materiały supramolekularne, które powstają na skutek cylindrycznego związania się warstw grafenu. Biorąc pod uwagę liczbę arkuszy grafenowych, tworzących strukturę CNT, wyróżnia się: jednościenne (SWCNT, ang. *Single-Walled Carbon Nanotubes*), dwuścienne (DWCNT, ang. *Double-Walled Carbon Nanotubes*) i wielościenne nanorurki węglowe (MWCNT, ang. *Multi-Walled Carbon Nanotubes*). Dane literaturowe wskazują, iż CNT można stosować jako sorbenty w metodach ekstrakcji związków zarówno obdarzonych ładunkiem, jak i obojętnych, od silnie polarnych do silnie hydrofobowych. Dzięki swoim unikalnym właściwościom sorpcyjnym oraz możliwością regeneracji i ponownego użycia, CNT stanowią obiecujący sorbent w technikach pasywnych nie tylko pod względem analitycznym, ale również ekonomicznym.

W ciągu ostatniej dekady również stałe materiały porowate były szeroko badane w celu oceny ich zastosowania w analityce i ochronie środowiska. Materiały te dzieli się na kilka kategorii: naturalne, syntetyczne, nieorganiczne, organiczne, krystaliczne i amorficzne. Jakiś czas temu wprowadzono różne typy hybrydowych ciał stałych organicznych i nieorganicznych, zwanych szkieletami metalo-organicznymi (MOF, ang. *metal-organic framework*). Te nowe układy, składające się z jonów metali (lub klastrow) i łączników organicznych, wzbudziły duże zainteresowanie analityków ze względu na ich zdolność do pełnienia roli materiału sorpcyjnego. MOF charakteryzują się właściwościami fizykochemicznymi oczekiwanymi od efektywnych

Dygestoria i meble laboratoryjne



Meble i dygestoria Köttermann
to bezpieczeństwo, trwałość, ergonomia,
jakość i design w nowoczesnej przestrzeni
laboratoryjnej, którą pomożemy zaaranżować.

**Zapraszamy do kontaktu
i obejrzenia naszych mebli na żywo.**



KOETTERMANN Sp. z o.o.

ul. Szamocka 8, 01-748 Warszawa

tel. 22 832 47 60

exploris.pl@koettermann.com

www.koettermann.com

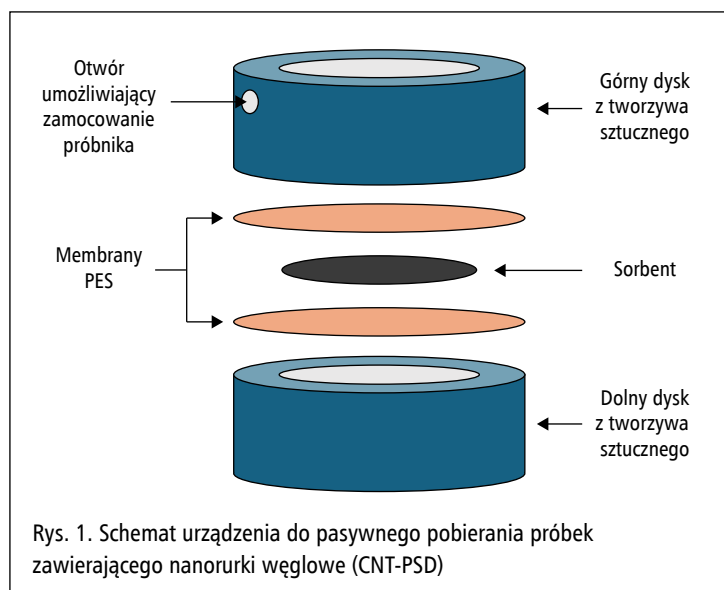
sorbentów, na przykład dużą porowatością, dużą powierzchnią właściwą, obecnością wnęk o jednolitej strukturze i stabilnością termiczną i chemiczną. Różnorodność jonów metali lub łączników organicznych umożliwia projektowanie i przygotowywanie nowych, różnych typów MOF pod względem topologii, struktury i porowatości.

Zastosowanie próbników pasywnych do monitorowania zanieczyszczeń w środowisku wodnym

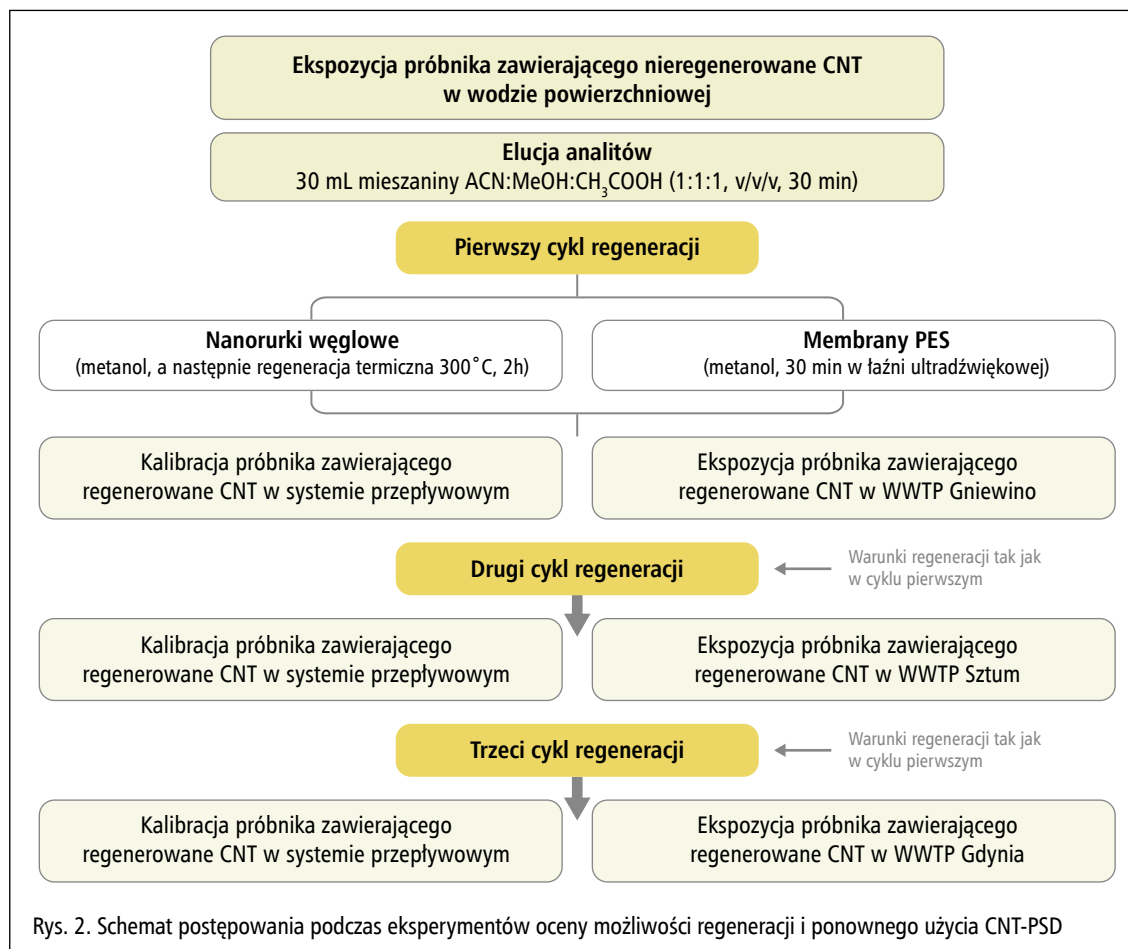
Do monitorowania poziomu zanieczyszczeń w wodach powierzchniowych i ściekach stosowane są różnego rodzaju próbniki pasywne, w tym zawierające półprzepuszczalne membrany (SPMD, ang. *semi-permeable membrane devices*), próbniki ceramiczne (DGT, ang. *diffusive gradients in thin-films*), MESCO (ang. *membrane-enclosed sorptive coating*), PISCES (ang. *passive in situ concentration-extraction sampler*), Chemcatcher, POCIS. Próbnik POCIS został opracowany głównie w celu pobierania polarnych organicznych zanieczyszczeń z wody i obecnie jest jednym z najczęściej stosowanych urządzeń pasywnych. Na przykład w publikacji Alvarez i in. opisano zastosowanie POCIS-PSD, do ekstrakcji pasywnej śladowych ilości hydrofilowych zanieczyszczeń środowiska. Przy użyciu prototypowego próbnika liniowy pobór wybranych herbicydów i farmaceutyków ($\log K_{ow} < 4.0$) zaobserwowano w czasie przekraczającym pięćdziesiąt dni. W ramach przeprowadzonych badań wykonano szereg eksperymentów kalibracyjnych, w tym wyznaczono wartości R_s dla opracowanego próbnika POCIS w różnych warunkach. Na podstawie wyników badań terenowych przeprowadzonych w Wielkiej Brytanii wykryto herbicyd (diuron) w zakresie stężeń od 190 ng/L do 600 ng/L w badanych wodach powierzchniowych. Z kolei, w publikacji Tapie i in. opisano zastosowanie próbnika pharm-POCIS do monitorowania poziomu stężeń farmaceutyków, fenoli,

wielopierścieniowych węglowodorów aromatycznych, hormonów i pestycydów w środowisku wodnym. Na podstawie uzyskanych wyników udowodniono skuteczność POCIS w ekstrakcji pasywnej szerokiej grupy związków z wód powierzchniowych oraz możliwość określenia ich C_{TWA} . W publikacji Vrana i in. opisano wyniki kalibracji *in situ* dla 76 farmaceutyków i ich metabolitów w wodach powierzchniowych (rzeka Svratka, rzeka Blanice), w różnych warunkach temperatury i przepływu wody. Uzyskane wyniki umożliwiły wyznaczenie R_s dla 47 związków w zakresie od 0,01 L/d do 0,63 L/d. Nie stwierdzono wyraźnych zmian wartości R_s w zależności od temperatury wody lub przepływu dla żadnej z badanych substancji. Po 28 dniach ekspozycji próbnika w matrycy liczba wykrytych związków wynosiła od 28 do 64. Na podstawie uzyskanych wyników potwierdzono występowanie w wodach obu rzek znacznej liczby związków, w tym antybiotyków i ich metabolitów (klarytromycyna, klindamycyna, sulfotlenek klindamycyny, sulfametoksazol, sulfapirydyna, trimetoprim), leków przeciwpadaczkowych (karbamazepina i jej metabolity), leków przeciwhistaminowych (feksofenadyna), blokerów i ich metabolitów (atenolol, bisoprolol, metoprolol, kwas metoprololowy), leków sercowo-naczyniowych (irbesartan, telmisartan, walsartan), psychoaktywnych (oksazepam, tramadol, wenlafaksyna i metabolit) i niesteroidowych leków przeciwzapalnych (diklofenak). W publikacji Serasinghe i in. przedstawiono metodę łączącą pasywne pobieranie analitów i spektrometrię mas do monitorowania 181 priorytetowych pestycydów w 32 zbiornikach wodnych w Australii. W tym celu zastosowano dwa rodzaje próbników pasywnych: POCIS i Chemcatcher oraz chromatografię cieczą sprężoną z wysokorozdzielczą spektrometrię mas w trybie akwizycji niezależnej od danych jako technikę oznaczeń końcowych. Spośród 181 pestycydów 21 zostało wstępnie wykrytych w 22 miejscach, a pentiopirad, bistrifluron, fluzazifop-*p*-butylowy i fluopikolid były wykrywane najczęściej.

Antarktyczne Morze Rossa, jedno z najmniej dotkniętych przez działalność człowieka środowisk morskich na świecie, stało się niedawno pierwszym morskim obszarem chronionym na południowym biegunie. W celu oceny wpływu włoskiej stacji badawczej Mario Zucchelli (MZS) na otaczające ją wody, przeprowadzono pasywne oraz punktowe pobieranie próbek, zarówno w ściekach z oczyszczalni ścieków i w odbierających je powierzchniowych wodach morskich. Wyznaczone C_{TWA} związków badanych były porównywalne do tych uzyskanych przez wielokrotne pobieranie próbek punktowych. Spośród 23 badanych związków – w tym leków, substancji perfluorowanych, kofeiny – 15 zostało wykrytych w ściekach. Wykryto wysokie stężenia kofeiny, naproksenu i ketoprofenu (2,2 $\mu\text{g/L}$ – 15 $\mu\text{g/L}$). W wodach morskich oznaczono tylko oktokrylen, benzofenon-3 oraz gemfibrozil (w stężeniu 38 ng/L, 37 ng/L i 4,8 ng/L; odpowiednio) oraz śladowe ilości kwasu perfluorooktanowego, naproksenu i ibuprofenu.



Rys. 1. Schemat urządzenia do pasywnego pobierania próbek zawierającego nanorurki węglowe (CNT-PSD)



Szczegółowe dane dotyczące zastosowania próbników POCIS przedstawiono w pracy przeglądowej, a syntetyczne ujęcie tematu stanowi cenne źródło informacji o dotychczas opublikowanych wynikach badań dotyczących tego tematu.

Wraz z rozwojem technik pasywnych projektowane są coraz bardziej interesujące rozwiązania konstrukcyjne, z wykorzystaniem innych rodzajów membran czy też nowoczesnych faz odbierających w celu zwiększenia zakresu uniwersalnego stosowania PSD. Z tego względu badania wykonane w naszym zespole dotyczyły oceny możliwości wykorzystania CNT jako sorbentów w urządzeniach do pasywnego pobierania i monitorowania szerokiego spektrum mikrozanieczyszczeń w środowisku wodnym. W tym celu przeprowadzono szereg eksperymentów z zastosowaniem różnego rodzaju CNT oraz zróżnicowanych warunków środowiskowych podczas ekspozycji próbników pasywnych w wodzie. Na rysunku 1 przedstawiono opracowany próbnik pasywny składający się z CNT jako sorbentu, dwóch membran polietersulfonowych (PES) oraz dwóch skręcanych dysków z tworzywa sztucznego. Ostatecznie skalibrowane próbki pasywne zawierające 100 mg niemodyfikowanych wielościennych nanorurek węglowych o średnicy zewnętrznej <8 nm (CNT-PSD) lub modyfikowanych grupą -COOH wielościennych nanorurek węglowych o średnicy zewnętrznej <8 nm (COOH-

-CNT-PSD) zastosowano z powodzeniem do określenia C_{TWA} mikrozanieczyszczeń w wodach powierzchniowych (Morze Bałtyckie, jezioro Sztumskie Pole, rzeka Nogat). Jako związki docelowe wybrano sulfonamidy, β -blokery, niesteroidowe leki przeciwzapalne, tricykliczne leki przeciwdepresyjne, leki cytostaticzne, hormony i pochodne fenolu należące do najpowszechniej występujących mikrozanieczyszczeń oznaczanych w środowisku wodnym. Wiarygodność otrzymanych wyników sprawdzano, stosując urządzenia do pasywnego pobierania próbek zawierające komercyjnie dostępny sorbent Oasis HLB, a także ekstrakcję do fazy stałej (SPE) próbek pobieranych punktowo, trzykrotnie w okresie ekspozycji próbników (w pierwszym dniu, po 10 i 20 dniach). W badanych wodach powierzchniowych oznaczono karbamazepinę, diklofenak, *p*-nitrofenol, bisfenol A, 3,5-dichlorofenol, 17- β -estradol, 17- α -etynyloestradol i metoprolol. Uzyskane C_{TWA} wahały się od 0,22 ng/L dla metoprololu w rzece Nogat do 32,1 ng/L dla bisfenolu A w jeziorze Sztumskie Pole. Co ważniejsze, dzięki zastosowaniu CNTs-PSD możliwe było oznaczenie większej liczby mikrozanieczyszczeń niż w ekstraktach SPE próbek pobieranych punktowo, co świadczy o przewadze pasywnego pobierania próbek, zwłaszcza w przypadku monitorowania zanieczyszczeń w środowisku wodnym na niskich poziomach stężeń. W kolejnej pracy badawczej dokonano oceny

Tabela 1. Zestawienie oznaczania zanieczyszczeń w ściekach oczyszczonych i nieoczyszczonych przeprowadzonych w oczyszczalni ścieków „Dębogórze”

Analit	Stężenie w ściekach surowych [ng/L]	Stężenie w ściekach oczyszczonych [ng/L]
2-hydroksykarbamazepina	15,0±2,0	163±17
10-hydroksykarbamazepina	17,0±8,0	85±15
karbamazepina-10,11-epoksyd	0,44±0,14	5,0±1,0
acetylosulfametoksazol	<LOQ	<LOQ
5-hydroksydiklofenak	457±39	5258±756
kwasy metoprololowy	102,0±9,0	388±48
6-O-desmetylo-naproksen	nd	nd
lewetyracetam	--	--
oksyracetam	nd	<LOQ
piracetam	--	--
aniracetam	nd	nd
p-nitrofenol-β-D-glukoronid	nd	nd
bisfenol A β-D-glukoronid	nd	nd
estriol	nd	nd
4-hydroksyestron	nd	nd
2-hydroksyestradiol	nd	nd
fosforan dinukleotydu nikotynoamidoadeninowego	nd	nd
estron	nd	nd

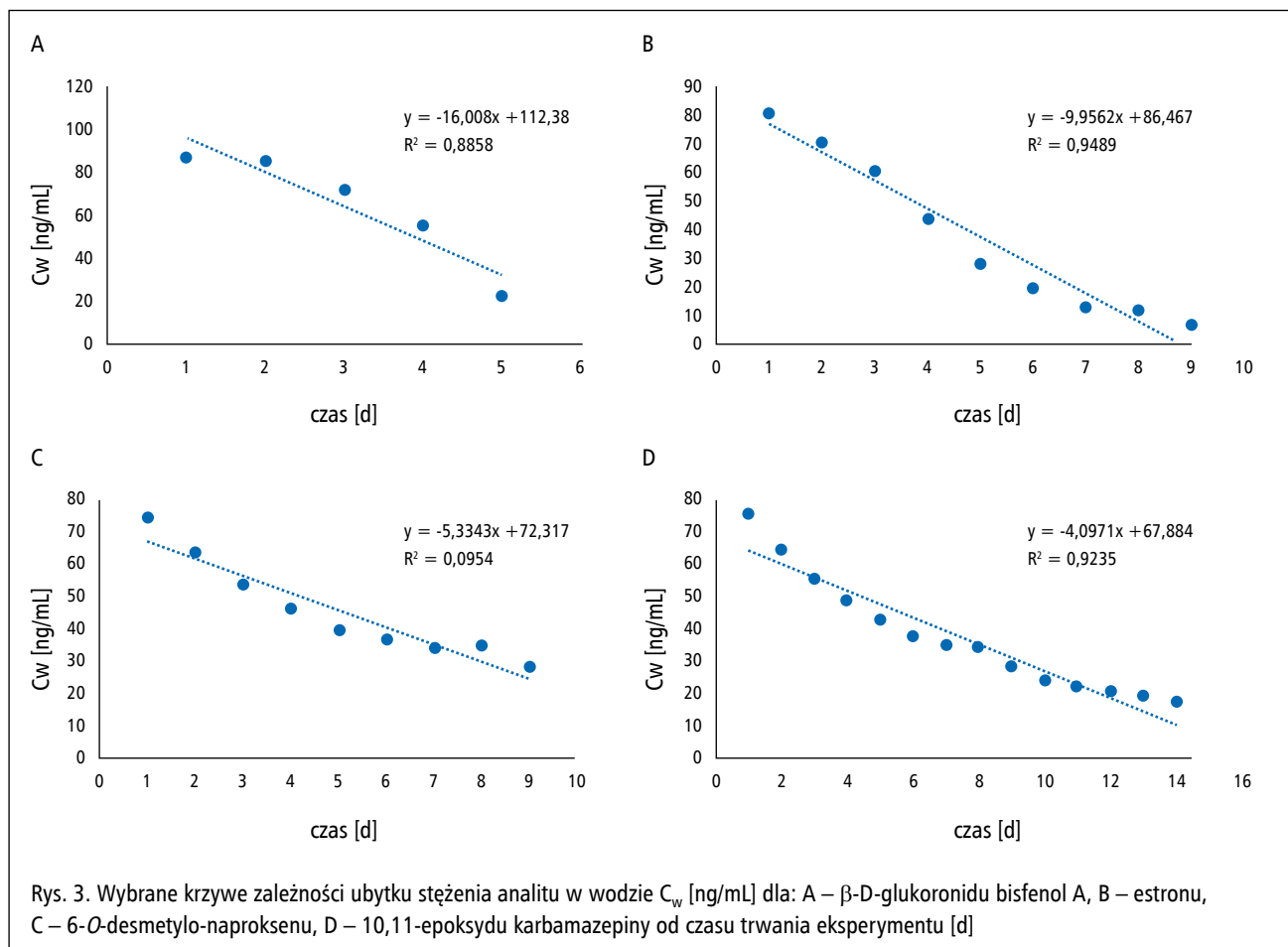
nd – nie wykryto związku, <LOQ – poniżej granicy oznaczalności, -- brak wyznaczonego współczynnika R_s

możliwości regeneracji CNT oraz ich ponownego zastosowania w ekstrakcji pasywnej. CNT zostały z powodzeniem zastosowane, zregenerowane i ponownie wykorzystane jako sorbent w PSD do monitorowania zanieczyszczeń w oczyszczonych i nieoczyszczonych ściekach w trzech oczyszczalniach ścieków (WWTP). Przeprowadzono trzy cykle regeneracji chemicznej i termicznej zużytych sorbentów zgodnie z procedurą przedstawioną na rysunku 2.

