

Ekstrakcja membranowa oraz ekstrakcja do fazy stałej jako efektywne techniki wydzielenia i zateżenia związków organicznych z próbek o złożonym składzie matrycy

Anna POLIWODA*, Anna Marzena CHRZANOWSKA, Katarzyna ORŁOWSKA, Piotr Paweł WIECZOREK – Wydział Chemii, Uniwersytet Opolski, Opole

Prosimy cytować jako: CHEMIK 2014, 68, 4, 312–320

Wstęp

W otaczającym nas środowisku znaleźć można całą gamę związków organicznych mogących oddziaływać w różnym stopniu i w różny sposób na organizmy żywe. Należą do nich zarówno substancje naturalne (np. fitoestrogeny), jak i syntetyczne (np. pestycydy, alkiolenole, leki, itp.). Wiele z tych substancji określanych jest mianem ksenobiotyków, czyli tak zwanych związków „obcych”, które nie stanowią naturalnych składników organizmów żywych, nie posiadają wartości odżywczych ani nie są wykorzystywane na potrzeby procesów metabolicznych. Ich wchłanianie ze środowiska zewnętrznego do wewnętrznego (krwi, limfy, tkanek, komórek, itp.) może zachodzić poprzez spożywanie zanieczyszczonej żywności, oddychanie (powietrze) oraz poprzez skórę. Istotne zagrożenie wśród ksenobiotyków stanowią związki endokrynologicznie czynne (EDCs, ang. *endocrine disrupting compounds*), które ze względu na strukturalne podobieństwo do naturalnych hormonów endogennych mogą skutkować zakłóceniem prawidłowego funkcjonowania układu dokrewnego organizmów żywych [1].

Niestety, aktywność biologiczna ksenobiotyków i ich wpływ na organizmy żywe w wielu przypadkach nie są jednoznaczne ani dokładnie poznane. Dlatego też obecnie tylko nieliczna grupa tych substancji podlega jakimkolwiek uregulowaniom prawnym, które narzucają określone normy, w tym dopuszczalne stężenia, np. pestycydów w konkretnych produktach spożywczych, czy środowisku. Dodatkowo, biorąc pod uwagę liczne doniesienia literaturowe o powszechności występowania ksenobiotyków w środowisku oraz fakt, iż mogą wykazywać aktywność biologiczną już w niewielkich stężeniach, niezmiernie istotne jest stałe monitorowanie ich obecności oraz stężenia w różnorodnych matrycach. W związku z tym, konieczne jest opracowanie czułych i efektywnych metod analitycznych pozwalających na identyfikację związków organicznych w złożonych i skomplikowanych próbkach, nie tylko na potrzeby zastosowań przemysłowych (w celu kontroli procesów technologicznych), ale przede wszystkim dla zastosowań diagnostycznych, medycznych oraz ochrony środowiska i kontroli jakości żywności.

Do metod znajdujących szerokie zastosowanie w analizie ilościowej i jakościowej związków organicznych należą głównie techniki chromatograficzne i elektroforetyczne, w tym: wysokosprawna chromatografia cieczowa (HPLC, ang. *high-pressure liquid chromatography*), chromatografia gazowa (GC, ang. *gas chromatography*) oraz elektroforeza kapilarna (CE, ang. *capillary electrophoresis*) w konfiguracjach z różnymi detektorami (np. UV-VIS, z matrycą diodową oraz MS). Stosując technikę HPLC można oznaczać między innymi pestycydy w próbkach żywności [3], syntetyczne i naturalne hormony w osadach rzecznych [4], fitoestrogeny w płynach ustrojowych [5], a także antybiotyki w próbkach środowiskowych [6]. Dla porównania, chromato-

grafia gazowa umożliwia analizę substancji z grupy endokrynologicznie czynnych, w tym estronu, 17- β -estradiolu, estriolu w próbkach osadu czynnego pochodzącego z oczyszczalni ścieków [7], alkiolenoli w wodzie i produktach spożywczych przechowywanych w opakowaniach z tworzyw sztucznych [8, 9], pestycydów w wodzie do spożycia [10] czy fitoestrogenów w piwie [11]. Z kolei elektroforezą kapilarną z powodzeniem można zastosować do wykrywania i oznaczania różnorodnych EDCs w próbkach środowiskowych [12], chlorofenoli z próbek miodów [13] czy fitoestrogenów w owocach [14].

Metody oznaczania i wydzielenia związków organicznych z próbek rzeczywistych o złożonym składzie matrycy

W większości przypadków, poddawane analizie chemicznej próbki rzeczywiste charakteryzują się złożonym i skomplikowanym składem matrycy. W próbkach tych, oprócz obecności licznych substancji przeszkadzających (białka, lipidy, sole, itp.), oznaczane substancje występują często w niskich stężeniach, co uniemożliwia ich bezpośrednią analizę za pomocą wymienionych technik chromatograficznych. W związku z tym, niezbędne jest zastosowanie (przed właściwym oznaczeniem) dodatkowego etapu wstępnej obróbki materiału badawczego, w celu oczyszczenia oraz wydzielenia i zateżenia badanych analitów do poziomu detekcji stosowanej aparatury analitycznej [2].

