

## Streszczenie

Wzrastające zapotrzebowanie rynku konsumenckiego na produkty żywnościowe, farmaceutyczne i kosmetyczne zawierające w swoim składzie naturalne substancje takie jak olejki eteryczne, implikuje rozwój metod pozwalających na szybką i wiarygodną ocenę materiału roślinnego stanowiącego główne ich źródło. W ostatnim okresie czasu szczególną uwagę zwraca się na bezrozpuszczalnikowe metody przygotowania próbki do analizy. Jedną z tych metod jest mikroekstrakcja do fazy stałej (*Solid Phase Microextraction*, SPME), która stosowana jest rutynowo w analizie fazy nadpowierzchniowej (*Head-Space*, HS) lotnych związków w złożonych matrycach próbek środowiskowych, biologicznych, produktów spożywczych oraz leków. Zasadniczym ograniczeniem techniki HS-SPME w ocenie jakości olejkodajnych materiałów roślinnych są odmienne ilościowe relacje pomiędzy składnikami olejku eterycznego jakie uzyskuje się klasyczną techniką HS-SPME oraz z wykorzystaniem innych metod (np. destylacji). Jak wiadomo względne stosunki ilościowe pomiędzy lotnymi składnikami próbki oznaczone metodą HS-SPME zależą od warunków procesu (temperatury, czasu ekstrakcji, czasu ustalenia równowagi czy masy próbki). Dlatego też postanowiono sprawdzić, czy możliwe jest znalezienie takich warunków procesu, w których otrzymuje się te same ilościowe relacje pomiędzy składnikami jakie występują w olejku. Badania przeprowadzone w układzie złożonym z włókna PDMS oraz ziela tymianku pospolitego wykazały znaczący wpływ warunków procesu na względne ilościowe relacje pomiędzy składnikami, jednakże nie możliwe jest dobranie warunków, które pozwalają na uzyskanie takich samych relacji jakie występują w olejku otrzymanym metodą destylacji, co potwierdziła statystyczna analiza wyników (wartość parametru F w każdym przypadku była > od wartości  $F_{kryt}$ , co wskazuje na znaczące różnice w ilościowych relacjach pomiędzy składnikami olejku oznaczonymi za pomocą obu metod). W tym miejscu należy jednak zauważyć, że określane metodą HS-SPME ilościowe relacje pomiędzy składnikami powinny być takie same jak te ustalone w bezpośredniej analizie olejku otrzymanego metodą destylacji, gdyby stałe podziału pomiędzy matrycę próbki i fazę HS oraz fazę HS i włókno SPME były zbliżone. Dlatego też postanowiono przebadать relacje pomiędzy składnikami olejku eterycznego wykorzystując układ zawierający zawiesinę próbki w cieczy o tym samym charakterze co włókno. Wyniki przeprowadzonych eksperymentów w układzie złożonym z zawiesiny tymianku w oleju silikonowym oraz włókna PDMS, a także ich analiza statystyczna potwierdziła brak różnicy pomiędzy ilościowym składem oznaczonym za pomocą obu metod ( $F_{exp} < F_{kryt}$ ).

Jak wiadomo, w handlu dostępnych jest szereg włókien sorpcyjnych SPME. Stosunkowo łatwo dostępną cieczą o tym samym charakterze fizykochemicznym co dostępne w handlu włókno Carbowax jest polietylenoglikol (PEG). Postanowiono zatem sprawdzić czy w układzie złożonym z zawiesiny próbki roślinnej w PEG oraz włókna Carbowax możliwe jest także znalezienie takich warunków procedury HS-SPME, które pozwoliłyby na otrzymanie takich samych ilościowych relacji pomiędzy składnikami jakie występują w oleju. Ten blok badawczy wydaje się uzasadniony, gdyż o ile w układzie złożonym z włókna PDMS oraz zawiesiny próbki w oleju silikonowym stałe podziału poszczególnych składników pomiędzy matrycę próbki/fazę HS oraz fazę HS/włókno sorpcyjne zależą głównie od oddziaływań dyspersyjnych, to w układzie złożonym z włókna Carbowax oraz zawiesiny próbki w PEG dominują głównie oddziaływania specyficzne. W wyniku przeprowadzonych badań z wykorzystaniem różnych materiałów roślinnych oraz statystycznej analizy uzyskanych wyników stwierdzono, że takie same ilościowe relacje pomiędzy składnikami uzyskane metodą HS-SPME co relacje pomiędzy składnikami w oleju mogą być otrzymane jedynie w przypadku niskocząsteczkowych związków tlenowych.

Jak wiadomo ważną rolę w procesie HS-SPME odgrywa prężność pary analitów w badanym układzie. Analizując możliwość zastosowania układu złożonego z próbki zawieszanej w cieczy o tym samym charakterze co włókno sorpcyjne SPME, postawiono kolejny cel – sprawdzenie na ile istotna jest w ilościowym oznaczeniu techniką HS-SPME różnica w prężności par poszczególnych składników. Postanowiono zatem sprawdzić na ile ilościowe relacje określane techniką HS-SPME w układzie złożonym z zawiesiny próbki w cieczy o tym samym charakterze co charakter włókna są zależne od różnic w prężności par poszczególnych składników próbki. W wyniku przeprowadzonych badań stwierdzono, że w przypadku układu HS-SPME złożonego z włókna Carbowax oraz zawiesiny próbki w PEG różnice w prężności par nie są tak istotne jak w przypadku klasycznego układu HS-SPME (gdzie próbka nie jest zawieszona). Wynika to z jednej strony z prawa Raoult'a (próbka jest rozcieńczona w PEG) a drugiej z silnych oddziaływań specyficznych pomiędzy składnikami próbki i PEG, które zmniejszają różnicę w prężności par poszczególnych składników. Wnioski te wyciągnięto w oparciu o badania mieszanin alkoholi, estrów i eterów.