Wykazano, że możliwa jest co najmniej trzykrotna regeneracja i ponowne wykorzystanie CNT w próbnikach pasywnych bez obniżenia ich właściwości sorpcyjnych. Uzyskane wyniki potwierdzają, że CNT doskonale wpisują się w główne zasady zielonej chemii i zrównoważonego rozwoju. Karbamazepina, ketoprofen, naproksen, diklofenak, p-nitrofenol, atenolol, acebutolol, metoprolol, sulfapyrydyna i sulfametoksazol zostały wykryte w każdej z oczyszczalni ścieków, zarówno w oczyszczonych, jak i nieoczyszczonych ściekach. Uzyskane dane wskazują również na nieskuteczność usuwania zanieczyszczeń przez konwencjonalne oczyszczalnie ścieków. Dalsze prace badawcze

przebiegające w naszym zespole dotyczyły oznaczenia zawartości 18 związków docelowych z grupy hormonów oraz farmaceutyków i produktów ich transformacji również w ściekach oczyszczonych i nieoczyszczonych z zastosowaniem CNT-PSD. Wszystkie analizy ilościowe i jakościowe wykonano z zastosowaniem UPLC-MS/MS wyposażonego w potrójny analizator kwadrupolowy w odwróconym układzie faz z zastosowaniem kolumny C18, a do separacji związków docelowych opracowano dwie metody analityczne. W następnej kolejności wykonano szereg eksperymentów kalibracji CNT-PSD w warunkach laboratoryjnych. Na podstawie uzyskanych wyników wykazano liniową pracę próbniaka zawierającego CNT o średnicy zewnętrznej <8 nm dla 12 związków docelowych (rys. 3). Tak skalibrowane próbniaki umieszczono w oczyszczalni ścieków Gdynia Dębogórze w dopływie ścieków nieoczyszczonych i odpływie ścieków oczyszczonych na 14 dni. Po przeprowadzeniu etapu desorpcji i poddaniu próbek analizie chromatograficznej wyliczono C_{TWA} dla badanych związków. Na podstawie uzyskanych wyników potwierdzono obecność 7 związków w ściekach oczyszczonych, a 6 w ściekach nieoczyszczonych. Najwyższe stężenie wyznaczono w przypadku 5-hydroksydiklofenaku, najniższe zaś dla 10,11-epoksydu karbamazepiny. Dla związków takich jak lewetyracetam oraz piracetam nie wyznaczono współczynników R_s , co tym samym uniemożliwiło wyznaczenie ich stężenia, mimo iż obecność tych związków stwierdzono w ściekach nieoczyszczonych (tab. 1).

W ramach prac badawczych podejmowanych w naszym zespole przetestowaliśmy również Ti-MOF, (NH₂-MIL-125) i Ce-MOF (UiO-66) jako sorbenty w próbnikach typu POCIS do monitorowania 50 mikro-zanieczyszczeń należących do grupy farmaceutyków, hormonów, pochodnych fenoli, alkaloidów i produktów ich transformacji w wodach powierzchniowych. Ti-MOF zawierały grupy –NH₂ jako hydrofilowe grupy funkcyjne oraz kwas 2-aminobenzeno-1,4-dikarboksylowy jako łącznik. Ce-MOF natomiast jako łącznik zawierał kwas benzeno-1,4-dikarboksylowy. W pierwszej kolejności dokonano oceny efektywności sorpcji 50 związków docelowych na wybranych rodzajach MOF. Na podstawie uzyskanych wyników wykazano, że efektywność sorpcji dla 22 badanych związków wynosiła powyżej 50% przy użyciu Ti-MOF, natomiast przy użyciu Ce-MOF tylko dla 12. Na tej podstawie stwierdzono, że Ti-MOF może być bardziej uniwersalnym sorbentem w ekstrakcji pasywnej i dalsze eksperymenty kalibracyjne wykonano z użyciem tego sorbentu. MOFs-PSD zostały następnie umieszczone w rzece Elbląg i Zalewie Wiślanym w celu pobrania próbek i ekstrakcji związków docelowych. Jednocześnie zastosowano opracowane wcześniej CNT-PSD w celu porównania efektywności Ti-MOF-PSD w monitorowaniu środowiska wodnego. Zastosowanie Ti-MOFs-PSD umożliwiło wyznaczenie C_{TWA} dla 2-hydroksykarbamazepiny, karbamazepiny-10,11-epoksydu, p-nitrofenolu, 3,5-dichlorofenolu



i kofeiny w rzece Elbląg oraz metoprololu, diklofenaku, 2-hydroksykarbamazepiny, 2,5-hydroksykarbamazepiny i kofeiny w rzece Elbląg. Podsumowując, wykazano możliwość zastosowania Ti-MOF jako sorbentów w próbnikach pasywnych. C_{TWA} uzyskane przy użyciu Ti-MOF-PSD nie różniły się statystycznie od C_{TWA} uzyskanych przy użyciu CNT-PSD, co oznacza, że wyniki są wiarygodne i dokładne. Niemniej jednak udowodniono, iż CNT-PSD są bardziej uniwersalnym narzędziem w procedurach monitoringu środowiska, pozwalającym na wykrywanie i oznaczanie znacznie większej liczby mikrozanieczyszczeń niż Ti-MOF-PSD.

Zalety i ograniczenia zastosowania ekstrakcji pasywnej

W ostatnich latach wyniki badań potwierdzają przydatność pasywnych próbników jako alternatywy dla próbkowania punktowego. Wiele zalet technik pasywnych, takich jak: prostota użytkowania, eliminacja przenośnych pomp i źródeł zasilania oraz możliwość wykrywania oraz łatwego określenia C_{TWA} zanieczyszczeń na poziomie ultraśladowym nawet długoterminowo, zostało opisanych w literaturze. Ponadto, stale następuje rozwój technik pasywnych, w tym pojawiają się nowe rozwiązania konstrukcyjne czy też fazy odbierające zwiększające zakres stosowalności i uniwersalność PSD. Biorąc pod uwagę powyższe cechy,

PSD mają przewagę nad tradycyjnymi, punktowymi metodami pobierania próbek. Jednakże, zastosowanie PSD nie jest pozbawione wyzwań i ograniczeń (tab. 2). Po pierwsze, istnieje potrzeba kalibracji PSD przed zastosowaniem ich w warunkach terenowych. Kalibracja jest wykonywana w celu określenia R_s dla każdego z docelowych związków. Jednym z najczęściej stosowanych sposobów kalibracji są systemy przepływowe, w których PSD są umieszczane w komorze ekspozycyjnej, do której stale dostarczany jest strumień świeżej wody o stałym, znanym stężeniu analitów. Ponadto, stosowane są inne metody kalibracji, takie jak: statyczna lub semi-statyczna, statyczna odnawialna i kalibracja *in situ*. Niestety, wybór metody kalibracji ma duży wpływ na wartości R_s , a zastosowanie odpowiedniej metody i jej poprawne wykonanie jest niezwykle istotne dla prawidłowej kalkulacji R_s , i w konsekwencji wyznaczenia C_{TWA} dla związków badanych. Należy również wziąć pod uwagę, że wartość R_s jest specyficzna dla każdego analitu i zależy od warunków środowiskowych, w tym pH wody, zasolenia, temperatury przepływu wody czy też obecności rozpuszczonej materii organicznej (DOM, ang. *Dissolved Organic Matter*) w wodzie. Obecność w wodach powierzchniowych czy też ściekach DOM może wpływać na wartość R_s związków badanych w różny sposób. Po pierwsze, kwasy humusowe i fulwowe mogą oddziaływać z ana-

Tabela 2. Zalety i ograniczenia stosowania próbników pasywnych

Zalety	Ograniczenia
<ul style="list-style-type: none"> ■ Prosta konstrukcja próbników, prostota użytkowania ■ Niski koszt (transport, przechowywanie) ■ Eliminacja pomp, a tym samym niezależność od źródeł zasilania ■ Szeroki wybór stałych i ciekłych faz odbierających do monitoringu szerokiej gamy związków chemicznych ■ Możliwość doboru fazy odbierającej do konkretnego problemu analitycznego ■ Jednoczesne pobieranie próbek i załężanie analitów ■ Minimalizacja strat analitu podczas ekstrakcji ■ Możliwość oznaczania C_{TWA} bez znajomości objętości próbki ■ Przydatność do długoterminowego monitorowania zanieczyszczeń, nawet w miejscach, w których punktowe pobieranie próbek jest utrudnione ■ Możliwość analizy ilościowej i jakościowej związków występujących na bardzo niskich poziomach stężeń w środowisku; poprawa granic wykrywalności ■ Niskie zużycie rozpuszczalników i energii 	<ul style="list-style-type: none"> ■ Konieczność przeprowadzania kalibracji próbników pasywnych przed zastosowaniem ■ Brak znormalizowanych wytycznych warunków i metod kalibracji próbników pasywnych ■ Brak referencyjnej metody kalibracji ■ Konieczność stosowania wewnętrznych związków ■ Odniesienia podczas kalibracji ■ Potrzeba określenia częstotliwości próbkowania dla każdego analitu w pracochłonnej kalibracji ■ Wrażliwość częstotliwości pobierania próbek na wahania warunków środowiskowych ■ Możliwość tworzenia się biofilmu na powierzchni membrany podczas długoterminowej ekspozycji próbnika ■ Brak możliwości monitorowania krótkoterminowych zmian stężenia analitu ■ Zagrożenie zniszczeniem urządzeń podczas ekspozycji w terenie

litami, co zmniejsza ich dostępność i obniża transfer do fazy odbierającej. Ponadto, możliwe jest blokowanie porów membrany poprzez tworzenie warstwy materii organicznej na membranie w wodach o wysokiej zawartości DOM. Ponadto, podczas długotrwałej ekspozycji PSD w wodach powierzchniowych czy ściekach często na powierzchni membrany tworzy się biofilm, zmniejszając jej przepuszczalność, a tym samym powierzchnię do pasywnej ekstrakcji zanieczyszczeń. Dla związków, które ulegają jonizacji w zależności od pH matrycy wodnej, określenie wpływu tego parametru jest niezbędne podczas kalibracji próbników. Ponadto, konieczne jest również określenie wpływu zasolenia na wartość R_s . Dane literaturowe wskazują, że wraz ze wzrostem stężenia soli w wodzie obserwowany jest wzrost wartości R_s . Jednakże, w niektórych przypadkach kompleksowanie oraz oddziaływanie pomiędzy jonami soli a związkami organicznymi o charakterze jonów mogą hamować ich pobieranie. Ocena wpływu wymienionych powyżej warunków środowiskowych na wyznaczone R_s lub kalibracja w wodzie o parametrach fizykochemicznych zbliżonych do parametrów wody środowiskowej jest niezwykle istotna dla prawidłowego stosowania PSD. Szczegółowa analiza ostatnio opublikowanych danych dotyczących kalibracji i wpływu czynników środowiskowych oraz ograniczenia w zastosowaniu PSD przedstawiono w pracach przeglądowych.

Podsumowanie

Badania nad zastosowaniem próbników pasywnych w analityce środowiskowej wód naturalnych

z roku na rok zyskuje na znaczeniu. Szczególnie ciekawe wydaje się zastosowanie tego typu układów do wyodrębniania i załężania środowiskowego nietypowych mikrozanieczyszczeń o wysokiej polarności, których ekstrakcja (konwencjonalna czy pasywna) jest procesem tyleż wymagającym, co czasochłonnym. W przeprowadzonych przez nasz zespół badaniach jednoznacznie potwierdziliśmy skuteczność wykorzystania takich faz odbierających jak CNT lub MOF do uniwersalnego pobierania szeregu klas mikrozanieczyszczeń wód powierzchniowych. Szczególnie ważnym czynnikiem jest tu także możliwość regeneracji i ponownego użycia złoża, co sprzyja znacząco obniżeniu kosztów opracowywanych procedur. Techniki analityczne oparte na próbnikach PSD mają w naszej ocenie olbrzymi potencjał aplikacyjny i staną się w niedługim czasie oczywistą alternatywą technik konwencjonalnych. Nie do przecenienia pozostaje fakt, iż zebrana w taki sposób informacja analityczna zdecydowanie lepiej odzwierciedla poziomy środowiskowe analizowanych zanieczyszczeń. Ekstrakcja pasywna prowadzona we właściwym czasie jest odporna na zmienność przyrodniczą zbiorników wodnych jak i na możliwe wahnięcia stężeń wynikających z incydentów wprowadzających jednorazowo do środowiska określone ładunki zanieczyszczeń.

Klaudia Godlewska, Monika Paszkiewicz, Piotr Stepnowski

Katedra Analizy Środowiska, Wydział Chemii, Uniwersytet Gdański

Twoje opowiadania były jak podróż w czasie, czym wzbudziłeś we mnie na nowo ciekawość świata i otwartość na różnorodność ludzi, którzy inspirują i fascynują, a słowa Twoje przepelnione były szacunkiem, subtelnością i delikatnością wobec natury oraz kultur lokalnych społeczności. Dzięki Tobie na nowo dostrzegłam piękno i bogactwo, które tkwią w różnorodności naszego świata.



Prof. dr hab. Renata Gadzała-Kopciuch
Uniwersytet Mikołaja Kopernika w Toruniu,
Interdyscyplinarne Centrum Nowoczesnych Technologii

Drogi Piotrze

Dziękuję losowi, że nasze drogi się spotkały, już nawet nie pamiętam, kiedy to było. Zawsze odnosiłam wrażenie, że nasze spotkanie nie było przypadkowe, ale miało głębszy sens. Twoje spojrzenie na świat, Twoja mądrość i Twoja życzliwość sprawiają, że zawsze czułam się wspaniale w Twojej obecności. Dziękuję Ci za wszystkie chwile, które mogłam spędzać w Twoim towarzystwie. Wciąż pamiętam, gdy wiele lat temu opowiadałeś o wyprawach na Syberię, a ja z dziecięcą ciekawością i otwartymi ustami chłonełam każde słowo wypowiedane przez Ciebie z ogromną pasją i zapałem. Twoje opowiadania były jak podróż w czasie, czym wzbudziłeś we mnie na nowo ciekawość świata i otwartość na różnorodność ludzi, którzy inspirują i fascynują, a słowa Twoje przepelnione były szacunkiem, subtelnością i delikatnością wobec natury oraz kultur lokalnych społeczności. Dzięki Tobie na nowo dostrzegłam piękno i bogactwo, które tkwią w różnorodności naszego świata.

Drogi Piotrze, Twój profesjonalizm, wycucie chwili i dyskrekcja były naszymi towarzyszami na każdym kroku podczas licznych konferencji, w których brałeś udział. Dla nas, uczestników, byłeś Reporterem, zatrzymywałś biegnący nieubłagany czas. Łezka w oku się kręci (i zapewne nie tylko mnie), gdy przeglądam zdjęcia z wykładów zacnych naukowców i młodych adeptów nauki, a także ze wspaniałych towarzyskich spotkań. Dzięki Twoim umiejętnościom Fotografą, charakteryzującego się ogromnym wycuciem i delikatnością, każde zdjęcie opowiada własną historię i przenosi nas w czasie, odkrywając na nowo piękno i tajemnice tamtych chwil. Twoja zdolność do uchwycenia istotnych momentów oraz wyjątkowych emocji towarzyszących naszym spotkaniom jest naprawdę godna podziwu. Jako reporter zawsze kojarzyłeś się z elegancją. Pamiętam pytanie, które Ci zadałam na jednej z pierwszych wspólnych konferencji, gdy panował niesamowity upał – „Czy nie jest Ci gorąco w marynarce?”. Odpowiedziałeś, że marynarka jest jak skóra, do której przyzwyczaiłeś się od lat szkolnych.

Bez wątplenia Twoja obecność sprawiła, że moje życie stało się bogatsze i pełniejsze. Zawsze mogłam liczyć na Twoje wsparcie, a prosząc niejednokrotnie o pomoc – zawsze ją otrzymałam. Dziękuję Ci za Twoje poczucie humoru, pozytywne podejście do życia i wszystkie wspólne chwile pełne śmiechu i motywacji.

Małgośka, a formalnie Renata Gadzała-Kopciuch



ADRIANA LESZCZYŃSKA



RENATA GADZAŁA-KOPCIUCH

Tematyka zdrowia i rozwoju młodych organizmów to obszar, który budzi wiele zainteresowania i inspiruje do licznych refleksji oraz badań. Mleko kobiece zawiera wolne aminokwasy, które mają pozytywny wpływ na aspekty związane ze zdrowiem i rozwojem niemowląt (np. masa i długość ciała, obwód głowy, rozwój mózgu, zapobieganie alergiom i apoptozie, cytoprotekcja, wspomaganie funkcjonowania narządów, układu nerwowego i inne).

Wolne aminokwasy w mleku kobiecym – ich rola w rozwoju niemowląt

oraz analiza za pomocą wysokosprawnej chromatografii cieczowej

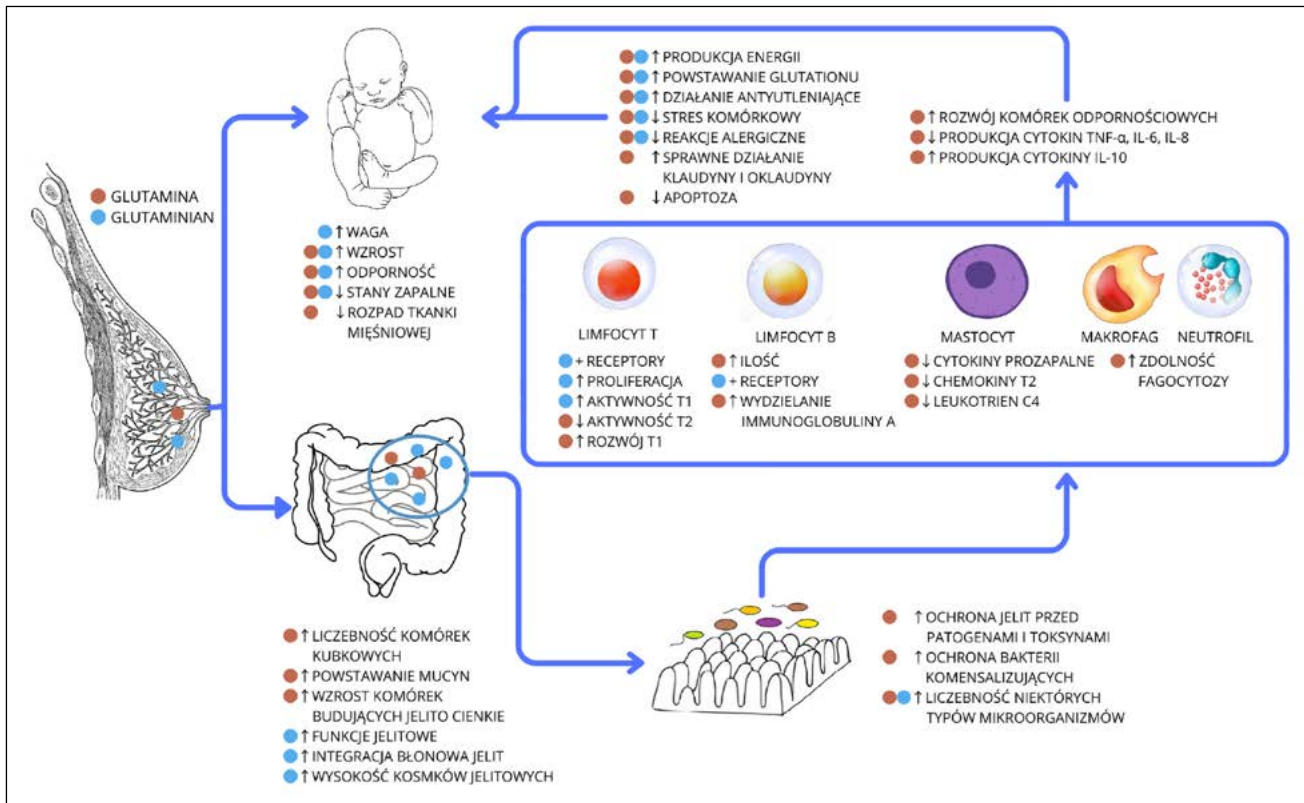
Związki te są budulcem dla peptydów czy białek, które są niezbędne do prawidłowego funkcjonowania każdego człowieka. Aminokwasy, które nie są proteinogenne, lecz występują w formie wolnej, również są niezbędne do prawidłowego rozwoju i funkcjonowania niemowląt. Najbardziej obficie występującymi aminokwasami w mleku kobiecym jest glutamina, kwas glutaminowy i tauryna. Z uwagi na niekompletnie rozwinięte funkcje, na przykład brak zdolności do pełnego wytworzenia niektórych enzymów niezbędnych do prawidłowego przebiegu szlaków metabolicznych związanych z aminokwasami, niemowlęta we wczesnym stadium życia nie mogą syntetyzować tych związków w dostatecznych ilościach. Ze względu na ten fakt pozyskiwanie ich ze źródła egzogenne (mleka kobiecego) jest kluczowe. Wolne aminokwasy pełnią rolę odżywczą i wspomagają rozwój młodych organizmów, zwłaszcza dla niedojrzałych i chorych niemowląt. Mogą one mieć również wpływ na ich płęć, gdzie podwyższoną zawartość kwasu glutaminowego, glicyny, tyrozyny i cysteiny obserwowano dla płci męskiej. Oszacowano, że wolne aminokwasy mogą dostarczyć nawet do 22% azotu niezwiązanego z białkami, a także do 10% wszystkich aminokwasów, obejmujących te zawarte w białkach oraz występujące w postaci wolnej. Wolne aminokwasy mają zdolność szybszego wchłaniania się między innymi do układu krążenia, dzięki czemu ich zawartość w osoczu niemowlęcia wzrasta szybciej w porównaniu z aminokwasami, które wchodzą w skład białek.