Opracowywaniem procedur przygotowywania próbek (ang. *sample pretreatment*) oraz metod rozdziału różnorodnych substancji organicznych z użyciem technik chromatograficznych oraz elektroforetycznych zajmuje się od wielu lat grupa badawcza Katedry Chemii Analitycznej i Ekologicznej Wydziału Chemii Uniwersytetu Opolskiego (KChAiE). Wśród technik ekstrakcyjnych służących izolacji i zateżeniu związków organicznych zastosowanie znajduje najczęściej ekstrakcja do fazy stałej z użyciem zarówno komercyjnie dostępnych sorbentów (SPE), jak i zsyntezowanych polimerów z odciskiem cząsteczkowym (MISPE), a także ekstrakcja membranowa (ME). W Tablicy I wyszczególniono przykłady metod analitycznych, które zostały opracowane w naszej Katedrze.

Ekstrakcja do fazy stałej (SPE)

Technika ekstrakcji do fazy stałej (SPE, ang. *solid-phase extraction*) polega na adsorpcji na powierzchni stałego sorbentu badanych związków, które następnie są selektywnie wymywane przy użyciu odpowiednio dobranych rozpuszczalników (eluentów). Ze względu na szereg zalet, SPE znalazło szerokie zastosowanie w analizie wielu związków chemicznych z różnorodnych matryc (próbki środowiskowe, płyny ustrojowe, żywność, itp.) [7, 10, 15]

W ramach licznych projektów realizowanych w KChAiE technika SPE została użyta do wydzielenia i zateżenia między innymi pestycydów fosforoorganicznych – glifozatu (NPG) oraz jego głównego metabolitu kwasu aminometylofosfonowego (AMPA) z próbek wodnych [16]. Badane anality ekstrahowano stosując złożone jono-

Autor do korespondencji:

Dr Anna POLIWODA, e-mail: Anna.Poliwoda@uni.opole.pl

we (anionit) – AMBERLITE®IRA-900, a identyfikację i oznaczenie prowadzono za pomocą techniki HPLC i/lub CE. W analizie HPLC z detekcją UV stosowano procedurę derywatywacji z użyciem chloru p-toluenosulfonowego, natomiast w CE wykorzystano pośrednią technikę detekcji z ftalanem potasu jako buforem nośnym. Efekt zateżenia NPG oraz AMPA w dużym stopniu zależał od zasolenia (przewodnictwa) badanych próbek środowiskowych. Najlepsze odzyski (89–99%) otrzymano w przypadku próbek o niewielkim lub średnim stopniu zasolenia (do 800 μS). Limit detekcji opracowanej procedury SPE-CE wynosił odpowiednio 5 $\mu\text{g ml}^{-1}$ dla glifozatu oraz 4 $\mu\text{g ml}^{-1}$ dla AMPA.

Poza komercyjnie dostępnymi złożami SPE coraz częściej jako selektywne sorbenty zastosowanie znajdują tzw. polimery z wdrukowanym śladem cząsteczki (MIPs, ang. *molecularly imprinted polymers*). Te selektywne materiały sorpcyjne powstają podczas procesu polimeryzacji, w którym cząsteczka wzorca, poprzez różnego rodzaju oddziaływania (wiązania wodorowe, jonowe, kowalencyjne, itp.), tworzy kompleks z grupami funkcyjnymi monomerów. Po dodaniu środka sieciującego i inicjatora będącego źródłem wolnych rodników, taki kompleks zostaje uwieczniony w sztywnej, trójwymiarowej sieci polimerowej. Po usunięciu, w kolejnym kroku, cząsteczek matrycy zostaje miejsce (tzw. odcisk cząsteczkowy), do którego w selektywny sposób mogą przyłączać się związki użyte jako wzorzec lub o strukturze do niego podobnej [17]. Dotąd, technika MISPE znalazła zastosowanie do wydzielenia i zateżenia różnorodnych związków chemicznych, w tym ksenobiotyków z grupy pestycydów fosforoorganicznych z próbek żywności (owoce) [3], chemoterapeutyków z krwi ludzkiej [18] czy ksenoestrogenów ze złożonych matryc [19, 20].

Grupa badawcza KChAiE realizowała również projekt badawczy, w ramach którego opracowano efektywny układ do ekstrakcji bisfenolu A (BPA) oraz jego analogów z próbek wód powierzchniowych stosując w etapie przygotowania próbki technikę SPE z polimerem wdrukowanym (MISPE), w których użyto BPA jako wzorca [21]. Polimeryzację rodnikową MIPu prowadzono metodą blokową używając techniki wdrukowania niekowalencyjnego do otrzymania odcisków molekularnych wzorca. W celu określenia stopnia selektywności sorpcji badanego analitu i jego pochodnych równolegle otrzymano polimery niewdrukowane (tzw. NIPy), charakteryzujące się brakiem odcisku cząsteczki wzorca. W trakcie opracowywania procedury syntezy zbadano wpływ wielu czynników na selektywność otrzymanych MIPów, w tym rodzaju zastosowanego monomeru funkcyjnego oraz rozpuszczalnika porogennego, czy stężenia środka sieciującego. O stopniu selektywności w dużym stopniu decydowała jednak procedura SPE, a przede wszystkim etap wymywania poprzedzający elucję analitów ze złoża. W tym przypadku możliwe było wymycie analogów badanego analitu (BPA) zaadsorbowanych na powierzchni sorbentu w wyniku niespecyficznych oddziaływań z MIPem, co w rezultacie umożliwiło selektywną ekstrakcję tylko i wyłącznie bisfenolu A, z bardzo wysoką wydajnością. Uzyskane wartości odzysku dla BPA przekraczały 85%, a granica wykrywalności i oznaczalności przy użyciu HPLC z detekcją UV wynosiła odpowiednio 25 i 70 $\mu\text{g L}^{-1}$. Pominięcie etapu wymywania w trakcie procedury MISPE pozwalało na ekstrakcję zarówno BPA jak i jego pochodnych. Dla określenia potencjału aplikacyjnego otrzymanego polimeru wdrukowanego, opracowana metoda MISPE posłużyła do monitoringu stopnia skażenia alkilofenolami rzek i zbiorników wodnych województwa Opolskiego w okresie od lipca 2011 do sierpnia 2012.

