

Uniwersytet Marii Curie-Skłodowskiej w Lublinie
Wydział Chemii



NAUKA I PRZEMYSŁ

metody spektroskopowe w praktyce
nowe wyzwania i możliwości



WYDAWNICTWO UNIWERSYTETU MARII CURIE-SKŁODOWSKIEJ

Uniwersytet Marii Curie-Skłodowskiej w Lublinie
Wydział Chemii

NAUKA I PRZEMYSŁ

metody spektroskopowe w praktyce

nowe wyzwania i możliwości

Praca zbiorowa
pod redakcją prof. dr hab. Zbigniewa Hubickiego



WYDAWNICTWO UNIwersYTETU MARIi CURIE-SKŁODOWSKIEJ
LUBLIN 2023

Recenzenci:

Prof. dr hab. inż. Zygmunt Gontarz
Prof. dr hab. Włodzimierz Lewandowski
Prof. dr hab. Leszek Wachowski
Dr hab. Monika Kalinowska, prof. PB
Dr hab. inż. Łukasz Kłapiszewski, prof. PP
Dr hab. Piotr Nowicki, prof. UAM
Dr hab. inż. Magdalena Regel-Rosocka, prof. PP
Dr hab. inż. Katarzyna Staszak
Dr hab. Renata Świsłocka, prof. PB
Dr hab. inż. Karolina Wieszczycka, prof. PP

Opracowanie redakcyjne i skład:

Dr hab. Monika Wawrzekiewicz, prof. UMCS

© Wydawnictwo UMCS, Lublin 2023

ISBN 978-83-227-9700-6

WYDAWNICTWO UNIwersytetu Marii Curie-Skłodowskiej

20-031 Lublin, ul. Idziego Radziszewskiego 11

tel. 81 537 53 04

www.wydawnictwo.umcs.eu

e-mail: sekretariat@wydawnictwo.umcs.lublin.pl

DZIAŁ HANDLOWY

tel./fax 81 537 53 02, 81 537 53 03

e-mail: wydawnictwo@umcs.eu

Księgarnia internetowa: www.wydawnictwo.umcs.eu

Szanowni Państwo,

Oddajemy w Państwa ręce kolejną monografię pt. „Nauka i przemysł – metody spektroskopowe w praktyce, nowe wyzwania i możliwości”. Prezentuje ona prowadzone przez Państwa badania naukowe, niejednokrotnie innowacyjne i ma na celu prezentację najnowszych osiągnięć z wielu obszarów i dyscyplin naukowych na rzecz rozwoju nauki oraz jej transferu do przemysłu.

Innowacyjne rozwiązania napędzają przemysł. Są podstawą do wieloaspektowego rozwoju przedsiębiorstw, osiągania konkretnych celów biznesowych i generowania atrakcyjnych zysków. Proces tworzenia innowacji nie należy jednak do najłatwiejszych. Wymaga wiedzy, licznych badań, doświadczenia i dostępu do zaawansowanych technologicznie narzędzi. Świat nauki może zaoferować przedsiębiorcom kompleksowe wsparcie w tworzeniu innowacji.

Ośrodki akademickie w kraju oprócz tworzenia nowej wiedzy i jej przekazywania w procesie dydaktycznym, realizują misję, jaką jest ułatwianie przepływu wiedzy i technologii do świata przemysłu. Nawiązywanie wzajemnych współpracy między przedstawicielami świata akademickiego i przemysłowego jest jednym z pierwszych kroków w całym procesie transferu wiedzy i technologii.

W interesie każdej uczelni i instytutu badawczego jest wypracowanie wspólnych obszarów współpracy. Bez wątplenia przynosi to obopólne korzyści, zarówno naukowcom, jak i przedsiębiorcom przystosowującym się do zmieniających się warunków rynkowych.

Wspólna realizacja projektów o charakterze użytkowym, których wyniki mogą zostać wykorzystane w przemyśle, choćby w niewielkim stopniu, stymuluje naukowców do ukierunkowania działań w stronę najbardziej pożądanej tematyki badawczej. Uczelnie i jednostki badawcze stają się więc katalizatorem rozwoju gospodarczego. Przemysł, dzięki takiej współpracy, uzyskuje dostęp do najnowszej wiedzy uzupełniony o wiedzę i doświadczenie badawcze partnerów naukowych.

Wychodząc naprzeciw powyższym oczekiwaniom z przyjemnością przedkładam kolejną już monografię z naszej serii zawierającą zbiór prac związanych z wykorzystaniem metod spektroskopowych zarówno w badaniach podstawowych, jak i aplikacyjnych.

Życzę owocnej lektury!
Zbigniew Hubicki

SPIS TREŚCI

Wstęp	3
M. Grabarczyk, E. Wlazłowska, M. Adamczyk	14
Prosta i czuła procedura oznaczania W(VI) z wykorzystaniem przyjaznego dla środowiska czujnika elektrochemicznego	
M. Grabarczyk, M. Adamczyk, E. Wlazłowska	18
Cyna jako zanieczyszczenie środowiska i jej monitoring metodami woltamperometrycznymi	
A. Nosal-Wiercińska, M. Martyna, A. Pawlak, M. Grochowski	22
Wykorzystanie metod woltamperometrycznych i elektrochemicznej spektroskopii impedancyjnej do badania kinetyki i mechanizmu elektroredukcji jonów Bi(III) w obecności N-acetylocysteiny	
I. Gęca	26
Metaliczne mikroelektrody wykonane ze stopów metali w analizie stripingowej wybranych jonów nieorganicznych	
I. Gęca	29
Woltamperometryczna procedura oznaczania jonów Cd(II) w próbkach środowiskowych z wykorzystaniem stałej mikroelektrody metalicznej wykonanej ze stopu Sn/Pb	
M. Ochab	32
Zastosowanie zespołu mikroelektrod złotych i ich modyfikacji do oznaczeń wybranych jonów metodą anodowej woltamperometrii stripingowej	
M. Ochab	36
Wysokoczuła procedura oznaczania testosteronu metodą AdSV z wykorzystaniem stałej elektrody ołowiowej	
C. Wardak, M. Grabarczyk, K. Morawska	39
Konstrukcja i właściwości elektrod jonoselektywnych z polimerową membraną modyfikowaną nanokompozytem nanowłókien węglowych i cieczy jonowej	
C. Wardak, K. Pietrzak, K. Morawska, S. Malinowski	43
Badania właściwości elektrycznych materiałów kompozytowych pod kątem ich zastosowania w konstrukcji czujników potencjometrycznych	
J. Nieszporek, P. Piróg	47
Wpływ pirydoksaminy na elektrowydziałanie cynku na rtęci	

J. Nieszporek, D. Gugala-Fekner	51
Wpływ stężenia witaminy B7 na zmianę jej właściwości katalitycznych w procesie elektrodowym Zn(II)/Zn(Hg)	
J. Nowak-Karnowska, W. Graczyk, A. Dembska	55
Potencjał bioanalityczny fotozszywania z udziałem oligonukleotydów znakowanych 5-fluoro-2'-O-metylo-4-tiourydyną	
K. Mielech-Łukasiewicz	59
Wykorzystanie cyklodekstryn w elektroanalizie wybranych leków przeciwgrzybiczych	
B. Paw, J. Zasadnia, A. Skrzypek, J. Matysiak	62
Analiza rufinamidu metodą chromatografii cienkowarstwowej z detekcją densytometryczną (TLC-UV)	
A. Skrzypek, B. Paw, J. Matysiak	66
Wykorzystanie biodegradowalnych materiałów na bazie polisacharydów w produkcji opakowań żywności	
A. Stachniuk, A. Trzpił, K. Szalaj, A. Kozub, E. Fornal	73
Zastosowanie proteomiki oraz technik LC-MS/MS w uwierzytelnianiu podrobów w żywności	
A. Stachniuk, A. Trzpił, K. Szalaj, R. Łopucki, D. Klich, W. Olech, E. Fornal	77
Zastosowanie LC-QTOF w identyfikacji hormonów steroidowych w odchodach żubra (<i>Bison Bonasus</i>)	
S. Walczyński, W. Korol	81
Ocena metody spektrometrii odbiciowej w bliskiej podczerwieni (NIRS) w badaniach porównawczych pasz	
J. Rubaj, G. Bielecka, M. Szlachta, M. Majewska, W. Korol	85
Weryfikacja metody oznaczania witamin A, E i D w paszach metodą HPLC z detekcją spektrofotometryczną wg EN 17547	
G. Kuzmanenko, T. Okholina, U. Maciołek, W. Sofińska-Chmiel, M. Kuśmierz, M. Drewniak, J. Orzeł, A. Gawryszuk-Rzysko, P. Janusz	89
Zastosowanie metod spektroskopowych w analizie ilmenitu ze złoża ukraińskiego	
A. Kozub, A. Stachniuk, A. Trzpił, K. Szalaj, J. Tomaszewska-Gras, E. Fornal ...	94
Lipidomiczne różnicowanie rafinowanego i tłoczonego na zimno oleju słonecznikowego	
A. Kozub, P. Sosnowski, K. Szalaj, A. Nawrocka, E. Fornal	98
Badanie suplementacji kwasami fenolowymi modelowego ciasta chlebowego za pomocą LC-QTOF-MS	

M. Cichosz, K. Kasprówic, U. Kielkowska, M. Kurzawa, K. Mazurek, S. Drużyński, A. Wróbel-Kaszanek, A. Jaworska	101
Specjacja chromu w materiałach polimerowych	
M. Cichosz, U. Kielkowska, M. Kurzawa, S. Drużyński, K. Mazurek, A. Wróbel-Kaszanek, A. Jarębska, B. Igliński	105
Izolacja aktynidyny z owocu kiwi	
M. Kurzawa, P. Urbańska, U. Kielkowska, K. Mazurek, S. Drużyński, M. Cichosz	109
Wykorzystanie metod spektroskopowych w analizie wybranych składników amarantusa	
W. Cybart, M. Kurzawa, U. Kielkowska, M. Cichosz, K. Mazurek, S. Drużyński	113
Wykorzystanie metod spektroskopowych w ocenie wpływu warunków zamrażania warzyw na zawartość związków bioaktywnych	
J. Ostrowska, K. Sołtan, W. Sadurski, P. Tyński, M. Paluch	117
Ocena postępu reaktywnego wyłaczania skrobi termoplastycznej metodą spektroskopii FTIR	
M. Paluch, P. Tyński, W. Sadurski, M. Konkol, K. Sołtan	122
Zastosowanie glikoli polietylenowych jako dodatków plastyfikujących skrobię	
J. Nizioł, K. Ossoliński, A. Płaza-Altamer, A. Kołodziej, A. Nieczaj, T. Ruman	127
Analiza metabolomiczna surowicy krwi w poszukiwaniu biomarkerów raka pęcherza moczowego	
A.B. Nowicka, T. Banaszek, M. Szybowicz, R. Wichniarek, W. Kuczko, D. Tomczak, M. Wojtyłko, A. Froelich, B. Jadach, T. Osmałek	131
Spektroskopia Ramana w badaniach substancji leczniczych	
B. Rojek, A. Bartyzel, A. Plenis	135
Zastosowanie metod spektroskopii wibracyjnej oraz TG-FTIR w badaniu mieszanin chlorowodoru arbidolu z wybranymi substancjami pomocniczymi	
B. Rojek, A. Plenis	139
FTIR i spektroskopia Ramana wspomagane różnicową kalorymetrią skaningową w badaniu niezgodności pochodnej kwasu propionowego z substancjami pomocniczymi	
K. Lewtak, R. Keller, M.J. Fiolka	143
Wykorzystanie powierzchniowo wzmocnionej spektroskopii Ramana (SERS) do analizy komórek prątków <i>Mycobacterium smegmatis</i>	

S. Wójcik-Mieszawska, W. Sofińska-Chmiel, K. Lewtak, B. Sidorska, M.J. Fiolka	148
Spektroskopia FTIR jako metoda komplementarna w badaniach komórek <i>C. Albicans</i> po działaniu kompleksu Venetin-1 z płynu celomatycznego dżdżownic	
K. Wrześcińska, J. Czerwiński	152
Porównanie metod HPLC-ICP-MS oraz HPLC-q-TOF-MS w oznaczaniu jodowanych środków kontrastujących w ściekach szpitalnych	
U. Kotowska, D. Kiejza, A. Leszczyńska, W. Polińska	155
Jony Fe(III) oraz kompleksy Fe(III) z kwasem salicylowym jako aktywatory procesu utleniania mikrozanieczyszczeń organicznych	
J. Karpińska, J. Kapelewska	159
Ocena użyteczności zaawansowanych metod utleniania (AOP) do usuwania mikro i nanoplastików ze ścieków surowych lub oczyszczonych	
J. Baran, A. Lassak, M. Kondracka	166
Zastosowanie fluorescencji rentgenowskiej do oznaczania zawartości SiO ₂ w produktach nawozowych	
J. Zieliński, P. Owsiak, S. Penkala, M. Braun-Giwerska, M. Kaniewski, J. Hoffmann	170
Zastosowanie absorpcyjnej spektrometrii atomowej do oceny procesu tworzenia adduktu mocznika z kwasem fosforowym(V)	
S. Penkala, D. Nieweś, E. Klem-Marciniak, J. Zieliński, J. Hoffmann	174
Wykorzystanie absorpcyjnej spektrometrii atomowej w ocenie stopnia uwalniania potasu z polihalitu	
A. Drozd, J. Ostrowski, A. Watros	178
Badanie zawartości As, Cd i Pb w mineralnych produktach nawozowych techniką ICP-OES	
A. Drozd, J. Ostrowski, A. Watros	183
Zastosowanie techniki ICP-OES do oznaczania arsenu nieorganicznego w morszczyźnie	
J. Ostrowska, A. Iuliano, K. Soltan	187
Ocena postępu degradacji enzymatycznej folii na bazie skrobi termoplastycznej z polilaktydem przy użyciu metod spektroskopowych oraz chromatograficznych	
J. Ostrowska, P. Tyński, W. Sadurski, M. Paluch	191
Wpływ nadtlenu dikumylu na zmiany strukturalne blendy polilaktydu z poli(bursztynianem butylenu)	

M.A. Kaczorowska	195
Przykłady zastosowania spektrometrii mas do identyfikacji farmaceutyków i produktów ich przemian w próbkach środowiskowych	
M.A. Kaczorowska	199
Badanie specjacji metali i metaloidów za pomocą wybranych metod spektroskopowych – mini przegląd	
J. Drabik, B. Kaźmierczak, R. Kozdrach	203
Zastosowanie spektroskopii w podczerwieni do analizy wpływu termooksydacji na zmianę struktury bio-smarów	
P. Sander, M. Klepka, M. Wawrzkiwicz	207
Badania wybranych właściwości fizykochemicznych oleju rzepakowego z dodatkiem n-heksanu	
M. Klepka, T. Pawlak, M. Wawrzkiwicz	213
Charakterystyka przyrostowych technologii warstwowych do tworzenia prototypów	
M. Klepka	218
Badania zmniejszenia objętości odpadów na przykładzie urządzenia do zgniatania puszek oraz butelek PET przeznaczonych do recyklingu	
M. Szybowicz, T. Runka, E. Nowak, A. Szuster-Janiaczyk, A. Pruss, M. Komorowska-Kaufman, Z. Sambor	223
Techniki spektroskopowe oznaczania drobin mikro- i nanoplastiku uwalnianych do wody w wyniku jej kontaktu z materiałami tworzywowymi	
Z. Sambor, K. Olszewska, A. Kaliszewicz, K. Karaban, T. Runka	227
Badanie i identyfikacja włókien mikroplastiku pochodzącego ze środowiska naturalnego	
K. Morlo, J. Lupa, R. Olchowski, R. Dobrowolski	231
Zastosowanie nanotlenku ceru w adsorpcji jonów As(III) i As(V) z roztworów wodnych	
R. Dobrowolski, K. Morlo, R. Olchowski	235
Usuwanie wybranych form specjacyjnych arsenu ze środowiska	
J. Bąk, M. Kwaśnik, D. Kołodyńska	239
Sorpcja jonów ceru(III) na sorbentach chitozanowych	
J. Bąk, M. Smyk, Z. Hubicki, D. Kołodyńska, R. Panek, J. Madej	243
Sepiolit – perspektywiczny materiał sorpcyjny różnego typu zanieczyszczeń	
K. Burdzy, D. Kołodyńska	247
Badania potencjometryczne kompleksów lantanowców z kwasem glutaminodiocetowym (GLDA)	

A. Wołowicz, Z. Hubicki	251
Ocena właściwości sorpcyjnych anionitu Lewatit S5428 względem jonów wanadu(V)	
G. Wójcik, Z. Hubicki, K. Zinkowska	256
Badania procesu sorpcji jonów chromu(VI) za pomocą Purolitu Ferrix A33E	
M. Gęca, M. Wiśniewska, P. Nowicki	260
Biowęgle otrzymane z odpadów pochodzących z zakładów zielarskich jako potencjalne adsorbenty i materiały energetyczne	
D. Paluch, A. Bazan-Woźniak, R. Pietrzak	264
Aktywacja fizyczna odpadów zielarskich jako skuteczna metoda otrzymywania bioadsorbentów	
G. Fita, R. Wolski, R. Pietrzak	268
Sorpcja jonów fosforanowych za pomocą modyfikowanych węgla mezoporowatych	
A. Jaworska, S. Drużyński, U. Kielkowska, K. Mazurek, A. Jarębska, A. Wróbel-Kaszanek, M. Cichosz, M. Kurzawa	272
Odpadowy makuch rzepakowy jako surowiec do otrzymywania modyfikowanych sorbentów węglowych	
K. Jedynak, B. Charmas	277
Charakterystyka węgla aktywnego otrzymanego z odpadów PET	
K. Jedynak, B. Charmas	281
Synteza i badanie fizykochemicznych właściwości materiałów metaloorganicznych	
D. Fila, A. Trojanowska, Z. Hubicki, D. Kołodyńska	285
Zastosowanie kompozytów alginianowych w procesie sorpcji jonów Sm(III) i Ho(III)	
D. Fila, S. Rodzik, Z. Hubicki, D. Kołodyńska	289
Kompozyty polimerów biodegradowalnych jako adsorbenty pierwiastków ziem rzadkich	
U. Ryszko, D. Kołodyńska	293
Badania nad usuwaniem jonów Cd(II) z ekstrakcyjnego kwasu fosforowego z zastosowaniem silnie kwaśnych żywic jonowymiennych	
B. Czech, A. Krzyszczak, A. Sokolowski	297
Biodostępność wielopierścieniowych węglowodorów aromatycznych i ich pochodnych	
B. Czech, A. Krzyszczak, A. Sokolowski	301
Losy wielopierścieniowych węglowodorów aromatycznych w środowisku	

