

STRESZCZENIE ROZPRAWY DOKTORSKIEJ

mgr inż. Katarzyna Karaś

Zawartość pierwiastków potencjalnie toksycznych dla zdrowia człowieka stale rośnie i wymaga ciągłego monitorowania. Toksyczność danej formy pierwiastka – indywidualnie chemicznego, określana jest przez skład elektronowy i izotopowy, stopień utlenienia i/lub strukturę cząsteczkową lub kompleksową. W związku z tym, w celu poznania potencjalnej toksyczności pierwiastka konieczne jest zastosowanie odpowiednich narzędzi analitycznych pozwalających na rozdzielenie składników mieszaniny i ich oznaczenie na odpowiednio niskim poziomie (analiza specjacyjna).

Stworzona i opisana dysertacja naukowa stanowi zbiór nowych i niezwykle przydatnych gotowych metod analitycznych służących szybkiej i miarodajnej analizie wybranych pierwiastków chemicznych oraz ich indywidualnych form reprezentujących różny stopień toksyczności i szkodliwości w aspekcie zdrowia człowieka. Opracowane metody rozdzielania i oznaczania wybranych związków zostały przetestowane na określonych próbkach żywnościowych i środowiskowych, a cechująca je uniwersalność umożliwia ich zastosowanie do analizy podobnych matryc.

W pierwszej części pracy wspomnianą technikę wykorzystano do przeprowadzenia analizy specjacyjnej Cr(III) i Cr(VI) w zabawkach dostępnych na polskim rynku. W tym celu przeprowadzono proces ekstrakcji materiału zabawki w $0,07 \text{ mol L}^{-1}$ kwasie chlorowodorowym symulując środowisko soku żołądkowego. W celu potwierdzenia poprawności wykonania analizy zbadano także całkowitą zawartość chromu, a dodatkowo również innych metali (Cd, Cu, Hg, Mn, Ni, Pb, Zn) i metaloidów (As, Sb). W przypadku tych badań użyto dodatkowej metody przygotowania próbek polegającej na mineralizacji w mieszaninie HNO_3 i H_2O_2 przy użyciu energii mikrofalowej. Wyniki przeprowadzonych analiz wykazały, że toksyczna sześciowartościowa forma chromu nie została wykryta w badanych zabawkach, a trójwartościowa forma nie przekraczała dopuszczalnej wartości migracji określonej w europejskiej normie *EN-71 Safety of toys*. Ponadto, otrzymane wyniki z analizy specjacyjnej były zgodne z wynikami uzyskanymi dla analizy bezpośredniej przy wykorzystaniu techniki ICP-MS.

Celem drugiej części pracy było opracowanie nowej metody analizy specjacyjnej nieorganicznych i organicznych kompleksów glinu z wybranymi anionami takimi jak: fluorki, cytryniany i szczawiany. W badaniach ponownie wykorzystano technikę łączoną HPLC-ICP-MS. Biorąc pod uwagę kluczową kwestię w określaniu toksyczności i reaktywności glinu, którą

jest forma w jakiej ten pierwiastek występuje, największą trudnością okazały się czynniki mogące powodować zmiany formy glinu, tj. stężenie glinu/stężenie liganda (stosunek molowy), wartość pH oraz temperatura reakcji. W celu oznaczenia odpowiednich form glinu przygotowano serię roztworów o zmiennych wartościach pH i różnym stosunku molowym Al/ligand. Zastosowaną kolumną analityczną była kolumna kationowymienna Hamilton PRPX200, fazą ruchomą roztwór NH_4NO_3 , a czas analizy wyniósł 10 minut. Przeprowadzona analiza kompleksów fluorku glinu, szczawianu glinu i cytrynianu glinu metodą elucji gradientowej pozwoliła na rozdzielenie form -3, -1, 0, +1 (pierwszy sygnał) i +2 (drugi sygnał), a także najbardziej toksycznej formy glinu Al^{3+} (trzeci sygnał). Otrzymane wyniki okazały się być zgodne z przeprowadzonymi wcześniej obliczeniami teoretycznymi uzyskanymi przy zastosowaniu programu do modelowania chemicznego (Mineql, Medusa), a dotyczącymi zmian w udziale poszczególnych form glinu.

W kolejnym etapie badań opracowano metodę jednoczesnej analizy specjacyjnej nieorganicznych i organicznych form arsenu: As(III), As(V), DMA - kwas dimetyloarsenowy, MMA - kwas metyloarsenowy, As-B - arsenobetaina), i selenu Se(IV), Se(VI), Se-metionina, Se-cystyna. Nową metodę zastosowano do analizy próbek owoców morza i cebuli dostępnych na polskim rynku. Opracowane warunki analityczne pozwoliły na rozdzielenie i jednoczesne oznaczenie wszystkich wybranych form wspomnianych pierwiastków. Dominującą formą arsenu w badanych próbkach okazała się arsenobetaina, natomiast dominującą formą selenu selenometionina. Suma wyników otrzymanych z analizy specjacyjnej była zgodna z rezultatami otrzymanymi dla bezpośredniej analizy arsenu i selenu przeprowadzonej przy użyciu techniki ICP-MS. Otrzymane wyniki poddano dyskusji pod kątem występowania określonych form badanych pierwiastków i ich toksyczności. Oznaczone wartości nie przekraczały dopuszczalnego dziennego spożycia i tym samym nie zagrażają zdrowiu konsumentów.