Poza analizą alkilofenoli, aktualnie w Katedrze Chemii Analitycznej i Ekologicznej Uniwersytetu Opolskiego realizowane są także badania dotyczące syntezy polimerów z odciskiem cząsteczkowym, które umożliwiłyby efektywną i selektywną izolację oraz zateżenie wybranych fitoestrogenów z próbek spożywczych oraz płynów fizjologicznych (moczu i osocza) [22]. Na podstawie otrzymanych dotąd wyników można wnioskować, że zastosowana w etapie polimery-

zacji procedura wdrukowania niekowalencyjnego oraz opracowana metoda ekstrakcji (MISPE) pozwala na uzyskanie wysokiego stopnia selektywności i specyficzności sorpcji badanych analitów próbek roztworów wodnych.

Tabela I

Przykłady procedur analitycznych opracowanych w KChAiE

OZNACZANE ZWIĄZKI	MATRYCA	PROCEDURA EKSTRAKcji	TECHNIKA DETEKcji	LOD	LIT.
NPG i AMPA	soki owocowe	SLM	HPLC-UV	<0,025 mg L ⁻¹	[37]
poliaminy	osocze, moczu	HF-SLM	HPLC-UV	0,01-0,018 μM	[40]
fluorochinolony	wody powierzchniowe	HF-SLM	HPLC-DAD	0,01 $\mu\text{g L}^{-1}$	[6]
NPG	roztwory wodne	SPE Z KATIO-NITEM	CE-UV	< 0,017 $\mu\text{g ml}^{-1}$	[44]
NPG i AMPA	powierzchniowe	SPE Z ANIO-NITEM	CE-UV HPLC-UV-Vis	----	[16]
peptydy	osocze	UF-D-SLM	HPLC-PDA	90–130 ng ml ⁻¹	[43]
atrazyna	woda kranowa, soki owocowe, wody powierzchniowe	ImmunoSLM	FFIA	2,0 ± 1,1 $\mu\text{g L}^{-1}$	[41]
alkilofenole	wody powierzchniowe	MISPE	HPLC-PDA	25 $\mu\text{g L}^{-1}$	[21]
atrazyna	soki owocowe	SLM-SPE	CE-UV	<30 $\mu\text{g L}^{-1}$	[42]

Ekstrakcja membranowa (ME)

Obok ekstrakcji do fazy stałej techniką, która umożliwia jednocześnie oczyszczenie oraz wydzielenie i zateżenie różnego rodzaju związków organicznych z próbek rzeczywistych, jest ekstrakcja membranowa z zastosowaniem immobilizowanych membran ciekłych (SLM, ang. *supported liquid membranes*) oraz ekstrakcja z użyciem mikroporowatych membran w układzie ciecz-ciecz (MMLLE, ang. *microporous membrane liquid-liquid extraction*) [23, 24]. Liczne opracowania literaturowe dotyczą zarówno analiz środowiskowych, badań próbek biologicznych oraz żywności, jak i oznaczeń przemysłowych [28–31]. W obu przypadkach stosowane są membrany nieporowate, którymi mogą być membrany z litego materiału (np. kauczuku) lub porowata membrana ultrafiltracyjna impregnowana cieczą organiczną. [25]. W przypadku techniki SLM wykorzystuje się układ trójfazowy, najczęściej w następującej kombinacji faz: wodna/organiczna/wodna, gdzie rozpuszczalnik organiczny unieruchomiony w porach obojętnego podłoża (tzw. faza membranowa) oddziela wodny donor od wodnej fazy akceptorowej [26, 27]. Powszechnie stosowane układy do ekstrakcji SLM to immobilizowane membrany ciekłe w konfiguracji płaskich arkuszy (FS-SLM, ang. *flat sheet supported liquid membranes*) oraz w postaci pojedynczych włókien kapilarnych (HF-SLM, ang. *hollow fiber supported liquid membranes*) [27]. W MMLLE tworzy się natomiast układ dwufazowy wodno-organiczny, gdzie organiczny rozpuszczalnik wypełnia zarówno pory porowatego podparcia (fazy membranowej), jak i fazy akceptorowej. Technika SLM jest metodą używaną przede wszystkim do ekstrakcji średniopolarnych oraz polarnych związków jonowych. Z kolei MMLLE jako technika komplementarna do SLM stosowana jest głównie w analizie niejonowych związków hydrofobowych, gdzie technika immobilizowanych membran ciekłych nie pozwala na uzyskanie wysokiej efektywności wzbogacenia.