M. Sandomierski, M. Jakubowski, A. Domke, A. Voelkel	305
Metody spektroskopowe w ocenie skuteczności sorpcji i uwalniania leków z materiałów jonowymiennych	
M. Sandomierski, M. Jakubowski, A. Domke, A. Voelkel	309
Stop tytanu modyfikowany zeolitem strontowym i dołączonym lekiem jako materiał o podwójnej sile w walce z osteoporozą	
M. Jakubowski, A. Domke, M. Sandomierski, A. Voelkel	313
Implant tytanowy modyfikowany warstwą MOF - ocena bioaktywności in vitro za pomocą spektroskopii FT-IR	
M. Jakubowski, A. Domke, M. Sandomierski, A. Voelkel	317
Mikroskopia FT-IR w ocenie skuteczności modyfikacji powierzchni tytanu przy użyciu ZIF-8 oraz sorpcji leku na osteoporozę	
K. Nieszperek, T. Pańczyk	321
Adsorpcja czteroniciowego dna na funkcjonalizowanym grafenie	
Z. Wiecka, M. Rzelewska-Piekut, J. Zembrzuska, M. Regel-Rosocka	325
Nanocząstki PGM na nośniku TiO ₂ jako katalizatory w reakcji fotodegradacji ibuprofenu	
M. Rzelewska-Piekut, Z. Wiecka, M. Regel-Rosocka	329
Wytwarzanie aktywnych nanocząstek platynowców ze zużytych katalizatorów samochodowych metodami hydrometalurgicznymi	
P. Jędrzejczak, Ł. Kłapiszewski	333
Kompozyty cementowe o właściwościach samoczyszczących zawierające TiO ₂ modyfikowane węglem	
Ł. Kłapiszewski, P. Jędrzejczak, A. Ślosarczyk, J. Riha	338
Tailoring building materials modified with functional compounds: assessment of photocatalytic and antimicrobial properties	
W. Sofińska-Chmiel, L. Szalewski, M. Kuśmierz	342
Zastosowanie metod spektroskopowych do badania kompozytów światłoutwardzalnych	
E. Nowak, E. Chłopočka, M. Szybowicz	348
Wpływ domieszki miedzi na właściwości strukturalne i optyczne ZnO	
E. Chłopočka, M. Szybowicz, I. Szafraniak-Wiza	353
Porównanie perowskitów tlenkowych na bazie lantanu wytwarzanych metodą zol-żel oraz mechanochemiczną	

E. Nowak, M. Szybowicz, T. Runka, A. Szuster-Janiaczyk, A. Pruss, M. Komorowska-Kaufman	357
Identyfikacja mikroplastików pochodzących z instalacji hydraulicznych z wykorzystaniem spektroskopii Ramana	
M. Goliszek, M. Kochaniec, M. Kuśmierz, A. Chabros, B. Podkościelna	362
Badanie właściwości w układzie MOF – hybrydowe mikrosfery polimerowe	
M. Goliszek, N. Smyk, O. Sevastyanova, K. Skrzypiec, B. Podkościelna	366
Synteza i właściwości powłok polimerowych z ligniną	
B. Podkościelna, M. Jaszek, A. Matuszewska, M. Stróżak, M. Krawiec	370
Badania spektroskopowe i profilometryczne układów kompozytowych z ligniną	
A. Grząbka-Zasadińska, S. Borysiak	374
Kompozyty polilaktydu o właściwościach antydrobnoustrojowych	
A. Grząbka-Zasadińska, W. Smulek, P. Bartczak, A. Kilian, S. Borysiak, E. Kaczorek	376
Hydrożelowe materiały opatrunkowe	
V. Paientko, P. Samoilov, E. Skwarek	378
Synteza preparatów kompozytowych otrzymanych mechanochemicznie do zastosowań kosmetycznych	
A.V. Korobeinyk, V.A. Tertykh, V. Paientko, V. Tkach	382
Synteza nanorozmiarowych magnetytów wykorzystywanych do polimeryzacji pirolu- model matematyczny	
B. Kaźmierczak, J. Drabik, M. Wolszczak, P. Radulski, J. Molenda	386
Wykorzystanie metod spektroskopowych do oceny naturalnych materiałów węglowych otrzymywanych z odpadów roślinnych	
M. Wasilewska	390
Badanie adsorpcji niesteroidowych leków przeciwzapalnych na węglu aktywnym	
M. Wasilewska, A. Deryło-Marczewska	394
Adsorpcja niesteroidowych leków przeciwzapalnych na kompozytach alginianowo – węglowych	
P. Marciniak, P. Nowicki	398
Wpływ metody aktywacji i wariantu ogrzewania na właściwości fizykochemiczne oraz zdolności sorpcyjne materiałów węglowych otrzymywanych z biomasy	

P. Bartczak, J. Litorowicz, J. Polińska, S. Borysiak	402
Preparatyka biokompozytów poliuretanowych - ocena właściwości fizykochemicznych i użytkowych	
P. Bartczak, M. Tomaszczak, M. Marszałek, K. Nowak, A. Grzabka-Zasadzińska, S. Borysiak	406
Materiały roślinne jako potencjalne napełniacze izolacyjnych pianek poliuretanowych	
B. Podkościelna, B. Tarasiuk, K. Młynarczyk	410
Synteza i charakterystyka materiałów polimerowych opartych na oligomerach uretano-metakrylanowych	
U. Maciołek, E. Godek, J. Orzeł, E. Grządka	414
Wpływ charakteru chemicznego polimeru na właściwości stabilizacyjno-flokulacyjne wodnych suspensji haloizytu	
M. Emmons-Burzyńska, M. Wysokowski, M. Regel-Rosocka	418
Rozpuszczalniki głęboko eutektyczne jako czynniki ługujące metale z surowców wtórnych	
M. Błaszczak, M. Emmons-Burzyńska, M. Lukosek, K. Alejski	421
Tlenkowe katalizatory glinowo-magnezowe do procesu oksyetylenowania estrów metylowych wyższych kwasów tłuszczowych	
M. Samsonowicz, A. Dowbysz, G. Świdorski	425
Skład chemiczny i aktywność antyoksydacyjna etanolowych ekstraktów z <i>Cistus Incanus</i>	
I. Kiszkiel-Taudul	430
Mikroekstrakcja tygecykliny za pomocą hydrofobowych cieczy głęboko eutektycznych	
D. Vlasyuk, R. Łyszczek, H. Gluchowska, L. Mazur, Z. Hnatejko	433
Polimery koordynacyjne lantanowców(III) jako dodatki funkcjonalne do materiałów hybrydowych	
M. Groszek, R. Łyszczek, A. Ostasz	437
Badania spektroskopowe kompleksów metali przejściowych z ligandem 4,4'-stilbenodikarboksyłanowym: badania in-situ oraz w fazie stałej	
M. Kozłowski, K. Kalinowska	441
Kompleks manganu(II) z kwasem acetylosalicylowym – struktura i właściwości antyoksydacyjne	
E. Krystkowiak, E. Refermat, A. K. Przybył	445
Właściwości absorpcyjne kompleksów 2-amino-7-nitrofluorenu z rozpuszczalnikami aprotycznymi	

M. Kosińska-Pezda, U. Maciołek, A. Nowicka, M. Drewniak	450
Synteza, charakterystyka spektroskopowa i właściwości fluorescencyjne kompleksu jonów terbu(III) z kwasem nalidyksowym	
A. K. Przybył, M. Masłowska, E. Krystkowiak	454
Koniugaty (1R,5S)-1,2,3,4,5,6-heksahydro-8H-1,5-metanopirydo[1,2-a][1,5]diazocin-8-on z kwasami dikarboksyłowymi	
R. Świsłocka, A. Ziniewicz, G. Świdorski, W. Lewandowski	458
Spektroskopowe i teoretyczne badania kompleksów kwasu 3,4-dimetoksybenzoesowego z cynkiem i miedzią(II)	
A. Golonko, R. Świsłocka, W. Lewandowski	463
Komplekowanie kwercetyny miedzią(II) a zdolność do interakcji z DNA	
W. Lewandowski, M. Kalinowska, R. Świsłocka, G. Świdorski, M. Samsonowicz	468
Badania fizykochemiczne kompleksów wybranych metali z ligandami o znaczeniu biologicznym. Zależność między strukturą molekularną a aktywnością biologiczną (antyutleniającą, mikrobiologiczną, cytostatyczną) kompleksów	
G. Świdorski, E. Gołębowska, R. Świsłocka, M. Kalinowska, W. Lewandowski	481
Badania właściwości spektroskopowych i termicznych kompleksów lantanowców z kwasami metoksybenzoesowymi	
M. Samsonowicz, M. Kalinowska, K. Koronkiewicz, P. Bogdan	485
Kompleksy kwasu synapowego z magnezem i wapniem – skład w roztworze i aktywność antyoksydacyjna	
P. Tobiasz, M. Koźbial, M. Kucharska, F. Borys, T. Ostrowski, H. Krawczyk ...	489
Opracowanie metody syntezy pochodnej dibenzo[b,f]oksepy z wielokrotnym wiązaniem azowym	
M. Kowalski, K. Szwaczko	493
Synteza allilowych pochodnych kumaryn i ich analizy spektroskopowe	
M. Kowalski, K. Szwaczko	497
Synteza C-3 podstawionych kumaryn, potencjalnych sond fluorescencyjnych do wykrywania biologicznych tioli	
R. Łojek, K. Dziuba	501
Selektywna synteza fosforylowanych pochodnych kumaryny metodą Knoevenagela	

PROSTA I CZUŁA PROCEDURA OZNACZANIA W(VI) Z WYKORZYSTANIEM PRZYJAZNEGO DLA ŚRODOWISKA CZUJNIKA ELEKTROCHEMICZNEGO

M. GRABARCZYK, E. WLAZŁOWSKA, M. ADAMCZYK, Uniwersytet Marii Curie-Skłodowskiej, Wydział Chemii, Instytut Nauk Chemicznych, Katedra Chemii Analitycznej, pl. Marii Curie-Skłodowskiej 3, 20-031 Lublin.

Abstrakt: W pracy opisano nowatorską, przyjazną dla środowiska stałą mikroelektrodę bizmutową zastosowaną do bezpośredniego oznaczania wolframu metodą katodowej woltamperometrii stripingowej (CSV). Zaletą proponowanego czujnika jest fakt, że ze względu na dyfuzję sferyczną, wynikającą z jego średnicy 25 μm i niewrażliwość na obecność tlenu w roztworze, analiza może być przeprowadzona w miejscu pobrania próbki. Dokładnie zbadano czynniki instrumentalne i chemiczne wpływające na czułość oznaczeń jonów W(VI) i wybrano ich najkorzystniejsze wartości, takie jak stężenie kwasu octowego 0,1 mol L⁻¹; stężenie Bi(III) 1,5 $\times 10^{-5}$ mol L⁻¹; potencjał/czas aktywacji: -1,8 V/1 s; potencjał/czas akumulacji: -0,5 V/20 s. W wybranych warunkach metoda wykazała liniowość w zakresie stężeń wolframu od 1 $\times 10^{-8}$ do 5 $\times 10^{-6}$ M, natomiast granicę wykrywalności obliczono jako 1,3 $\times 10^{-9}$ M.

Wprowadzenie: Wolfram ze względu na bardzo szerokie zastosowanie stał się jednym z ważniejszych metali w nowoczesnych technologiach. Należy do czternastu krytycznych surowców niezbędnych do prawidłowego funkcjonowania gospodarki Europy, w której największym konsumentem tego metalu jest przemysł motoryzacyjny. Poza tym wolfram jest również szeroko stosowany w przemyśle oświetleniowym, elektronicznym czy też militarnym. Z drugiej strony należy uwzględnić fakt, że wolfram może działać toksycznie na ludzi i inne organizmy żywe. Wśród wszystkich możliwych form utleniania tego metalu, najbardziej stabilny w środowisku jest sześciowartościowy jon wolframu, który jest głównie oznaczany w różnych próbkach środowiskowych. Dlatego dokładne i precyzyjne oznaczenie ilościowe wolframu(VI) jest niezwykle ważne w monitoringu środowiska [1,2].

Śledząc dane literaturowe można zauważyć, że do ilościowego oznaczania wolframu w różnych rzeczywistych próbkach często wykorzystywany jest pomiar absorbancji. Jednak spektrofotometria, która jest najpopularniejszą metodą oznaczania wolframu(VI) często nie zapewnia wystarczająco wysokiej czułości. Dlatego praktyczne zastosowania procedur spektrofotometrycznych są ograniczone, szczególnie jeśli mamy do czynienia ze skomplikowaną matrycą próbki, a stężenie wolframu jest na bardzo niskim poziomie [3-6]. Oznaczanie wolframu(VI) na niskim poziomie stężeń może być również przeprowadzane przy użyciu innych metod, takich jak spektrofluorymetria, absorpcyjna spektrometria atomowa, a także metody sprzężone, takie jak spektrometria mas z plazmą indukcyjnie sprzężoną oraz emisyjna spektrometria atomowa z plazmą indukcyjnie sprzężoną. Jednak w tych przypadkach użyteczność tych metod jest również ograniczona, tym razem głównie wysoką ceną sprzętu. Dlatego też dobrą alternatywą są metody woltamperometryczne charakteryzujące się wysoką czułością oznaczeń a jednocześnie stosunkowo niedrogą aparaturą. Niestety jak donoszą dane literaturowe do tej pory opracowanych zostało tylko

kilka woltamperometrycznych procedur oznaczania W(VI), z czego w większości z użyciem toksycznych elektrod rtęciowych [7-9].

W prezentowanej pracy przedstawiono procedurę oznaczania śladowych ilości W(VI) metodą katodowej woltamperometrii strippingowej (CSV) z wykorzystaniem przyjaznej dla środowiska stałej mikroelektrody bizmutowej. Metoda CSV opiera się na akumulacji trudno rozpuszczalnej soli zawierającej analizowany metal na powierzchni elektrody, po czym w wyniku zmiany potencjału w kierunku katodowym uzyskujemy sygnał analityczny w wyniku procesu redukcji. Mechanizm reakcji w zaproponowanej przez nas procedurze metodą CSV można opisać następująco: w etapie akumulacji realizowanym przy potencjale -0,5 V wolfram jest nagromadzany w postaci W(V) a następnie w wyniku zmiany potencjału elektrody w zakresie od -0,6 V do -0,85 V ulega dalszej redukcji do W(III). Ostatni etap prowadzony jest wraz z rejestracją woltamperogramu, na którym widoczny jest dobrze ukształtowany pik, który jest podstawą analizy ilościowej W(VI) zawartego w roztworze, w którym prowadzony jest pomiar [10].

Część eksperymentalna: Pomiarów woltamperometrycznych prowadzono za pomocą analizatora μ Autolab (Utrecht, Holandia) w układzie trójelektrodowym składającym się ze stałej mikroelektrody bizmutowej o średnicy 25 μm jako elektrody pracującej, elektrody platynowej jako elektrody pomocniczej oraz elektrody chlorosrebrowej jako elektrody odniesienia. Wszystkie pomiary wykonano w temperaturze otoczenia, bez konieczności odtleniania roztworu, w którym oprócz analizowanej próbki obecny był również 0,1 mol L^{-1} kwas octowy i $1,5 \times 10^{-5}$ mol L^{-1} Bi(III).

Optymalizacja warunków prowadzenia pomiarów: W celu optymalizacji warunków oznaczenia W(VI) przeprowadzono szereg eksperymentów mających na celu dobór odpowiedniego elektrolitu pomocniczego, potencjału i czasu aktywacji mikroelektrody bizmutowej, stężenia Bi(III) w roztworze, potencjału i czasu akumulacji wolframu. Każdy parametr został przeanalizowany oddzielnie, a następnie w eksperymentalnie dobranych warunkach określono wydajność analityczną metody.

Elektrolit pomocniczy: Wstępne pomiary wykazały, że w obecności kwasów nieorganicznych, takich jak HNO_3 , H_2SO_4 , H_3PO_4 , HCl i HClO_4 , nie zaobserwowano analitycznego sygnału wolframu. Jedynie CH_3COOH użyty jako elektrolit pomocniczy zapewniał uzyskanie dobrze ukształtowanego piku wolframu.

Kolejne badania udowodniły, że stężenie tego kwasu przebadane w zakresie od 0,1 do 0,5 mol L^{-1} nie miało istotnego wpływu na wielkość sygnału wolframu i jako standardowe przyjęto stosować jako elektrolit pomocniczy 0,1 mol L^{-1} CH_3COOH .

Stężenie jonów Bi(III): Pomiary przeprowadzono z dodatkiem i bez dodatku jonów Bi(III) do roztworu pomiarowego. Stwierdzono, że obecność tych jonów zwiększa sygnał wolframu, który to wzrost może być związany ze współakumulacją bizmutu z wolframem na powierzchni elektrody. W celu wybrania najbardziej korzystnych warunków pomiarowych przeprowadzono szereg eksperymentów, w których obserwowano jak zmienia się prąd piku wolframu w obecności różnych stężeń Bi(III) w roztworze, zmieniających się w zakresie od 5×10^{-6} do 5×10^{-5} mol L^{-1} . Okazało się, że początkowo wraz ze wzrostem stężenia jonów Bi(III) w roztworze pik wolframu stopniowo wzrastał, zaś powyżej stężenia $1,5 \times 10^{-5}$ mol L^{-1} zaczął maleć. Dlatego też jako najbardziej optymalne stężenie jonów Bi(III) w roztworze wybrano $1,5 \times 10^{-5}$ mol L^{-1} i było ono stosowane we wszystkich dalszych pomiarach.

Potencjał i czas aktywacji elektrody: Badania dowiodły, że bardzo korzystny wpływ na wielkość sygnału wolframu w proponowanym układzie pomiarowym ma wprowadzenie przed etapem akumulacji wolframu etapu aktywacji elektrody. Aktywacja ta polegała na przyłożeniu krótkiego, kilkusekundowego bardzo ujemnego potencjału do mikroelektrody bizmutowej. Przeprowadzono porównawcze pomiary zmieniając potencjał aktywacji w zakresie od -2,5 V do -1,8 V i zmieniając jednocześnie jego czas w zakresie od 1 do 7 s. Udowodniono, że najwyższy sygnał wolframu uzyskano stosując aktywację elektrody poprzez przyłożenie do niej potencjału -1,8 V przez 1 s.