Działanie glutaminy i kwasu glutaminowego i ich funkcje w organizmie

Glutamina i kwas glutaminowy to związki występujące najobficiej w mleku kobiecym, a ich stężenie gwałtownie wzrasta w początkowym okresie laktacji (rys. 1). Związki te wykazują działanie immunomodulacyjne,

które ma znaczenie w przypadku uczuleń bądź infekcji mogących zaistnieć w młodym organizmie ludzkim. Składniki te przyczyniają się do ochrony noworodków przed chorobami, które są wynikiem nieprawidłowo działającego układu odpornościowego. Konkretnym przykładem obrazującym tę zależność jest niższa zachorowalność dzieci na infekcje przewodu pokarmowego i układu oddechowego, które przyjmowały pokarm w postaci mleka matki bogatego w glutaminę i kwas glutaminowy w porównaniu z niemowlętami otrzymującymi pokarm przygotowany na bazie mleka sproszkowanego.

Zaburzenia o podłożu alergicznym, takie jak astma, atopowe zapalenie skóry czy alergie pokarmowe, dzięki działaniu omawianych składników nie stanowią poważnego zagrożenia dla noworodków. Jeżeli zaburzone zostanie dostarczanie kwasu glutaminowego i glutaminy w postaci wolnych aminokwasów pochodzących z mleka, ryzyko wystąpienia tych chorób jest wyższe. Może to stanowić poważne zagrożenie dla noworodka, ponieważ nie ma on jeszcze w pełni sprawnego układu odpornościowego i wykazuje obniżone jego działanie, co jest obserwowane poprzez zmniejszoną aktywność wrodzonych komórek efektorowych, obniżoną odpowiedź komórek T pomocniczych oraz zmienioną odpowiedź komórek T na antygeny korelujące z odpornością w postaci działania komórek T pomocniczych 2. Zaniżone stężenie wolnej glutaminy w mleku kobiecym obserwowano u matek, które były obciążone pewnymi typami alergii, więc w takich sytuacjach organizm matki prawdopodobnie skłania się ku wykorzystywaniu tego wolnego aminokwasu. Glutamina i glutaminian pochodzące z pokarmu w około 50% zostają w wielu przypadkach utlenione przy pomocy komórek odpornościowych oraz jelitowych. Proces ten skutkuje uwalnianiem energii, która jest wykorzystywana w procesie

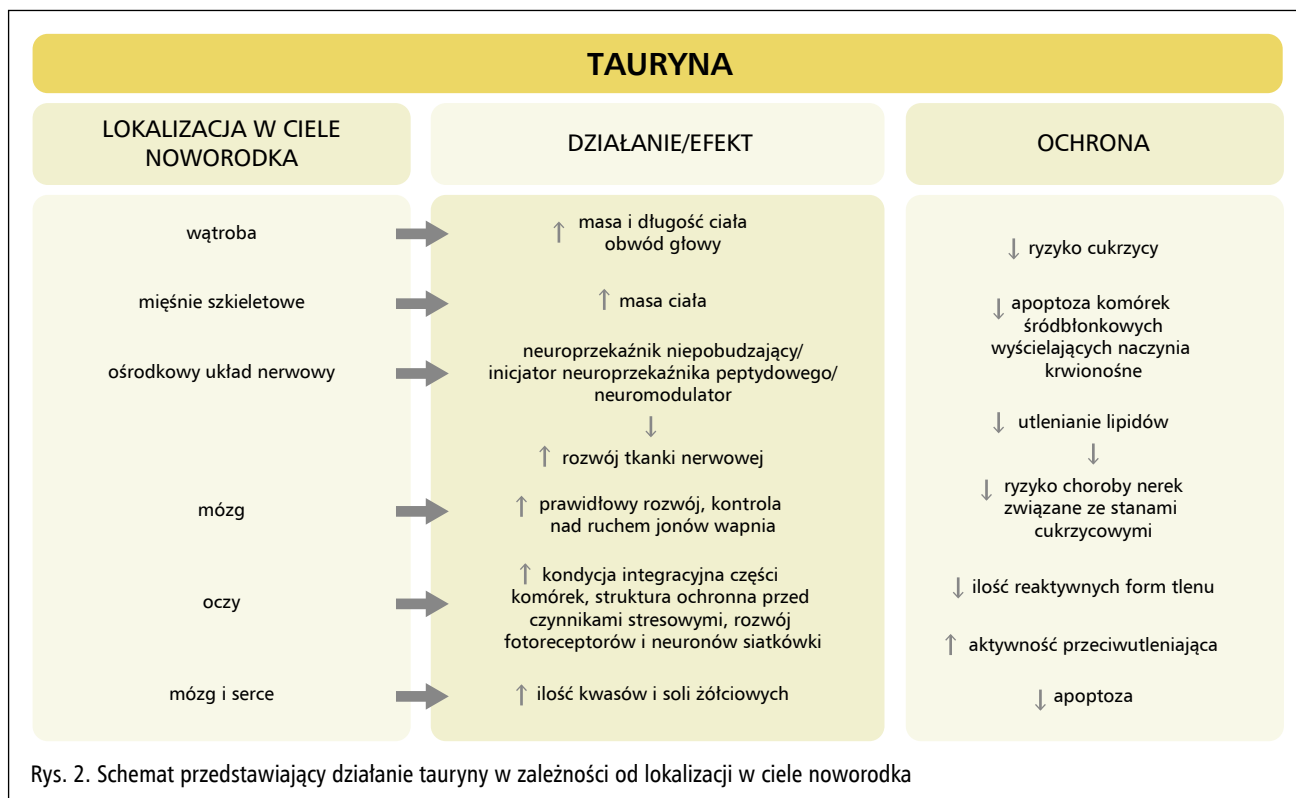


Rys. 1. Efekty działania glutaminy i glutaminianu na rozwój noworodka

wzrostu komórek. Glutamina może być przekształcana do glutaminianu przy udziale komórek jelitowych. Proces odwrotny jest mało wydajny w przypadku młodych organizmów, ponieważ w obrębie jelita cienkiego występuje zbyt niska zawartość enzymu uczestniczącego w tym procesie – syntetazy glutaminowej. Inną funkcją, jaką pełnią glutamina i kwas glutaminowy, jest możliwość bycia prekursorem dla aminokwasu – glutationu, który jest ważnym składnikiem mającym wpływ na procesy immunologiczne. Jego działanie uznawane jest za przeciwutleniające, chroniące komórki odpornościowe przed uszkodzeniami oraz stresem oksydacyjnym. W momencie, w którym zawartość glutationu nie jest odpowiednio wysoka, może dojść do zaburzenia pełnionych przez ten aminokwas funkcji, co wiąże się z większą podatnością komórek na stany zapalne, a więc także reakcje alergiczne w obrębie jelit.

Glutamina uczestniczy w stymulacji komórek nabłonka jelita na przykład poprzez wzmocnienie działania czynników wzrostowych przyczyniających się do rozwoju komórek odpornościowych. Niedobór glutaminy powoduje upośledzenie funkcji białek takich jak oklaudyna oraz klaudyna, co w konsekwencji wpływa na utrzymanie odpowiedniej immunologicznej obrony w obrębie jelit. Działanie glutaminy w przedstawionym obszarze jest powiązane z działaniem szlaków wewnątrzkomórkowych. Omawiany aminokwas stymuluje również prawidłowy wzrost komórek budujących jelito cienkie, poprzez modulację wzrostu kosmków jelitowych, hamowanie programowanej śmierci komórek – apoptozy, a także regulację działania białek odpowiadających za prawidłową budowę tego organu. Wolna glutamina jako składnik mleka kobiecego po dostarczeniu do organizmu noworodka, który ma zanizoną masę ciała,

wykazuje także zmniejszenie procesu rozpadu tkanki mięśniowej (katabolizm), a także wpływa na proces przekształcania niektórych związków w glukozę w procesie glukoneogenezy. Procesy te pozwalają na zmniejszenie utraty masy ciała przez noworodka w momencie posiadania jej nieprawidłowych wartości. Komórki chroniące organizm przed patogenami, określane jako ludzkie tkanki limfatyczne związane z jelitami (GALT, ang. *gut-associated lymphoid tissue*), są to komórki, które pełnią ważne zadanie zapobiegania infekcji czy alergii. U noworodków układ odpornościowy nie jest w pełni wykształcony, dlatego zdarza się, że występują w nim zaburzenia w postaci generowania zbyt dużej ilości cytokin, które sprzyjają powstawaniu ognisk zapalnych. Taki stan indukuje wzmożoną aktywność komórek T pomocniczych 2, co powoduje zwiększone ryzyko podatności na stany alergiczne. Obniżone zaś zostaje działanie komórek odpornościowych T pomocniczych 1, co zwiększa ryzyko występowania infekcji. Wiele komórek odpornościowych nie może się prawidłowo rozwijać, jeżeli działanie glutaminy jest ograniczone na przykład przez jej zbyt niskie stężenie. Sytuacja taka skutkować może upośledzeniem działania komórek immunologicznych takich jak komórki B, T. Ograniczone zostają również procesy prezentowania antygenów na powierzchni komórek, co prowadzi do zmniejszenia procesów rozpoznawczych przez odpowiednie komórki, prowadząc do nieprawidłowego funkcjonowania układu odpornościowego. Ponadto, odpowiednia ilość glutaminy powoduje pośrednio zwiększoną produkcję immunoglobulin A, które biorą udział w ochronie komórek jelit przed patogenami oraz toksynami, a także bakterii na nich komensalizujących. Wydzielanie tych związków jest możliwe dzięki oddzia-



tywaniu glutaminy, które prowadzi do zwiększenia ilości komórek B. Taka kumulacja pozytywnych skutków działania omawianego aminokwasu prowadzi do zmniejszenia ryzyka występowania zagrożenia bakteryjnego, a także zapalnego i infekcyjnego. Innymi czynnikami przemawiającymi za zdolnościami przeciwzapalnymi wolnej glutaminy jest ingerencja w produkowanie niektórych cytokin, które mogłyby się do tego procesu przyczynić. Obecność glutaminy wpływa na obniżenie zawartości takich cytokin, jak: TNF-alfa (czynnik martwicy nowotworu), IL-6 (interleukina 6) czy IL-8 (interleukina 8). Natomiast obserwuje się wzrost poziomu interleukiny-10, która działa zapobiegawczo w obszarach zapalenia. Przedstawiona regulacja cytokin zachodzi w komórkach śródnamionkowych, limfocytach, monocytach, komórkach tucznych jelit i obwodowych komórkach jednojądrowych. Znalaziono liczne potwierdzenia tych obserwacji w badaniach nad organizmami zwierzęcymi. Wolny glutaminian posiada rolę w układzie odpornościowym noworodków. Stężenie kwasu glutaminowego poniżej 100 μM w momencie działania różnych bodźców może zwiększać namnażanie komórek T. Co ciekawe, nie działa on tylko w jedną stronę, ponieważ w odpowiednio wysokich stężeniach powyżej 1 μM glutaminian może wywoływać wyciszenie odpowiedzi układu odpornościowego. Te ważne fakty wskazują na to, że komórki mogą wykorzystywać opisywany aminokwas do regulacji odpowiedzi odpornościowej, wpływając na kształtowanie prawidłowo działającego układu odpornościowego w organizmie.

Tauryna – pozytywne oddziaływanie na organizm

Tauryna jest to aminokwas, który nie posiada roli pro-teinogennej, a pomimo tego faktu jest wykrywana

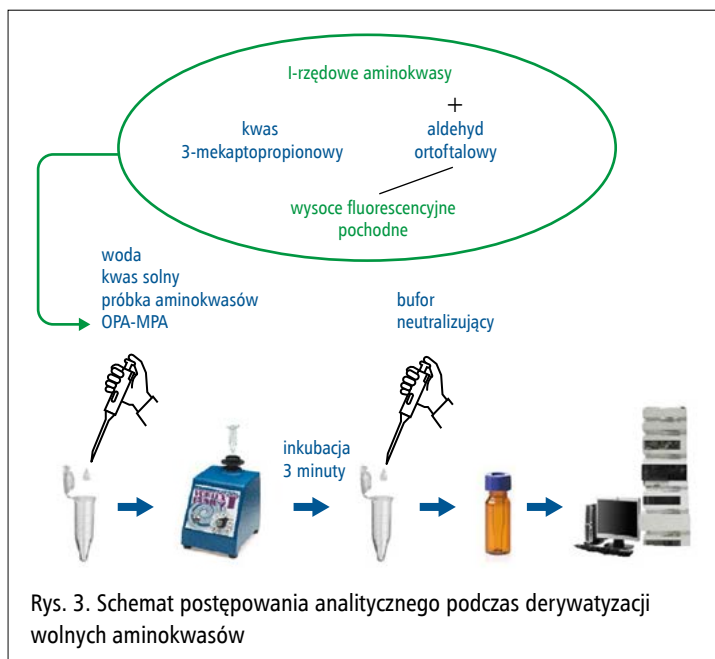
w wielu miejscach organizmu. Jest obficie występującym aminokwasem u ludzi i innych ssaków. W mleku dojrzalym stężenie tauryny jest o wiele niższe w porównaniu z wcześniejszymi etapami laktacyjnymi.

Najwyższe stężenie tauryny identyfikowane jest w mięśniach szkieletowych, różnych częściach mózgu (największa ilość w płacie potylicznym i czołowym), wątrobie, komórkach krwi, szyszynce, śledzionie, nadnerczach, nerkach, a nawet w sercu. Wzrost stężenia tauryny jest obserwowany podczas przebywania płodu w łonie matczynym (przez łożysko), ale rolę w tym procesie odgrywa również czas po urodzeniu dziecka, ponieważ jest dostarczany z mlekiem matki. Odpowiednia ilość tauryny u dziecka prawdopodobnie jest osiągnięta głównie dzięki egzogennemu procesowi, w którym pierwotną rolę odgrywa matka będąca donorem tego aminokwasu. Jest to istotne, ponieważ organizm noworodka, poprzez wiele niedojrzałych jeszcze w nim funkcji, nie potrafi w sposób odpowiednio dostateczny zapewnić endogennej syntezy tauryny. Stężenie tauryny w mleku kobiecym stanowić może około 25 $\mu\text{M}/100\text{ mL}$ – 35 $\mu\text{M}/100\text{ mL}$. Jest to stężenie o wiele wyższe niż znajdujące się w preparatach do karmienia niemowląt. Wraz z wiekiem płodowym zawartość aminokwasu zmienia się w mięśniach szkieletowych, a także w wątrobie. Masa i długość ciała niemowląt oraz ich obwód głowy jest zależny od zawartości wspomnianego aminokwasu w wątrobie. W mniejszym stopniu istnieje również korelacja pomiędzy masą ciała niemowlęcia a ilością aminokwasu w mięśniach szkieletowych. Dostarczanie tauryny z mlekiem, jako pożywieniem, jest szczególnie ważne w przypadku zbyt wczesnego porodu, ponieważ to w czasie liczącym kilka tygodni przed odpowiednim terminem przyjścia dziecka na świat groma-

dzona jest największa ilość tego aminokwasu. Wynosi ona około 40 mM/50 – 60 μ M w czasie doby i różni się w przeciwieństwie do ilości gromadzonej w czasie około ostatnich 3 miesięcy życia płodowego i wynosi około 30 mM/35 – 40 μ M w czasie doby. W przeciwieństwie do osób dorosłych u niemowląt występuje przenoszenie tauryny pozyskanej z pożywienia do tkanek w szybki sposób. Mięśnie szkieletowe mają odpowiednio dużą masę całkowitą, dlatego też w nich gromadzi się najwięcej tauryny. Ośrodkowy układ nerwowy jest niezbędną częścią organizmu, którego prawidłowe funkcjonowanie jest podstawą wielu innych procesów życiowych. Właśnie w tej części układu nerwowego tauryna występuje jako główny wolny aminokwas. Tauryna przyczynia się do utrzymywania kontroli nad odpowiednim ruchem jonów wapnia w obrębie mózgu. Jest to również składnik poprawiający kondycję integracyjną części komórek wchodzących w skład siatkówki oka, posiada więc strukturalną rolę w obrębie tego narządu. Pełni funkcję ochronną przed czynnikami stresowymi i wspomagający rozwój fotoreceptorów i neuronów siatkówki (rys. 2).

Tauryna jest aminokwasem, z którym część kwasów żółciowych w znacznym stopniu jest sprzęganych w obrębie mózgu oraz serca. Kwas żółciowy posiadają szereg funkcji w ciele człowieka, poprawiają funkcjonowanie układu pokarmowego poprzez umożliwianie wchłaniania, a także trawienia lipidów i witamin A, D, E, K ze względu na ich rozpuszczalność w tłuszczach. Oprócz tej funkcji wpływają na wiele dróg szlaków metabolicznych i są składnikiem ośrodkowego układu nerwowego. W kolejnych etapach rozwoju młodego organizmu wytwarzana jest zdolność do sprzęgania glicyny z kwasami żółciowymi. Ponadto, jeżeli w młodym organizmie możliwe będzie działanie glicyny jako czynnik sprzęgający z kwasami żółciowymi, to w sytuacji zmniejszonego dostarczania tauryny jest często wymieniana na glicynę w celu gromadzenia tauryny. Jest to ciekawe zjawisko, ponieważ tauryna lepiej spełnia swoją rolę od glicyny, w tym aspekcie ze względu na swoje rozwinięte zdolności emulgujące czy uwalnianie wolnych kwasów tłuszczowych, ale także ze względu na wykazywanie bardziej kwaśnego odczynu od glicyny w obrębie jelit. Takie zdolności stwarzają lepsze warunki do rozwoju niektórych bakterii, na przykład *Bifidus*. Aminokwas ten posiada aktywność przeciwutleniającą, a także osłabia zdolności apoptotyczne. Niedobór tauryny przyczyniać się może do zaistnienia takich chorób, jak: kardiomiopatia genetyczna, ataksja, padaczka, zaburzenia pracy nerek, a także związane z integralnością niektórych warstw komórkowych, a nawet niewydolność serca.

Ze względu na bardzo istotny wpływ wolnych aminokwasów na rozwój noworodka ważne jest oznaczenie zawartości tych związków w mleku. W tym celu niezbędne jest przygotowanie próbek mleka przed końcowym oznaczeniem wybranych aminokwasów, które stanowi bardzo ważny element w każdej analizie.



