

Streszczenie

Rozprawę doktorską przedstawiono w formie spójnego tematycznie cyklu artykułów opublikowanych w czasopismach naukowych. Omawiane w rozprawie elektrostatycznie stabilizowane silanaty wykazują aktywność biologiczną. Szczególną uwagę należy zwrócić na ich działania: fungistatyczne, przeciwnadciśnieniowe, przeciwdrgawkowe oraz przeciwnowotworowe. Ponadto, wykazują działanie stymulujące wzrost i rozwój roślin. Wstępnie przeprowadzone badania wskazują również, że ES-silanaty powodują zmniejszenie sorpcji azotanów(V) oraz radioaktywnego cezu przez rośliny. ES-silanaty są związkami zwitterjonowymi, bardzo dobrze rozpuszczalnymi w wodzie oraz trwałymi i stabilnymi hydrolytycznie, a także biodegradowalnymi i nietoksycznymi dla środowiska przyrodniczego.

Nadrzędnym celem rozprawy było opracowanie procesu ekstrakcji z próbek biologicznych i analizy elektrostatycznie stabilizowanych silanatów za pomocą wysokosprawnej chromatografii cieczowej i izotachforezy oraz wykazanie możliwości zastosowania ES-silanatów, jako elektrolitów kończących w izotachforezie. Badania zrealizowano poprzez: opracowanie najlepszych warunków ekstrakcji SPE z wykorzystaniem kolumn ekstrakcyjnych o różnej strukturze faz stacjonarnych, opracowanie najlepszych warunków rozdzielania i oznaczania analizowanych ES-silanatów z wykorzystaniem dwóch technik: HPLC i ITP, ocenę i kontrolę jakości opracowanych procedur analitycznych z uwzględnieniem kryteriów walidacji, aplikację nowo opracowanych elektrolitów kończących do analizy: ES-silanatów, pochodnych stilbenu oraz rtęci techniką izotachforezy.

Badania z wykorzystaniem techniki HPLC przeprowadzono na pięciu fazach stacjonarnych o różnej strukturze wypełnienia, z wykorzystaniem czterech faz ruchomych. Najlepsze wyniki uzyskano przy zastosowaniu grafitowej fazy stacjonarnej oraz fazy ruchomej składającej się z mieszaniny acetonitryl/woda (80/20). Całkowity czas retencji dziewięciu analizowanych pochodnych wyniósł prawie 35 minut. Retencja analitów przy zastosowaniu fazy grafitowej jest wynikiem adsorpcji i interakcji polarnego analitu z polaryzowalną powierzchnią grafitu. Występujące oddziaływania elektrostatyczne jednoznacznie wpływały na proces retencji, a także separację oznaczanych pochodnych. Dzięki uzyskanym danym retencyjnym oznaczanych ES-silanatów opracowano matematyczne modele ilościowych zależności struktura-retencja chromatograficzna (QSRR). Wykazano rolę hydrofobową oraz polarną retencję ES-silanatów na zastosowanych fazach stacjonarnych.

Modelowanie QSRR było pierwszym tego typu opracowaniem, gdyż do tej pory nie przeprowadzono takich zależności dla tej grupy związków.

W kolejnym etapie badań opracowano nowe metodyki rozdzielania mieszanin analizowanych ES-silanatów za pomocą techniki izotachoforezy. Możliwe to było, dzięki ich strukturze o charakterze jonowym oraz trwałości, stabilności i bardzo dobrej rozpuszczalności w wodzie. Z kolei ES-silanaty o podwójnej strukturze zastosowano jako nowe i nietoksyczne elektrolity kończące, gdyż zastosowanie proponowanych w literaturze nie pozwoliło na uzyskanie pozytywnych rezultatów. Podczas opracowywania nowych metodyk analizy techniką ITP wzięto pod uwagę m.in. wpływ na środowisko, toksyczność oraz ilości i koszty zużywanych odczynników. Technika izotachoforezy cechuje się wysoką selektywnością, niskimi kosztami jak i stosunkowo krótkimi czasami analizy. Ponadto, nowo opracowane elektrolity kończące należące do ES-silanatów również można zaliczyć do ekologicznych a zastosowanie ich prowadzi do zmniejszenia ilości generowanych odpadów. Po opracowaniu najlepszych warunków rozdzielania i oznaczania analizowanych ES-silanatów za pomocą HPLC i ITP dokonano oceny i kontroli jakości tychże procedur analitycznych z uwzględnieniem kryteriów walidacji.

Prowadząc badania opracowano również proces ekstrakcji ciecz-ciało stałe dla analizowanych pochodnych ES-silanatów. Najwyższe wartości odzysku, wynoszące blisko 94%, uzyskano na kolumnie ekstrakcyjnej ze złożem fenylopropylowym. Mając na uwadze działanie stymulujące ES-silanatów na wzrost i rozwój roślin, oceniono efektywność sorpcji tych związków przez różne części pszenicy: ziarno, łodyga i korzeń. Analizę jakościową i ilościową przeprowadzono przy zastosowaniu techniki izotachoforezy oraz nowo opracowanych elektrolitów kończących. Nowo opracowane elektrolity zastosowano do separacji i oznaczenia techniką ITP różnych par izomerów stilbenu, które wykazują właściwości antybakteryjne, fungistatyczne, fungitoksyczne czy estrogenne. Ponadto, wykazano możliwość zastosowania ich również do analizy rtęci, przeprowadzając badania dotyczące oceny zawartości tego pierwiastka w wodach powierzchniowych trzech rzek.

Podsumowując, w ramach niniejszej rozprawy wykorzystano dwie techniki: HPLC i ITP, ekstrakcję SPE oraz modelowanie molekularne QSRR. Opracowanie metod analizy ES-silanatów, ekstrakcji z różnych matryc środowiskowych, a także wykazanie możliwości ich zastosowania, jako elektrolitów kończących w technice ITP jednoznacznie potwierdziły zrealizowanie założonych celów pracy oraz na wyciągnięcie ważnych wniosków. ES-silanaty cechuje szeroki potencjał aplikacyjny zarówno w rolnictwie, medycynie, jak i w wielu „zielonych” analizach elektroforetycznych obecnie oraz w przyszłości.