Potencjał i czas akumulacji wolframu: Przeprowadzono badania mające na celu wybranie najkorzystniejszych warunków akumulacji wolframu na elektrodzie poprzez dobór odpowiedniego potencjału i czasu akumulacji. Potencjał akumulacji badany był w zakresie od -0,8 do -0,3 V. Zaobserwowano, że sygnał analityczny wolframu wzrastał wraz ze wzrostem potencjału od -0,8 do -0,5 V, a następnie pozostawał bez zmian w zakresie od -0,5 do -0,3 V. Wpływ czasu akumulacji badano zmieniając go w zakresie od 0 do 40 s przy stałym potencjale akumulacji -0,5 V. Dane eksperymentalne wykazały, że prąd pikowy W(VI) wzrastał wyraźnie wraz ze wzrostem czasu akumulacji do 20 s. Dlatego jako najbardziej optymalne warunki akumulacji wybrano potencjał i czas aktywacji odpowiednio -0,5 V i 20 s.

Charakterystyka procedury analitycznej: W pracy uzyskano liniową krzywą kalibracyjną dla stężeń wolframu w zakresie od 1×10^{-8} do 5×10^{-6} mol L⁻¹. Dla opracowanej procedury ustalono granicę wykrywalności na poziomie $1,3 \times 10^{-9}$ mol L⁻¹, podczas gdy granica oznaczalności wyniosła $8,8 \times 10^{-9}$ mol L⁻¹. Względne odchylenie standardowe (RSD) z pięciu oznaczeń ilościowych wolframu o stężeniu 5×10^{-8} mol L⁻¹ wyniosło 4,9%. Wszystkie pomiary prowadzono metodą katodowej woltamperometrii strippingowej z użyciem stałej mikroelektrody bizmutowej jako elektrody pracującej. Standardowa procedura pomiarowa przebiegała w następujących etapach: aktywacja stałej mikroelektrody bizmutowej: -1,8 V/1 s; akumulacja wolframu: -0,5 V/20 s; rejestracja woltamperogramu w zakresie potencjałów od -0,6 do -0,85 V i uzyskanie analitycznego sygnału w wyniku redukcji wolframu.

Wnioski: W artykule przedstawiono nową woltamperometryczną procedurę oznaczania W(VI) z wykorzystaniem po raz pierwszy przyjaznej dla środowiska stałej mikroelektrody bizmutowej. Korzyści z zastosowania tej elektrody jako elektrody pracującej są następujące: (a) ekologiczny charakter elektrody: eliminacja ze środowiska laboratoryjnego metalicznej rtęci, która była dotychczas najczęściej stosowanym materiałem elektrodowym do oznaczeń W(VI); (b) długotrwała stabilność elektrody: po 8 miesiącach ciągłego jej użytkowania woltamperometryczna odpowiedź W(VI) pozostaje praktycznie niezmienną; (c) niska granica wykrywalności W(VI) oraz szeroki zakres liniowości krzywej kalibracyjnej; (d) szybkie i proste przygotowanie elektrody do pomiarów; (e) dyfuzja sferyczna i niewrażliwość na tlen obecny w roztworze sprawiają, że zalecana procedura jest idealna do bezpośredniej analizy próbek w miejscu ich pobrania.

Literatura:

1. H.J. Lunk, H. Hartl, ChemTexts 5 (2019) 15.
2. J.R.L. Trasorras, T.A. Wolfe, W. Knabl, C. Venezia, R. Lemus, E. Lassner, W.D. Schubert, E. Lüderitz, H.U. Wolf, Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2016.
3. T. Tomiyasu, Analytica Chimica Acta, 312 (1995) 179.
4. N. Mishra, A. Ghosh, R.K. Mishra, K.S. Patel, Analytical Sciences 6 (1990) 407.
5. U. Dietze, S. Kunze, Microchimica Acta, 100 (1990) 75.
6. N. Agnihotri, J.R. Mehta, Annali di Chimica, 94 (2004) 341.
7. K. Zarei, M. Alinejad, R. Alizadeh, Journal of Analytical Chemistry, 68 (2013) 885.
8. R. Piech, A. Bugajna, S. Bas, W.W. Kubiak, Journal of Electroanalytical Chemistry, 644 (2010) 74.
9. K. Tyszczyk-Rotko, J. Maj, Electroanalysis, 24 (2012) 101.
10. M. Adamczyk, M. Grabarczyk, W. Leszko, Measurement, 194 (2022) 111089.

CYNA JAKO ZANIECZYSZCZENIE ŚRODOWISKA I JEJ MONITORING METODAMI WOLTAMPEROMETRYCZNYMI

M. GRABARCZYK, M. ADAMCZYK, E. WLAZŁOWSKA, Uniwersytet Marii Curie-Skłodowskiej, Wydział Chemii, Instytut Nauk Chemicznych, Katedra Chemii Analitycznej, pl. Marii Curie-Skłodowskiej 3, 20-031 Lublin.

Abstrakt: W niniejszej pracy dokonano charakterystyki cyny jako pierwiastka, ze szczególnym uwzględnieniem jej właściwości fizykochemicznych, występowania czy też zastosowania. Zebrano również informacje dotyczące analitycznych procedur oznaczania jonów cyny metodami woltamperometrii strippingowej. Procedury te zostały opisane pod kątem wykorzystania różnego typu elektrod pracujących, w tym elektrod rtęciowych i elektrod bizmutowych.

Wprowadzenie: Cyna należy do 14 grupy układu okresowego pierwiastków. Występuje ona w skałach magmowych skorupy ziemskiej, w ilości około 0,001%, przy czym wartość ta jest tego samego rzędu, co pierwiastków takich jak kobalt, nikiel, miedź, cer oraz ołów. Cyna najczęściej w minerałach jest obecna jako tlenek, a największe jej złoża występują w Indonezji, Chinach, Tajlandii, Boliwii, Malezji, Rosji, Brazylii, Birmie i Australii. Cyna występuje w odmianach alotropowych, w odmianie β (biała cyna) oraz w odmianie α (szara cyna). Różnicą tych odmian jest zmiana gęstości przy czym szara cyna ma mniejszą gęstość i jest w formie proszku. Szara cyna przechodzi w białą cynę w temperaturze powyżej 13,2 °C, natomiast odwrotna przemiana jest nazywana zarazą cynową i zachodzi ona w niskich temperaturach, poważnie utrudniając stosowanie tego metalu w bardzo zimnych regionach. Ze względu na właściwości czysta cyna nie jest wykorzystywana do celów konstrukcyjnych, chyba że jest stopiona z innymi metalami. Jest za to stosowana jako warstwa antykorozyjna dla innych metali, służy do powlekania puszek przeznaczonych do konserwacji żywności. W przypadku wykorzystania związków cyny na +IV stopniu utlenienia należy wymienić przemysł, w którym są one stosowane do nadawania nieprzezroczystości bryłom ceramicznym, do materiałów ściernych oraz jako środek obciążający tkaniny. Fluorek cyny i difosforan cyny, w których cyna jest na +II stopniu utlenienia są stosowane w środkach do czyszczenia zębów. Organiczne związki cyny działają jako stabilizatory niektórych tworzyw sztucznych oraz jako środki konserwujące do drewna. Obecnie najczęstszym zastosowaniem cyny jest jej użycie jako luty w przemyśle elektronicznym. Luty cynowe mają niskie temperatury, dlatego są wykorzystywane do łączenia materiałów na wiele sposobów w tym do łączenia rur lub obwodów elektrycznych. Jak widać ze względu na liczne pożądane właściwości pierwiastek ten cieszy się szerokim zastosowaniem w różnorodnych gałęziach przemysłu, co prowadzi do ciągłego przedostawania się go do środowiska naturalnego, co z kolei nie pozostaje bez wpływu na organizmy żywe. Prowadzi to do konieczności opracowywania procedur analitycznych wykrywających cynę w próbkach wód środowiskowych. Wynika to z faktu, że cyna jako metal ciężki chętnie kumuluje się w organizmie człowieka i wywiera szkodliwe oddziaływanie na jego zdrowie doprowadzając, np. do rozwoju obrzęku centralnego układu nerwowego. Dlatego należy monitorować jej stężenie w środowisku [1-3].

Metody elektrochemiczne charakteryzują się bardzo wysoką selektywnością, szybkim i prostym przygotowaniem próbki oraz możliwością oznaczania bardzo niskich stężeń. Co więcej, metody elektrochemiczne są tanie i nie wymagają drogiego sprzętu w porównaniu z innymi metodami. Jedną z najpopularniejszych metod elektrochemicznych jest metoda woltamperometryczna. Wykorzystanie tej metody wiąże się z wyborem elektrody pracującej, na której dochodzi do procesu będącego podstawą pomiaru. Najczęściej stosowaną elektrodą jest elektroda rtęciowa ze względu na możliwość prowadzenia pomiarów w szerokim zakresie potencjałów ujemnych. Jest ona elektrodą o wysokiej polaryzowalności oraz gładkiej powierzchni. Jednak wraz z wzrastającą świadomością jej toksyczności, pomimo jej wielu zalet jest nacisk na poszukiwanie elektrod na bazie mniej toksycznych bądź nietoksycznych materiałów [4]. Dotychczas do oznaczania cyny metodami woltamperometrycznym najczęściej używanymi elektrodami pracującymi były elektrody rtęciowe oraz bizmutowe [3-7]. Stosowane również były odnawialne pierścieniowe elektrody z amalgamatem srebra. Zaletą tych elektrod jest możliwość prostego i efektywnego odświeżania powierzchni elektroaktywnej przed każdym pomiarem. Elektrody odnawialne charakteryzują się dobrą powtarzalnością, odtwarzalnością i długoterminową stabilnością. Dodatkowo umożliwiają one prowadzenie oznaczeń w nieoczyszczonych próbkach wód naturalnych bez konieczności eliminacji tlenu i substancji powierzchniowo czynnych. Te unikalne właściwości sprawiają, że elektrody te nadają się do rutynowych analiz do oznaczania cyny w próbkach środowiskowych [8]. W przypadku stosowania błonkowych elektrod bizmutowych wykorzystywanych do oznaczania cyny najczęściej stosowana jest anodowa woltamperometria stripingowa (ASV). Proces uzyskiwania sygnału w tej metodzie jest uwarunkowany dwoma zachodzącymi po sobie procesami. Pierwszy etap polega na redukcji jonów cyny na elektrodzie pracującej i jest to tak zwany proces zateżnienia. Drugi etap, czyli etap stripingu to właściwy proces rejestracji sygnału, w którym potencjał elektrody jest zmieniany w kierunku wartości dodatnich. Dzięki czemu nagromadzona na elektrodzie cyna ulega utlenieniu i przechodzi do roztworu w formie jonów. Wówczas jest rejestrowany sygnał powstałego prądu anodowego w postaci woltamperogramu ilustrującego powstały pik. Oceniając wykorzystanie tych elektrod należy przede wszystkim podkreślić ich mniejszą toksyczność oraz możliwość prowadzenia pomiarów w nieodtlenionych roztworach. Niestety ich wadą jest konieczność wprowadzenia jonów bizmutu do roztworu w celu elektrochemicznego utworzenia filmu bizmutu na powierzchni elektrody [5-7]. Oprócz anodowej woltamperometrii stripingowej (ASV) w analizie cyny stosowano również adsorpcyjną woltamperometrię stripingową (AdSV). Należy dodać, że osiągnięte granice wykrywalności w przypadku metod AdSV są najczęściej niższe niż metodami ASV. W przypadku badań prowadzonych metodą AdSV jako elektrodę pracującą w analizie cyny wykorzystywano głównie elektrody rtęciowe. Celem pracy [3] było opracowanie czulej procedury oznaczania cyny za pomocą AdSV z użyciem jako elektrody pracującej stałej mikroelektrody bizmutowej. Kolejną nowością zastosowaną w tej procedurze było wybranie jako czynnika kompleksującego kupferrou, który nie był wcześniej stosowany w woltamperometrycznej analizie cyny. Stała mikroelektroda bizmutowa jest elektrodą chętnie wykorzystywaną w pomiarach, ze względu na brak konieczności wprowadzania jonów bizmutu do roztworu w celu utworzenia błonki na powierzchni elektrody. Umożliwia to również skrócenie i uproszczenie procedury pomiarowej. Poniżej opisano najważniejsze

parametry dotyczące procedury oznaczania cyny metodą AdSV z wykorzystaniem stałej mikroelektrody bizmutowej [3].

Część eksperymentalna: Pomiaru woltamperometryczne prowadzono za pomocą analizatora μ Autolab (Utrecht, Holandia) w układzie trójelektrodowym składającym się ze stałej mikroelektrody bizmutowej o średnicy 25 μm (elektroda pracująca), druciku platynowego (elektroda pomocnicza) oraz elektrody chlorosrebrowej (elektroda odniesienia). Wykorzystana mikroelektroda została skonstruowana w następujący sposób: szklana kapilara o grubości około 5 mm i średnicy 25 μm , została wypełniona stopionym metalicznym bizmutem, a następnie umieszczona w obudowie wykonanej z PEEK.

Pomiary prowadzono w roztworze zawierającym analizowaną próbkę, zaś jako elektrolit podstawowy wybrano 0,1 mol L^{-1} bufor octanowy o pH 4,6 oraz kupferron o stężeniu 2×10^{-4} mol L^{-1} , który pełnił rolę czynnika kompleksującego wprowadzonego w celu utworzenia elektroaktywnych kompleksów z cyną.

Procedura woltametryczna składała się z następujących etapów:

- I. elektrochemiczna aktywacja powierzchni mikroelektrody w wyniku przyłożenia potencjału aktywacyjnego $-2,5$ V przez 5 s (tlenki bizmutu, które mogą tworzyć się na powierzchni elektrody są redukowane do postaci metalicznej),
- II. adsorpcja utworzonego kompleksu Sn(II)–kupferron na powierzchni stałej mikroelektrody bizmutowej przy potencjale nagromadzenia $-0,6$ V przez 40 s,
- III. rejestracja woltamperogramu w wyniku zmiany wartości potencjałów w zakresie potencjałów od $-0,4$ do $-0,8$ V (nagromadzony kompleks Sn(II)–kupferron ulega procesowi redukcji, w którym jony cyny przechodzą w postać metaliczną).

Pomiary zostały prowadzone przy zastosowaniu techniki impulsowo różnicowej. Na zarejestrowanym woltamperogramie pik cyny pojawiał się przy potencjale równym $-0,6$ V. Aby opracowana metoda była czuła i szybka dokonano optymalizacji szeregu parametrów mających wpływ na przebieg pomiaru. Zbadano wpływ na sygnał cyny zarówno parametrów chemicznych jak i instrumentalnych. Dobrano skład elektrolitu podstawowego, a mianowicie stężenie buforu octanowego oraz jego pH. Określono również optymalne stężenie kupferronu umożliwiające jak najwyższy sygnał cyny. Parametrami instrumentalnymi, które zostały poddane optymalizacji były potencjał i czas aktywacji powierzchni stałej mikroelektrody bizmutowej oraz potencjał i czas nagromadzenia kompleksu Sn(II)–kupferron na powierzchni elektrody.

Wnioski: Po raz pierwszy została wykorzystana stała mikroelektroda bizmutowa do oznaczania śladowych ilości Sn(II) metodą AdSV. Procedura ta charakteryzuje się wysoką czułością w porównaniu z wcześniej opracowanymi procedurami. Została uzyskana niska granica wykrywalności $2,1 \times 10^{-9}$ mol L^{-1} oraz szeroki zakres liniowości od 8×10^{-9} mol L^{-1} do 8×10^{-7} mol L^{-1} , czas trwania nagromadzenia kompleksu na elektrodzie wynosił tylko 40 s. Należy podkreślić, że zastosowanie stałej mikroelektrody bizmutowej nie wymaga dodawania jonów bizmutu do roztworu pomiarowego, co czyni analizę przyjazną dla środowiska i upraszcza jej wykonanie.

Literatura:

1. E. A. Ostrakhovitch, Academic Press, 33 (2022) 807.
2. A. Nincevic Grassino, Z. Grabaric, A. Oezzani, G. Fasanaro, A. Lo Voi, Food Chemical Toxicology, 47 (2009) 1556.
3. M. Adamczyk, M. Grabarczyk, Journal of the Electrochemical Society, 169 (2022) 016515.
4. F. Heppeler, S. Sander, G. Henze, Analytica Chimica Acta, 319 (1996) 19.
5. E. A. Hutton, S. B. Hočevár, L. Mauko, B. Ogorevc, Analytica Chimica Acta, 580 (2006) 244.
6. C. Prior, G. S. Walker, Electroanalysis, 18 (2006) 823.
7. M. Frena, I. Campestri, O.C. de Braga, A. Spinelli, Electrochimica Acta, 56 (2011) 4678.
8. E. Niewiara, Electroanalysis, 25 (2013) 2007.

WYKORZYSTANIE METOD WOLTAMPEROMETRYCZNYCH I ELEKTROCHEMICZNEJ SPEKTROSKOPII IMPEDANCYJNEJ DO BADANIA KINETYKI I MECHANIZMU ELEKTROREDUKCJI JONÓW Bi(III) W OBECNOŚCI N-ACETYLOCYSTEINY

A. NOSAL-WIERCIŃSKA, M. MARTYNA, A. PAWŁAK, M. GROCHOWSKI, Uniwersytet Marii Curie-Skłodowskiej, Wydział Chemii, Instytut Nauk Chemicznych, Katedra Chemii Analitycznej, pl. Marii Skłodowskiej-Curie 2, 20-031 Lublin.

Abstrakt: Badano elektroredukcję jonów Bi(III) w obecności N-acetylocysteiny (ACYS) na elektrodzie R-AgLAFE przy pomocy metod woltamperometrycznych i impedancyjnych. Dane eksperymentalne wskazały na wieloetapowy charakter procesu elektrodowego oraz katalityczny wpływ N-acetylocysteiny na szybkość elektroredukcji jonów Bi(III). Stwierdzono, że proces ten jest kontrolowany przez reakcję chemiczną tworzenia się aktywnych kompleksów Bi(III)-Hg(SR)₂ na powierzchni elektrody, które pośredniczą w transferze elektronów.

Wprowadzenie: Ze względu na niską toksyczność i cechy szczególne, bizmut znajduje powszechne zastosowanie w wielu gałęziach współczesnego przemysłu, zwłaszcza jako zamiennik szkodliwego ołowiu ale również w medycynie [1]. Istnieje więc potrzeba opracowania nowych metod analitycznych, które umożliwią wykrywanie i oznaczanie bizmutu w płynach biologicznych i próbkach środowiskowych.