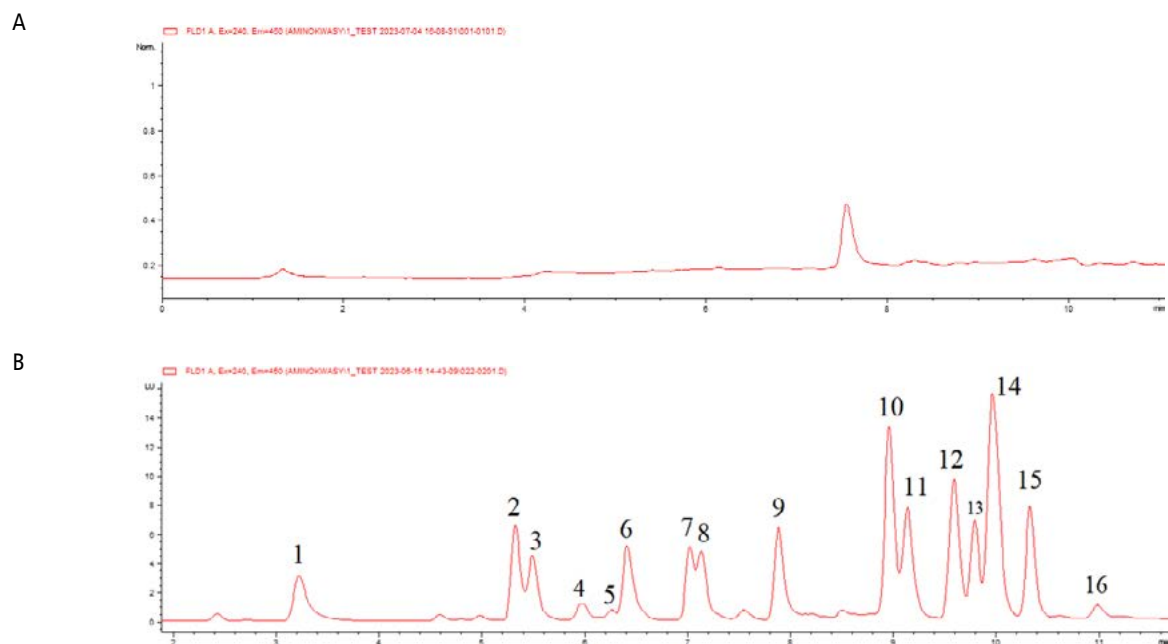
Rys. 3. Schemat postępowania analitycznego podczas derywatywacji wolnych aminokwasów

W przypadku gdy proces ten nie zostanie przeprowadzony w odpowiedni sposób, wyniki mogą być niewiarygodne, a ponadto może dochodzić do problemów aparaturowych, takich jak zablokowanie mechaniczne kolumny chromatograficznej przy niedokładnym usunięciu związków współwystępujących, do których zaliczyć można peptydy i białka. Dlatego też istotne jest opracowanie efektywnej procedury izolowania wolnych aminokwasów z mleka kobiecego oraz ich ilościowe oznaczenie. Za pomocą wysokosprawnej chromatografii cieczowej z detekcją fluorymetryczną.

Izolowanie wolnych aminokwasów z mleka kobiecego

W celu wyizolowania wolnych aminokwasów rozmrożone (przechowywanie w temperaturze 80°C) próbki mleka poddano ujednorodnieniu na mieszadło typu Vortex. Odmierzono 500 μ L mleka i przeniesiono do czystej próbki typu Eppendorf, a następnie wirowano 15 minut (10 000 x g; temperatura -4°C). Dzięki takim działaniom w próbce uzyskano trzy warstwy: górną – lipidową, środkową i dolną – zawierającą białka. Warstwę górną usunięto. W celu odbiałczania odmierzone 200 μ L fazy środkowej do czystej próbki typu Eppendorf oraz 20 μ L 35% kwasu 5-sulfosalicylowego. Tak przygotowaną próbkę poddawano wirowaniu w takich samych warunkach, jak powyżej. Po 15 minutach na dnie próbki powstał biały osad. Roztwór nad osad, który zawierał wolne aminokwasy, zostawał wykorzystywany do kolejnego etapu przygotowania próbki – derywatywacji (rys. 3). Derywatywację przeprowadzono z wykorzystaniem roztworu aldehydu ortoftalowego w obecności kwasu 3-merkaptopropionowego, uzyskując pochodne o właściwościach fluorescencyjnych.

Etap związany z derywatywacją aminokwasów jest bardzo ważny, ponieważ umożliwia identyfikację otrzymanych pochodnych na niskim poziomie stężeń dzięki wykorzystaniu detektora fluorymetrycznego. Istotny jest również fakt, iż aminokwasy posiadają dwie reaktywne



Rys. 4. Chromatogram otrzymany dla próby kontrolnej (bufor boranowy, który dodawany jest do każdej sporządzanej próbki i wzorca) (A) oraz mieszaniny roztworów aminokwasów (B), gdzie: 1 – glutaminian, 2 – asparagina, 3 – seryna, 4 – glicyna, 5 – histydyna, 6 – treonina, 7 – arginina, 8 – alanina, 9 – tyrozyna, 10 – walina, 11 – metionina, 12 – tauryna, 13 – tryptofan, 14 – izoleucyna + feniloalanina, 15 – leucyna, 16 – lizyna.

grupy chemiczne: karboksylową oraz hydroksylową, które silnie mogą adsorbować się na fazie stacjonarnej, co może powodować tak zwany efekt ogonowania pików poprzez ograniczoną, opóźnioną desorpcję.

Rozdzielanie i identyfikacja wybranych aminokwasów

W celu rozdzielania mieszaniny aminokwasów zastosowano kolumnę Extend C18 (Agilent Technologies) i elucję gradientową (tab.). Identyfikację analitów przeprowadzono przy długości fali wzbudzenia 240 nm i emisji 450 nm z wykorzystaniem detektora fluorymetrycznego (rys. 4).

Tabela. Program elucji gradientowej wraz z użytymi fazami ruchomymi (A: 25 mM/L octan sodu; pH=8,0; B: acetonitryl; C: metanol)			
t [min]	% (v/v/v)		
	A	B	C
0,0	0	0	100
1,0	0	0	100
17,0	53	15	32
29,0	85	15	0
34,0	85	15	0
35,1	0	0	100
czas analizy: 50 min			

W celu określenia przydatności stosowanej metody analitycznej oraz zapewnienia zgodności ze stawianymi dla niej wymaganiami, przeprowadzono proces oceny metodyki analitycznej, analizując takie parametry, jak: specyficzność i selektywność, liniowość, granica wykrywalności (LOD) i oznaczalności (LOQ), niepewność pomiarowa, precyzja w ciągu tego samego

dnia (*intra-day*) i kolejnych dni (*inter-day*). Przeprowadzona walidacja opracowanej metodyki analitycznej potwierdziła liniowość dla oznaczanych związków w badanym zakresie stężeń (70 ng/mL – 700 ng/mL). Wyznaczone wartości granic wykrywalności (LOD od 7 ng/mL – 60 ng/mL) i oznaczalności (LOQ od 21 ng/mL – 180 ng/mL) są na niskim poziomie stężeń, a metoda oznaczania aminokwasów charakteryzuje się wysoką powtarzalnością i specyficznością, co z powodzeniem może zostać wykorzystane do identyfikacji aminokwasów w próbkach rzeczywistych.

Podsumowanie

Zastosowany sposób oczyszczania mleka z białek i lipidów pozwala uzyskać ekstrakty o wysokiej czystości do analizy chromatograficznej. Metoda upochodnienia aminokwasów skutkuje uzyskaniem pochodnych o właściwościach fluorescencyjnych, co pozwala na uzyskanie najwyższych intensywności dla oznaczanych związków. Zaproponowany skład fazy ruchomej oraz program elucji gradientowej z wykorzystaniem mieszaniny octanu sodu, metanolu i acetonitrylu przynosi zadowalające rezultaty. Warunki te wraz z zaproponowanym programem elucji gradientowej umożliwiają rozdzielanie poszczególnych aminokwasów oraz ich analizę jakościową i ilościową. Wykorzystanie chromatografii cieczowej jest istotne dla dalszych badań nad ilością wolnych aminokwasów w mleku kobiecym oraz ich wpływem na rozwój i zdrowie niemowląt.

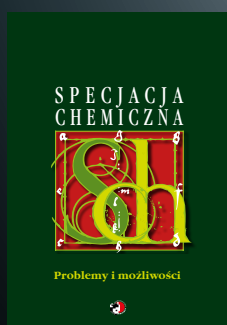
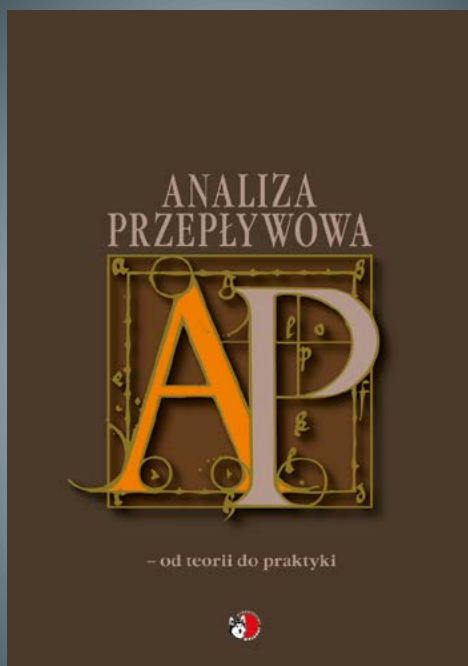
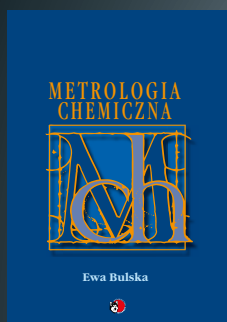
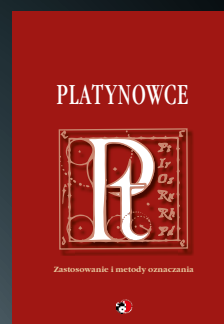
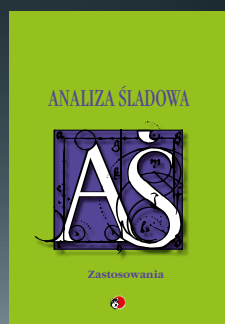
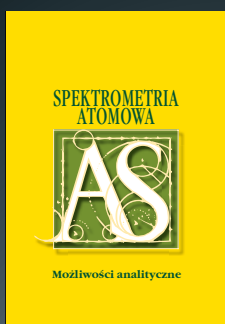
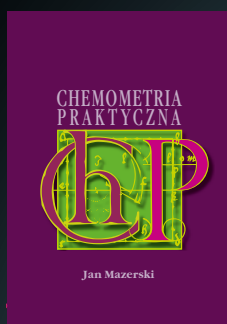
Adriana Leszczyńska¹, Renata Gadzała-Kopciuch²

¹Uniwersytet Mikołaja Kopernika w Toruniu, Wydział Chemii, Katedra Chemii Środowiska i Bioanalizy

²Uniwersytet Mikołaja Kopernika w Toruniu, Interdyscyplinarne Centrum Nowoczesnych Technologii

BIBLIOTEKA ANALITYKA

chemia w dobrym wydaniu



www.malamut.pl

KSIĄŻKI
w sklepie
internetowym
www.malamut.pl
DOSTĘPNE



M.A.J. LOPES DA COSTA



J. SZPUNAR

Czasy się zmieniają i to na gorsze... Stwierdzenie banalne i charakterystyczne dla osób w „pewnym wieku”, na które zwykle reagujemy wzruszeniem ramion. A jednak... Polskie środowisko chemików analityków traci właśnie „Analitykę”, unikalne czasopismo, które nie tylko przedstawiało w popularny sposób najnowsze osiągnięcia polskich ośrodków naukowych, ale również wiernie relacjonowało imprezy środowiskowe chemików analityków w ich pełnym wymiarze, również towarzyskim. Ze swojej perspektywy mogę dodać, że „Analityka” była bezcennym źródłem wiedzy dla chemików analityków pracujących poza granicami Polski, umożliwiając im bycie na bieżąco z wydarzeniami i sukcesami polskiego środowiska naukowego.

Owady jako nowe źródło pierwiastków śladowych: smak, tradycja i chemia analityczna

Czasy się zmieniają, co również znaczy, że na chemików analityków czekają nowe wyzwania, a wśród nich badania nowych produktów żywnościowych, między innymi – jadalnych owadów.

O ile konsumpcja owadów ma długą tradycję, jest nawet wspomniana w Biblii, według której święty Jan Chrzciciel na pustyni żywił się „szarańczą i miodem leśnym” (choć niektórzy bibliści podają w wątpliwość poprawność tłumaczenia tego fragmentu), to w Europie zaliczane są one do dań nowych i trochę kontrowersyjnych. Niewątpliwie jednak owady są kulturowo akceptowane jako żywność w wielu regionach świata, zapewniając konsumentom smaczne źródło białka, a więc dlaczego nie spróbować i u nas?

Podczas poszukiwania nowych, opłacalnych i przyjaznych dla środowiska źródeł żywności należy wziąć pod uwagę biodostępność metali śladowych. Jadalne owady, takie jak koniki polne, mączniki i szarańcza, są bogate w białko, żelazo, cynk i inne niezbędne składniki odżywcze, co czyni je realną alternatywą dla konwencjonalnej żywności, takiej jak mięso i produkty roślinne. Dodatkowo, owady bardzo efektywnie korzystają z paszy i ich hodowla wymaga mniej nakładów w porównaniu z tradycyjnym żywym inwentarzem. Hodowla owadów wymaga minimalnej przestrzeni i może być prowadzona stosunkowo niskim kosztem, co czyni ją atrakcyjną dla małych gospodarstw rolnych. Owady emitują też mniej gazów cieplarnianych i mogą rozwijać się na materiałach odpadowych pochodzenia organicznego, przyczyniając się tym samym do ich utylizacji i promując gospodarkę o obiegu zamkniętym, co czyni je ekologiczną opcją produkcji żywności. Produk-

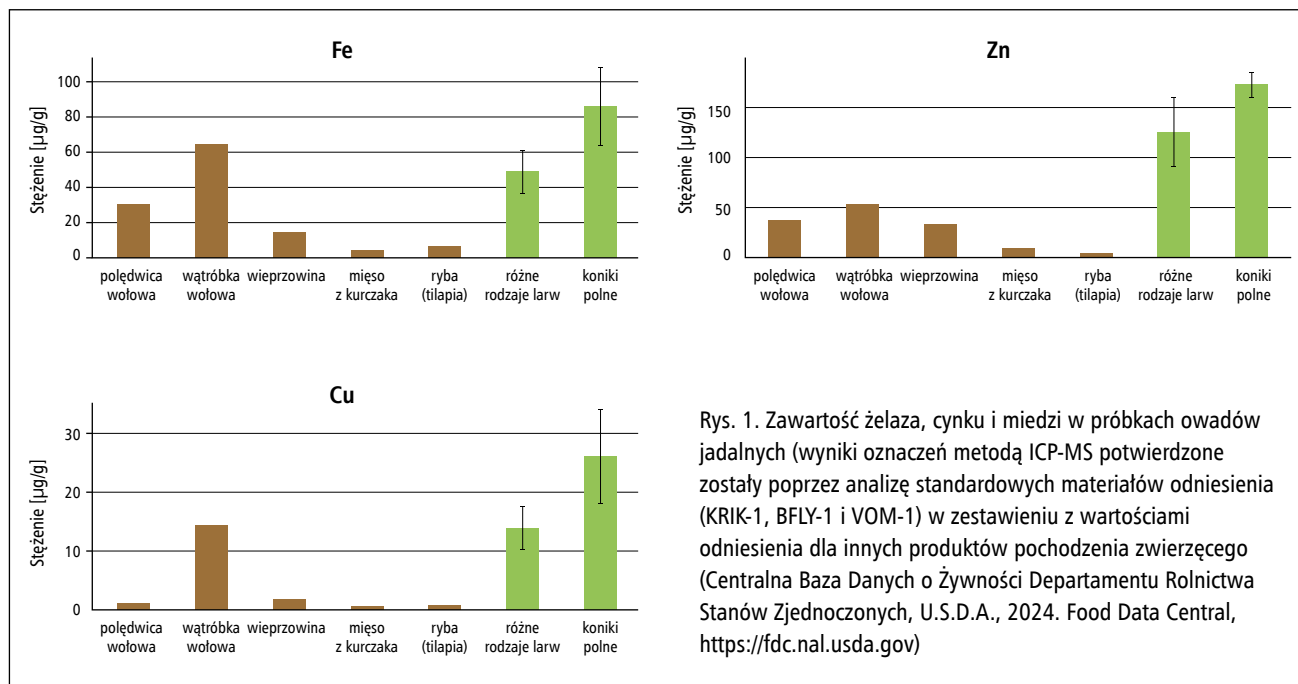
ty spożywcze na bazie owadów, takie jak mąka z koników polnych czy przekąski z mączników, przyczyniają się więc do innowacji i dywersyfikacji rynku w przemyśle spożywczym, będąc bogatym w białko źródłem pożywienia o minimalnym wpływie na środowisko i stanowiąc realną alternatywę dla rozwiązania problemów niedoborów mikrośladników odżywczych.

Jednakże, z perspektywy badaczy, głównym problemem jest różnorodność produktów spożywczych opartych na owadach. Ponad 2000 gatunków owadów jest obecnie proponowanych do spożycia przez ludzi, co wymaga znacznego nakładu pracy w celu dokładnej oceny ich wartości odżywczej.

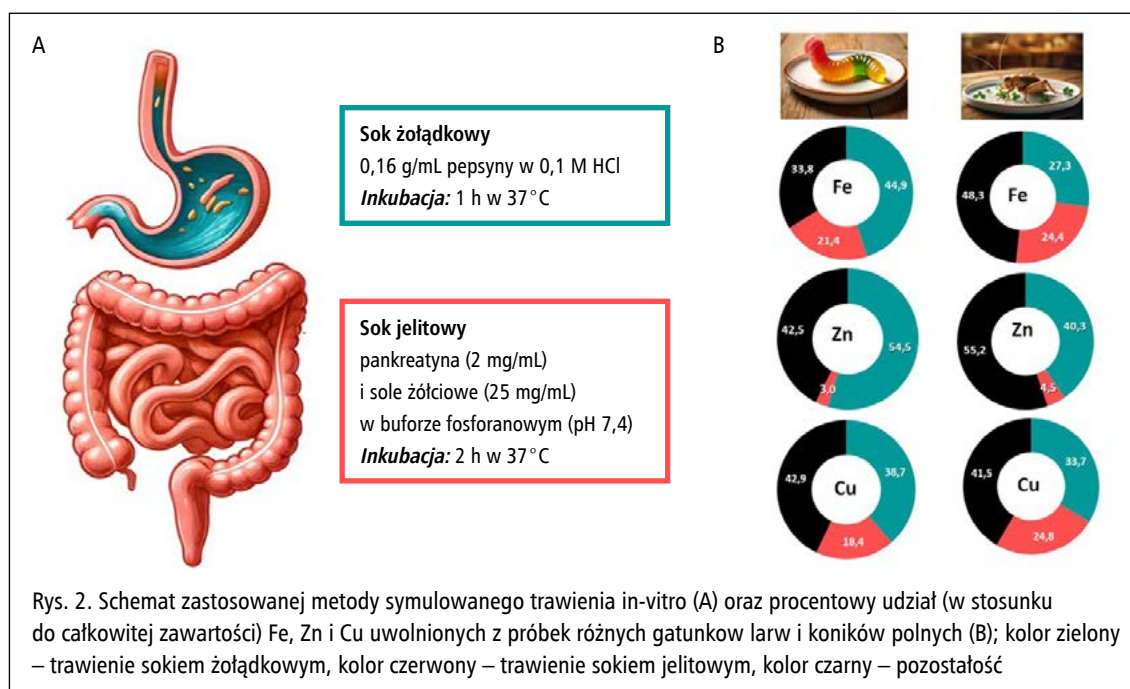
Wprowadzenie owadów jadalnych do diety krajów, gdzie dotychczas nie były spożywane, i towarzyszące temu wyzwania w zakresie kontroli ich jakości, zaowocowały opracowaniem przez Kanadyjską Narodową Radę Badań Naukowych (National Research Council of Canada, NRCC) trzech nowych standardowych materiałów odniesienia opartych na „owadach” matrycach: mąki ze świerszcza (KRIK-1) oraz larw czarnej muchy (BFLY-1) i mącznika młynarka (VORM-1), które mogą być stosowane do walidacji wyników oznaczeń składników mineralnych oraz wybranych związków arsenu i selenu.

Jednocześnie czasopismo poświęcone tej tematyce „Journal of Insects as Food and Feed”, wydawane przez Wageningen Academic Publishers, będzie wkrótce obchodzić 10 urodziny; w 2022 roku osiągnęło ono współczynnik oddziaływania 5.7.

Badania prowadzone obecnie w naszym laboratorium na próbkach jadalnych owadów dostępnych na rynku



Rys. 1. Zawartość żelaza, cynku i miedzi w próbkach owadów jadalnych (wyniki oznaczeń metodą ICP-MS potwierdzone zostały przez analizę standardowych materiałów odniesienia (KRIK-1, BFLY-1 i VOM-1) w zestawieniu z wartościami odniesienia dla innych produktów pochodzenia zwierzęcego (Centralna Baza Danych o Żywności Departamentu Rolnictwa Stanów Zjednoczonych, U.S.D.A., 2024. Food Data Central, <https://fdc.nal.usda.gov>)



Rys. 2. Schemat zastosowanej metody symulowanego trawienia in-vitro (A) oraz procentowy udział (w stosunku do całkowitej zawartości) Fe, Zn i Cu uwolnionych z próbek różnych gatunków larw i koników polnych (B); kolor zielony – trawienie sokiem żołądkowym, kolor czerwony – trawienie sokiem jelitowym, kolor czarny – pozostałość

Europejskim obejmują szeroki wachlarz gatunków: larwy mącznika młynarka (*Tenebrio molitor*) i jedwabnika mrowowego (*Bombyx Mori*), różne gatunki koników polnych (*Orthoptera*) czy wreszcie mrówki i czarne skorpiony. Na podstawie tej listy widać wyraźnie, że owady mogą być przeznaczone do spożycia w różnym stadium rozwoju: jako larwy lub osobniki dorosłe. Do badań wybieraliśmy próbki niezawierające dodatków smakowych. Oznaczenia metodą ICP-MS wykazały znaczną zmienność zawartości metali w różnych gatunkach owadów, przy czym ogólna zawartość żelaza, cynku i miedzi była znacznie wyższa niż w „tradycyjnym” mięsie; jako wartości odniesienia przyjęliśmy dane z Centralnej Bazy Danych

o Żywności Departamentu Rolnictwa Stanów Zjednoczonych, U.S.D.A., 2024. Food Data Central, <https://fdc.nal.usda.gov>) (rys. 1).