Ekstrakcją membranową, a szczególnie techniką SLM już od wielu lat zajmuje się także grupa badawcza KChAiE. Dotąd udało się opracować wiele metod izolacji i zateżenia różnorodnych związków organicznych zarówno z próbek roztworów wodnych jak i tych charakteryzujących się złożonym i skomplikowanym składem matrycy. Dla przykładu

technikę FS-SLM zastosowano do efektywnej i selektywnej ekstrakcji takich związków jak NPG i AMPA [32, 33, 37, 38], aromatycznych aminofosfonianów oraz krótkich peptydów [35, 36]. Dzięki użyciu kationowego przenośnika – chlorku metylotrikietyloamoniumowego (Aliquat 336) możliwe było uzyskanie wysokich wartości oczyszczenia i załężania analizowanych substancji. Na wydajność ekstrakcji badanych analitów wpływały takie parametry jak: pH fazy donorowej, rodzaj i stężenie stosowanego w fazie akceptorowej przeciwjonu, skład fazy membranowej oraz stężenie użytego przenośnika. Identyfikację i oznaczanie badanych molekuł prowadzono za pomocą techniki HPLC-UV stosując w przypadku detekcji NPG i AMPA przedkolumnową procedurę derywatywacji z chlorkiem tosyłu (Tos-Cl).

Soki owocowe posłużyły również jako matryca w analizie alkilofenoli zaliczanych do grupy substancji endokrynologicznie czynnych [39]. Użycie w tym przypadku techniki FS-SLM pozwoliło na efektywne załężanie i wydzielanie między innymi: bisfenolu A, 2-fenylofenolu, tert-oktylofenolu oraz nonylofenolu. Badane związki identyfikowano i oznaczano za pomocą techniki HPLC z detektorem PDA, a otrzymane wyniki potwierdziły, że bisfenol A jest cząsteczką, która może zanieczyszczać żywność, jeśli do jej przechowywania służą opakowania z tworzyw sztucznych.

W sytuacjach, gdy ilość badanej próbki jest bardzo mała, ważnym parametrem układów ekstrakcyjnych umożliwiającymi uzyskanie wysokich wartości współczynników wzbogacania jest stosunek powierzchni membrany do jej objętości, oraz objętości poszczególnych faz wodnych (donora i akceptora). W takich przypadkach bardzo dobre efekty daje zastosowanie konfiguracji SLM w formie pojedynczego włókna (HF-SLM), gdzie objętość akceptora stanowi jedynie wypełnienie włókna. Tego rodzaju konfiguracja została zastosowana przez naszą grupę badawczą między innymi do wydzielania i załężania antybiotyków z grupy fluorochinolonów z próbek wód powierzchniowych [6]. Fazę membranową stanowił w tym przypadku układ przenośnika anionowego D₂EHPA (kwasu di-2-etyloheksylofosforowego) w eterze di-n-heksylowym (DHE). Wszystkie analizowane związki ekstrahowano z wysokim odzyskiem (70–80%). Granica wykrywalności stosując technikę HPLC-DAD wynosiła od 0,01 $\mu\text{g L}^{-1}$ do 0,02 $\mu\text{g L}^{-1}$.

Przenośnik anionowy D₂EHPA w układzie z HF-SLM okazał się być również niezmiernie efektywny do wydzielania i załężania poliamidów z próbek płynów fizjologicznych [40]. Opracowana procedura ekstrakcji membranowej pozwoliła na identyfikację poliamin w zakresie stężeń od 0,010 do 0,018 μM . Odzysk badanych analitów wahał się od 7,6 do 18,3% i zależał w dużym stopniu od stężenia kwasu solnego stosowanego jako faza akceptorowa.

W zastosowaniach analitycznych z użyciem ekstrakcji membranowej w etapie przygotowania próbek rzeczywistych niezmiernie istotnym aspektem jest uzyskanie zarówno wysokiej selektywności jak i specyficzności wiązania badanych analitów. Szansę na uzyskanie jak najefektywniejszych układów ekstrakcyjnych o wysokich wartościach wzbogacania daje zastosowanie tzw. metody ImmunoSLM [41]. Procedura ta polega na użyciu odpowiedniego przeciwciała, które daje możliwość selektywnego załężania konkretnego antygeny (badanego analitu) występującego w fazie donorowej. Opracowana, przy współpracy KChAiE z Katedrą Chemii Analitycznej Uniwersytetu w Lund (Szwecja), metoda ImmunoSLM okazała się efektywna w izolacji i załężaniu herbicydów triazynowych w próbkach wody kranowej, sokach owocowych oraz wody rzecznej. Stosując jako metodę detekcji analizę przepływową z detektorem fluorescencyjnym (FIA, ang. *fluorescence flow immunoassay*) wyznaczono granicę wykrywalności na poziomie od $2,0 \pm 1,1$ do $20 \pm 10 \mu\text{g L}^{-1}$, a odzysk badanych substancji wahał się od 104 do 115%.

Metody łączone

W niektórych zastosowaniach analitycznych użycie tylko jednej techniki ekstrakcyjnej w etapie oczyszczania, wydzielania oraz

załężania badanych analitów nie zawsze umożliwia otrzymanie satysfakcjonujących wyników. Zdarza się, że w celu uzyskania wysokich wydajności wzbogacania, konieczne okazuje się zastosowanie więcej niż jednej techniki ekstrakcyjnej. Właśnie zastosowanie tego rodzaju układu (połączenia dwóch metod – SLM i SPE) dało pozytywne rezultaty i pozwoliło na selektywne i efektywne oznaczenie herbicydów triazynowych w sokach owocowych [42]. Użycie w tym przypadku jedynie techniki SLM nie umożliwiało osiągnięcia odpowiednich limitów detekcji (słaby efekt załężania). Z kolei zastosowanie tylko i wyłącznie procedury SPE nie skutkowało efektywnym usunięciem interferentów matrycy soków owocowych, przez co niemożliwa była identyfikacja badanych analitów z wykorzystaniem opracowanej uprzednio metody elektroforetycznej (CE). Pożądanego efektu przyniosło dopiero połączenie dwóch technik ekstrakcyjnych w konfiguracji SLM-SPE. Otrzymany limit wykrywalności oraz oznaczalności w badanych sokach owocowych wynosił odpowiednio 30 $\mu\text{g L}^{-1}$ i 50 $\mu\text{g L}^{-1}$.