Ponieważ bizmut należy do grupy pierwiastków elektrochemicznie aktywnych, szerokie zastosowanie w jego badaniach zajmują metody woltamperometryczne. Czulość i granicę wykrywalności oznaczeń można poprawić poprzez wykorzystanie efektów elektrokatalitycznych. Sformułowana przez profesora Sykuta reguła "cap-pair" [2], mówi o tym jakie warunki substancja organiczna powinna spełnić, aby przyspieszać procesy elektrodowe. Musi wiązać się ona labilnie z powierzchnią elektrody w całym zakresie potencjału elektroredukcji depolaryzatora oraz posiadać atomy siarki bądź azotu z wolnymi parami elektronowymi, zdolne do utworzenia wiązań koordynacyjnych z jonami depolaryzatora.

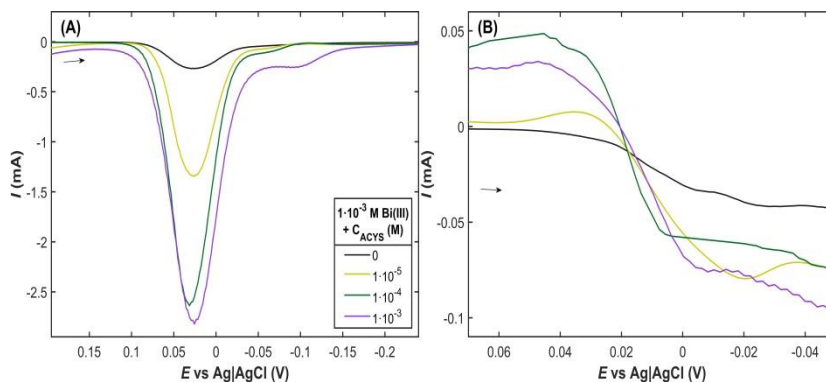
Wymogi stawiane przez regułę "cap-pair" spełnia N-acetylocysteina. Jest ona antyoksydantem, który chroni komórki przed apoptozą, zmniejsza aktywność niektórych białek i zapobiega chorobom płuc. Ponadto ACYS okazała się skuteczna w leczeniu zaburzeń neuropsychiatrycznych, czy w chemioterapii raka jelita grubego. Z tego powodu badanie elektrochemicznego zachowania ACYS może zapewnić głębsze zrozumienie jego ścieżek metabolicznych wewnątrz żywej komórki [3].

Zastosowane metody elektrochemiczne: polarografia stałoprądowa DC, woltamperometria cykliczna CV i fali prostokątnej SWV oraz elektrochemiczna spektroskopia impedancyjna (EIS) pozwoliły na wyznaczenie parametrów kinetycznych, które wskazały na wpływ i wielkość efektu katalitycznego badanego związku na proces elektroredukcji jonów Bi(III).

Część eksperymentalna: Do wykonania doświadczeń elektrochemicznych wykorzystano potencjostat Autolab FRA 2/ GPES (wersja 4.9) firmy Eco Chemie (Utrecht,

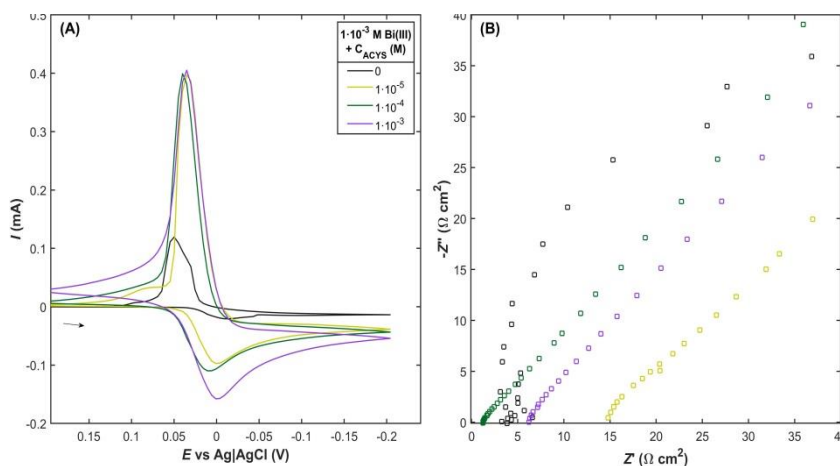
Holandia). Trójelektrodowe naczynko woltamperometryczne było zamontowane w programowalnym statywie elektrodowym M165D (mtm-anko, Kraków, Polska) i zawierało układ trzech elektrod. Elektroda Ag/AgCl/3M KCl stanowiła elektrodę odniesienia, drut platynowy pełnił rolę elektrody pomocniczej, natomiast elektrodą roboczą była elektroda z cyklicznie odnawialnego ciekłego filmu amalgamatu srebra (R-AgLAFe) o odtwarzalnej powierzchni równej 17,25 mm². Elektrolit podstawowy stanowiły 1 mol dm⁻³ chlorany(VII) dotowane jonami Bi(III) o stężeniu 1×10⁻³ mol dm⁻³. Natomiast stężenia N-acetylocysteiny mieściły się w przedziale od 1×10⁻⁵ do 1×10⁻³ mol dm⁻³. Aby otrzymać miarodajne wyniki, roztwory były sporządzane bezpośrednio przed pomiarami oraz odtleniane.

Wyniki: Woltamperogramy SWV zarejestrowane w obecności N-acetylocysteiny wykazują zdecydowany wzrost prądu piku katodowego, zmniejszenie szerokości piku w połowie jego wysokości dla kolejnych dodatków ACYS (rys.1A), co świadczy o wzroście odwracalności procesu elektroredukcji jonów Bi(III) w roztworze chloranów(VII) [4]. Obserwowany wzrost prądu można przypisać wzrostowi szybkości przenoszenia ładunku na granicy elektroda-elektrolit, co potwierdza większe nachylenie fali polarograficznej przy potencjale półfali (rys.1B) [5].



Rys.1. Woltamperogramy SWV (A) i polarogramy DC (B) elektroredukcji 1×10⁻³ jonów Bi(III) w 1 mol dm⁻³ chloranach(VII) dla różnych stężeń N-acetylocysteiny. Strzałka wskazuje kierunek skanowania.

Na woltamperogramach cyklicznych (rys.2A) rozróżniamy dwa piki - odpowiadające redukcji i następującemu po niej utlenianiu jonów Bi(III), co świadczy o odwracalności procesu. Różnica pomiędzy wysokościami pików katodowych i anodowych (ΔE) zarejestrowanymi w roztworze bez ACYS jest równa 107,4 mV, co wskazuje na utrudnienie w przeniesieniu elektronów na granicy faz elektroda-elektrolit. Obserwację tę potwierdza widmo impedancyjne (rys.2B), na którym widoczne jest jedynie półkole transferu ładunku [6].



Rys.2. Voltamperogramy cykliczne (A) i widma impedancyjne (B) (zarejestrowane przy E_f^0) elektroredukcji $1 \times 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}$ jonów Bi(III) w 1 mol dm^{-3} chloranach(VII) dla różnych stężeń N-acetylocysteiny. Strzałka wskazuje kierunek skanowania. Szybkość skanowania $v=50 \text{ mV s}^{-1}$.

Wprowadzenie ACYS do naczynka pomiarowego zmniejsza różnicę ΔE odpowiednio do wartości: 34,2, 29,3 i 28,2 mV co potwierdza katalityczne działanie ACYS w badanym procesie elektrodowym.

Widma impedancyjne zarejestrowane w obecności ACYS obejmują półkole reprezentujące rezystancję przeniesienia ładunku (R_{ct}) oraz procesy adsorpcyjne i pojemnościowe na granicy faz, jak również linię prostą, ukazującą impedancję dyfuzji depolaryzatora w kierunku powierzchni elektrody. Tak proste porównanie voltamperogramów cyklicznych i widm impedancyjnych wskazuje, że elektroredukcja Bi(III) w nieobecności i obecności ACYS przebiega według dwóch różnych mechanizmów.

Tabela 1. Wpływ stężenia ACYS na współczynniki przejścia katodowego (α) i standardową stałą szybkości reakcji (k_s) elektroredukcji $1 \times 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}$ jonów Bi(III) w 1 mol dm^{-3} chloranach(VII).

C_{ACYS} [mol dm^{-3}]	α	$10^4 k_s$ [cm s^{-1}]	
		CV	EIS
0	0,32	0,35	0,40
1×10^{-5}	0,60	3,52	2,79
3×10^{-5}	0,70	4,59	5,69
5×10^{-5}	0,85	7,63	9,74
1×10^{-4}	0,87	7,95	10,9
3×10^{-4}	0,80	8,10	11,9
5×10^{-4}	0,84	8,75	12,4
1×10^{-3}	0,60	8,99	13,2

Na podstawie krzywych voltamperometrii cyklicznej i metody EIS, wyznaczono wartości parametrów kinetycznych [6] wskazujących na katalityczne działanie N-acetylocysteiny i wielkość efektu (Tabela 1).

Wzrost wartości współczynników przejścia katodowego α po wprowadzeniu i wraz ze wzrostem stężenia N-acetylocysteiny w roztworze elektrolitu podstawowego wskazuje na wzrost odwracalności elektroredukcji jonów Bi(III).

Wartości k_s potwierdzają katalityczny wpływ N-acetylocysteiny na elektroredukcję jonów Bi(III) w roztworach chloranów(VII) o stężeniu 1 mol dm^{-3} . Wielkość efektu katalitycznego jest najprawdopodobniej związana z równowagą reakcji tworzenia aktywnych kompleksów przed przejściem kolejnych elektronów. Adsorpcja substancji katalizującej - jako warunek konieczny przyspieszenia procesu elektroredukcji jonów Bi(III) - nie decyduje o wielkości efektu katalitycznego. Należy zauważyć, że wartości standardowych stałych szybkości k_s wyznaczone z pomiarów CV oraz z EIS są zgodne.

Wnioski: Na podstawie przeprowadzonych badań stwierdzono, że elektroredukcja jonów Bi(III) w nieobecności i obecności ACYS jest procesem wieloetapowym. W pierwszym przypadku proces ten jest kontrolowany przez szybkość przeniesienia elektronu przez na granicy faz elektroda R-AgLAFE/ roztwór chloranów(VII).

Wprowadzenie ACYS przyspiesza proces elektroredukcji zgodnie z regułą "cap-pair", według której przeniesieniu ładunku towarzyszą poprzedzające i następujące reakcje chemiczne, w tym tworzenie aktywnych kompleksów Bi(III) - $\text{Hg}(\text{SR})_2$.

Wykazano, że aktywne kompleksy Bi(III) powstają jeszcze przed przejściem pierwszego elektronu, co jest najwolniejszym etapem i decyduje o szybkości całego procesu. Adsorpcja jest procesem znacznie szybszym niż kinetyka czy dyfuzja, nie jest więc etapem ograniczającym szybkość całego procesu. Aktywne kompleksy jonów Bi(III) z substancją przyspieszającą powstają, gdy powłoka hydratacyjna jonów Bi(III) ulegnie częściowej degradacji. Znajdując się w pobliżu warstwy adsorpcyjnej, jony Bi(III) z częściowo zdegenerowaną otoczką hydratacyjną zmieniają potencjał elektrostatyczny. Zarówno efekt katalityczny, jak i jego wielkość są związane z równowagą reakcji tworzenia kompleksów aktywnych.

Literatura:

1. M.A. Shahbazi, L. Faghfour, M.P.A. Ferreira, P. Figueiredo, H. Maleki, F. Sefat, J. Hirvonen, H.A. Santos, *Chemical Society Reviews*, 49 (2020) 1253.
2. K. Sykut, G. Dalmata, B. Nowicka B, J. Saba, *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 90 (1978) 299.
3. W. Kaliszczak, A. Nosal-Wiercińska, *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 828 (2018) 108.
4. A. Nosal-Wiercińska, *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 662 (2011) 298.
5. G. Dalmata, *Electroanalysis*, 17 (2005) 789.
6. A. Lasia, *Modern Aspects of Electrochemistry*, Kluwer Academic/Plenum Publishers, New York 1999.

METALICZNE MIKROELEKTRODY WYKONANE ZE STOPÓW METALI W ANALIZIE STRIPINGOWEJ WYBRANYCH JONÓW NIEORGANICZNYCH

I. GĘCA, Uniwersytet Marii Curie-Skłodowskiej, Wydział Chemii, Instytut Nauk chemicznych, Katedra Chemii Analitycznej, pl. Marii Skłodowskiej-Curie 3, 20-031 Lublin.

Abstrakt: W pracy przedstawiono wyniki badań dotyczących oznaczania wybranych jonów nieorganicznych metodami anodowej i adsorpcyjnej woltamperometrii stripingowej z wykorzystaniem nowego typu elektrod pracujących – stałych mikroelektrod metalicznych wykonanych ze stopów metali. Wybór materiału elektrodowego stanowi o ekologicznym charakterze tego rodzaju elektrod pracujących ze względu na ograniczoną zawartość toksycznych metali w porównaniu do stałych mikroelektrod bizmutowych i ołowiwych [1,2].

Wprowadzenie: Metoda woltamperometrii stripingowej charakteryzuje się wysoką czułością oznaczeń, co zapewnia wprowadzony do pomiaru etap nagromadzenia analitu na powierzchni elektrody pracującej. Ponadto metoda ta nie wymaga kosztownej i skomplikowanej aparatury, a czas pomiaru jest stosunkowo krótki. Jednym z kierunków badań prowadzonych metodą woltamperometrii stripingowej jest poszukiwanie takich rozwiązań konstrukcyjnych i takich materiałów elektrodowych, które prowadziłyby do otrzymywania elektrod pracujących przyjaznych środowisku i byłyby alternatywą dla powszechnie stosowanych toksycznych elektrod rtęciowych. Efektem takiego kierunku badań jest wprowadzenie stałych metalicznych mikroelektrod pracujących. Ten szczególny rodzaj czujników, poza ogólnymi zaletami jakie oferują mikroelektrody [3,4], charakteryzuje się przedłużonym czasem użytkowania, co wynika ze sposobu ich budowy oraz ekologicznym charakterem ze względu na ograniczoną ilość metalu (np. bizmutu lub ołowiu) potrzebną do ich konstrukcji. Stałe mikroelektrody metaliczne stanowią ponadto alternatywę dla błonkowych elektrod metalicznych ponieważ została wyeliminowana konieczność dodawania jonów danego metalu do roztworu elektrolitu podstawowego celem utworzenia błonki tego metalu na powierzchni danej elektrody pracującej, co z kolei prowadzi do uproszczenia i skrócenia procedury pomiarowej, wyeliminowania toksycznych ścieków oraz ograniczenia kosztów analizy. W przedstawionych poniżej badaniach do pomiarów wykorzystano stałe mikroelektrody metaliczne wykonane ze stopów Sn/Pb oraz Sn/Bi do oznaczania takich jonów, jak U(VI) i Ga(III). Wybrane wyniki badań będą omówione w dalszej części niniejszej pracy.

Część eksperymentalna: Badania prowadzono wykorzystując analizator elektrochemiczny μ Autolab (Holandia) kontrolowany przez oprogramowanie GPES. Roztwór analizowany przygotowywano w naczynku pomiarowym o objętości 10 mL. W skład układu wchodziły trzy elektrody: chlorosrebrowa elektroda odniesienia, platynowa elektroda pomocnicza oraz elektroda pracująca, którą stanowiła metaliczna mikroelektroda ze stopu Sn/Pb lub Sn/Bi (\varnothing 25 μ m).

Wyniki: Celem pracy było opracowanie woltamperometrycznych procedur oznaczania jonów U(VI) i Ga(III) z wykorzystaniem nowego typu mikroelektrod pracujących – stałych metalicznych mikroelektrod wykonanych ze stopów Sn/Pb oraz Sn/Bi metodami adsorpcyjnej i anodowej woltamperometrii stripingowej. Ograniczona zawartość toksycznych metali w materiale elektrodowym powoduje, że omawiane elektrody pracujące są czujnikami przyjaznymi środowisku, a ponadto są trwałe i dają możliwość wielokrotnego ich stosowania.

Wstępne pomiary dotyczyły zbadania potencjałowego zakresu pracy stałych mikroelektrod wykonanych ze stopów metali Sn/Pb i Sn/Bi wykorzystując metodę woltamperometrii cyklicznej. Pomiary prowadzono z roztworu 0,1 mol L⁻¹ buforu octanowego o pH 4,0 przy szybkości zmiany potencjału 50 mV s⁻¹. Na podstawie uzyskanych woltamperogramów cyklicznych stwierdzono, że okno potencjału stałej mikroelektrody wykonanej ze stopu Sn/Pb mieści się w zakresie od około -0,6 do -1,1 V, podczas gdy potencjałowy zakres pracy stałej mikroelektrody wykonanej ze stopu Sn/Bi mieści się w zakresie od około -0,65 do -1,2 V. Granice okien potencjału omawianych mikroelektrod metalicznych związane są z utlenianiem materiału elektrodowego od strony wartości mniej ujemnych, oraz z redukcją jonów wodoru od strony bardziej ujemnych wartości potencjału.