Znalezione stężenia mieszczą się w zakresie wartości podanych w literaturze dla podobnych próbek, zarówno dla różnych gatunków larw, jak i koników polnych. Niewątpliwie potrzebne są bardziej pogłębione badania w tym zakresie, jako że wykazano, że na przykład szarańcza wędrowna (*Locusta migratoria*) ma zdolność chelatowania jonów Cu^{2+} i w niektórych próbkach tych owadów stężenie Cu zbliżało się do poziomów uznawanych za toksyczne (Murefu i in., 2019, Food Control, 101, 209–224).

W uzupełnieniu przeprowadzono badania biodostępności żelaza, cynku i miedzi, symulując warunki trawienia w przewodzie pokarmowym z użyciem pepsyny, pankreatyny i soli żółciowych. Zastosowana statyczna metoda trawienia *in vitro*, przedstawiona schematycznie na rysunku 2A i zgodna ze standardem Europejskiej Grupy BARGE, jest prosta i powtarzalna. Pomimo niedolności do naśladowania skomplikowanej dynamiki układu pokarmowego, jest niezawodnym narzędziem, szeroko stosowanym do oceny biodostępności składników mineralnych w różnych produktach spożywczych. Ponieważ wstępne próby symulowanego trawienia w jamie ustnej wykazały znikome odzyski badanych metali, ten etap został pominięty w dalszych badaniach. Rysunek 2B przedstawia procentowy udział (w stosunku do całkowitej zawartości) Fe, Zn i Cu uwolnionych podczas symulowanego trawienia żołądkowego i jelitowego, których suma jest miarą biodostępności. Próbkę z grupy larw miały tendencję do wyższej biodostępności w porównaniu z próbkami koników polnych. Wartości można porównać do podawanych dla mięsa wołowego i jagnięcego Zn (40% – 50%) dla Fe (60% – 70%) i Cu (\leq 40%) (Cabrera i Saadoun, 2014, *Meat Science*, 98, 435–444). Podobna biodostępność Zn w próbkach owadów i mięsa jest interesującą obserwacją, biorąc pod uwagę kluczową rolę tego pierwiastka w żywieniu człowieka. Z drugiej strony, biodostępność Fe była nieco niższa w próbkach owadów. Żelazo niehemowe, dominujące w większości jadalnych owadów, może wykazywać słabą rozpuszczalność w warunkach

jelitowych a jego biodostępność może być zależna od innych składników diety (Mwangi i in., 2018, *Nutr. Res. Rev.*, 31, 248–255). Ponadto, na biodostępność żelaza może mieć wpływ stosunek żelaza do cynku, ponieważ żelazo może konkurować z cynkiem ze względu na podobne mechanizmy wchłaniania i transportu (Affonfere i in., 2023, *Food Rev. Int.*, 39, 1014–1042). Chociaż badania nad biodostępnością mikrośladków odżywczych w jadalnych owadach są ograniczone, białka i aminokwasy, takie jak histydyna i metionina, zostały uznane za wspomagające wchłanianie żelaza niehemowego i cynku, sugerując, że owady o wyższej zawartości białka mogą ułatwiać przyswajanie minerałów (Mwangi i in., 2018, *Nutr. Res. Rev.*, 31, 248–255). Biodostępność Cu wydaje się wyższa w owadach w porównaniu z mięsem.

Należy również zauważyć, że przetwarzanie owadów w celu przygotowania ich do spożycia może znacznie wpłynąć na biodostępność zawartych w nich składników odżywczych. Na przykład badania wykazały, że zmiany w obróbce mącznika młynarka skutkowały różnymi poziomami biodostępnego Zn (Kröncke i in., 2019, *Insects*, 10, 84). Cynk i żelazo są szczególnie wrażliwe na obróbkę żywności, a wysokie poziomy nierozpuszczalnego błonnika pokarmowego mogą również zmniejszać biodostępność tych minerałów (Matiza Ruzengwe i in., *Int. J. Food Sci. Technol.*, 2022, 57, 6257–6269).

Wypada jednak podkreślić, że chociaż owady i mięso wykazują podobną biodostępność, owady wykazują wyższe ogólne stężenia niezbędnych składników odżywczych, takich jak żelazo, miedź i cynk i w związku z tym wydają się bogatszym źródłem tych składników. Jednakże tak jak już wspomniano wyżej, ogromna różnorodność jadalnych owadów każe podchodzić z dużą ostrożnością do wszelkich uogólnień. Tak więc jesteśmy dopiero na progu wyzwań dotyczących badania tej grupy „nowej żywności”.

I jeszcze jedna uwaga o zmieniających się czasach. Okładki z obrazami starych mistrzów o tematyce zbliżonej do profilu czasopisma stały się charakterystyczną wizytówką „Analityki”. Można podejrzewać, że z upływem lat poszukiwanie kolejnych było coraz trudniejsze. Jednakże nowe technologie, myślę tu o sztucznej inteligencji, kładą kres podobnym problemom. Wystarczy wydać polecenie: „Proszę o obraz w stylu mistrzów flamandzkich przedstawiający chemika analityka badającego owady”, poczekać mniej niż 2 minuty i gotowe! Co do wartości artystycznej (rys. 3), to ocenę pozostawiam do uznania czytelników...



Rys. 3. Obraz wygenerowany przy pomocy <https://chatgpt.com/image-generator> na polecenie „Proszę o obraz w stylu mistrzów flamandzkich przedstawiający chemika analityka badającego owady”

M.A.J. Lopes da Costa^{1, 2}, J. Szpunar²

¹Uniwersytet Stanowy Rio de Janeiro, Program Studiów Doktoranckich – Inżynieria Chemiczna, Rio de Janeiro, Brazylia,

²Narodowe Centrum Badań Naukowych (CNRS), Instytut Chemii Analitycznej i Fizycznej Środowiska i Materiałów (IPREM), Pau, Francja

Piotr zawsze mi się kojarzy z sytuacjami bardzo sympatycznymi i radosnymi. Mnóstwo rozmów i to nie tylko naukowych, może nawet przede wszystkim nie naukowych.

Początek mojej znajomości z Piotrem to sympozjum w Ślesinie – chyba to był rok 2003. Może nie samo sympozjum, bo dla mnie zupełnie nowe doświadczenie, ale moja odpowiedź na maila od, wtedy jeszcze, Pana Piotra. Otóż załącznikiem do maila było pewne zdjęcie z występów artystycznych podczas uroczystej kolacji. Trochę zdziwiony uwiecznioną na zdjęciu sytuacją (broń Boże zdjęcie nie przedstawiało nic zdrożnego) szczerze odpisałem: Panie Piotrze, ja to pamiętam inaczej. Dość często potem wspominaliśmy tę sytuację z uśmiechami na twarzach. Zresztą Piotr zawsze mi się kojarzy z sytuacjami bardzo sympatycznymi i radosnymi. Mnóstwo rozmów i to nie tylko naukowych, może nawet przede wszystkim nie naukowych. Ważnych, mądrych, pouczających. Z chwilą gdy miałem przyjemność poznać żonę Piotra – Małgorzatę, to te nasze dysputy były już prowadzone we trójkę. Spotykaliśmy się często, rekord to chyba 14 razy w roku. Liczyliśmy te spotkania i czekaliśmy na nie. Rozmowy, którym towarzyszyła zawsze super atmosfera. Ja przy swoim ulubionym piwie, Piotr i Małgorzata przy innym trunku, choć czasami udawało mi się Piotra przekonać do piwa.

Piotrze i Małgorzato, to naprawdę wielkie szczęście, że mam tę szansę Was znać, móc z Wami rozmawiać i wymieniać poglądy, a że wszystkie, jakie mieliśmy, były każdemu z nas bliskie, nie było szansy na sprzeczki. Dziękuję za te lata znajomości, mnóstwo spotkań i (nie boję się nadużywania wielkich słów) przyjaźń.

Czekam na kolejne spotkania.

Piotr



Prof. dr hab. inż. Piotr Konieczka
Katedra Chemii Analitycznej,
Wydział Chemiczny, Politechnika Gdańska



PIOTR KONIECZKA

W procesie walidacji zawsze istnieje ryzyko wystąpienia różnego rodzaju problemów. Stosowane w trakcie procesu „narzędzia”, te materialne, w tym przede wszystkim próbki wzorcowe, certyfikowane materiały odniesienia, próbki ślepe, próbki wzbogacone w analit, jak i „niematerialne”, czyli przeprowadzenie licznych serii pomiarowych, statystyczne opracowanie uzyskanych wyników pomiarów, mogą być źródłem albo konsekwencją tych problemów. Stąd bardzo ważnym elementem w trakcie procesu walidacji jest określenie sposobów zarówno zapobiegania tym problemom jak i ich rozwiązywania w momencie gdy się pojawią.

Problemy w procesie walidacji

Walidacja to proces oceny procedury analitycznej, który pozwala na stwierdzenie, czy dana procedura spełnia postawione przed nią wymagania i może być stosowana w danym, wcześniej określonym, celu. W trakcie tego procesu wyznaczane zostają wartości parametrów walidacyjnych takich jak: selektywność, linowość, granica wykrywalności, granica oznaczalności, zakres pomiarowy, precyzja (powtarzalność, precyzja pośrednia, odtwarzalność), poprawność, dokładność, odporność, elastyczność.

Należy podkreślić, że najbardziej optymalnym sposobem walidacji, jest poddanie temu procesowi całej procedury analitycznej, tzn. z uwzględnieniem wszystkich jej etapów. Kluczowym jest więc fakt odpowiedniego i metrologicznie poprawnego zaplanowania procesu walidacji przed przystąpieniem do wykonywania pomiarów.

Stosowane w trakcie tego procesu narzędzia, mogą nie zawsze być wykorzystane w sposób zapewniający osiągnięcie zamierzonego celu.

Próbki wzorcowe są niezbędne w trakcie etapu kalibracji, ale także jako zdefiniowane źródło analitu w przypadku stosowania próbek wzbogaconych w analit. W trakcie optymalnego ich wyboru można napotkać problemy, związane z:

- dostępnością wzorców o pożądanym poziomie zawartości, określonej i wymaganej czystości,
- możliwością dysponowania (przygotowania) serii rozwiązań wzorcowych,
- dostępnością wzorców o pożądanym poziomie niepewności (jednorodności, stabilności),
- dostępnością wzorców o pożądanym składzie matrycy.

Kolejnym narzędziem stosowanym w trakcie procesu walidacji są **certyfikowane materiały odniesienia**, które pełnią kluczową rolę w systemie oceny, kontroli i zapewnienia jakości wyników pomiarów analitycznych. Ich stosowanie jest niezbędne w każdym laboratorium. Podstawowe problemy ich stosowania są związane z ich dostępnością. Na rynku jest dostępnych ok. 5000 chemicznych CRM, w tym jedynie niespełna

2000, których producenci posiadają akredytację zgodną z normą ISO 17034. Niestety nie pokrywa wszystkich potrzeb analitycznych. Stąd, poza problemami, które dotyczą próbek wzorcowych – wymienionych wyżej – dodać należy wymienić:

- dostępność CRM o odpowiedniej reprezentatywności,
- dostępność CRM o zadawalającej niepewności i spójności pomiarowej.

Próbki ślepe są przede wszystkim wykorzystywane w trakcie dokumentowania selektywności jak i szacowania wartości granicy wykrywalności. Niestety nie zawsze istnieje możliwość uzyskania odpowiednich próbek ślepych tzn. próbek o składzie matrycy odpowiadającym składowi próbek badanych, w których nie spodziewamy się zawartości analitu. Może to prowadzić do braku możliwości określenia selektywności jak i poprawnego oszacowania wartości granicy wykrywalności, a w konsekwencji także granicy oznaczalności i zakresu pomiarowego.

Próbki wzbogacone w analit stanowią alternatywę dla certyfikowanych materiałów odniesienia, w przypadku gdy pożądanym CRM nie jest dostępny. Stosowana jest wtedy metoda dodatku wzorca co wymusza przestrzeganie podstawowych zasad dotyczących zarówno ilości dodanego wzorca, jego stężenia oraz postaci. Poza tym musi być brana pod uwagę zasada podobnego związania dodanego analitu ze składnikami matrycy w stosunku do analitu obecnego w próbce. Stąd pomiary dla tak przygotowanej próbki nie mogą być wykonywane bezpośrednio po dodaniu wzorca, ale dopiero po czasie zapewniającym odpowiednie „związanie” analitu z matrycą.

Ważnym, z punktu widzenia istotności wnioskowania statystycznego, jest poprawne określenie liczności serii pomiarowej, stanowiącej podstawę wyznaczania parametrów walidacyjnych. Należy tu przede wszystkim mieć na uwadze umotywowaną statystycznie miarodajność wyznaczonego parametru statystycznego. Do głównych parametrów staty-

stycznych stosowanych w procesie walidacji należą średnia arytmetyczna i odchylenie standardowe. Warto pamiętać, że każdy z nich jest ściśle zależny od liczby pomiarów. Analizując wzór na wartość odchylenia standardowego (przy przyjęciu rozkładu normalnego) można zauważyć, że zwiększanie liczby pomiarów powoduje zmniejszenie wartości odchylenia standardowego, czyli zwiększenie precyzji. Z drugiej jednak strony, każdy dodatkowy pomiar to zarówno czas jak i koszt. Należy zatem zawsze określić optymalną liczbę pomiarów w serii, tak by potencjalny zysk związany ze zmniejszeniem wartości odchylenia standardowego nie był okupiony nadmiernymi kosztami.

Kolejne narzędzie stosowane w procesie walidacji to **statystyczne opracowanie wyników pomiarów**. W tym przypadku najważniejszym problemem jest stosowanie odpowiednich i w odpowiedni sposób testów statystycznych. Stosowanie testów statystycznych wymaga znajomości podstaw statystyki matematycznej. Statystyka stanowi bardzo użyteczne narzędzie, dzięki któremu można znaleźć odpowiedź na wiele pytań. Po szczegóły odsyłam to artykułu „Narzędzia statystyczne w procesie walidacji”, który ukazał się w nr3/2023 Analityki.

Największym jednak problemem w trakcie procesu walidacji jest niezgodność wyznaczonych paramet-
trów w założonych/oczekiwanych/wymaganych. Jeżeli okaże się, że wyznaczone w trakcie procesu walidacji parametry nie spełniają założonych kryteriów, cały proces należy przeprowadzić ponownie. Powinno się przy tym zwrócić uwagę na poprawność użytych narzędzi (wzorce, CRM, statystyka). Gdyby sytuacja powtórzyła się znacząco to, że walidowana metoda nie nadaje się do danego celu. Konsekwencją jest jej modyfikacja i ponowne przeprowadzenie procesu walidacji dla tej opracowanej metody.

Proces walidacji procedury analitycznej jest zadaniem skomplikowanym a wartości wyznaczonych parametrów są nieprzewidywalne. Końcowym efektem procesu jest sprawdzenie czy walidowana procedura spełnia wymagania przed nią postawione. Jest to zatem końcowy test nie tylko poprawności przeprowadzenia walidacji, ale także, a może przede wszystkim, przydatności zwalidowanej procedury. Niepoprawnie przeprowadzony proces walidacji, biorąc pod uwagę tak modną ostatnimi czasy analizę ryzyka, może generować jako konsekwencje zarówno skutki ekonomiczne jak i społeczne, środowiskowe, zdrowotne itp.

Piotr Konieczka
Katedra Chemii Analitycznej, Wydział Chemiczny,
Politechnika Gdańska

arMalamut.pl



AGENCJA
REKLAMOWA
MALAMUT

info@arMalamut.pl

tel. +48 606 330 955

Gadżety dopasowane do twoich potrzeb

Oferta dostępna na www.arMalamut.pl



Ale „Analityka” to była niejedyna pasja, bo były również pszczoły, o których opowiadasz z wielką radością i satysfakcją.

Drogi Piotrze,

zaliczasz się do osób, które podejmując się określonych wyzwań, czynią to z pasją i pełnym zaangażowaniem. To Ty uformowałeś pomysł stworzenia czasopisma „Analityka”, podjąłeś się zorganizowania tego przedsięwzięcia merytorycznie, technicznie i logistycznie. Nie zapomniałeś o kluczowej roli promocji nowego wydawnictwa, co wymagało dużego nakładu koncepcyjnego i poświęcenia swojego wolnego czasu.

Będąc redaktorem naczelnym i wydawcą „Analityki” byłeś obecny na niezliczonych konferencjach, targach, szkołach letnich, warsztatach, gdzie dokumentowałeś te wydarzenia, przy okazji zachęcając do współpracy. Niektórych organizatorów wydarzeń naukowych przyzwyczaiłeś, że Twoja obecność jest niezbędnym elementem dobrej promocji konferencji czy targów.

Miałeś również przekonanie, że poziom i rozwój „Analityki” wymaga ciągłego wsparcia ze strony środowiska analityków w Polsce. Temu służyło powołanie Rady Programowej „Analityki”, której miałem ogromną przyjemność być członkiem przez wiele lat. To dzięki Twojej trosce i pomysłom spotkań Rady Programowej, środowisko analityków czuło większą integrację.

Ale „Analityka” to była niejedyna pasja, bo były również pszczoły, o których opowiadasz z wielką radością i satysfakcją. Może dlatego, że są one bardziej wdzięcznymi organizmami żywymi niż wielu ludzi, których spotkałeś w swojej działalności wydawniczej.

Przepraszam za brak wymienienia Twoich osiągnięć ale pragnąłem wyrazić bardziej osobisty swój stosunek do Twojej działalności i podziękować za to co zrobiłeś dla środowiska analityków, którego ja również czuję się małą częścią.

Dużo zdrowia i satysfakcji z przyszłych zamierzeń.
Zbigniew Brzózka – chemik analityk (i nie tylko)



Prof. dr hab. inż. Zbigniew Brzózka,
profesor zwyczajny
Politechnika Warszawska
Wydział Chemiczny
Katedra Biotechnologii Medycznej

Podjęcie działalności wydawniczej w formie czasopisma „Analityka” i wielu monografii naukowych, było właściwą decyzją, w określonych warunkach i w odpowiednim czasie. Czasopismo „Analityka” zostało natychmiast zauważone i cieszyło się dużą popularnością w środowisku akademickim, wśród pracowników laboratoriów branżowych, wśród uczestników konferencji naukowych i szkoleń z zakresu chemii analitycznej.



Prof. dr hab. Irena Staneczko-Baranowska, em. prof. Pol. Śl.
Politechnika Śląska, Gliwice

**Szanowny Panie Doktorze,
Drogi Piotrze**

Upłynęło trochę czasu od trudnej decyzji zakończenia wydawania naszej ulubionej „Analityki”, jest więc okazja złożenia podziękowań, za lata wspólnej pracy, pomysłów i skromnego z mojej strony udziału w działalności Wydawnictwa MALAMUT.

Twoja ciekawość, dotycząca osiągnięć chemii we współczesnym świecie była z pewnością siłą napędową w pracy wydawniczej, w której miałeś wymierne sukcesy i mam nadzieję, że również satysfakcję. Podjęcie działalności wydawniczej w formie czasopisma „Analityka” i wielu monografii naukowych było właściwą decyzją, w określonych warunkach i w odpowiednim czasie. Czasopismo „Analityka” zostało natychmiast zauważone i cieszyło się dużą popularnością w środowisku akademickim, wśród pracowników laboratoriów branżowych, wśród uczestników konferencji naukowych i szkoleń z zakresu chemii analitycznej. To czasopismo zwracało uwagę nie tylko ciekawą szatą graficzną, lecz przede wszystkim wysokim poziomem merytorycznym drukowanych prac, aktualnością tematyki i było źródłem bieżących wiadomości o zdarzeniach z obszaru chemii analitycznej.