Analogiczną sytuację zaobserwowano również w trakcie opracowywania procedury izolacji i załężania krótkich peptydów z próbek płynów fizjologicznych (osocza krwi) [43]. W tym przypadku, użycie systemu FS-SLM pozwalało na osiągnięcie wysokich wydajności ekstrakcji badanych analitów, ale jedynie w trakcie analizy próbek roztworów wodnych. Niestety, złożoność matrycy próbek osocza krwi, ze względu na obecność białek oraz soli, w istotny sposób ograniczała możliwość uzyskania efektywnych wydajności wzbogacania stosując opracowaną uprzednio procedurę FS-SLM. Dlatego też, w celu oczyszczenia matrycy konieczne było zastosowanie innej techniki membranowej – ultrafiltracji (UF) i dializy (D). Użycie zminiaturyzowanych układów ultrafiltracyjnych (*centricon*) pozwoliło na eliminację makrocząsteczek matrycy. Natomiast zastosowanie rurek dializacyjnych umożliwiło usunięcie soli nieorganicznych. Ostatecznie zastosowanie w etapie przygotowania próbek systemu UF-D-SLM umożliwiło identyfikację badanych peptydów w osoczu krwi na poziomie 90–130 ng L^{-1} stosując jako metodę rozdzielania technikę HPLC z detektorem z matrycą diodową.

Podsumowanie

Konieczność oznaczania związków organicznych wykazujących aktywność biologiczną, w tym przede wszystkim ksenobiotyków oraz substancji endokrynologicznie czynnych, w próbkach o złożonym składzie matrycy, stanowi niezmiernie istotne wyzwanie współczesnej chemii analitycznej. Jak zaprezentowano powyżej, oprócz opracowania standardowych metod separacyjnych z użyciem technik chromatograficznych i/lub elektroforetycznych koniecznym jest, w przypadku analizy próbek rzeczywistych, zastosowanie odpowiedniej procedury przygotowania próbki. W tej kwestii efektywne okazuje się być użycie ekstrakcji do fazy stałej i/lub ekstrakcji membranowej. Obie wspomniane techniki, na co wskazują liczne doniesienia literaturowe, wykazują olbrzymi potencjał zastosowań analitycznych, umożliwiając uzyskanie wysokiej selektywności i efektywności wzbogacania różnorodnych związków organicznych, w tym ksenobiotyków i substancji endokrynologicznie czynnych.

Podziękowania

Anna M. Chrzanowska i Katarzyna Orłowska są stypendystkami projektu Stypendia doktoranckie – inwestycja w kadrę naukową województwa opolskiego współfinansowanego przez Unię Europejską w ramach Europejskiego Funduszu Społecznego

literatura

1. Sumpter J.P.: *Xenohormone disrupters – environmental impacts*. Toxicology Letters, 1998, **103**, 337–342.
2. Mościpan M., Wieczorek P.P., *Methods for extraction, preconcentration and determination of phenolic compounds in environmental and food samples*. Przemysł Chemiczny, 2011, **90**, 5, 932–937.