Woltamperometryczna procedura oznaczania jonów U(VI) z wykorzystaniem stałej mikroelektrody wykonanej ze stopu Sn/Pb metodą adsorpcyjnej woltamperometrii stripingowej

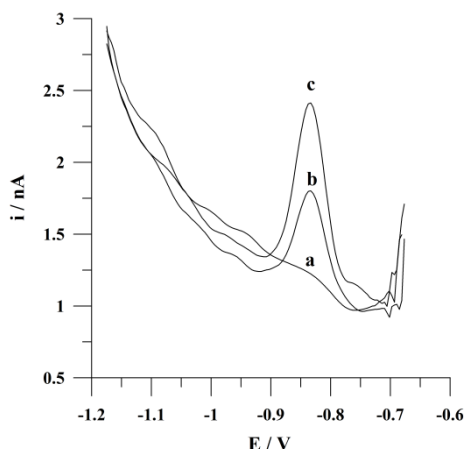
Stała mikroelektroda wykonana ze stopu Sn/Pb została wykorzystana do opracowania procedury oznaczania jonów U(VI) metodą adsorpcyjnej woltamperometrii stripingowej. Elektrolit podstawowy zawierał 0,1 mol L⁻¹ bufor octanowy o pH 4,0 oraz 4×10⁻⁵ mol L⁻¹ kupferron jako czynnik kompleksujący. Standardowa procedura pomiarowa składała się z następujących etapów: (i) etap aktywacji mikroelektrody pracującej (etap przygotowania powierzchni mikroelektrody) prowadzono przy potencjale -2,5 V/3 s; (ii) etap nagromadzania kompleksu U(VI)-kupferron prowadzono przy potencjale -0,7 V/120 s; (iii) etap rejestracji sygnału analitycznego techniką fali prostokątnej w zakresie potencjałów od -0,7 do -1,1 V. Pomiary prowadzono z roztworów nieodtlenionych. Optymalizacja procedury analitycznej dotyczyła doboru odpowiedniej wartości pH elektrolitu podstawowego oraz stężenia kupferronu, a ponadto parametrów instrumentalnych takich, jak potencjał i czas aktywacji i nagromadzania. Po optymalizacji procedury analitycznej stwierdzono, że krzywa kalibracyjna była linią prostą w zakresie stężeń od 1×10⁻⁹ do 1×10⁻⁷ mol L⁻¹. Granica wykrywalności opracowanej procedury analitycznej wynosiła 3,9×10⁻¹⁰ mol L⁻¹. Ponadto sprawdzono wpływ wybranych jonów obcych na sygnał analityczny uranu wysuwając wniosek, że opracowana procedura analityczna wykazuje wysoką selektywność. Poprawność opracowanej procedury analitycznej sprawdzono poprzez analizę certyfikowanego materiału odniesienia i potwierdzono zbieżnością wyników uzyskanych i wartości certyfikowanych.

Oznaczania jonów Ga(III) z wykorzystaniem stałej mikroelektrody wykonanej ze stopu Sn/Bi metodą anodowej woltamperometrii stripingowej

Stałą mikroelektrodę wykonaną ze stopu Sn/Bi wykorzystano do oznaczania jonów Ga(III). Jako elektrolit podstawowy zastosowano 0,1 mol L⁻¹ bufor octanowy o pH 4,0. Oznaczanie jonów Ga(III) prowadzono przy następującej zmianie potencjału mikroelektrody pracującej: (i) -2,5 V/4 s (etap aktywacji); (ii) -1,2 V/120 s (etap

nagromadzenia); (iii) zmiana potencjału w zakresie od -1,2 do -0,7 V (etap rejestracji sygnału analitycznego techniką fali prostokątnej przy częstości zmian potencjału elektrody równej 200 Hz).

Wykorzystane do pomiarów pracujące elektrody metaliczne o małych rozmiarach sprawdzono pod względem posiadania przez nie właściwości mikroelektrodowych, poprzez porównanie szybkość transportu analitu do powierzchni mikroelektrod w warunkach kiedy roztwór był i nie był mieszany w etapie nagromadzenia. Uzyskane wyniki potwierdzające posiadanie właściwości mikroelektrodowych przez zastosowaną elektrodę pracującą o małych rozmiarach wykonaną ze stopu Sn/Bi przedstawiono na rys.1.



Rys.1. Woltamperogramy uzyskane podczas oznaczania jonów galu za pomocą stałej mikroelektrody wykonanej ze stopu cyna-bismut: a) tło; b) tak jak a) + 2×10^{-7} mol L⁻¹ Ga³⁺; c) tak jak b) + 2×10^{-7} mol L⁻¹ Ga³⁺. Potencjał i czas nagromadzenia: -1,2 V, 120 s.

Wnioski: Omawiane powyżej nowego typu mikroelektrody pracujące – stałe mikroelektrody wykonane ze stopów metali Sn/Pb oraz Sn/Bi mogą być wykorzystane do oznaczania jonów nieorganicznych metodą adsorpcyjnej i anodowej woltamperometrii strippingowej takich jak jony U(VI) i Ga(III). Sposób konstrukcji omawianych mikroelektrod oraz ograniczenie zawartości toksycznych metali w materiale elektrodowym powoduje, że czujniki te są przyjazne środowisku. Dodatkową zaletą omawianych stałych mikroelektrod wykonanych ze stopów metali jest fakt, że nie jest wymagana żadna modyfikacja ich powierzchni, co w konsekwencji powoduje, że opracowane procedury analityczne są stosunkowo proste, szybkie i niedrogie.

Literatura:

1. I. Gęca, M. Ochab, M. Korolczuk, *Talanta*, 207 (2020) 120309.
2. I. Gęca, M. Korolczuk, *Electroanalysis*, 32 (2020) 496.
3. C.G. Zosky, *Electroanalysis*, 14 (2002) 1041.
4. X. Xie, D. Stueben, Z. Berner, *Analytical Letters*, 38 (2005) 2281.

WOLTAMPEROMETRYCZNA PROCEDURA OZNACZANIA JONÓW Cd(II) W PRÓBKACH ŚRODOWISKOWYCH Z WYKORZYSTANIEM STAŁEJ MIKROELEKTRODY METALICZNEJ WYKONANEJ ZE STOPU Sn/Pb

I. GĘCA, Uniwersytet Marii Curie-Skłodowskiej, Wydział Chemii, Katedra Chemii Analitycznej, pl. Marii Skłodowskiej-Curie 3, 20-031 Lublin.

Abstrakt: W niniejszej pracy przedstawiono wyniki badań dotyczących oznaczania niskich stężeń jonów Cd(II) metodą anodowej woltamperometrii strippingowej z wykorzystaniem nowego typu elektrody pracującej – stałej mikroelektrody metalicznej wykonanej ze stopu Sn/Pb. Dokonano charakterystyki elektrochemicznej omawianej mikroelektrody pracującej oraz optymalizacji procedury analitycznej. Poprawność opracowanej procedury potwierdzono poprzez oznaczanie jonów Cd(II) w certyfikowanym materiale odniesienia oraz w wodnych próbkach środowiskowych. Zaletą omawianej stałej mikroelektrody metalicznej jest możliwość jej wielokrotnego i długotrwałego wykorzystania oraz bardziej ekologiczny charakter w porównaniu do elektrod błonkowych oraz stałych elektrod metalicznych o klasycznych rozmiarach.

Wprowadzenie: Kadm, pierwiastek należący do grupy metali ciężkich, jest stosunkowo słabo rozpowszechniony w skorupie ziemskiej. Ze względu na źródła antropogeniczne takie jak m.in.: produkcja akumulatorów, baterii niklowo-kadmowych oraz galwanicznych powłok ochronnych, zaliczany jest on jednak do głównych zanieczyszczeń chemicznych środowiska naturalnego zagrażających zdrowiu ludzi i zwierząt poprzez jego akumulację w glebie, wodzie, powietrzu oraz tkankach roślinnych i zwierzęcych [1]. Kadm zaliczany jest do pierwiastków szczególnie toksycznych dla człowieka ze względu na fakt, że wprowadzony do środowiska nie ulega degradacji i wykazuje skłonność do akumulacji głównie w wątrobie i nerkach prowadząc z czasem do uszkodzenia pracy tych narządów. Ponadto długotrwała ekspozycja na kadm może prowadzić do stanów zapalnych górnych dróg oddechowych, rozedmy, zapalenia czy nowotworów płuc, a także choroby wieńcowej i miażdżycy. Powyższe dane wskazują na konieczność monitorowania zawartości kadmu oraz opracowywania czułych procedur analitycznych oznaczania tego pierwiastka w próbkach środowiskowych.

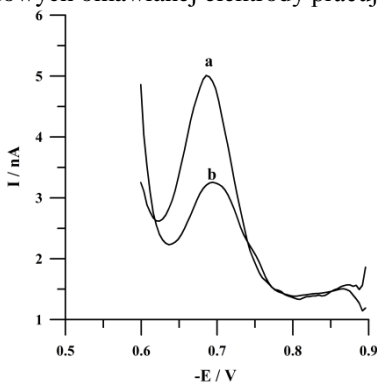
W prezentowanych badaniach do pomiarów wykorzystano stałą mikroelektrodę metaliczną wykonaną ze stopu Sn/Pb. Głównym powodem wyboru stopu Sn/Pb do konstrukcji stałej mikroelektrody metalicznej były względy ekologiczne związane z dalszym ograniczaniem ilości toksycznego metalu, jakim jest ołów, w materiale elektrodowym w porównaniu do stałej mikroelektrody ołowiowej [2]. Omawiana stała mikroelektroda metaliczna wykonana ze stopu Sn/Pb została wykorzystana do opracowania procedury oznaczania jonów Cd(II) metodą anodowej woltamperometrii strippingowej.

Część eksperymentalna: Do pomiarów zastosowano analizator elektrochemiczny μ Autolab produkcji holenderskiej firmy Eco Chemie. Pomiarzy były prowadzone w układzie trójelektrodowym z wykorzystaniem elektrody pracującej, którą stanowiła stała metaliczna mikroelektroda wykonana ze stopu Sn/Pb o składzie procentowym

50:50 w/w oraz o średnicy 25 μm . Elektrode odniesienia i pomocniczą stanowiły odpowiednio elektroda chlorosrebrowa i platynowa.

W opracowanej procedurze oznaczania jonów Cd(II) metodą anodowej woltamperometrii strippingowej zastosowano technikę fali prostokątnej jako technikę rejestracji sygnału analitycznego. Pomiary prowadzono z roztworów nieodtlenionych, zawierających analizowaną próbkę oraz 0,1 mol L⁻¹ bufor octanowy o pH 3,1 jako elektrolit podstawowy. Standardowa woltamperometryczna procedura pomiarowa składała się z następujących etapów: (i) elektrochemiczny etap przygotowania powierzchni mikroelektrody, tzw. etap aktywacji odbywał się przy potencjale -2,0 V w czasie 3 s; (ii) redukcja jonów Cd(II) do postaci metalicznej na powierzchni mikroelektrody pracującej przy potencjale -1,0 V w czasie 120 s; (iii) rejestracja sygnału analitycznego opierająca się na reakcji utlenienia nagromadzonego kadmu w wyniku zmiany potencjału mikroelektrody w zakresie od -1,0 do -0,55 V.

Wyniki: Rezultatem wstępnych pomiarów przeprowadzonych z wykorzystaniem stałej mikroelektrody metalicznej wykonanej ze stopu Sn/Pb było uzyskanie dobrze ukształtowanego sygnału analitycznego jonów Cd(II) metodą anodowej woltamperometrii strippingowej. Przeprowadzono więc optymalizację procedury oznaczania tych jonów, a zatem zbadano wpływ parametrów roztworu takich jak pH oraz parametrów pomiarowych (warunki aktywacji i nagromadzania) na sygnał analityczny Cd(II). Ponadto dokonano charakterystyki elektrochemicznej stałej mikroelektrody metalicznej wykonanej ze stopu Sn/Pb związanej z wyznaczeniem potencjałowego zakresu pracy w zależności od pH roztworu oraz sprawdzeniem występowania właściwości mikroelektrodowych omawianej mikroelektrody pracującej poprzez porównanie wysokości sygnałów analitycznych uzyskanych z roztworu mieszanego i niemieszanego w etapie nagromadzania. Otrzymane sygnały analityczne Cd, około dwukrotnie niższe dla roztworów niemieszanych w etapie nagromadzania (rys.1) potwierdzały występowanie właściwości mikroelektrodowych omawianej elektrody pracującej.



Rys.1. Woltamperogramy uzyskane podczas oznaczania jonów Cd(II) w warunkach roztworu: a) mieszanego; b) niemieszanego w etapie nagromadzania. Stężenie Cd(II): 5×10^{-8} mol L⁻¹. Potencjał i czas nagromadzania: -1,0 V, 120 s.

Optymalne warunki pomiarowe były następujące: pH 3,1; potencjał i czas aktywacji -2,0 V/3s; potencjał i czas nagromadzania -1,0 V/120 s. Stwierdzono, że krzywa kalibracyjna jest linią prostą w zakresie stężeń od 5×10^{-9} do 2×10^{-7} mol L⁻¹. Granica

wykrywalności opracowanej procedury analitycznej wynosiła $1,9 \times 10^{-9}$ mol L⁻¹. Podczas optymalizacji procedury analitycznej zbadano również wpływ nadmiaru jonów obcych na sygnał analityczny kadmu. Uzyskane wyniki przedstawiono w Tabeli 1. Na podstawie uzyskanych wyników można stwierdzić, że omawiana procedura analityczna charakteryzuje się zadowalającą selektywnością. Poprawność opracowanej procedury analitycznej potwierdzono poprzez oznaczanie jonów Cd(II) w certyfikowanym materiale odniesienia TM 25,5 uzyskując wyniki zgodne z wartościami certyfikowanymi. Ponadto przeprowadzono analizę wodnych próbek środowiskowych takich jak woda z rzeki Bystrzyca oraz woda kranowa, wzbogaconych znanymi stężeniami jonów Cd(II). Pomiar przeprowadzono metodą dodatku wzorca. Uzyskane wartości odzysku mieściły się w zakresie od 97,5 do 103,5% z względnym odchyleniem standardowym od 3,8 do 4,8%, co świadczy o poprawności opracowanej procedury analitycznej.

Tabela 1. Względna wartość sygnału kadmu w obecności i nieobecności jonu obcego. Stężenie Cd(II): 5×10^{-8} mol L⁻¹. Potencjał i czas nagromadzenia: -1,0 V, 120 s.

Jon obcy	Molowy nadmiar stężenia	Względna wartość sygnału Cd
V(V)	100	0,82
Zn(II)	100	0,75
Fe(III)	100	1,02
Cu(II)	100	0,73
Mn(II)	100	0,95
Ni(II)	100	0,91
Mo(VI)	10	0,85
Pb(II)	100	1,03

Wnioski: Stała mikroelektroda metaliczna ze stopu Sn/Pb może być wykorzystana do oznaczania jonów Cd(II) na śladowym poziomie stężeń w próbkach wód środowiskowych metodą anodowej woltamperometrii stripingowej, co zostało potwierdzone poprzez wyniki analiz certyfikowanego materiału odniesienia oraz poprzez wartości odzysków analiz próbek wód naturalnych. Opracowana procedura analityczna charakteryzuje się ponadto niską granicą wykrywalności oraz wysoką selektywnością.

Literatura:

1. J. Godt, F. Scheidig, C. Grosse-Siestrup, V. Esche, P. Brandenburg, A. Reich, D. A. Groneberg, *Journal of Occupational Medicine and Toxicology*, 22 (2006) 1.
2. I. Gęca, M. Ochab, M. Korolczuk, *Talanta*, 207 (2020) 120309.

ZASTOSOWANIE ZESPOŁU MIKROELEKTROD ZŁOTYCH I ICH MODYFIKACJI DO OZNACZEŃ WYBRANYCH JONÓW METODĄ ANODOWEJ WOLTAMPEROMETRII STRIPINGOWEJ

M. OCHAB, Uniwersytet Marii Curie-Skłodowskiej, Wydział Chemii, Instytut Nauk Chemicznych, Katedra Chemii Analitycznej, pl. Marii Skłodowskiej-Curie 2, 20-031 Lublin.

Abstrakt: W pracy przedstawiono zastosowanie elektrody metalicznej w postaci zespołu mikroelektrod złotych (AuMEA) bez i z modyfikacją powierzchni złota do oznaczeń jonów Se(IV), Tl(I), Pb(II) oraz In(III). W przypadku oznaczeń Se(IV) wykorzystano niemodyfikowaną AuMEA zaś podczas oznaczania jonów Tl(I), Pb(II) i In(III) wykorzystano błonkową elektrodę bizmutową wytworzoną na powierzchni AuMEA.

Wprowadzenie: Metoda woltamperometrii należy do metod elektroanalitycznych, w której mierzona jest zależność natężenia prądu w funkcji przyłożonego potencjału. W celu zwiększenia czułości oznaczeń (analiza śladowa) stosuje się etap nagromadzenia (zateżenia) oznaczanego składnika na powierzchni elektrody przed właściwym pomiarem - mówimy wówczas o woltamperometrii z zateżaniem (stripping voltammetry - SV). Sposób nagromadzania analitu na elektrodzie pracującej zależy od jego natury: może następować w wyniku jego redukcji, adsorpcji lub utworzenia nierozpuszczalnego związku z materiałem elektrody. Proces redukcji w etapie nagromadzania stosuje się dla jonów metali, które łatwo ulegają redukcji do postaci metalicznej na powierzchni elektrody, np. Zn(II), Pb(II) czy Cd(II). Po etapie nagromadzania następuje etap strippingu, tzn. do elektrody przykładany jest potencjał w kierunku dodatnich wartości, co skutkuje utlenieniem nagromadzonego metalu. Rezultatem tego jest uzyskanie krzywej woltamperometrycznej najczęściej w postaci pików.

Jako elektrody pracujące w woltamperometrii mogą być wykorzystane materiały węglowe (sadze, nanorurki, włókna węglowe), kompozytowe czy metale i ich stopy. W przypadku metali mogą to być zarówno metale o dodatnim (Hg, Au, Bi) jak i o ujemnym (Pb, Ga) potencjale standardowym [1-3]. Złoto, mimo swojej wady jaką jest cena, jest często wykorzystywane jako elektroda pracująca w woltamperometrii. Wynika to z jego dużej bierności, szerokiego zakresu potencjałów anodowych (do ok. 1,2V) oraz wysokiego przewodnictwa elektrycznego. Możliwa jest również modyfikacja powierzchni złota, np. poprzez naniesienie na nią błonki innego metalu jak ołowiu czy bizmutu. Złoto często wykorzystywane jest w postaci stałych mikroelektrod, błonki złota lub dodatku do materiału kompozytowego jako nanocząstki. W przypadku pojedynczej dyskowej mikroelektrody złotej (średnica poniżej 25 μm) mierzone prądy są rzędu nA, co wymaga bardzo czułej aparatury. Rozwiązaniem tego problemu jest zastosowanie zespołu (matrycy) mikroelektrod, gdzie układ zawiera kilka a nawet kilkadziesiąt mikroelektrod połączonych we wspólny układ (AuMEA). Mierzony prąd jest sumą prądów poszczególnych elektrod w zespole.