Również wydawnictwa monograficzne, starannie dobrane tematycznie, których braki były odczuwalne na rynku wydawniczym, podobnie jak „Analityka” cieszyły się i cieszą dużym zainteresowaniem. Bardzo miło wspominam prace nad wydaną przez Wydawnictwo MALAMUT pod moją redakcją „Analizę śladową” w 2013 roku, gdzie spotkałam się z dużą kompetencją zespołu wydawniczego, starannym wydaniem i pięknym opracowaniem graficznym książki. Tak wydanych książek było wiele. Z pewnością pozostaje faktem znaczenie tej naszej wspólnej działalności i świadomość, że nauka związana z działalnością badawczą ludzi, rozwija się zawsze w określonych warunkach, ma wymiar kulturotwórczy, etyczny i demokratyczny, gdyż staje się dobrem publicznym.

Teraz, kiedy świat bardzo się zmienia, pojawiają się inne formy dokumentacji i rozpowszechniania wyników badań. Na szczęście pozostają spotkania na konferencjach naukowych i mam nadzieję, że tam zawsze spotkamy Ciebie.

Drogi Piotrze, życzliwie towarzyszyłeś nam przez wiele lat w spotkaniach Rady Programowej Wydawnictwa MALAMUT i bardzo miło to wspominam. Jesteś człowiekiem niezwykle serdecznym i ciepłym, o dużej kulturze osobistej, proszę, abyś nadal był, tak jak do tej pory, otwarty i wrażliwy na ludzi i wydarzenia, bardzo to sobie cenię.

Tą drogą chcę również podziękować Twojej małżonce Małgosi za wiele lat towarzyszenia nam w spotkaniach, ciekawe rozmowy i wyrazy sympatii.

Irena Staneczko-Baranowska

Piotr powinien dopisać do listy licznych sukcesów jeszcze jeden – w sposób nie do końca zamierzony spowodował powstanie w Rosji nowego czasopisma o dziwnie znajomym tytule. Po prostu inwencja i energia Redaktora przekraczają wszelkie granice, także geograficzne.



„Analityka” i „Аналитика”

Numer „Analityki”, który ukazał się w grudniu ubiegłego roku, przypomniał dość oczywistą prawdę – wszystko kiedyś się kończy, a wszelkie zakończenia skłaniają do refleksji i wspomnień. Aby sięgnąć do najstarszych związanych z postacią Redaktora „Analityki”, muszę cofnąć się do połowy lat dziewięćdziesiątych XX wieku. Poznałem wtedy doktora Piotra Bieńkowskiego, pracownika Instytutu Ekologii PAN. Przez następne lata z rosnącym zaskoczeniem i podziwem obserwowałem realizację kolejnych projektów, które często sprawiały wrażenie czystej fantazji. Zazwyczaj okazywało się, że były to fantazje szczególnego rodzaju. W internecie odnaleźć można zdanie, którego autorem był podobno Tomasz Mann: „Mieć fantazję, to nie znaczy coś sobie wymyślać. To znaczy stworzyć coś z tego, co istnieje”. Takie właśnie były fantazje Piotra: powstawały czasopisma (przed „Analityką” był „LAB”), Wydawnictwo MALAMUT wydawało książki, co dwa lata odbywała się konferencja „Jakość w chemii analitycznej”, w Dziekanowie Leśnym miały miejsce cykliczne spotkania poświęcone problemom jakości pracy laboratoriów analitycznych, organizowane były badania biegłości w dziedzinie analizy wód naturalnych... Bez żadnej przesady można stwierdzić, że realizacja tych projektów spowodowała powstanie wokół „Analityki” i jej Redaktora środowiska specjalistów z różnych dziedzin, zainteresowanych metrologią chemiczną i problematyką jakości pracy laboratoriów.

Wiedzę o wymienionych wyżej oraz wielu innych aktywnościach Piotra można znaleźć w archiwalnych numerach czasopism, materiałach z konferencji, protokołach z rozmaitych spotkań, a także w rozmowach z uczestnikami tych wydarzeń. Są także wydarzenia nieco mniej znane, na przykład akcja związana z ocaleniem kolekcji materiałów odniesienia i certyfikowanych materiałów odniesienia. Kolekcja ta powstawała począwszy od lat sześćdziesiątych XX wieku w Głównym Urzędzie Miar (noszącym różne nazwy w zależności od okresu). Nie wchodząc w szczegóły – zgodnie z obowiązującymi wówczas regulacjami prawnymi każdy krajowy wytwórca materiałów odniesienia był zobowiązany do dostarczenia kilku egzemplarzy takich materiałów do Urzędu. Trafiły do niego także materiały odniesienia powstałe w wyniku współpracy międzynarodowej, między innymi z amerykańskim NIST. Zmiany prawne, jakie nastąpiły po roku 1990, spowodowały, że kolekcja przestała się rozrastać. Seria dalszych wydarzeń spowodowała, że kolekcja znalazła się w prywatnym garażu ówczesnego dyrektora Zakładu Fizykochemii GUM, Jacka Lipińskiego. I z tego garażu została przewieziona do Dziekanowa Leśnego przez ekipę zorganizowaną przez Piotra. Obecnie kolekcja imienia Jacka Lipińskiego znajduje się w Centrum Nauk Biologiczno-Chemicznych Uniwersytetu Warszawskiego.

Jest jednak taki etap działalności Piotra, o którym informacji nie znajdzie się w czasopismach i raportach. Czytając tekst „Od redakcji” w ostatnim numerze „Analityki” zauważyć można, że poza polską istniała rosyjska wersja tego pisma, ze zrozumiałych względów niezbyt znana w Polsce. Aby wyjaśnić, jakie były przyczyny jej powstania, należy cofnąć się do początku XXI wieku. Polski oddział firmy LGC, w którym pracowałem, planował wtedy rozszerzenie aktywności handlowej na Rosję i kraje, które odzyskały niepodległość po rozpadzie Związku Radzieckiego. Jednym z bardzo wielu problemów był brak rosyjskojęzycznego czasopisma, w którym można by było zamieszczać ogłoszenia i inne materiały informacyjne o produktach firmy. Oczywiście były (i są nadal) czasopisma naukowe publikujące prace z dziedziny chemii analitycznej, nie były one jednak skłonne do zamieszczania ogłoszeń, bezskutecznie poszukiwaliśmy więc czasopisma bardziej zbliżonego do praktyki. I wtedy narodził się pomysł wydawania takiego czasopisma przez Wydawnictwo MALAMUT. Tych wszystkich, którzy znają Piotra, nie zaskoczy fakt, że każdy pomysł realizowany jest tym szybciej, im bardziej wydaje się szalony. „Аналитика” nie była bezpośrednim tłumaczeniem polskiego wydania, zamieszczano w niej tłumaczenia wybranych artykułów, które ukazały się we wcześniejszych



numerach polskiej „Analityki”. Pismo, rozsyłane do instytutów i laboratoriów w Rosji, Ukrainie, Białorusi i innych krajach, spotkało się z przychylnymi opiniami odbiorców, część działających w Polsce firm zdecydowała się na umieszczenie w nim ogłoszeń, pojawiły się pierwsze propozycje publikacji artykułów autorów z Rosji... Nadzieje, że „Аналитика” zacznie żyć własnym życiem, przerwane zostały informacją od rosyjskiej przedstawicielki LGC. Na jednej z wystaw zobaczyła ona pismo wydawane w Rosji o nazwie... „Аналитика”. Znajomy był nie tylko początek nazwy, ale także jej dalsza część: «Научно-технический журнал» (Pismo naukowo-techniczne). To nie mógł być przypadek. Z informacji, jakie nieoficjalnie dotarły do nas, wynikało, że jakaś Ważna Postać z obszaru rosyjskiej chemii analitycznej stwierdziła, że nie rozumie, dlaczego Polacy potrafią wydawać coś, czego nie ma w Rosji – i powstała kopia. Od oryginału różniła ją kolorystyka, okładka utrzymana była w tonacji niebieskiej.

Oczywiście w tej sytuacji jedyną możliwą decyzją była rezygnacja z wydawania w Polsce wersji rosyjskojęzycznej, pismo okazało się zbyt dobre, aby nie wywołać powstania konkurencji. A Piotr powinien dopisać do listy licznych sukcesów jeszcze jeden – w sposób nie do końca zamierzony spowodował powstanie w Rosji nowego czasopisma o dziwnie znajomym tytule. Po prostu inwencja i energia Redaktora przekraczają wszelkie granice, także geograficzne.

Kończąc, chciałbym bardzo podziękować Piotrowi za stworzenie możliwości udziału w realizacji niektórych, z pozoru szalonych przedsięwzięć. Dzięki temu uczestniczyłem w pasjonujących dyskusjach, mogłem poznać wielu ciekawych ludzi, zdobyć całkowicie nowe doświadczenia. Krótko mówiąc, było to wiele niezwykle ciekawych lat.



Dr Bolesław Jerzak

Bolesław Jerzak

Zawsze było bardzo miło Cię widzieć w czasie tych wszystkich konferencji, spotkań, targów, przez te wszystkie lata. Zawsze zestresowany wykładowca mógł liczyć na Twoje dobre słowo.

Drogi Piotrze,

miło zawsze wspomnieć Analitykę, zwłaszcza z okazji kolejnej konferencji ESAS w Polsce. Wprawdzie w czasie pierwszej konferencji (EEFS) w 1994 roku Analityki jeszcze nie było, ale już we Wrocławiu w 2010 roku „uczestniczyła” poprzez Twoją osobę w ważnych wydarzeniach, m.in. w uroczystościach poświęconych wręczeniu nagrody im. J. Fijałkowskiego profesorowi Borysowi Lvovowi. Właśnie wtedy we Wrocławiu powstało kultowe zdjęcie profesorów Lvova i Welza nad kieliskami z winem (kto pamięta, który z nich pił czerwone, a który białe?).

Zdarzało się, że myśl o Analityce wzbudzała we mnie potężne wyrzuty sumienia. Oczywiście w związku z „zakontraktowanymi” wspomnieniami z konferencji. Czas mijał, obowiązki przytłaczały, a relacje były wciąż w głowie, a nie na papierze. Ale zawsze wszystko kończyło się dobrze. Co nie oznacza, że nie zdarzały się pomyłki. Na przykład, na pewnym słynnym zdjęciu z 2008 roku z ESAS w Weimarze, podpisanym „polscy uczestnicy konferencji”, można nieoczekiwanie znaleźć, m.in. profesorów Lvova i Becker-Rossa, Tibora Kantora, Jiriego Dedinę.

Analityka to nie tylko reportaże i relacje, ale także, a może przede wszystkim, publikacje przybliżające ważne i aktualne zagadnienia analityczne, często opracowywane z zastosowaniem najbardziej zaawansowanej aparatury. Te publikacje (w jęz. polskim!), a także książki wydawane przez Malamuta wprowadzały nową wiedzę, rozwiewały wszelkie wątpliwości terminologiczne i ochraniały nas przed niepotrzebnym słowotwórstwem. Bywając, z okazji prowadzonych szkoleń, w wielu laboratoriach znajdowałam Analitykę i książki z Malamuta nawet w tych najmniejszych i najbardziej lokalnych. Dziękujemy!

Zawsze było bardzo miło Cię widzieć w czasie tych wszystkich konferencji, spotkań, targów, przez te wszystkie lata. Zawsze zestresowany wykładowca mógł liczyć na Twoje dobre słowo. Piotrze, życzę Tobie, Małgosi i współpracownikom wszystkiego dobrego.

**Serdecznie pozdrawiam
(a w tajemnicy marzę o Analityce BIS)
Zosia Kowalewska**



dr hab. Zosia Kowalewska, Prof. PW
Politechnika Warszawska

Do grona wystawców zapraszamy
producentów i dystrybutorów:

- wyposażenia dla laboratoriów
- sprzętu laboratoryjnego, akcesoriów, szkła laboratoryjnego
- aparatury analitycznej, kontrolnej i pomiarowej
- systemów informatycznych
- odzieży ochronnej
- sprzętu diagnostycznego
- aparatury i odczynników do wykonywania badań
- sprzętu optycznego, wag
- środków higienicznych, ochronnych.

19-20 MARCA 2025
Poznań Congress Center

www.LABSexpo.pl

Organizator:



Informacja o Zespole Chemometrii i Metrologii Chemicznej

DZIAŁAJĄCYM W RAMACH KOMITETU CHEMII ANALITYCZNEJ PAN

Chemometria jest dziedziną nauki i techniki zajmującą się wydobywaniem użytecznej informacji z wielowymiarowych danych pomiarowych, wykorzystującą metody statystyki i matematyki.

Chemometria zajmuje coraz bardziej poczesne miejsce w badaniach naukowych i rozwiązywaniu praktycznych problemów z zakresu chemii. Jak wynika z powyższej definicji, głównym celem stosowania metod chemometrycznych jest wydobywanie użytecznych informacji z wielowymiarowych danych uzyskanych z pomiarów. Jednak trzeba pamiętać, że użycie nawet najbardziej wyrafinowanych metod chemometrycznych umożliwi uzyskanie co najwyżej tyle informacji, ile zawierają wykorzystywane dane pomiarowe. Z tego powodu w procesie badawczym istotną rolę odgrywa optymalne zaplanowanie badań tak, aby wyniki pomiarów zawierały możliwie najwięcej użytecznych informacji o przedmiocie badań, przy uwzględnieniu narzuconych ograniczeń wynikających z natury przedmiotu badań, ale także dotyczących dopuszczalnego nakładu pracy, kosztów i czasu przeznaczonego na przeprowadzenie badań. Chemia analityczna jest dziedziną, gdzie chemometria znajduje szczególnie ważne zastosowania, a typowym przykładem procesu badawczego jest pełny proces analityczny.

Ilość użytecznej informacji zawartą w danych z pomiarów zależy także od jakości tych danych. Dane z pomiarów obciążone błędami mogą prowadzić nie tylko do obniżenia zawartości użytecznej informacji w tych

danych, ale nawet do dezinformacji, a w konsekwencji do fałszywych wniosków. Stąd nie do przecenienia rolę odgrywają metody oceny jakości wyników pomiarów chemicznych, co jest domeną metrologii chemicznej.

Metrologia jest nauką, której efektem jest zbiór zasad determinujących sposób prowadzenia pomiarów, tak aby uzyskane wyniki były rzetelne i wiarygodne (a zgodnie z terminologią normy PN-EN ISO/IEC 17025, aby wyniki były ważne). Zespół Chemometrii i Metrologii Chemicznej od wielu lat zajmuje się szerzeniem wiedzy na temat zasad metrologicznych, w tym szczególnie zasad wspomagających procesy pomiarowe wielkości chemicznych.

Powyższe uwagi pokazują, że chemometria i metrologia chemiczna powinny być wykorzystywane już na początkowym etapie procesu badawczego, na etapie opracowywania idei badań. Ponadto, jeśli na analizę chemiczną spojrzymy jako na proces przekazywania informacji, jej kodowania i dekodowania w tym procesie, wówczas staje się jasne, że chemometria może odgrywać znaczącą rolę w całym procesie badawczym. Jakość badań może istotnie wzrosnąć, jeśli wezmą w nich udział specjaliści z zakresu stosowania metod chemometrycznych i metrologii chemicznej, poczynając od sprecyzowania obiektu i celu badań, zaplanowania pomiarów i dalej przez kolejne etapy badań, aż po uzyskanie użytecznej informacji i jej prezentacji w optymalnej formie. Ważne przy tym są procedury walidacji, zapewnienia spójności pomiarowej, jak również właściwie zbudowany budżet niepewności.

DZIAŁALNOŚĆ ZESPOŁU

Spotkania naukowe:

konferencje organizowane przez Zespół (z uwzględnieniem towarzyszących warsztatów) oraz udział, jako sekcje, w innych konferencjach.

I Konferencja „Chemometria – metody i zastosowania”, Zakopane 18–21 października 2001.

II Konferencja „Chemometria – metody i zastosowania”, Zakopane 16–19 października 2003.

III Konferencja „Chemometrics – methods and applications”, Zakopane, październik 2006.

IV Konferencja „Chemometria w nauce i praktyce”, Zakopane, październik 2009.

V Konferencja „Chemometria w rozwiązywaniu problemów nauki i praktyki”, Zakopane, październik 2013.

VI Konferencja „Chemometria i Metrologia w Analityce”, Poznań, 1–3 marca 2017.

VII Konferencja „Chemometria i Metrologia w Analityce”, Poznań, 6–8 marca 2019.

VIII Konferencja „Chemometria i Metrologia w Analityce”, Zakopane, 16–18 października 2022.

IX Konferencja „Chemometria i Metrologia w Analityce”, Poznań, 6–8 marca 2024.

Warsztaty

Podczas VI i VII konferencji warsztaty z zastosowania środowiska obliczeniowego R (www.r-project.org) do interpretacji wyników badań z wykorzystaniem różnego rodzaju metod analizy instrumentalnej prowadzili prof. dr hab. Grzegorz Zadora i dr inż. Agnieszka Martyna, natomiast z metrologii dr hab. Wojciech Hyk prof. UW – przedstawił sposoby szacowania niepewności wyników pomiaru. Podczas IX konferencji warsztaty prowadzone były przez trzy zespoły: 1) prof. dr hab. Grzegorz Zadora i dr Alicja Mędrzyk, 2) prof. dr hab. Wojciech Hyk 3) prof. dr hab. Danuta Barańkiewicz.

Wydawnictwa książkowe oraz materiały konferencyjne

„Chemometria metody i zastosowania”, 2001, Wydawnictwo i Towarzystwa Słowaków w Polsce; ISBN: 83-87842-79-6; 191 stron; redakcja Dariusz Zuba.

„Chemometria metody i zastosowania”, 2003, Wydawnictwo Instytutu Ekspertyz Sądowych; ISBN: 83-87425-12-5; 463 strony; redakcja Dariusz Zuba.

„Chemometrics – methods and applications”, 2006, Institute of Forensic Research Publishers, ISBN: 83-87425-72-9; 427 stron; redakcja Dariusz Zuba i Andrzej Parczewski.

„Chemometria w analityce – wybrane zagadnienia”, 2008, Wydawnictwo Instytutu Ekspertyz Sądowych; ISBN: 83-87425-13-3; 328 stron; redakcja Dariusz Zuba i Andrzej Parczewski.

„Chemometria w nauce i praktyce”, 2009, Wydawnictwo Instytutu Ekspertyz Sądowych; ISBN: 978-83-87425-38-8; 380 stron; redakcja Dariusz Zuba i Andrzej Parczewski.

„Chemometria w rozwiązywaniu problemów nauki i praktyki”, 2014, Wydawnictwo Instytutu Ekspertyz Sądowych; ISBN: 978-83-87425-04-3; 314 stron; redakcja Grzegorz Zadora, Dariusz Zuba i Andrzej Parczewski.

Informacje te uzasadniają celowość istnienia ogólnokrajowej jednostki w ramach Komitetu Chemii Analitycznej PAN, której celem jest propagowanie chemometrii i metrologii chemicznej wśród chemików analityków, ułatwianie kontaktów między analitykami praktykami i chemikami specjalizującymi się w opracowywaniu wyników pomiarów. Cele te są realizowane między innymi przez organizowanie konferencji i innych spotkań naukowych, także mających charakter szkoleniowy oraz służących popularyzacji nowych osiągnięć w zakresie chemometrii i metrologii chemicznej, a także wydawanie monografii i materiałów konferencyjnych.

Powyższe cele realizuje Zespół Chemometrii i Metrologii Chemicznej, którego nazwa ewoluowała wraz z rozwojem metod opracowywania wyników pomiarów oraz technik komputerowych. Zmiana nazwy „Komisja” na „Zespół” była wynikiem decyzji KChA PAN, 2016 roku. Zmiany te są uwidocznione w poniższym zestawieniu informującym o osobach, które kierowały Zespołem w kolejnych kadencjach.

Komisja Chemometrii i Komputeryzacji Analizy Chemicznej

1999–2002 Andrzej Parczewski
2003–2006 Andrzej Parczewski

Komisja Chemometrii i Metrologii Chemicznej

2007–2010 Andrzej Parczewski
2010–2013 Andrzej Parczewski

Zespół Chemometrii i Metrologii Chemicznej

2013–2016 Andrzej Parczewski/Ewa Bulska
2016–2019 Danuta Barańkiewicz
2019–2023 Danuta Barańkiewicz

Andrzej Parczewski¹, Danuta Barańkiewicz², Ewa Bulska³

¹Uniwersytet Jagielloński

²Uniwersytet im. Adama Mickiewicza w Poznaniu

³Uniwersytet Warszawski



IX Konferencja „Chemometria i Metrologia w Analityce”

POZNAŃ, 6–8 MARCA 2024 ROKU

W dniach 6–8 III 2024 roku odbyła się IX Konferencja „Chemometria i Metrologia w Analityce”, która została zorganizowana na Wydziale Chemii Uniwersytetu im. Adama Mickiewicza w Poznaniu.