3. Sanagi M.M., Salleh S., Ibrahim W.A.W., Naim A.A., Hermawan D., Miskam M., Hussaini I., Aboul-Enein H.Y.: *Molecularly imprinted polymer solid-phase extraction for the analysis of organophosphorus pesticides in fruit samples*. Journal of Food Composition and Analysis, 2013, **32**, 2, 155–161.
4. Pojana G., Gomiero A., Jonkers N., Marcomini A.: *Natural and synthetic endocrine disrupting compounds (EDCs) in water, sediment and biota of a coastal lagoon*. Environ Int, 2007, **33**, 7, 929–36.
5. Franke A.A., Custeri L.J., Tanaka Y.: *Isoflavones in human breast milk and other biological fluids*. American Journal of Clinical Nutrition, 1998, **68**, 6, 1466S–1473S.
6. Poliwoda A., Krzyżak M., Wieczorek P.P.: *Supported liquid membrane extraction with single hollow fiber for the analysis of fluoroquinolones from environmental surface water samples*. J Chromatogr A, 2010, **1217**, 22, 3590–7.
7. Nie Y., Qiang Z., Zhang H., Adams C.: *Determination of endocrine-disrupting chemicals in the liquid and solid phases of activated sludge by solid phase extraction and gas chromatography-mass spectrometry*. J. Chromatogr. A. 2009, **1216**, 42, 7071–80.
8. Amiridou D., Voutsas D.: *Alkylphenols and phthalates in bottled waters*. J Hazard Mater, 2011, **185**, 1, 281–6.
9. Soto A.M., Justicia H., Wray J.W., Sonnenschein C.: *p-Nonyl-Phenol: An Estrogenic Xenobiotic Released from "Modified" Polystyrene*. Environmental Health Perspectives, 1991, **92**, 167.
10. Quintana J., Martí I., Ventura F.: *Monitoring of pesticides in drinking and related waters in NE Spain with a multiresidue SPE-GC-MS method including an estimation of the uncertainty of the analytical results*. Journal of Chromatography A, 2001, **938**, 1–2, 3–13.
11. Tekel J., De Keukeleire D., Rong H., Daeseleire E., Van Peteghem C.: *Determination of the Hop-Derived Phytoestrogen, 8-Prenylnaringenin, in Beer by Gas Chromatography/Mass Spectrometry*. Journal of Agricultural and Food Chemistry, 1999, **47**, 12, 5059–5063.
12. Regan F., Moran A., Fogarty B., Dempsey E.: *Novel modes of capillary electrophoresis for the determination of endocrine disrupting chemicals*. Journal of Chromatography A, 2003, **1014**, 1–2, 141–152.
13. Rodriguez-Gonzalo E., Dominguez-Alvarez J., Garcia-Gomez D., Garcia-Jimenez M.G., Carabias-Martinez R.: *Determination of endocrine disruptors in honey by CZE-MS using restricted access materials for matrix cleanup*. Electrophoresis, 2010, **31**, 13, 2279–88.
14. Chu Q., Fu L., Wui T., Ye J.: *Simultaneous determination of phytoestrogens in different medicinal parts of Sophora japonica L. by capillary electrophoresis with electrochemical detection*. Biomed Chromatogr, 2005, **19**, 2, 149–54.
15. Hjelmberg P.S., Ghisari M., Bonefeld-Jorgensen E.C.: *SPE-HPLC purification of endocrine-disrupting compounds from human serum for assessment of xenoestrogenic activity*. Anal Bioanal Chem, 2006, **385**, 5, 875–87.
16. Corbera M., Hidalgo M., Salvadó V., Wieczorek P.P.: *Determination of glyphosate and aminomethylphosphonic acid in natural water using the capillary electrophoresis combined with enrichment step*. Analytica Chimica Acta, 2005, **540**, 1, 3–7.
17. Cormack P.A., Elorza A.Z.: *Molecularly imprinted polymers: synthesis and characterisation*. J Chromatogr B Analyt Technol Biomed Life Sci, 2004, **804**, 1, 173–82.
18. Szultka M., Krzeminski R., Jackowski M., Buszewski B.: *Simultaneous determination of selected chemotherapeutics in human whole blood by molecularly imprinted polymers coated solid phase microextraction fibers and liquid chromatography-tandem mass spectrometry*. J. Chromatogr. B. Analyt. Technol. Biomed. Life Sci. 2013, **940**, 66–76.
19. Garcia R.: *Application of Molecularly Imprinted Polymers for the Analysis of Pesticide Residues in Food—A Highly Selective and Innovative Approach*. American Journal of Analytical Chemistry, 2011, **02**, 08, 16–25.
20. Yan W., Lin J.-M.: *Progress in Sample Pretreatment for Analysis of Estrogens with Liquid Chromatography-Mass Spectrometry*. Chinese Journal of Analytical Chemistry, 2010, **38**, 4, 598–606.
21. Poliwoda A., Mościpan M., Wieczorek P.P.: *Selective molecularly imprinted solid-phase extraction of bisphenol A from water samples*; - dane nieopublikowane.
22. Chrzanowska A.M., Poliwoda A., Wieczorek P.P.: *Molecularly imprinted polymers as selective SPE sorbents in isolation and concentration chosen phytoestrogens from human urine*. - dane nieopublikowane.
23. Wieczorek P.P.: *Membrany ciekłe jako efektywna metoda wydzielenia, rozdzielania i oczyszczania mieszanin*. Przemysł Chemiczny 2007, **86**, 996–1000.
24. Wieczorek P.P.: *Polymeric sorbents and membranes in the biological and environmental samples' preparation for analysis*. Polimery 2005, **50**, 6, 409–417.
25. Hyotylainen T., Riekkola M.L.: *Approaches for on-line coupling of extraction and chromatography*. Anal. Bioanal. Chem. 2004, **378**, 8, 1962–81.
26. Jönsson, J.Å., Mathiasson L.: *Membrane-based techniques for sample enrichment*. Journal of Chromatography A 2000, **902**, 1, 205–225.
27. Dzygiel P., Wieczorek P.P.: *Supported Liquid Membranes and Their Modifications: Definition, Classification, Theory, Stability, Application and Perspectives*, in *Liquid Membranes: Principles and Applications in Chemical separations and Wastewater Treatment*, V.S. Kislik, Editor. 2010, Elsevier. 73–140.
28. Jönsson, J.Å., Mathiasson L.: *Supported liquid membrane techniques for sample preparation and enrichment in environmental and biological analysis*. TrAC Trends in Analytical Chemistry 1992, **11**, 3, 106–114.
29. Loiacono O., Drioli E., Molinari R.: *Metal ion separation and concentration with supported liquid membranes*. Journal of Membrane Science 1986, **28**, 2, 123–138.
30. Romero-Gonzalez R., Pastor-Montoro E., Martinez-Vidal J.L., Garrido-Frenich A.: *Application of hollow fiber supported liquid membrane extraction to the simultaneous determination of pesticide residues in vegetables by liquid chromatography/mass spectrometry*. Rapid Commun Mass Spectrom, 2006, **20**, 18, 2701–8.
31. Lindegaard B., Bjoerk H., Jönsson J.Å., Mathiasson L., Olsson A.-M.: *Automated Column Liquid Chromatographic Determination of a Basic Drug in Blood Plasma Using the Supported Liquid Membrane Technique for Sample Pretreatment*. Analytical Chemistry, 1994, **66**, 24, 4490–4497.
32. Dzygiel P., Wieczorek P.P.: *Supported liquid membrane extraction of glyphosate metabolites*. Journal of Separation Science 2001, **24**, 7, 561–566.
33. Dzygiel P., Wieczorek P.P.: *Extraction of glyphosate by a supported liquid membrane technique*. Journal of Chromatography A 2000, **889**, 1–2, 93–98.
34. Rak M., Dzygiel P., Wieczorek P.P.: *Supported liquid membrane extraction of aromatic aminophosphonates*. Analytica Chimica Acta, 2001, **433**, 2, 227–236.
35. Drapała A., Dzygiel P., Jönsson J.Å., Wieczorek P.P.: *Supported liquid membrane extraction of peptides*. Acta Biochim. Polon 2001, **48**, 4, 1113–1116.
36. Drapała A., Wieczorek P.P.: *Extraction of short peptides using supported liquid membranes*. Desalination, 2002, **148**, 1–3, 235–239.
37. Khrolenko M.V., Wieczorek P.P.: *Determination of glyphosate and its metabolite aminomethylphosphonic acid in fruit juices using supported-liquid membrane preconcentration method with high-performance liquid chromatography and UV detection after derivatization with p-toluenesulphonyl chloride*. J. Chromatogr. A 2005, **1093**, 1–2, 111–7.
38. Orłowska K., Poliwoda A., Wieczorek P.P.: *Determination of alkylphenols in fruit juices using SLM*. dane nieopublikowane.
39. Orłowska K., Poliwoda A., Wieczorek P.P.: *Determination of glyphosate and aminomethylphosphonic acid in real samples* - dane nieopublikowane.
40. Dziarkowska K., Jönsson J.Å., Wieczorek P.P.: *Single hollow fiber SLM extraction of polyamines followed by tosyl chloride derivatization and HPLC determination*. Anal. Chim. Acta. 2008, **606**, 2, 184–93.
41. Tudorache M., Rak M., Wieczorek P., Jönsson J.Å., Ernés J.: *Immuno-SLM—a combined sample handling and analytical technique*. Journal of Immunological Methods 2004, **284**, 1–2, 107–118.
42. Khrolenko M., Dzygiel P., Wieczorek P.P.: *Combination of supported liquid membrane and solid-phase extraction for sample pretreatment of triazine herbicides in juice prior to capillary electrophoresis determination*. J. Chromatogr. A 2002, **975**, 1, 219–27.
43. Drapała A., Jönsson J.Å., Wieczorek P.P.: *Peptides analysis in blood plasma using on-line system of supported liquid membrane and high-performance liquid chromatography*. Analytica Chimica Acta 2005, **553**, 1–2, 9–14.
44. Khrolenko M., Dzygiel P., Wieczorek P.P.: *Determination of glyphosate in water samples with the combination of cation-exchange chromatography and capillary electrophoresis*. Ars Separatoria Acta 2003, **2**, 56–63.