W pracy skupiono się na możliwości zastosowania zespołu mikroelektrod złotych (AuMEA) bez i z modyfikacją powierzchni poprzez nałożenie błonki bizmutu

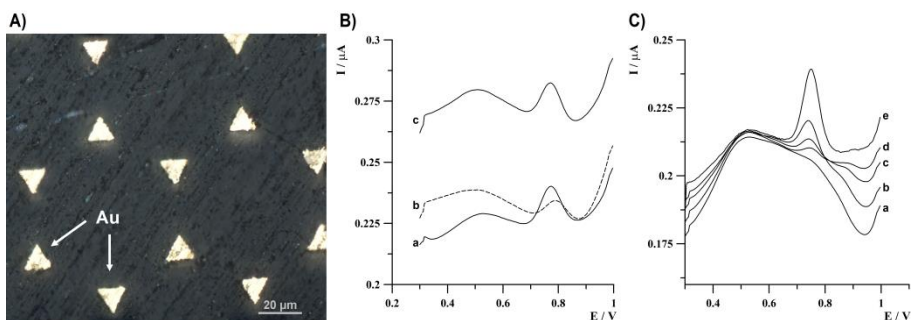
(BiFE/AuMEA) do oznaczeń wybranych jonów metodą anodowej woltamperometrii strippingowej (ASV).

Część eksperymentalna: Badania prowadzono w klasycznym naczynku pomiarowym (10 mL) w układzie trójelektrodowym przy zastosowaniu analizatora elektrochemicznego Autolab PGSTAT 302N. Elektrode odniesienia stanowiła elektroda chlorosrebrowa (Ag/AgCl) zaś przeciwelektrodę drut platynowy. Elektrode stacjonarną była elektroda w formie zespołu mikroelektrod złotych, zawierająca 792 mikroelektrod. Elektrode używano w wyniku wypełnienia preformy kwarcowej stopionym złotem pod zwiększonym ciśnieniem. Powierzchnia aktywna elektrody została oszacowana na 0,076 mm². Na rys.1A przedstawiono zdjęcie powierzchni AuMEA. Przygotowanie elektrody pracującej danego dnia polegało na jej mechanicznym spolerowaniu na papierze ściernym o ziarnistości 2500 oraz wypłukaniu w myjce ultradźwiękowej. W zależności od oznaczanego jonu, elektroda była poddawana aktywacji elektrochemicznej lub nagromadzeniu błonki bizmutu na powierzchni elektrody. Wszystkie pomiary wykonywano z roztworów nieodtlenionych, a ich mieszanie w odpowiednich etapach było prowadzone z użyciem mieszadła magnetycznego.

Wyniki: Poniżej przedstawiono wyniki oznaczania jonów Se(IV), Pb(II), Tl(I) i In(III) z wykorzystaniem zespolonej mikroelektrody złotej z użyciem metodą ASV. W przypadku jonów Se(IV) pomiary prowadzono na niemodyfikowanej AuMEA, zaś w przypadku pozostałych wymienionych jonów z wykorzystaniem błonkowej elektrody bizmutowej generowanej na AuMEA.

Procedura oznaczania Se(IV) z wykorzystaniem zespołu mikroelektrod złotych

Pomiary wykonywano z roztworu zawierającego 0,02 mol L⁻¹ HClO₄ oraz określone stężenie Se(IV). Procedura pomiarowa składała się z następujących po sobie etapów: (1) aktywacja elektrody przy potencjale -1,5 V przez 2 s; (2) nagromadzanie Se(IV) przy potencjale -0,2 V przez 180 s; (3) druga aktywacja elektrody przy potencjale -1,2 V przez 1 s; (4) odczekanie przy potencjale 0,3 V przez 2 s; (5) rejestracja woltamperogramu metodą DPV przy zmianie potencjału w zakresie od 0,3 do 1 V; (6) elektrochemiczne czyszczenie elektrody przed kolejnym pomiarem przy potencjale -1,0 V przez 10 s. Etapy 1, 2, 3 i 6 prowadzono przy włączonym mieszanym roztworu. Podczas badań wstępnych stwierdzono, że zastosowanie etapów aktywacji elektrody powoduje wzrost sygnału Se(IV) oraz niewielkie obniżenie prądu tła w stosunku do pomiarów bez etapów aktywacji (rys.1B). Dokonano optymalizacji warunków nagromadzenia (potencjał i czas). W zoptymalizowanych warunkach dla czasu nagromadzenia 180 s uzyskano liniowość krzywej kalibracyjnej w zakresie od 3 do 30 nmol L⁻¹ (R² = 0,999), zaś granica wykrywalności wynosiła 0,84 nmol L⁻¹. Na rys.1C przedstawiono woltamperogramy uzyskane podczas wyznaczania krzywej kalibracyjnej Se(IV). W celu oceny poprawności proponowanej procedury, dokonano analizy certyfikowanych materiałów odniesienia: wody powierzchniowej (SPS-SW1) oraz wody z jeziora Ontario (TM 25.5). W obu przypadkach uzyskano wartości zgodne z wartościami deklarowanymi.



Rys.1. Zdjęcie powierzchni zespołu stałych mikroelektrod złotych (A); woltamperogramy zarejestrowane z roztworu zawierającego 20 nmol L^{-1} Se(IV): z zastosowaniem dwóch etapów aktywacji przy $-1,5 \text{ V}$ przez 2 s i $-1,2 \text{ V}$ przez 1 s (ciągła linia a); bez etapów aktywacji (przerywana linia b); z pierwszym etapem aktywacji przy $-1,5 \text{ V}$ przez 2 s (ciągła linia c) (B); Woltamperogramy uzyskane podczas wyznaczania krzywej kalibracyjnej Se(IV): (a) tło; (b) jak a) + 3 nM ; (c) jak a) + 5 nM ; (d) jak a) + 10 nM ; (e) jak a) + 30 nM Se(IV) (C). Czas i potencjał nagromadzenia podczas pomiarów: 180 s , $-0,2 \text{ V}$.

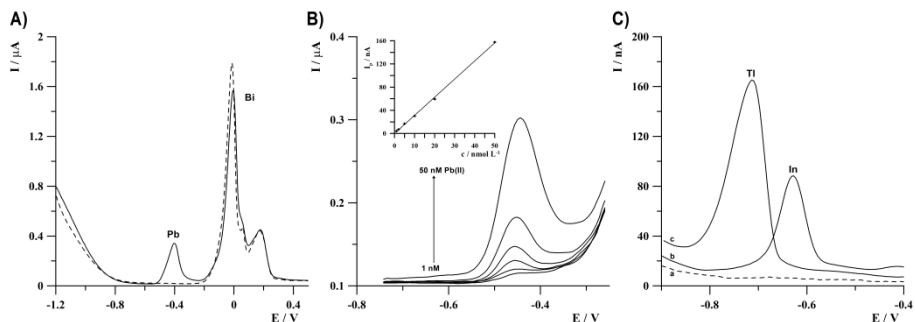
Procedura oznaczania Pb(II) z wykorzystaniem błonkowej elektrody bizmutowej generowanej na zespole mikroelektrod złotych

W przypadku oznaczania jonów ołowiu konieczne okazało się jego nagromadzenie na AuMEA pokrytej błoną bizmutu, gdyż na niemodyfikowanej powierzchni złota pik ołowiu jest bardzo słabo wykształcony. Na rys.2A przedstawiono woltamperogramy zarejestrowane z roztworu zawierającego $5 \mu\text{mol L}^{-1}$ Bi(III) i 0 (linia przerywana) oraz 500 nmol L^{-1} Pb(II) (linia ciągła) przy czasie nagromadzenia 15 s . Dalsze pomiary prowadzono z roztworu zawierającego $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ bufor octanowy ($\text{pH } 5,3$), $2 \mu\text{mol L}^{-1}$ Bi(III) oraz określone stężenie Pb(II). Procedura pomiarowa składała się z następujących po sobie etapów: (1) czyszczenie elektrochemiczne elektrody przy potencjale $0,5 \text{ V}$ przez 10 s ; (2) jednoczesne generowanie błonki bizmutu i nagromadzenie Pb(II) przy potencjale $-1,1 \text{ V}$ przez 90 s . Po odczekaniu 5 s sygnał rejestrowano techniką fali prostokątnej (SWV) przy częstotliwości 600 Hz . Amplituda i krok potencjału wynosiły odpowiednio 10 i 6 mV . W trakcie badań zoptymalizowano następujące parametry: stężenie Bi(III), skład elektrolitu podstawowego, warunki nagromadzenia i parametry rejestracji. Następnie dokonano wyznaczenia zakresu liniowości krzywej kalibracyjnej dla czasu nagromadzenia 90 s . Uzyskana krzywa kalibracyjna była liniowa w zakresie od 1 do 50 nmol L^{-1} Pb(II) ($R^2=0,999$), zaś równanie prostej miało postać $y = 3,128x - 0,0256$, gdzie y i x to odpowiednio prąd pikowy (nA) i stężenie Pb(II) (nmol L^{-1}). Na rys.2B przedstawiono woltamperogramy uzyskane podczas wyznaczania krzywej kalibracyjnej Pb(II). Granica wykrywalności dla czasu nagromadzenia 90 s została oszacowana na $0,3 \text{ nmol L}^{-1}$. W celu oceny poprawności procedury, dokonano oznaczenia Pb(II) w certyfikowanym materiale odniesienia – wody z jeziora Ontario (TM-25.5). Uzyskano zawartość Pb(II) na poziomie $29 \pm 2,7 \mu\text{g L}^{-1}$, która jest wartością zbliżoną do wartości deklarowanej $27 \pm 2,4 \mu\text{g L}^{-1}$.

Badania wstępne oznaczania Tl(I) i In(III) z wykorzystaniem błonkowej elektrody bizmutowej wygenerowanej na zespole mikroelektrod złotych

Podczas badania wpływu jonów obcych na wartość sygnału Pb(II), stwierdzono możliwość oznaczenia na BiFE/AuMEA jonów Tl(I) i In(III). Dokonano rejestracji woltamperogramów z roztworów zawierających $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ bufor octanowy ($\text{pH } 4,0$), $5 \mu\text{mol L}^{-1}$ Bi(III) oraz 500 nmol L^{-1} jednego z jonów: Tl(I) lub In(III). Nagromadzenie

prowadzono przez 15 s przy potencjale -1,2 V. W obu przypadkach uzyskano dobrze ukształtowane piki utlenienia Tl(I) oraz In(III) (rys.2C). Wyniki wskazują na możliwość opracowania czulej procedury oznaczania tych jonów z wykorzystaniem BiFE/AuMEA.



Rys.2. Zarejestrowane woltamperogramy: z roztworu zawierającego 5 μM Bi(III) oraz 0 (linia przerywana) i 500 nM Pb(II) (linia ciągła) (A); podczas wyznaczania krzywej kalibracyjnej Pb(II) (środkowy wykres przedstawia zakres liniowości krzywej kalibracyjnej) (B); z roztworu zawierającego 5 μM Bi(III) (przerywana linia a) oraz 500 nM In(III) (ciągła linia b) lub 500 nM Tl(I) (linia ciągła c) (C). Czas i potencjał nagromadzenia: -1,25 V, 15 s (A i C); -1,1 V, 90 s (B).

Wnioski: Podczas badań wykazano możliwość zastosowania zespołu mikroelektrod złotych do oznaczania śladowych stężeń jonów Se(IV) czy Pb(II). W obu przypadkach uzyskano granicę wykrywalności rzędu nmol L^{-1} . Dodatkowo wstępne badania wskazują na możliwość opracowania czułych metod oznaczania jonów talu i indu. Przewagą zespołu mikroelektrod względem pojedynczej mikroelektrody jest rejestracja znacznie większych prądów, rzędu μA , a tym samym mniejsza wrażliwość układu na zakłócenia. W porównaniu do metod litograficznych, opisana elektroda umożliwia wykonanie setki pomiarów bez widocznego jej zużycia. Dużą zaletą AuMEA jest łatwy sposób modyfikacji jej powierzchni błonkami innych metali, co umożliwi oznaczanie większej ilości związków.

Literatura:

1. I. Gęca, M. Ochab, M. Korolczuk, *Talanta*, 207 (2020) 120309.
2. I. Gęca, M. Ochab, M. Korolczuk, *Journal of the Electrochemical Society*, 167 (2020) 086506.
3. M. Ochab, I. Gęca, M. Korolczuk, *Talanta*, 165 (2017) 364.

WYSOKOCZUŁA PROCEDURA OZNACZANIA TESTOSTERONU METODĄ AdSV Z WYKORZYSTANIEM STAŁEJ ELEKTRODY OŁOWIOWEJ

M. OCHAB, Uniwersytet Marii Curie-Skłodowskiej, Wydział Chemii, Instytut Nauk Chemicznych, Katedra Chemii Analitycznej, pl. Marii Skłodowskiej-Curie 2, 20-031 Lublin.

Abstrakt: 17β -hydroksy-4-androsten-3-on, inaczej zwany testosteronem, jest jednym z najważniejszych męskich hormonów płciowych z grupy androgenów. W niniejszym komunikacie przedstawiono czułą procedurę oznaczania testosteronu z zastosowaniem stałej elektrody ołowiowej jako elektrody pracującej metodą adsorpcyjnej woltamperometrii stripingowej. W zoptymalizowanych warunkach przy czasie nagromadzenia 90 s uzyskano liniowy zakres krzywej kalibracyjnej w zakresie od 5×10^{-9} do 5×10^{-7} mol L^{-1} testosteronu. W celu sprawdzenia poprawności opracowanej procedury dokonano analizy preparatu farmaceutycznego.

Wprowadzenie: Testosteron to jeden z najważniejszych męskich hormonów płciowych. U mężczyzn jest produkowany głównie w komórkach Leydiga w jądrach, w niewielkich ilościach również przez korę nadnerczy. Organizm kobiety także produkuje ten hormon, ale na znacznie niższym poziomie niż u mężczyzn. Hormon ten po raz pierwszy wyizolował Lacquer w 1935 roku [1]. Testosteron występuje również w organizmach innych ssaków. Związek ten ma kluczowe znaczenie w procesie dojrzewania płciowego u mężczyzn: odpowiada m.in. za rozwój jąder oraz prostaty, rozrost kości, przyrost masy mięśniowej oraz za proces spermatogenezy. Zarówno nadmiar i niedobór testosteronu może powodować problemy z pamięcią, zwiększone ryzyko zachorowania na demencję, łysienie, otyłość czy hirsutyzm u kobiet. Z uwagi na to, że typowe stężenie testosteronu w moczu mężczyzn oscyluje na poziomie 10^{-8} mol L^{-1} , konieczne jest opracowanie czułych metod jego oznaczania. Do oznaczeń testosteronu najczęściej stosowane są metody chromatografii cieczowej sprzężone z detektorami masowymi [2,3]. Choć metody te są niezwykle skuteczne i selektywne, ich wadą jest wysoki koszt aparatury oraz często długa i skomplikowana obróbka wstępna próbki. Alternatywą dla metod chromatograficznych mogą być metody woltamperometrii stripingowej.

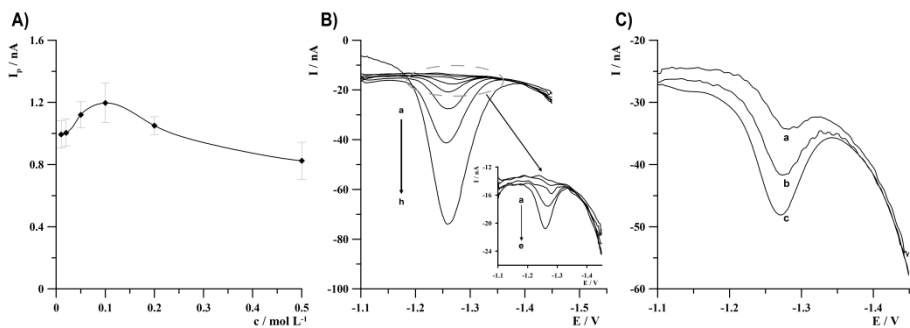
Woltamperometria stripingowa, czyli woltamperometria z zatężeniem, jest metodą w której przed etapem rejestracji sygnału, następuje zatężanie analitu na powierzchni elektrody bezpośrednio z badanego roztworu. W przypadku związków organicznych jak testosteron, nagromadzenie następuje w wyniku adsorpcji związku na powierzchni elektrody. Jako elektrody pracującej do oznaczeń testosteronu wykorzystano wiszącą kroplową elektrodę rtęciową [4], błonkową elektrodę ołowiową [5] czy bizmutową [6] generowaną na podłożu z węgla szklanego.

Celem badań było opracowanie szybkiej i czułej procedury oznaczania testosteronu na stałej elektrodzie ołowiowej.

Część eksperymentalna: Pomiary prowadzono w klasycznym układzie trójelektrodowym, gdzie elektrodą pracującą była stała elektroda ołowiowa. Elektroda chlorosrebrowa (Ag/AgCl) pełniła rolę elektrody odniesienia, zaś platyna w formie drutu rolę

przeciwelektrody. Badania wykonywano w klasycznym naczynku pomiarowym o objętości roztworu 10 mL, który zawierał $0,05 \text{ mol L}^{-1}$ buforu octanowego (pH 4,6) i określone stężenie testosteronu. Mieszanie w etapie aktywacji i nagromadzenia było prowadzone z zastosowaniem mieszadła magnetycznego (300 rpm). Jako analizator elektrochemiczny został użyty Autolab PGSTAT 128N firmy Eco Chemie. Elektroda pracująca miała postać folii wykonanej z ołowiu o wysokiej czystości (99,999%) i wymiarach: $100 \times 200 \mu\text{m}$. Przygotowanie elektrody do pomiarów polegało na jej mechanicznym spolerowaniu na papierze ściernym o ziarnistości 2500 oraz wypłukaniu w myjce ultradźwiękowej. W celu aktywacji jej powierzchni, polaryzowano elektrodę w roztworze elektrolitu podstawowego przez 2 s przy potencjale $-3,0 \text{ V}$.