Współorganizatorami tegorocznej konferencji były: Komisja Chemometrii i Metrologii Chemicznej Komitetu Chemii Analitycznej PAN, Zakład Analizy Śladowej Wydziału Chemii UAM w Poznaniu oraz Instytut Ekspertyz Sądowych im. Prof. dra Jana Sehna w Krakowie. Komitetowi naukowemu i organizacyjnemu przewodniczyli prof. dr hab. Danuta Barańkiewicz oraz prof. dr hab. Grzegorz Zadora. W komitecie naukowym konferencji znaleźli także miejsce przedstawiciele innych ośrodków naukowych, związani z chemometrią i metrologią chemiczną.

Program konferencji obejmował cztery panele tematyczne, w ramach których odbyły się wykłady i sesja plakatowa oraz sesje warsztatowe. Pierwszej sesji wykładowej przewodniczyli prof. Danuta Barańkiewicz oraz prof. Grzegorz Zadora. Sesję tę zainaugurował prof. dr hab. Bogusław Buszewski, przewodniczący Komitetu Chemii Analitycznej PAN, wykładem dotyczącym zastosowania ilościowej relacji chromatograficznej retencja-struktura chemiczna (QSRR) w badaniach aktywności biologicznej. Drugim wykładowcą była prof. Monica Casale z Uniwersytetu w Genui (Włochy), która w ramach swojego wykładu przedstawiła zasady i zastosowania chemometrycznych metod interpretacji danych spektroskopowych. Ostatnim wykładowcą w pierwszej sesji była prof. dr hab. Ewa Bulska (CNBCh i UW Warszawa), która w czasie swojego wykładu zastanawiała się, czy

chemometria vs. metrologia powinny być rozważane razem czy oddzielnie.

Po przerwie obiadowej rozpoczęła się druga sesja wykładów, której przewodniczyli prof. dr hab. Joanna Karpińska oraz prof. Bogusław Buszewski. Sesję tę rozpoczęła prof. dr hab. Beata Godlewska-Żyłkiewicz (Uniwersytet w Białymstoku) wykładem dotyczącym aspektów metrologicznych w badaniach pobierania nanocząstek metali przez organizmy roślinne. Kolejnym prelegentem była pani dr Anna Kęsik z Polskiego Centrum Akredytacji, która przedstawiła wymagania normy PN-EN ISO/EC 17025:2018-02 w celu ustanowienia i wykazania spójności pomiarowej w badaniach. Kolejni trzej prelegenci reprezentowali Wydział Chemii oraz Centrum Nauk Biologiczno-Chemicznych Uniwersytetu Warszawskiego i wygłosili komunikaty związane z tematyką metrologiczną. Mgr Andrzej Gawor przedstawił wymagania prawne i użyteczności laboratoriów w organizacji porównań międzylaboratoryjnych w zakresie oznaczania zawartości THC oraz THCA w suszu roślinnym. Następnie dr Jakub Karasiński zaprezentował procedury kalibracyjne w kontekście dokładnych pomiarów stosunków izotopowych pierwiastków nietradycyjnych. Natomiast dr Andrii Kupryj omówił walidację procedury oznaczania mikroplastików zawierających fluor techniką HR-CS-GF-MAS. Ostatnimi prelegentami drugiej sesji byli przedstawiciele firm: Pro-Environment oraz LabMaster. Magdalena Muszyńska (Pro-Environment; UW Warszawa) wygłosiła komunikat dotyczący optymalizacji procesu wyznaczania parametrów fizykochemicznych nanocząstek srebra

z wykorzystaniem techniki SP-ICP-MS, a także zaprosiła uczestników konferencji do udziału w warsztatach z zakresu usuwania interferencji spektralnych z wykorzystaniem multikwadropolowego spektrometru mas firmy PerkinElmer. Natomiast firmę LabMaster reprezentował Marcin Fig, który przedstawił możliwości rejestrowania, analizowania oraz interpretowania wyników pomiarów w systemie LabMaster.pl i on także zaprosił do udziału w warsztatach. Pomimo napiętego programu konferencji wystarczyło czasu na krótkie, ale niezwykle stymulujące dyskusje po prezentacjach, które były kontynuowane podczas przerwy kawowej. Po przerwie odbyła się sesja plakatowa oraz zapowiadane przez firmy Pro-Environment oraz LabMaster warsztaty. Po sesjach wykładowych oraz plakatowo-warsztatowych odbyło się zebranie Członków Zespołu Komisji Chemometrii i Metrologii Chemicznej KChA PAN pod przewodnictwem prof. dr hab. Danuty Barałkiewicz.

Tradycyjnie, po dniu obfitującym w naukowe doznania, nie mogło zabraknąć czasu na spotkanie towarzyskie. Miało ono miejsce w najstarszym domu akademickim „Hanka”, który znajduje się w centrum Poznania.

Drugi dzień konferencji rozpoczął się od sesji *stricte* chemometrycznej, w której zaplanowano dwa wykłady i dwa komunikaty, a przewodnictwo objęli prof. dr hab. Ewa Kmieciak oraz prof. dr hab. Aleksander Astel. Wykład inauguracyjny ten dzień konferencji wygłosiła prof. dr hab. Beata Walczak (UŚ Katowice), która wprowadziła uczestników w topologiczną analizę danych chemicznych. Drugim wykładowcą był prof. UP dr hab. Dariusz Kayser (UP Poznań), który omówił analizę zmiennych kanonicznych w zastosowaniu eksperymentów o klasyfikacji dwukierunkowej. W dalszej części sesji wysłuchaliśmy dwóch ciekawych komunikatów. Pierwszy z nich dotyczył analizy profili lotnych związków organicznych w celu interpretowania chorób cebuli i został wygłoszony przez dr inż. Małgorzatę Wesołą z Politechniki Warszawskiej. Natomiast drugi komunikat wygłosił dr Paweł Kaliszewski z Polskiego Centrum Antydopingowego na temat interpretacji wyników antydopingowych w kierunku wykrywania rekombinowanej erytropoetyny w oparciu o zależności od genotypu sportowca.

Po przerwie kawowej rozpoczęła się ostatnia zaplanowana sesja wykładowa, podczas której mogliśmy wysłuchać dziesięciu komunikatów dotyczących aspektów metrologicznych i chemometrycznych w analizie chemicznej, które wygłosili studenci Szkół Doktorskich z różnych ośrodków naukowych, a sesji tej przewodniczyli prof. dr hab. Beata Godlewska-Żyłkiewicz i prof. PW dr hab. Zofia Kowalewska. Pierwszą prelegentką w tej sesji była mgr Monika Adamowska (UW Warszawa, CNBC Warszawa), która zaprezentowała badania eksperymentalne oraz modelowanie chemometryczne w celu określenia autorstwa klasycznych fotografii wykonanych techniką albuminową. Drugą prelegentką była doktorantka z Uniwersytetu w Genui Sara Gariglio (Włochy), która przedstawiła krytyczne porównanie w kierunku podejścia wieloplatformowego do datowania kryminalistycz-



nych plam krwi za pomocą technik spektroskopowych. Kolejnymi prelegentami byli doktoranci z Wydziału Chemii Uniwersytetu Wrocławskiego. Jako pierwszy wystąpił mgr Przemysław Cuprych (UW Wrocław), którego prezentacja dotyczyła zastosowania metod chemometrycznych w diagnostyce zapalenia stawów technikami spektroskopii oscylacyjnej. Następnie mgr Sonia Pielorz omówiła analizę ilościową surowców roślinnych metodami spektroskopii oscylacyjnej i fluorescencji. Kolejne dwa komunikaty wygłosiły doktorantki reprezentujące Centrum Nauk Biologiczno-Chemicznych w Warszawie oraz Uniwersytet Warszawski. Jako pierwsza wystąpiła mgr Olha Dushna, która przedstawiła metrologiczne aspekty oznaczania N-tlenków alkaloidów za pomocą voltamperometrii i spektrometrii mas. Dalej mgr Klaudia Tetfijer przedstawiła dokładne pomiary stosunków izotopowych Se po oczyszczeniu próbek poprzez współstrącanie z wodorotlenkiem żelaza(III). Kolejna prelegentka reprezentowała Uniwersytet w Białymstoku i przedstawiła badania dotyczące sekwencyjnego oznaczania Rh, Pd i Pt w zużytych katalizatorach samochodowych i e-odpadach techniką HR-CS FAAS. Ostatni komunikat spośród doktorantów wygłosiła mgr Karolina Brończyk z Wydziału Chemii UAM w Poznaniu, która zaprezentowała wyniki badań dotyczące zanieczyszczeń nieorganicznych i organicznych migrujących z naczyń ekologicznych do żywności. Sesję tę zakończyły wystąpienia przedstawicie-



li firm wspierających organizację konferencji. Dr Wiktor Lorenc, który reprezentował firmę Metrohm, omówił najważniejsze metody aplikacyjne w analizie próbek środowiskowych i nie tylko, z zastosowaniem chromatografii jonowej oraz spektroskopii Ramana. Natomiast dr Monika Stochaj-Yamani z firmy Altium zaprezentowała możliwości analizy wielopierwiastkowej z użyciem spektrometrów ICP-MS oraz ICP-OES firmy Agilent Technologies. Zwieńczeniem drugiego dnia konferencji był wspólny obiad z ożywioną dyskusją.

Trzeci i ostatni dzień konferencji był przeznaczony na praktyczne warsztaty naukowe. Uczestnicy konferencji mogli wziąć udział w warsztatach o tematyce metrologicznej lub dotyczącej zastosowania metod chemometrycznych. Jeden z zaproponowanych warsztatów o tematyce metrologicznej dotyczył zasad stosowania metrologii w pomiarach chemicznych i był poprowadzony przez prof. dr. hab. Wojciecha Hyka z Wydziału Chemii UW z Warszawy. Drugi warsztat o tematyce metrologicznej poprowadzili prof. dr. hab. Danuta Barałkiewicz oraz dr. hab. Adam Sajnog z Wydziału Chemii UAM w Poznaniu i dotyczył on walidacji metod analitycznych. Natomiast warsztaty dotyczące wykorzysta-

nia metod chemometrycznych w praktyce poprowadzili prof. Grzegorz Zadora oraz dr Alicja Menzyk z Instytutu Ekspertyz Sądowych im. Dra Jana Sehna w Krakowie oraz UŚ w Katowicach. Warsztaty były ostatnim zaplanowanym punktem tegorocznej konferencji.

Myślę, że tegoroczna konferencja była kolejnym udanym, owocnym wydarzeniem zarówno naukowym, jak i towarzyskim. Komitety organizacyjny i naukowy zadbały o każdy szczegół spotkania, dopinając wszystkie sprawy na przysłowiowy „ostatni guzik”. Jednak chciałabym podkreślić, że to przede wszystkim wspaniali prelegenci oraz uczestnicy konferencji, którzy z otwartością wymieniali się swoją wiedzą i doświadczeniami, stworzyli znakomitą atmosferę wydarzenia. Niewątpliwie jako uczestnicy konferencji rozstaliśmy się z nadzieją na kontynuację spotkań naukowych polskiego środowiska chemometryczno-metrologicznego.

Anetta Hanć

Sekretarz Zespołu Chemometrii i Metrologii Chemicznej,
KCHA PAN
Wydział Chemii, Uniwersytet im. Adama Mickiewicza
w Poznaniu

Co nowego w Klubie Polskich Laboratoriów Badawczych POLLAB

KOŁOBRZEG, WARSZAWA – 2024 ROKU

Wiosna 2024 roku to dwa, istotne dla członków Klubu POLLAB, wydarzenia. Bieżący rok, to przede wszystkim rok zakończenia 4-letniej kadencji Zarządu Klubu POLLAB, któremu przewodniczył prezes, Andrzej Brzyski. Wybory członków Zarządu odbyły się w trakcie Wolnego Zgromadzenia, 14 marca br.

W kolejnej kadencji, 2024 – 2027, pracami Klubu POLLAB kieruje zarząd wybrany przez Walne Zgromadzenie członków Klubu POLLAB. Skład osobowy jest podany poniżej:

Prezes Zarządu: Andrzej Hantz

Wiceprezisi: Ewa Bulska i Andrzej Brzyski

Sekretarz: Marta Tytko

Członkowie Zarządu: Katarzyna Kluska, Elżbieta Marciniak, Anna Nurek, Joanna Pietrzak, Katarzyna Rajczakowska, Roman Witkowski, Krzysztof Wołowicz, Ryszard Malesa.

Drugim ważnym wydarzeniem są sympozja Klubu POLLAB, organizowane tradycyjnie w dwóch turach, wiosennej i jesiennej. Pierwsze w tym roku sympozjum odbyło się w dniach 20-22 maja br., w pięknym o tej porze Kołobrzegu. Jesienne spotkanie odbędzie się w dniach 16-18 września br., tym razem w Krynicy Zdrój. Tematyka tegorocznych sympozjów obejmuje różnorodne zagadnienie związane z procesami w laboratorium i ich doskonaleniem, co budzi duże zainteresowanie tych wszystkich, którzy w swoich laboratoriach odpowiadają za budowanie procesów i tych wszystkich, którzy stosują podejście procesowe. To duże zainteresowanie tematyką działania procesowego niewątpliwie przyczyniło się do tego, że w tak licznym gronie blisko dwustu osób zebrał się na sympozjum w Kołobrzegu.

Sympozjum rozpoczęło się od uroczystego spotkania, w czasie którego Prezes Andrzej Hantz przedstawił członków nowego Zarządu Klubu POLLAB i przedstawił najważniejsze zadania, jakie zamierzamy realizować dla naszej społeczności „pollabowej” w bieżącej kadencji 2024-2027. Była to też dobra okazja do złożenia podziękowań dla dwóch szczególnych osób.

Pani Krystynie Krzyżko, która jako pierwsza otrzymała tytuł Członka Honorowego Klubu POLLAB, podziękowaliśmy za wiele lat intensywnej pracy na rzecz społeczności zgromadzonej wokół Klubu POLLAB, za umiejętność gromadzenie wokół Siebie aktywny ludzi oraz za ciepło i dzielenie się wiedzą. W imieniu Zarządu i członków Klubu POLLAB, specjalne podziękowania złożył prezes Klubu, Andrzej Hantz.

Panu Piotrowi Bieńkowskiemu, Redaktorowi Naczelnemu czasopisma ANALITYKA podziękowaliśmy za wieloletnie wspieranie naszej działalności, za udostępnianie stron ANALITYKI dla tematów związanych z pracą labo-



ratoriów, z jakością wyników oraz za dokumentowanie kolejnych wydarzeń. W imieniu Zarządu i członków Klubu POLLAB, specjalne podziękowania odczytała wiceprezes Klubu, Ewa Bulska.

Po takim uroczystym wprowadzeniu, kolejne dwa dni to czas wykładów i dyskusji. Licznie zgromadzone grono uczestników sympozjum powitał prezes Klubu, Andrzej Hantz, który podkreślił jak ważna jest współpraca między innymi z Polskim Komitetem Normalizacyjnym (PKN) oraz z Polskim Centrum Akredytacji (PCA). Prezes A. Hantz podziękował za przybycie gości i zaprosił do zabrania głosu panią Teresę Sosnowską, Zastępcę Prezesa PKN ds. Normalizacji oraz pana Tadeusza Matrasa, Kierownika Biura ds. Akredytacji PCA. To były ważne wystąpienia, podkreślające rolę współpracy w budowaniu systemu jakości polskich laboratoriów. Pani Teresa Sosnowska przypomniała zgromadzonym, że w bieżącym roku obchodzimy jubileusz 100-lecia PKN, podkreśliła, że PKN współpracuje z ponad 300 Organami Technicznymi (OT), w których działa ponad 1 000 firm i instytucji, a zbiór Polskich Norm ma już ponad 80 000 dokumentów normalizacyjnych. Przez ostatnie lata PKN zmieniał się, dostosowywał do zmieniających warunków, aby odpowiadać na obecne wyzwania. Dzięki temu jest dziś uznanym partnerem w kraju i za granicą. Pan Tadeusz Matras podkreślił, jak ważna jest współpraca i wymiana informacji między naszymi organizacjami oraz zapewnił, że dyrekcja oraz pracownicy PCA uwzględniają w swoich działaniach głosy płynące od członków Klubu POLLAB, w większości przypadków laboratoriów posiadających akredytację PCA.

Warto dodać, że wiele dyskusji merytorycznych odbywało się również poza salą wykładową, w czasie przerw, w czasie posiłków czy nawet w czasie spacerów słychać było odmiennie na wiele przypadków termin „procesy”, to też taka duża wartość sympozjów Klubu POLLAB.

Ewa Bulska

Wiceprezes Zarządu Klubu POLLAB



VIII Edycja Akademii Chemii Analitycznej

JACHRANKA KOŁO SEROCKA, 19–22 MAJA 2024 ROKU

Tegoroczną, ósmą już edycję Akademii Chemii Analitycznej poświęcono tematyce pt.: „Kompleksowe podejście do obniżenia granic wykrywalności w chromatografii ciekowej i gazowej sprzężonej ze spektrometrią mas. Nowoczesne techniki analityczne LCMS/MS oraz GCMS/MS), a przygotowanie próbek”. Wspólna inicjatywa Komitetu Chemii Analitycznej Polskiej Akademii Nauk, Polskiego Towarzystwa Spektrometrii Mas oraz firmy Shim-Pol A.M. Borzymowski ma na celu przekazywanie wiedzy z zakresu najnowocześniejszych technik stosowanych w laboratoriach. To było głównym zadaniem Prelegentów prowadzących wykłady oraz warsztaty z aparaturą Shimadzu.

Dotychczas podczas każdej akademii omawiana była tylko jedna technika analityczna (LCMS, GCMS,

ICPMS). W tym roku podjęto wyzwanie, aby omówić nie tyle jedną technikę analityczną, ile jeden cel – maksymalne obniżenie granic wykrywalności i oznaczalności. To oznaczało konieczność skupienia się na dwóch głównych technikach GC-MS/MS i LC-MS/MS, ale również w znacznie większym stopniu na zagadnieniu przygotowania próbki.

Wykłady teoretyczne zaczęliśmy od podstaw – prelegenci mówili między innymi o podstawowych technikach jonizacji LCMS i GCMS, strategiach optymalizacji metod analitycznych, a także poruszono kwestie praktycznego podejścia do przygotowania próbek, gdzie umówiono takie metody jak SPE/Quechers/MIP.

Na zajęciach z aparaturą tematem przewodnim była analiza mykotoksyn w trudnej matrycy, jaką są przy-





prawy. Zaprezentowano możliwości nowego LCMS-8060NX, pokazano optymalizację metody MRM dla wybranych związków z grupy mykotoksyn z wykorzystaniem oprogramowania Connect MRM, ale również sprawdzono praktycznie, jak różne **sposoby przygotowania próbki wpływają na osiągnięcie jak najniższych granic wykrywalności.**

Tegoroczna edycja przyciągnęła ponad 130 uczestników z całej Polski z różnych ośrodków akademickich, przedstawicieli laboratoriów z sektorów przemysłu chemicznego, farmaceutycznego, spożywczego oraz wielu

laboratoriów kontrolno-pomiarowych. Po wielogodzinnych zajęciach teoretycznych i praktycznych uczestnicy mogli również korzystać z atrakcji hotelowych oraz brać udział w różnego rodzaju rozrywkach na spotkaniach bankietowych.

Dziękujemy, że obdarzyli nas Państwo zaufaniem. Jedno jest pewne! Akademia Chemii Analitycznej na stałe wpisała się w kalendarz konferencji i już teraz zapraszamy do udziału w kolejnej edycji w maju 2025 roku.

Shim-Pol A.M. Borzymowski

FOTOSERWIS Z KONFERENCJI I WYDARZEŃ



www.malamut.pl



II Edycja Targów Labs Expo

POZNAŃ, 19–20 MARCA 2024 ROKU

Podczas Targów Wyposażenia i Technologii Laboratoryjnych Labs Expo, które odbyły się 19-20 marca, swoją ofertę zaprezentowało 117 Wystawców z Polski i z zagranicy. Targi odwiedziło 2086 osób, które miały okazję poznać najnowsze trendy i technologie w branży laboratoryjnej.