* Dr Anna POLIWODA (nazwisko rodowe Drapała) jest absolwentką Instytutu Chemii Uniwersytetu Opolskiego na kierunku chemii (2001). Rozprawę doktorską (Wydzielanie i zateżanie peptydów za pomocą membran ciekłych – promotor dr hab. inż. Piotr P. Wieczorek) obroniła również w Instytucie Chemii w 2006 r.. Obecnie pracuje jako adiunkt w Katedrze Chemii Analitycznej i Ekologicznej Wydziału Chemii Uniwersytetu Opolskiego. W latach 2001–2002 stypendystka programu Sokrates-Erasmus oraz Swedish Natural Science Research Council na Wydziale Chemii Analitycznej Uniwersytetu w Lund (Szwecja) - badania w zakresie analizy peptydów w próbkach biologicznych. Zainteresowania naukowe: wydzielanie i zateżanie związków organicznych wykazujących aktywność biologiczną z próbek o złożonym składzie matrycy. Jest współautorką 18 publikacji naukowych, w tym kilku rozdziałów w monografiach.

e-mail: Anna.Poliwoda@uni.opole.pl, tel. 77 4527116

Mgr inż. Anna M. CHRZANOWSKA jest absolwentką Wydziału Chemicznego Politechniki Wrocławskiej na kierunku biotechnologia (2010). Doktorat w Katedrze Chemii Analitycznej i Ekologicznej Uniwersytetu Opolskiego rozpoczęła w 2010 r. Zainteresowania naukowe: wydzielanie i zateżanie naturalnych związków endokrynologicznie czynnych w próbkach rzeczywistych. Jest autorką lub współautorką 1 rozdziału w monografii, 6 referatów i posterów na konferencjach naukowych i zagranicznych oraz 1 zgłoszenia patentowego.

e-mail: anna.marzena.chrzanowska@pwr.wroc.pl, tel. 77 4527115

Mgr Katarzyna ORŁOWSKA jest absolwentką Wydziału Chemii Uniwersytetu Opolskiego (2011). Doktorat w Katedrze Chemii Analitycznej i Ekologicznej Uniwersytetu Opolskiego rozpoczęła w 2012 roku. Zainteresowania naukowe: zastosowanie unieruchomionych membran ciekłych do zateżania i wydzielania ksenobiotyków z próbek środowiska i żywności. Jest autorką lub współautorką 2 rozdziałów w monografiach i autorem lub współautorem 3 referatów i 4 posterów na konferencjach krajowych i zagranicznych.