Wyniki: Stała elektroda ołowiowa została zastosowana do oznaczania testosteronu metodą adsorpcyjnej woltamperometrii strippingowej. Pomiar odbywał się w następujący sposób: przez 2 s elektroda była polaryzowana potencjałem $-2,5 \text{ V}$ w celu aktywacji elektrody, następnie przez 90 s przy potencjale $-1,1 \text{ V}$ nagromadzano testosteron w wyniku jego adsorpcji. Po odczekaniu 10 s z wyłączonym mieszaniem rejestrowano woltamperogram techniką fali prostokątnej, zmieniając potencjał elektrody od $-1,1$ do $-1,45 \text{ V}$. Częstotliwość, amplituda i krok potencjału wynosiły odpowiednio 200 Hz, 50 mV i 2 mV. W celu optymalizacji procedury zbadano wpływ: składu elektrolitu podstawowego, potencjał i czas nagromadzenia oraz częstotliwości na sygnał testosteronu. Na rys.1A przedstawiono wpływ stężenia buforu octanowego (pH 4,6) na sygnał testosteronu dla czasu nagromadzenia 60 s. W zoptymalizowanych warunkach, dla czasu nagromadzenia 90 s uzyskano liniowy zakres krzywej kalibracyjnej od 5 do 500 nmol L^{-1} . Wartość współczynnika korelacji R^2 wynosiła 0,999. Rysunek 1B przedstawia woltamperogramy zarejestrowane podczas wyznaczenia krzywej kalibracyjnej. Granica wykrywalności testosteronu dla czasu nagromadzenia 90 s wynosiła $1,3 \text{ nmol L}^{-1}$. Otrzymane LOD jest zbliżone do wartości uzyskanej przy zastosowaniu błonkowej elektrody ołowiowej ($0,9 \text{ nmol L}^{-1}$ dla czasu nagromadzenia 120 s). Poprawność opracowanej procedury sprawdzono oznaczając testosteron w preparacie farmaceutycznym. Lek w postaci testosteronum prolongatum (Jelma, Polska) zawierał 100 mg testosteronu na ml. Próbkę przygotowano poprzez jej rozcieńczenie metanolem. Zastosowano metodę dodatku wzorca. Uzyskano zawartość testosteronu na poziomie $104 \pm 3,2 \text{ mg ml}^{-1}$, co jest wynikiem zgodnym z wartością deklarowaną przez producenta. Na rys.1C przedstawiono woltamperogramy zarejestrowane podczas oznaczania zawartości testosteronu w preparacie farmaceutycznym.



Rys.1. Woltamperogramy uzyskane na PbE podczas: badania wpływu stężenia buforu octanowego (pH 4,6) na sygnał testosteronu z roztworu zawierającego 100 nM testosteronu (A); wyznaczania krzywej kalibracyjnej:

a) tło; b) tak jak (a) + 5 nM; c) tak jak (a) + 10 nM; d) tak jak (a) + 20 nM; e) tak jak (a) + 50 nM; f) tak jak (a) + 100 nM; g) tak jak (a) + 200 nM; h) tak jak (a) + 500 nM testosteronu (B). oznaczenia testosteronu w preparacie farmaceutycznym (Testosteronum prolongatum 100 mg mL⁻¹): a) próbka; b) tak jak (a) + 30 nM; c) tak jak (a) + 60 nM testosteronu (C). Czas nagromadzenia: 60 s (A), 90 s (B i C).

Wnioski: Stała elektroda ołowiowa może być wykorzystana do oznaczania nanomolowych stężeń testosteronu metodą adsorpcyjnej woltamperometrii strippingowej. Granica wykrywalności dla testosteronu uzyskana na stałej elektrodzie ołowiowej jest zbliżona do wartości uzyskanej dla błonkowej elektrody ołowiowej. W stosunku do elektrod modyfikowanych lub bazujących na błonkach metalu (np. ołowiu) jej konstrukcja jest bardzo prosta i nie wymaga pracochłonnego jej przygotowania. Dodatkową zaletą PbE względem PbFE jest brak stosowania jonów ołowiu(II) potrzebnych do generowania błonki co skraca i upraszcza procedurę pomiarową oraz zmniejsza ilość ścieków zawierających jony Pb(II) niezbędne do wygenerowania błonki metalu.

Literatura:

1. E. Nieschlag, S. Nieschlag, *Asian Journal of Andrology*, 16 (2014) 161.
2. F.B. Vicente, F.A. Smith, R. Sierra, S. Wang, *Clinical Chemistry and Laboratory Medicine*, 44 (2006) 70.
3. G. Sun, J. Xue, L. Li, X. Li, Y. Cui, B. Qiao, D. Wei, H. Li, *Molecular Medicine Reports*, 22 (2020) 1576.
4. S. Hu, Z. Chen, T. Zhang, *Fresenius' Journal of Analytical Chemistry*, 346 (1993) 1008.
5. K. Tyszczyk, *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, 390 (2008) 1951.
6. A. Levent, A. Altun, S. Tas, Y. Yardim, Z. Sentürk, *Electroanalysis*, 27 (2015) 1219.

KONSTRUKCJA I WŁAŚCIWOŚCI ELEKTROD JONOSELEKTYWNYCH Z POLIMEROWĄ MEMBRANĄ MODYFIKOWANĄ NANOKOMPOZYTEM NANOWŁÓKIEN WĘGLOWYCH I CIECZY JONOWEJ

C. WARDAK, M. GRABARCZYK, K. MORAWSKA, Uniwersytet Marii Curie-Skłodowskiej, Wydział Chemii, Instytut Nauk Chemicznych, Katedra Chemii Analitycznej, Pl. Marii Skłodowskiej-Curie 3, 20-031 Lublin.

Abstrakt: W pracy przedstawiono badania dotyczące konstrukcji i właściwości elektrod jonoselektywnych przeznaczonych do oznaczania ołowiu. Elektrody skonstruowano w wersji *solid contact* tj. bez roztworu elektrolitu wewnętrznego, w których jonoselektywna membrana naniesiona jest bezpośrednio na elektrodę wewnętrzną. Membrana elektrod była modyfikowana dodatkiem nanokompozytu nanowłókien węglowych i cieczy jonowej co pozwoliło na uzyskanie czujnika o dobrych parametrach metrologicznych i elektrycznych. Elektroda z membraną o optymalnym składzie charakteryzowała się niską granicą wykrywalności (1,24 ppb), szerokim zakresem pomiarowym (2,1 µg/L - 2,1 g/L), bardzo dobrą selektywnością (wartości $K_{Pb/M}^{pot} \leq 4,0 \times 10^{-5}$) oraz wysoką stabilnością potencjału (dryft 0,1 mV/h).

Wprowadzenie: Ołów to niebiesko-biały metal ciężki, który jest niewątpliwie toksyczny dla ludzi i innych żywych organizmów. Zawartość ołowiu w poszczególnych elementach środowiska systematycznie wzrasta, co jest efektem szerokiego wykorzystania tego pierwiastka w wielu dziedzinach. Ołów został sklasyfikowany nie tylko jako pierwiastek toksyczny, ale także jako mutagen. Powoduje wady wrodzone i uszkodzenia narządów wewnętrznych [1]. Z tego powodu wciąż potrzebne są szybkie, proste i tanie, a jednocześnie dostatecznie dokładne procedury oznaczania zawartości tego metalu w środowisku. Wśród wielu technik analitycznych dedykowanych do oznaczania ołowiu, potencjometria odgrywa ważną rolę ze względu na niski koszt oznaczenia, związany z taną aparaturą, prostotą pomiarów oraz krótkim czasem analizy. W metodzie tej bardzo istotną jest elektroda wskaźnikowa, której parametry wpływają na jakość uzyskanych wyników oznaczeń. Największą grupę elektrod wskaźnikowych stanowią elektrody jonoselektywne. W ostatnim czasie wzrosło zainteresowanie elektrodami bez roztworu elektrolitu wewnętrznego. Czujniki tego typu dzięki wykorzystaniu nowoczesnych materiałów w chwili obecnej nie ustępują parametrami elektrodom klasycznym, a w porównaniu z nimi są znacznie tańsze i wygodniejsze w użyciu [2-3]. Ma to znaczenie zwłaszcza w pomiarach terenowych, w których m.in. stosowane są elektrody jonoselektywne.

W niniejszej pracy do konstrukcji elektrod czułych na jony ołowiu zastosowano nowy materiał - nanokompozyt otrzymany z nanowłókien węglowych oraz heksafluorofosforanu heksylometyloimidazolu. Oba składniki tworzące kompozyt posiadają właściwości potencjalnie pożądane z punktu widzenia zastosowania ich jako modyfikatorów polimerowej membrany jonoselektywnej (hydrofobowość, dobre przewodnictwo elektryczne, wysoka pojemność elektryczna i odporność mechaniczna). Ponadto wzajemne oddziaływanie pierścieni imidazoliowych cieczy jonowej z powierzchnią nanowłókien węglowych powoduje steryczną i elektryczną stabilizację powstałego

kompozytu co ułatwia jego jednorodną dyspersję w fazie membrany. Co więcej właściwości elektrokatalityczne i elektryczne (pojemność) w porównaniu do produktów wyjściowych ulegają wzmocnieniu [4,5]. Materiał tego typu nie był dotychczas stosowany w konstrukcji elektrod jonoselektywnych.

Część eksperymentalna: W ramach przeprowadzonych badań przygotowano elektrody o różnej zawartości nanokompozytu (NK) w membranie wynoszącej odpowiednio: elektroda 1- 0% NK, elektroda 2- 1% NK, elektroda 3- 3% NK elektroda 4- 6% NK i elektroda 5- 9% NK. Membrana elektrody 1 bez nanokompozytu zawierała 0,5% soli lipofilowej (tetrakis (4-chlorofenyloboran potasu (KTpCIPB), ponadto membrany wszystkich elektrod zawierały 1% jonoforu (lead ionophore IV, Fluka), 33% polichloru winylu, 32,5% plastyfikatora adypinianu bisbutylopropylowego oraz od 32,5 do 24,5% plastyfikatora eteru nitrofenyloalkyloвого. Membrany przygotowano odważając do szklanej fiołki poszczególne składniki w odpowiednich proporcjach, otrzymaną mieszaninę homogenizowano w łaźni ultradźwiękowej przez 15 min., a następnie odpowietrzono ją za pomocą pompy próżniowej i kolejno pokrywano nią elektrodę platynową umieszczoną w teflonowej obudowie. Tak przygotowany czujnik ogrzewano w suszarce w temp. ok 90-100 °C przez 5 min. do uzyskania plastycznej membrany. Przed pomiarami elektrody kondycjonowano w roztworze jonów Pb(II) o stężeniu 1×10^{-3} M oraz 1×10^{-5} M. Badania właściwości elektrod wykonano przeprowadzając pomiary potencjometryczne (układ dwuelektrodowy: elektroda jonoselektywna-elektroda odniesienia Ag/AgCl) z wykorzystaniem wielokanałowego systemu zbierania danych potencjometrycznych Lawson Labs. oraz pomiary elektrochemicznej spektroskopii impedancyjnej (w układzie trójelektrodowym z dodatkową elektrodą pomocniczą GCE) za pomocą analizatora elektrochemicznego μ Autolab. Pomiary pH wykonano posługując się elektrodą szklaną i miernikiem pH Elmetron CX-742.

Wyniki: Efekt modyfikacji membrany dodatkiem nanokompozytu określono wyznaczając parametry analityczne elektrod tj. granica wykrywalności, zakres pomiarowy, nachylenie charakterystyki, zakres pH, selektywność, stabilność i odwracalność potencjału oraz parametry elektryczne tj. oporność membrany, pojemność elektryczna oraz oporność przeniesienia ładunku na granicy faz membrana elektroda wewnętrzna. Parametry te zebrano w Tabeli 1 i 2.

Tabela 1. Porównanie parametrów elektrod ołowiowych z różną zawartością nanokompozytu w membranie oraz elektrody niemodyfikowanej.

Parametr	Elektroda 1 (0% NK)	Elektroda 2 (1% NK)	Elektroda 3 (3% NK)	Elektroda 4 (6% NK)	Elektroda 5 (9% NK)
Nachylenie charakterystyki, mV/dakadę	29,9	31,91	31,8	31,5	30,7 58,4
Granica wykrywalności, mol L ⁻¹ (ppb)	$4,0 \times 10^{-7}$	$2,4 \times 10^{-7}$	$3,1 \times 10^{-8}$	$6,0 \times 10^{-9}$	$3,1 \times 10^{-6}$
Zakres pomiarowy, p _{aPb(II)}	2-6	2-6,3	2-7	2-8	2-5,3 5,3-7
Zakres pH, pH	4,0-7,4	3,8-7,5	3,3-7,5	3,1-7,6	3,1-7,6
Dryft potencjału, mV/h	8,5	3,1	0,67	0,11	0,12

Odtwarzalność potencjału, SD, mV	3,3	1,4	0,27	0,11	-
Oporność membrany, kΩ	762	224	178	46,5	38,1
Oporność przeniesienia ładunku, kΩ	9832	482	196	28,6	26,3
CPE Y ⁰ (N), μF	0,044 (0,991)	1,13 (0,960)	20,7 (0,879)	84,4 (0,886)	92,1 (0,801)

Na podstawie danych zawartych w Tabeli 1 można stwierdzić, że elektrody zawierające NK w membranie w porównaniu elektrody niemodyfikowanej charakteryzowały się niższą granicą wykrywalności oraz szerszym zakresem pomiarowym. Efekt ten był zależy od zawartości NK w membranie. Wraz ze wzrostem stężenia NK w membranie zaobserwowano coraz niższą granicę wykrywalności i szerszy zakres pomiarowy elektrod. Jednak dla zawartości 9% zaobserwowano dwa zakresy liniowości o różnych nachyleniach, nernstowski w zakresie wyższych stężeń i supernernstowski w zakresie stężeń niższych. Większą czułość elektrod z membraną modyfikowaną nanokompozytem można wytłumaczyć zwiększoną zdolnością ekstrakcyjną membrany w stosunku do ołowiu. Zwiększenie zawartości nanokompozytu w membranie zwiększa ekstrakcję jonów ołowiu do fazy membrany. W przypadku elektrody 5 (9% NK) efekt ten jest najsilniejszy, powodując supernernstowski nachylenie krzywej odpowiedzi elektrody w zakresie niskich stężeń. Modyfikacja membrany nanokompozytem powoduje również poprawę parametrów elektrycznych elektrod-zmniejszenie zarówno oporności membrany jak i oporności przeniesienia ładunku oraz zwiększenie pojemności warstwy podwójnej. Dodany do membrany nanokompozyt charakteryzuje się bardzo dobrą przewodnością elektryczną i skutecznie zmniejsza rezystancję membrany. Dyspersja NC w całej objętości membrany powoduje, że powierzchnia kontaktu fazy membrany i NC jest bardzo duża. Ułatwia to znacznie procesy dyfuzji i transport ładunku w fazie membranowej oraz na styku faz membrana/elektroda wewnętrzna, a w efekcie skutecznie poprawia stabilność i odwracalność potencjału elektrody.

Tabela 2. Wartości współczynników selektywności elektrody ołowiowej zawierającej 6% NK w membranie (elektroda 4) i elektrody niemodyfikowanej (elektroda 1).

Jon interferujący	K ^{Pot} _{Pb(II)/M}	
	Elektroda 1 (0% NK)	Elektroda 4 (6% NK)
K(I)	$2,5 \times 10^{-5}$	$3,2 \times 10^{-9}$
Na(I)	$7,9 \times 10^{-5}$	$5,0 \times 10^{-9}$
Mg(II)	$6,3 \times 10^{-6}$	$7,9 \times 10^{-9}$
Ca(II)	$1,3 \times 10^{-5}$	$6,3 \times 10^{-8}$
Li(I)	$1,6 \times 10^{-5}$	$6,3 \times 10^{-8}$
Ni(II)	$1,0 \times 10^{-6}$	$3,2 \times 10^{-7}$
Co(II)	$1,0 \times 10^{-6}$	$4,0 \times 10^{-7}$
Ba(II)	$1,6 \times 10^{-5}$	$4,0 \times 10^{-7}$
Zn(II)	$1,6 \times 10^{-6}$	$7,9 \times 10^{-7}$
Cd(II)	$6,3 \times 10^{-4}$	$3,2 \times 10^{-6}$
Cu(II)	$1,0 \times 10^{-3}$	$4,0 \times 10^{-5}$

Biorąc pod uwagę selektywność elektrod (Tabela 2) widać, że elektroda z membraną zawierającą NK wykazywała korzystniejsze wartości współczynników selektywności w porównaniu z elektrodą z membraną o klasycznym składzie. Efekt ten jest oczywiście związany z modyfikacją składu membrany za pomocą NK. Membrana elektrody 1 zawiera KTpCIPB, który wykazuje właściwości jonowymienne i zwiększa powinowactwo membrany do wszystkich kationów. Ciecz jonowa zawarta w NK dodanym do membrany elektrody 4 (6%NK) nie wykazuje właściwości jonowymiennych, ale dzięki budowie jonowej zwiększa siłę jonową membrany. Dzięki temu jony o dużym powinowactwie do jonoforu, w tym przypadku jony Pb(II), łatwiej przechodzą do fazy membranowej, co z kolei poprawia selektywność elektrody, również w stosunku do jonów wodorowych co obserwujemy w postaci szerszego zakresu pH elektrod.

Wnioski: Przedstawione wyniki badań potwierdzają użyteczność nanokompozytu nanowłókien węglowych i heksafluorofosforanu 1-heksylo-3-metyloimidazoliowego jako efektywnego składnika membran jonoselektywnych elektrod czułych na jony ołowiu. Nanokompozyt pełni wiele funkcji w elektrodzie, korzystnie zmieniając jej właściwości. Modyfikacja membrany za pomocą nanokompozytu zwiększa jej zdolność ekstrakcyjną w stosunku do ołowiu, dzięki czemu otrzymane elektrody wykazują niższą granicę wykrywalności i szerszy zakres pomiarowy oraz korzystniejsze wartości współczynników selektywności. Nanokompozyt ma charakter silnie hydrofobowy, a także zwiększa hydrofobowość membrany. Dzięki temu wypłukiwanie składników aktywnych z fazy membranowej jest znacznie ograniczone, co skutkuje bardzo dobrą długotrwałą stabilnością elektrod. Ponadto modyfikowane membrany charakteryzują się zmniejszoną rezystancją i zwiększoną pojemnością. Dzięki temu otrzymane elektrody charakteryzowały się stabilnym i odwracalnym potencjałem. Zastosowanie nanokompozytu jako składnika membrany jonoczułej jest proste, dzięki czemu przygotowanie elektrody jest łatwiejsze i szybsze w porównaniu do elektrod z warstwą pośrednią np. polimery przewodzące lub nanomateriały węglowe. Jest to dodatkowa zaleta zastosowania nanokompozytu.

Literatura:

1. T. Sanders, Y. Liu, V. Buchner, P.B. Tchounwou, *Reviews on Environmental Health*, 24 (2009) 15.
2. C. Wardak, *Electroanalysis*, 24 (2012) 85.
3. C. Wardak, K. Pietrzak, M. Grabarczyk, *Water*, 13 (2021) 2869.
4. X. Wang, W. Zhang, D. Wang, H.L. Zhuang, S. Li, L. Fan, X. Wang, Y. He, Y. Lu, *Energy Storage Materials*, 26 (2020) 378.
5. A. Cetinkaya, S.I. Kaya, G. Ozelikay, F. Budak, S.A. Ozkan, *Critical Reviews in Analytical Chemistry* 2022, w druku, doi:10.1080/10408347.2022.2109125.