Przez dwa dni Poznań stał się miejscem wymiany myśli i doświadczeń wśród specjalistów z branży, a bogata oferta Wystawców przyciągnęła grono profesjonalistów. Można było zapoznać się z ofertą producentów i dystrybutorów: mebli i wyposażenia dla laboratoriów, akcesoriów, sprzętu diagnostycznego, szkła laboratoryjnego, aparatury analitycznej, kontrolnej i pomiarowej, wag, odzieży ochronnej,

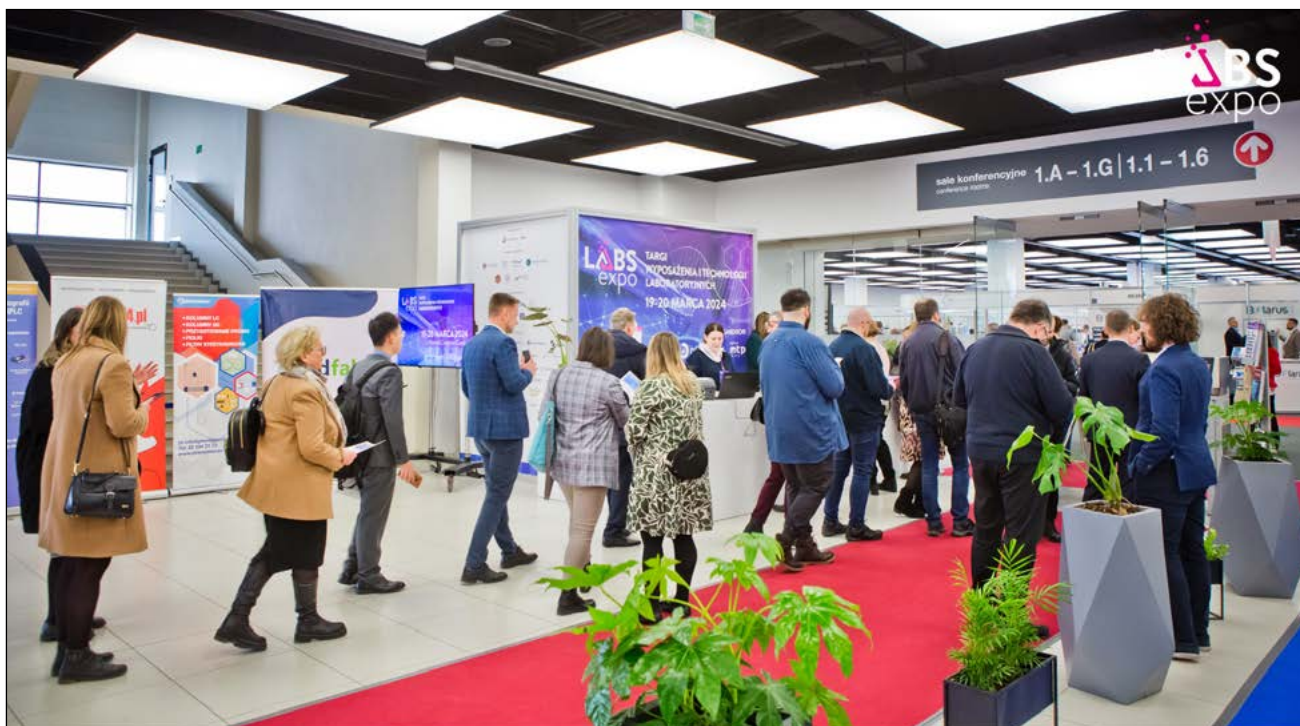
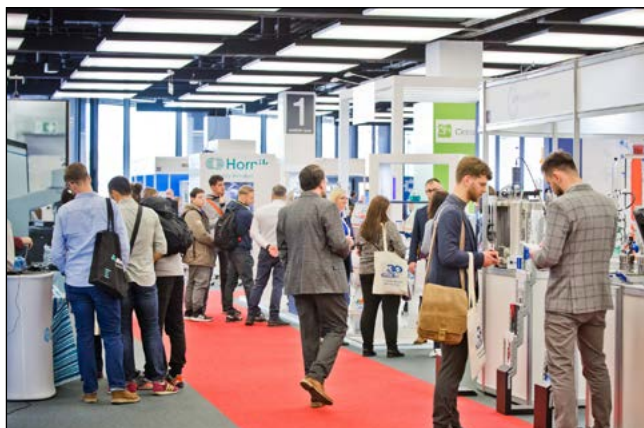
środków higienicznych, systemów informatycznych wspomagających działania laboratoriów, aparatury i odczynników do wykonywania badań biochemicznych, analitycznych, immunochemicznych, mikrobiologicznych.

Podczas Labs Expo przyznano nagrody ACANTHUS AUREUS, wyróżnienia Grupy MTP, które ma na celu nagradzanie najlepszych rozwiązań architektonicznych i graficznych, które sprzyjają bezpośredniej komunikacji z klientem i podkreślają pozytywny wizerunek firmy, wystawiającej swoją ofertę na targach. Zostały wyróżnione trzy firmy: Air Products Poland, Chemland Mariusz Bartczak oraz SHIM-POL A.M.Borzymowski.

Podczas dwóch dni targów odbyło się 15 konferencji i wykładów merytorycznych. Po raz kolejny swój potencjał zaprezentowało Laboratorium Kryminalistyczne Komendy Wojewódzkiej Policji w Poznaniu. Uczestnicy targów mogli zapoznać się z urządzeniami i technologiami stosowanymi do analizy kwestionowanych dokumentów w przypadkach ich podrobienia, przerobienia, a podczas wykładów, które Laboratorium Kryminalistyczne zorganizowało w dniu 20 marca, można było dowiedzieć się o rozwój technologii w mechanoskopii i traseologii oraz jej zastosowanie w ekspertyzie sądowej czy zarządzaniem ryzykiem w kontekście wymagań normy PN-EN ISO/IEC 17025:2018-02 w oparciu o praktykę Laboratorium Kryminalistycznego.

Podczas Labs Expo nie zabrakło także praktycznej strony edukacji. Zorganizowane przez CRK Patrycję Sitek warsztaty praktyczne dotyczyły procedury zakładania odzieży do stref czystych cleanroom oraz kwa-





lifikacji ubierania. Warsztaty obejmowały wymagania normy ISO14644 oraz GMP i skierowane były do pracowników produkcji, kierowników, osób zaangażowanych w tworzenie procedur higieny i kwalifikacji w pomieszczeniach czystych. Z kolei Polskie Centrum Akredytacji przygotowało warsztaty problemowe

"Doskonalenie działalności laboratoryjnej". Poruszono tematy dotyczące certyfikowanych materiałów odniesienia i ich zastosowania w działalności laboratoryjnej, emisje hałasu i narażenia na pola elektromagnetyczne czy badania wody, ścieków, osadów, odpadów i gleby. **AK**

Studia Podyplomowe „Analityka Chemiczna”

Rok akademicki 2024/2025, Poznań

Wydział Chemii Uniwersytetu im. Adama Mickiewicza w Poznaniu zaprasza na XV edycję Studiów Podyplomowych „Analityka Chemiczna”, których program obejmuje ważne zagadnienia z zakresu nowoczesnej analizy chemicznej. W ramach studiów omawiane będą następujące zagadnienia:

- Metrologia chemiczna w praktyce;
- Problemy metodyczne technik spektrometrii atomowej:
F-AAS, F-AES, HG-AAS, CV-AAS, ET-AAS;
- zaawansowane metody spektroskopowe: ICPMS, ICP-OES;
- system do specjacji: HPLC-ICPMS, system do analizy próbek stałych: LA-ICPMS;
- Techniki chromatograficzne: GC, HPLC-ESI-MS/MS;
- Podstawowe i zaawansowane metody statystyczne;
- Wykorzystanie metod chemometrycznych do wizualizacji zbioru danych.

Program studiów będzie obejmował 200 godzin lekcyjnych. Zajęcia odbędą się w ramach 12 spotkań (soboty i niedziele) w czasie dwóch semestrów zajęć. Każdy dzień zjazdu będzie obejmował 2 godziny wykładów oraz 5–7 godzin ćwiczeń laboratoryjnych.

Tematyka poszczególnych zajęć przybliży słuchaczom studiów zagadnienia związane z wykorzystaniem zasad metrologii w pomiarach chemicznych. W ramach zajęć uczestnicy studiów będą realizować w laboratorium projekt badawczy obejmujący przeprowadzenie walidacji parametrów procedury analitycznej z wykorzystaniem odpowiedniego wzorca umożliwiającego wykazanie spójności pomiarowej.

Słuchacze studiów biorą również udział w zajęciach komputerowych, gdzie poznają metody statystyczne pozwalające im ocenić wynik pomiaru. Słuchacze zapoznają się zarówno z budową, jak i zasadą działania spektrometrów, chromatografów, technik sprzężonych i do analizy próbek stałych.

Bliższe informacje można uzyskać na stronie internetowej:
<http://www.staff.amu.edu.pl/~depchem/Podyplom/index.htm>

Kontakt:

e-mail: sp.analityka.chemiczna@gmail.com

Sekretariat studiów „Analityka Chemiczna”;

mgr Magdalena Czajka,

e-mail: magdalena.czajka@amu.edu.pl

Kierownik Studiów Podyplomowych

„Analityka Chemiczna”:

dr hab. Adam Sajnog,

e-mail: adam.sajnog@amu.edu.pl

Uniwersytet im. Adama Mickiewicza w Poznaniu

Wydział Chemii, Studia Podyplomowe Analityka

Chemiczna

ul. Uniwersytetu Poznańskiego 8,

61-614 Poznań

Studia podyplomowe w zakresie metrologii chemicznej

Rok akademicki 2024/2025, Warszawa

Centrum Metrologii Chemicznej przy Wydziale Chemii Uniwersytetu Warszawskiego zaprasza na XXI edycję dwusemestralnych studiów podyplomowych w zakresie metrologii chemicznej.

Dzięki wspólnej inicjatywie najważniejszych instytucji odpowiedzialnych za budowanie i utrzymanie infrastruktury związanej z jakością pomiarów w Polsce, przy Wydziale Chemii Uniwersytetu Warszawskiego powstało Centrum Metrologii Chemicznej (CMCh). Nadrzędnym celem CMCh jest koordynacja podejmowanych w Polsce inicjatyw związanych z rozpowszechnianiem wiedzy w zakresie metrologii chemicznej, zgodnie z aktualnie obowiązującymi dokumentami międzynarodowymi.

Program studium został przygotowany przy merytorycznej współpracy z:

- Głównym Urzędem Miar (GUM)
- Polskim Centrum Akredytacji (PCA)
- Międzynarodowym Biurem Miar (BIPM)
- Instytutem Pomiarów i Materiałów Odniesienia Współnotowego Centrum Badawczego Komisji Europejskiej (EC-JRC-IRMM)

Studia podyplomowe w zakresie metrologii chemicznej trwają dwa semestry i obejmują 166 godzin zajęć dydaktycznych: wykładów, seminariów i ćwiczeń. Zajęcia odbywają się w soboty i niedziele, w ramach 14 sesji dydaktycznych, które są organizowane średnio co 3 tygodnie.

Większość zajęć odbywa się w budynku Centrum Nauk Biologiczno-Chemicznych Uniwersytetu Warszawskiego, na Kampusie Ochota, w Warszawie. Poszczególne przedmioty kończą się zaliczeniem, a końcowym etapem jest przygotowanie pracy dyplomowej pod kierunkiem wybranego wykładowcy.

Po zakończeniu zajęć i obronie pracy dyplomowej absolwenci otrzymują świadectwo ukończenia Studium Podyplomowego w zakresie Metrologii Chemicznej, Uniwersytetu Warszawskiego. Słuchacze otrzymują również świadectwa potwierdzające uczestnictwo w zajęciach przygotowanych specjalnie na potrzeby Studium, wystawione przez Główny Urząd Miar oraz Polskie Centrum Akredytacji.

Kontakt

e-mail: metrologia@chem.uw.edu.pl

Sekretariat Centrum Metrologii Chemicznej

Dr Marek Gieleciński; tel. kom.: +48 693 830 110

Kierownik Studiów Podyplomowych

Prof. dr hab. Ewa Bulska: ebulska@chem.uw.edu.pl

Analizator rtęci RA-7000A - Absorpcja atomowa zimnych par (CVAAS)

RA-7000A jest najnowszym osiągnięciem technologicznym firmy Nippon Instruments Corporation (NIC). RA-7000A wykonuje absorpcję atomową zimnych par do analizy rtęci zgodnie z tradycyjnymi metodami EPA i innymi metodami w wodach, ściekach, glebach, osadach, szlamach i innych. RA-7000A jest wyjątkowy, ponieważ wykorzystuje te metody przy użyciu zautomatyzowanej technologii dyskretnej bezpośredniego oczyszczania (Discrete Direct Purge) w przeciwieństwie do ciągłego przepływu, co pozwala na redukcję odpadów o ponad 80%. Odbywa się to bez konieczności stosowania sprężonych gazów.

Dzięki możliwości analizy pojedynczych próbek i rozszerzenia w razie potrzeby o automatyczny podajnik, włącznie z w pełni zautomatyzowanym etapem roztwarzania próbki, analizatory rtęci RA-7000A są odpowiednie dla każdego laboratorium.

Cechy i zalety:

- Dyskretne, bezpośrednie oczyszczanie (DDP) rtęci z każdej próbki upraszcza obsługę, jednocześnie eliminując pozostałości i zmniejszając ilość odpadów.
- Brak konieczności stosowania sprężonych gazów dzięki wbudowanej pompie gazu nośnego (powietrze), co zmniejsza koszty operacyjne
- Wykrywanie niskich koncentracji (ppt) bez użycia amalgamacji złota lub CVAFS
- Modułowa konstrukcja pozwala na system pojedynczej próbki z możliwością rozbudowy do autosamplerów o pojemności 80, 160 lub 240 próbek
- Możliwość użycia szklanych próbek
- Próbkami: wody, ścieki, płynne i stałe osady prefermentowane i inne
- Metoda wykrywania: Spektrometria absorpcji atomowej, metoda zimnych par
- Zakres pomiarowy: 0,0005 do 400 ppb
- Liczba próbek: pojedyncza (ręczna) / opcjonalnie 80, 160 i 240 pozycji przez autosampler

Patrz reklama str. 33



Urządzenie mieszające z napędem magnetycznym

Twister to uniwersalne i kompaktowe urządzenie mieszające z napędem magnetycznym. W zestawie Twister Set 3 znajdują się trzy napędy.

Twister jest wydajnym, jednopozycyjnym mieszadłem magnetycznym do mieszania objętości do 5 litrów przy maksymalnej prędkości 3000 prm i lepkości do 500 mPas.

Po podłączeniu dodatkowych jednostek (dostępne jako akcesoria, nr kat. 0020112621) urządzenie można rozbudować do wielopozycyjnego mieszadła magnetycznego z maksymalnie 30 pozycjami mieszania.

Dzięki wielopozycyjnej nakładce mieszającej TW.IX napęd przekształca się w mieszadło magnetyczne z dziewięcioma pozycjami do efektywnego mieszania naczyń o małych objętościach (8 mL – 60 mL). Nakładka do wytrząsarki TW.VX przekształca uniwersalny napęd magnetyczny w wytrząsarkę typu vortex lub wytrząsarkę orbitalną.

Dzięki intuicyjnemu i odpornemu chemicznie szklanemu wyświetlaczowi LED 360° wszystkie informacje są przekazywane intuicyjnie, bez wyświetlania alfanumerycznego. Podczas pracy można wyświetlić prędkość lub moc wymaganą do mieszania. Na przykład zmiany lepkości mogą być obserwowane i wyświetlane w procentach.

Funkcja rewersu zmienia kierunek obrotów w definiowalnych odstępach czasu. Prowadzi to do znacznej poprawy wyniku mieszania, szczególnie w przypadku próbek trudnych do wymieszania.

Wysoka klasa ochrony IP 66 umożliwia pracę w trudnych warunkach. Dzięki temu Twister może być na przykład myty pod bieżącą wodą lub eksploatowany w inkubatorze w temperaturze do 40°C.

Patrz reklama str. 19

POLYGEN

Chromatograf Vanquish Neo UHPLC

System Vanquish Neo to chromatograf typu UHPLC firmy Thermo Scientific™, przeznaczony do pracy w zakresie niskich przepływów: nano, kapilarnych oraz mikro. Innowacyjne rozwiązania zastosowane w serii chromatografów Vanquish Neo pozwalają na zmianę podejścia do chromatografii nano jako techniki trudnej, skomplikowanej i wymagającej specjalnych umiejętności.

Zestaw UHPLC Vanquish Neo uzupełnia gamę chromatografów Thermo Scientific opartych na platformie Vanquish, które cechuje największa wśród dostępnych chromatografów precyzja, dokładność przepływu, wysoka rozdzielczość, a także wyjątkowa czułość.

Zastosowana w pompie technologia Thermo Scientific™ ProFlow™ XR zapewnia doskonałą precyzję czasów retencji. Chromatograf Vanquish Neo umożliwia swobodną pracę w zakresie przepływów od 1 nL/min do 100 μ L/min i ciśnieniu do 1500 barów, bez konieczności modyfikacji sprzętowych.

Automatyczny podajnik próbek został wyposażony w funkcję wykrywania dna fiołki, co zapewnia precyzyjne i dokładne dozowanie niewielkich objętości próbki.

Zautomatyzowane procedury wielokrotnego mycia pętli pomiędzy nastrzykami kolejnych próbek minimalizują możliwość krzyżowego zanieczyszczenia, tak zwany carry over. Ponadto, zastosowana technologia SmartInject poprawia powtarzalność precyzji nastrzyku, a także pozwala nawet na 10-krotne wydłużenie żywotności kolumn chromatograficznych.

Niezwykle istotnym elementem systemów Vanquish Neo jest zestaw połączeń (kapilar) opartych na technologii Thermo Scientific™ Viper™ i nanoViper™. Połączenia tego typu zapewniają szczelność układu bez konieczności stosowania jakichkolwiek narzędzi (ręczne dokręcanie i odkręcanie), a także zapewniają niemal zerową objętość martwą. Chromatograf Vanquish Neo doskonale współpracuje ze spektrometrami mas Thermo Scientific™, jak również innych producentów.

Patrz reklama II okładka



RADWAG

Automatyczna waga do stentów AK-5/100 STENT

Automatyczną wagę do stentów AK-5/100 STENT produkcji firmy Radwag charakteryzuje pełna automatyzacja cyklu pomiarowego, pomiar warunków środowiskowych w komorze ważenia, analiza zmiany masy próbki podczas procesu technologicznego i wysoka dokładność odczytu.

Automatyzacja cyklu pomiarowego to wyeliminowanie błędów ludzkiego oraz gwarancja dokładności i powtarzalności pomiarów nieosiągalnych w manualnych systemach ważenia. Waga automatyczna AK-5/100 STENT ma specjalny tryb pracy, który umożliwia analizę zmiany masy próbki w czasie procesu technologicznego. Ponadto wyposażona jest w termohigrometr. Umożliwia on badanie warunków środowiskowych w czasie rzeczywistym z dokładnością: ± 1 hPa – ciśnienie, $\pm 1,8\%$ – wilgotność i $\pm 0,1^\circ\text{C}$ – temperatura.

Automatyczna waga do stentów AK-5/100 STENT została nagrodzona w prestiżowym konkursie „Weighing Review Readers' Choice Awards 2023” w kategorii „Najlepsze wagi automatyczne” (Best Checkweighers). To jedna z trzech kategorii, obok „Najlepszych wag laboratoryjnych” (Best Laboratory Balances) i „Najlepszego oprzyrządowania” (Best Weighing Instruments), w których produkty firmy Radwag okazały się najlepsze.

Patrz reklama III okładka



SHIM-POL

Spektrofotometr FTIR IRXross



IRXross to spektrofotometr FTIR japońskiego producenta Shimadzu Corporation, który w codziennej pracy zapewnia uzyskanie widm z bardzo wysokim stosunkiem sygnału do szumu wynoszącym powyżej 55 000:1, z rozdzielczością od 0,25 cm^{-1} oraz szybkością pomiaru pozwalającą na wykonanie nawet do 20 widm na sekundę. Umożliwia to śledzenie zmian w relatywnie szybkich reakcjach z zachowaniem najwyższej czułości oraz przy zachowaniu jak najlepszej separacji pików. Nowy spektrofotometr IRXross wyróżnia się najniższym w swojej klasie poziomem szumów, a poprawiona ergonomia aparatu wraz z automatycznym osuszaczem komory interferometru oraz najnowszym oprogramowaniem LabSolutions IR zapewniają wyjątkową łatwość użytkowania. Szerokie możliwości rozbudowy pozwalają nie tylko na szybką i łatwą analizę próbek ciekłych czy stałych za pomocą przystawek ATR, ale również umożliwiają zaawansowaną analizę próbek gazowych dzięki opcjonalnemu detektorowi MCT. W połączeniu z mikroskopem AIM-9000 spektrofotometr FTIR IRXross jest doskonałym narzędziem do analizy mikroplastiku.

Patrz reklama IV okładka



Szanowni Państwo,

Z wielką wdzięcznością i szacunkiem pragnę podziękować całej redakcji czasopisma "Analityka" za lata owocnej współpracy, która była nie tylko profesjonalna, ale także inspirująca i rozwijająca.

Dzięki Waszemu zaangażowaniu, rzetelności i pasji, udało nam się wspólnie popularyzować zagadnienia związane z metrologią masy.

dr inż. Witold Lewandowski

Dyrektor naczelny, właściciel, założyciel RADWAG



Dziękujemy
za **25 lat**
współpracy



shim-pol®

SHIM-POL A.M. Borzymowski
E. Borzymowska-Reszka, A. Reszka, Spółka Jawna, ul. Lubomirskiego 5, 05-080 Izabelin
tel. 22/722-70-48 do 50 fax: 22/722-70-51, biuro@shim-pol.pl, www.shim-pol.pl

www.shim-pol.pl