e-mail: k.orłowska@uni.opole.pl, tel. 77 4527115

Prof. dr hab. inż. Piotr Paweł WIECZOREK ukończył studia na Wydziale Chemicznym Politechniki Wrocławskiej w 1978 r., gdzie w 1982 r. obronił pracę doktorską. W roku 1980 przebywał na pięciomiesięcznym stażu w Instytucie Chemii Makromolekularnej Czechosłowackiej Akademii Nauk w Pradze. W 1994 r. uzyskał sześciomiesięczny grant Swedish Natural Science Research Council, a na rok akademicki 1996/1997 ze Swedish Institute na prowadzenie badań w Katedrze Chemii Analitycznej Uniwersytetu w Lund. Stypendysta DAAD na Uniwersytecie Technicznym w Monachium (1995). Habilitował się w zakresie chemii na Politechnice Wrocławskiej w 2001 r. Pracuje w WSP, później Uniwersytecie Opolskim od 1981 roku, obecnie na stanowisku profesora zwyczajnego na Wydziale Chemii. Zainteresowania naukowe: transport związków organicznych przez membrany ciekłe, metody separacji związków organicznych, rozdział i oznaczanie czystości optycznej stereoizomerów, wydzielanie i analiza ksenobiotyków w próbkach środowiskowych i w żywności, biodegradacja ksenobiotyków, substancje allelopatycznie aktywne. Współautor ponad 120 publikacji, w tym 7 książek i kilkunastu rozdziałów w monografiach oraz 5 patentów.

e-mail: Piotr.Wieczorek@uni.opole.pl, tel. 774527114

Aktualności z firm

News from the Companies

Dokończenie ze strony 303

KONKURSY, NAGRODY, WYRÓŻNIENIA

Dream Chemistry Award' 2014

Dream Chemistry Award (DCA), nagroda przyznawana za wizjonerski projekt badawczy dopiero czekający na realizację, została wręczona w tym roku dr. Evanowi Spruijtowi, chemikowi z Ecole Supérieure de Physique et de Chimie Industrielles we Francji. Dr Spruijt, nominowany przez prof. Wilhelma Hucka z University of Cambridge, zdobył DCA'2014 za projekt wytworzenia mikrokropel wody, które można byłoby zaprogramować tak, by w odpowiednich warunkach fizyko-chemicznych samoczynnie wzrastały i się dzieliły – a więc aby modelowały najważniejsze cechy charakterystyczne dla żywych komórek. Laureat odebrał nagrodę w siedzibie Instytutu Chemii Fizycznej Polskiej Akademii Nauk (ICfF PAN) w Warszawie – organizatorem konkursu. (kk)

(<http://ichf.edu.pl>, 11.03.2014)

Najbardziej podziwiane firmy na świecie

DuPont zajął 43. miejsce w corocznym rankingu „Najbardziej podziwiane firmy na świecie” magazynu Fortune – dzięki szerokiej rozpoznawalności i dobrej reputacji korporacyjnej.

Ranking został opracowany przez Magazyn Fortune we współpracy z The Hay Group, które wytypowały i dokonały klasyfikacji przedsiębiorstw, opierając się na analizie 1 400 firm z listy Fortune 1000 oraz 500 firm z globalnej bazy Fortune 500, spoza Stanów Zjednoczonych. Następnie The Hay Group wybrało po 15 największych przedsiębiorstw z każdej branży na poziomie międzynarodowym oraz po 10 największych firm z każdej branży w Stanach Zjednoczonych. Łącznie oceniano 692 firmy z 30 państw. (kk)

(<http://www2.dupont.com>, 10.03.2014)

SPOTKANIA

XL Ogólnopolska Szkoła Chemii

Ogólnopolska Szkoła Chemii jest cykliczną konferencją studentów chemii i doktorantów, organizowaną przez Akademickie Stowarzyszenie Studentów Chemii, która łączy Koła Naukowe Chemików w całej Polsce. Szkoła jest okazją do prezentacji prowadzonych badań, wymiany poglądów oraz naukowych dyskusji. Jej uczestnikami są studenci i doktoranci z wielu uczelni krajowych oraz zagranicznych.

Hasłem przewodnim jubileuszowej, XL Ogólnopolskiej Szkoły Chemii, którą organizuje Koło Naukowe Chemików UwB „Pozyton” w dniach 30.04.-04.05.2014 r. w Augustowie, jest „Chemia zrodzona z natury”. Konferencja jest organizowana pod patronatem Polskiego Towarzystwa Chemicznego a nasz miesięcznik jest jej patronem medialnym. (kk)

(25.03.2014)

Targi EuroLab oraz CrimeLab

W dniach 12–14 kwietnia 2014 r. odbyły się XVI Międzynarodowe Targi Analityki i Technik Pomiarowych EuroLab oraz III Międzynarodowe Targi Techniki Kryminalistycznej CrimeLab już za nami. Hale Centrum Targowo-Kongresowego MT Polska na trzy dni zmieniły się w laboratorium wypełnione tysiącami produktów oraz specjalistycznymi urządzeniami analityczno-pomiarowymi. W targach wzięło udział 178 wystawców z 13 krajów, których odwiedziło 6 000 specjalistów. Odbyło się również 20 konferencji, w trakcie których liczne grono naukowców i ekspertów podzieliło się wiedzą i doświadczeniem. (em)

(źródło: *info. prasowa MT Targi*, 2.04.2014 r.)

Dokończenie na stronie 337