BADANIA WŁAŚCIWOŚCI ELEKTRYCZNYCH MATERIAŁÓW KOMPOZYTOWYCH POD KĄTEM ICH ZASTOSOWANIA W KONSTRUKCJI CZUJNIKÓW POTENCJOMETRYCZNYCH

C. WARDAK¹, K. PIETRZAK¹, K. MORAWSKA¹, S. MALINOWSKI²,

¹Uniwersytet Marii Curie-Skłodowskiej, Wydział Chemii, Instytut Nauk Chemicznych, Katedra Chemii Analitycznej, pl. Marii Skłodowskiej-Curie 3, 20-031 Lublin,

²Politechnika Lubelska, Wydział Budownictwa i Architektury, Katedra Inżynierii Materiałów Budowlanych i Geoinżynierii, ul. Nadbystrzycka 40, 20-618 Lublin.

Abstrakt: W pracy przedstawiono wyniki badań właściwości elektrycznych nanomateriałów kompozytowych otrzymanych z wielościennych nanorurek węglowych (MWCNTs) oraz nanowłókien polianiliny (PANINFs) w różnym stosunku masowym 2:1, 1:1, 1:2. Badania wykonano testując elektrody z węgla szklatego modyfikowane cienką warstwą nanomateriału. Za pomocą pomiarów chronopotencjometrycznych oraz elektrochemicznej spektroskopii impedancyjnej określono oporność elektrod oraz pojemność warstwy podwójnej. Stwierdzono, że nanokompozyty posiadają korzystniejsze parametry elektryczne (mniejszą oporność oraz większą pojemność) z punktu widzenia wykorzystania ich w konstrukcji elektrod jonoselektywnych w porównaniu do tworzących je komponentów. Najlepsze parametry właściwości wykazywał kompozyt MWCNTs: PANINFs w stosunku 1:2.

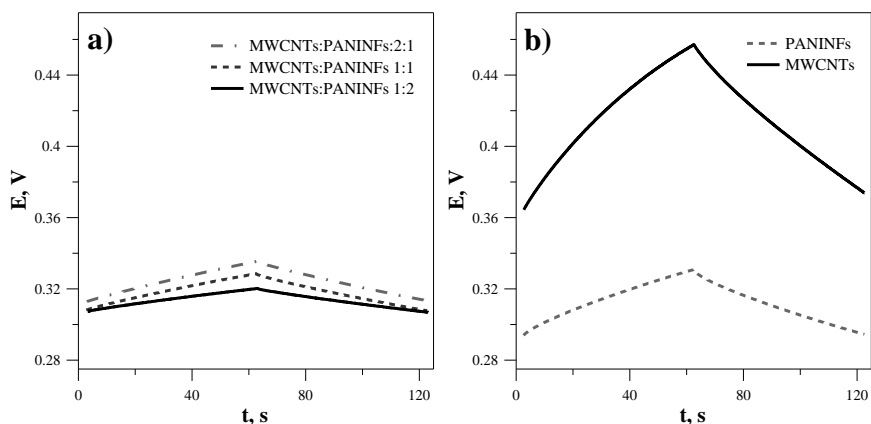
Wprowadzenie: Współcześnie najintensywniej badany i najczęściej opisywany rodzajem czujników potencjometrycznych są elektrody jonoselektywne ze stałym kontaktem [1-2]. W elektrodach tego typu wyeliminowano obecny w elektrodach klasycznych roztwór wewnętrzny pełniący rolę łącznika pomiędzy elektrodą wyprowadzającą a membraną jonoselektywną. Dla elektrod ze stałym kontaktem bardzo istotne jest odpowiednie dobranie materiału, który będzie spełniał funkcję przetwornika jon-elektron, umożliwiając tym samym prawidłową pracę elektrod dzięki zapewnieniu odpowiedniej stabilności i odtwarzalności potencjału. Dobranie odpowiedniego materiału przewodzącego jest szczególnie istotne ze względu na znaczący wpływ rodzaju warstwy pośredniej również na stabilność składu membrany jonoselektywnej [3]. Nowoopracowane materiały mające pełnić funkcję stałego kontaktu powinny spełniać szereg warunków. W pierwszej kolejności muszą być to materiały o wysokiej pojemności objętościowej zapewniającej stabilność potencjału oraz stabilne chemicznie, nie generujące żadnych reakcji ubocznych w procesie transdukcji jon-elektron. Ponadto proces zamiany pomiędzy przewodnością jonową i elektronową powinien być odwracalny. Istotna jest również wystarczająca hydrofobowość materiału, aby pomiędzy materiałem elektrody wewnętrznej a membraną jonoselektywną nie tworzyła się warstwa wodna [4]. Pierwszymi materiałami zastosowanymi jako stały kontakt były polimery przewodzące. Z tej grupy związków stosowano w tym celu już polipirol (PPy), a następnie poli(3,4-etylenodiotyofen) (PEDOT), poli(3-oktylotyofen) (POT), czy polianilinę (PANI) [5-6]. Do konstrukcji czujników zastosowano również różnego rodzaju nanostrukturalne polimery przewodzące głównie na bazie polianiliny [7]: w postaci nanorurek, nanowłókien, nanodrutów. Równie popularną grupą materiałów stosowanych jako stały kontakt są nanomateriały węglowe przede wszystkim jedno

(SWCNTs) - i wielościennie nanorurki węglowe (MWCNTs), ale też grafen, fullereny, mezoporowaty węgiel z nadrukiem koloidalnym (CIM), oraz sadza [8-10]. W ostatnim czasie w SCISEs zaczęto stosować materiały kompozytowe uzyskane na bazie nanomateriałów węglowych [11-14]. Materiały te łączą pożądane właściwości składników, które często wykazują właściwości synergistyczne. Dzięki temu zastosowanie nanokompozytu jest korzystniejsze niż pojedynczego komponentu. Przede wszystkim nanokompozyt spełnia podstawową funkcję przetwornika jonowo-elektronowego, a dodatkowo w zależności od rodzaju kompozytu uzyskuje się inne korzyści np. zwiększoną hydrofobowość.

W niniejszej pracy przedstawiono otrzymywanie i badanie właściwości elektrycznych nowego nanomateriału kompozytowego otrzymanego z MWCNTs i PANINFs. Biorąc pod uwagę właściwości komponentów wyjściowych uzyskany kompozyt wydaje się być dobrym materiałem do konstrukcji SCISEs.

Część eksperymentalna: Nanokompozyty o stosunku wagowym MWCNTs: PANINFs równym 1:2, 1:1 i 2:1 otrzymano poprzez zmieszanie składników w tetrahydrofuranie (THF) 10 mg/ml i homogenizację mieszaniny w łaźni ultradźwiękowej przez godzinę. Analogicznie przygotowano suspensje PANINFs i MWCNTs. Następnie, 10 μ l zhomogenizowanej zawiesiny naniesiono na odpowiednio oczyszczoną i wysuszoną powierzchnię elektrody z węgla szklatego (GCE) i pozostawiono do odparowania rozpuszczalnika. Tak przygotowane elektrody stosowano jako elektrody pracujące w pomiarach chronopotencjometrycznych oraz elektrochemicznej spektroskopii impedancyjnej. Pomiarzy te prowadzono w układzie 3-elektrodowym, z elektrodą odniesienia Ag/AgCl (Metrohm 6.0733.100) oraz elektrodą pomocniczą GC 2 mm/65 mm. Wszystkie pomiary przeprowadzono w roztworze NaCl o stężeniu 10^{-1} M. Widma impedancyjne rejestrowano w zakresie częstotliwości 0,1-100 kHz przy potencjale obwodu otwartego z amplitudą 10 mV. W pomiarach chronopotencjometrycznych przykładano stały prąd o wartości +1 μ A przez, a następnie prąd o wartości -1 μ A przez kolejne 60 s, z jednoczesną rejestracją potencjału elektrody. Do wykonania powyższych pomiarów, i dopasowania obwodu zastępczego otrzymanych widm impedancji wykorzystano analizator elektrochemiczny AUTOLAB (Eco Chemie) oraz oprogramowanie NOVA 2.1.

Wyniki: Przeprowadzone pomiary miały na celu wyznaczenie parametrów elektrycznych badanych materiałów. Otrzymane krzywe chronopotencjometryczne przedstawiono na rys.1. Na podstawie przebiegu tych krzywych, korzystając z zależności: $R=E/i$; oraz $C=i/(\Delta E/\Delta t)$ (gdzie: E – skok potencjału przy zmianie kierunku prądu, i – natężenie prądu, $\Delta E/\Delta t$ - nachylenie prostoliniowego odcinka krzywej chronopotencjometrycznej), wyznaczono pojemność elektryczną (C) i całkowitą oporność elektrody (R) [6]. Otrzymane dane zamieszczono w Tabeli 1.

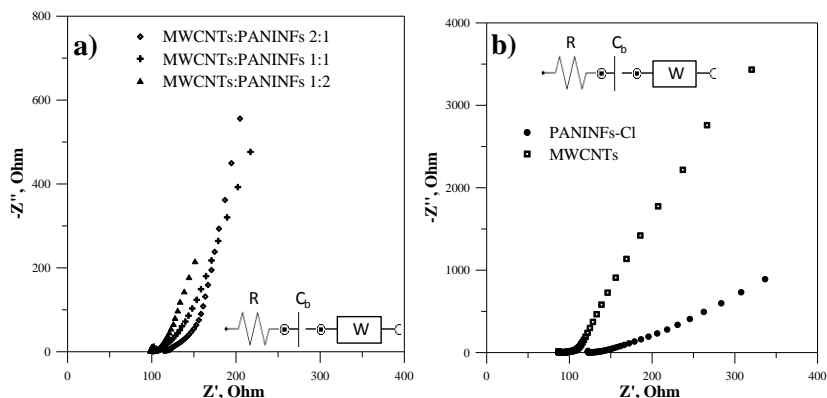


Rys.1. Krzywe chronopotencjometryczne wyznaczone dla elektrod GC modyfikowanych nanokompozytami (a) oraz nanowłóknami polianiliny i wielościennymi nanorurkami węglowymi (b).

Tabela 1. Wartości parametrów elektrycznych elektrod GCE modyfikowanych nanokompozytami oraz nanomateriałami wyznaczone metodą chronopotencjometryczną.

Rodzaj elektrody	R [Ω]	C_{dl} [μF]
GCE/MWCNTs: PANINFs 1:2	214	7160
GCE/MWCNTs: PANINFs 1:1	312	3011
GCE/MWCNTs: PANINFs 2:1	369	2704
GCE/MWCNTs	610	678
GCE/PANINFs	637	1819

Na rys.2 przedstawiono widma impedancyjne zarejestrowane dla badanych elektrod oraz dopasowany do nich elektryczny obwód zastępczy, za pomocą którego wyznaczone parametry elektryczne elektrod. Obwód ten zawiera nieskompensowaną oporność (R) (jest to głównie oporność elektrolitu), impedancję Warburga (W) związaną z transportem jonów w warstwie nanomateriału i pojemność warstwy podwójnej (C_{dl}) [15]. Wyznaczone dane zebrano w Tabeli 2.



Rys.2. Widma EIS zarejestrowane dla elektrod GC modyfikowanych nanokompozytami (a) oraz nanowłóknami polianiliny i wielościennymi nanorurkami węglowymi (b).

Tabela 2. Wartości parametrów elektrycznych wyznaczonych z widm impedancyjnych zarejestrowanych dla elektrod GCE modyfikowanych nanokompozytami oraz nanomateriałami.

Rodzaj elektrody	R [Ω]	W [$m\Omega s^{1/2}$]	C_{dl} [μF]
GCE/MWCNTs: PANINFs 1:2	101	13	7009
GCE/MWCNTs: PANINFs 1:1	103	8,6	3400
GCE/MWCNTs: PANINFs 2:1	108	8,0	3123
GCE/MWCNTs	95	5,8	588
GCE/PANINFs	123	4,8	2104

Wnioski: Ponieważ wszystkie elektrody różniły się jedynie rodzajem nanomateriału pokrywającego GCE, zaobserwowane różnice wynikały z ich odmiennych właściwości. Z analizy parametrów elektrycznych podanych w Tabeli 1 i 2, widać że badane nanomateriały wykazywały różne właściwości elektryczne. W przypadku nanokompozytów zaobserwowano efekt synergiczny. Wszystkie nanokompozyty miały większą pojemność warstwy podwójnej C_{dl} oraz mniejszą oporność niż nanomateriały, z których je otrzymano, tj. MWCNTs i PANINFs. Nanokompozyt MWCNTs: PANINFs 1:2 charakteryzował się najmniejszą opornością i największą wartością C_{dl} = ok. 7000 μF , która była ponad dziesięciokrotnie większa niż wartość C_{dl} uzyskana dla MWCNTs i ponad trzykrotnie większa niż C_{dl} uzyskane dla PANINFs. Podsumowując można stwierdzić, że właśnie ten nanokompozyt będzie najlepszym materiałem jako stały kontakt w elektrodach jonoselektywnych.

Literatura:

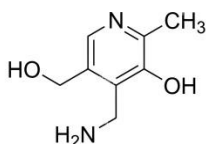
1. C. Rousseau, P. Bühlmann, Trends in Analytical Chemistry, 140 (2021) 116277.
2. Y. Shao, Y. Ying, J. Ping, Chemical Society Review, 49 (2020) 4405.
3. B. Paczosa-Bator, R. Piech, L. Cabaj, Electrochimica Acta, 85 (2012) 104.
4. T. Yin, W. Qin, Trends in Analytical Chemistry, 51 (2013) 79.
5. A. Cadogan, Z. Gao, A. Lewenstam, A. Ivaska, D. Diamond, A. Lewenstam, Z. Gao, Analytical Chemistry, 64 (1992) 2496.
6. J. Bobacka, Analytical Chemistry, 71 (1999) 4932.
7. K. Pietrzak, C. Wardak, S. Malinowski, Applied Nanoscience, 11 (2021) 2823.
8. G.A. Crespo, S. Macho, F.X. Rius, Analytical Chemistry, 80 (2008) 1316.
9. V. Schroeder, S. Savagatrup, M. He, S. Lin, T.M. Swager, Chemical Reviews, 119 (2019) 599.
10. F. Li, J. Ye, M. Zhou, S. Gan, Q. Zhang, D. Han, L. Niu, Analyst, 137 (2012) 618.
11. Y. Liu, Y. Liu, R. Yan, Y. Gao, P. Wang, Electrochimica Acta, 331 (2020) 135370.
12. K. Pietrzak, C. Wardak, Sensors & Actuators: B. Chemical, 348 (2021) 130720.
13. C. Wardak, K. Pietrzak, M. Grabarczyk, Water, 13 (2021) 2869.
14. C. Wardak, K. Morawska, B. Paczosa-Bator, M. Grabarczyk, Materials, 16 (2023) 1003.
15. F. Sundfors, J. Bobacka, Journal of Electroanalytical Chemistry, 572 (2004) 309.

WPLYW PIRYDOKSAMINY NA ELEKTROWYDZIELANIE CYNKU NA RTĘCI

J. NIESZPOREK, P. PIRÓG, Uniwersytet Marii Curie-Skłodowskiej, Wydział Chemii, Instytut Nauk Chemicznych, Katedra Chemii Analitycznej, pl. Marii Skłodowskiej-Curie 3, 20-031 Lublin.

Abstrakt: Wykazano, że pirydoksamina adsorbując się na powierzchni rtęci tworzy kompleks aktywny z jonami depolaryzatora ułatwiający wymianę ładunku podczas reakcji elektrodowej. Pełni więc rolę katalizatora elektroredukcji jonów Zn(II). Zdolności przyspieszające witaminy są największe w zakresie jej niższych stężeń $c \leq 7,0 \cdot 10^{-6}$ M.

Wprowadzenie: Prezentowane badania dotyczą wpływu pirydoksaminy na elektroredukcję jonów Zn(II) w buforze octanowym o pH=6. Elektroredukcja tych jonów na rtęci jest procesem quasi-odwracalnym, natomiast pirydoksamina adsorbuje się na powierzchni elektrody wpływając tym samym na zmianę kinetyki analizowanej reakcji. Pirydoksamina (rys.1) jest jedną z form witaminy B6 będącą kofaktorem dla różnorodnych reakcji biochemicznych regulujących podstawowy metabolizm komórkowy. Bierze udział w metabolizmie aminokwasów, glikogenu i kwasów tłuszczowych oraz syntezie neuroprzekaźników, takich jak serotonina i dopamina [1]. Ponadto jest skuteczna w zapobieganiu nefropatii i ma korzystne działanie w lipidemii, białkomoczu i miażdżycy tętnic [2]. Ostatnie badania nad pirydoksamina wskazują, że jest ona obiecującym kandydatem na farmaceutyk w leczeniu powikłań cukrzycowych i innych chorób przewlekłych. Cynk z kolei jest jednym z niezbędnych pierwiastków śladowych dla organizmu człowieka. Ma działanie przeciwutleniające, stabilizujące błonę komórkową i jest szeroko zaangażowany w regulację proliferacji komórek, syntezę białek, odpowiedź immunologiczną oraz funkcje hormonalne i fizjologiczne.



Rys. 1. Wzór cząsteczki pirydoksaminy.

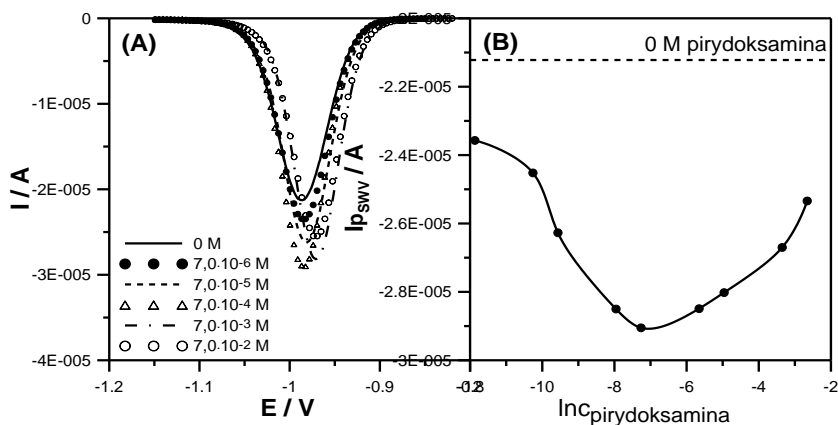
Odgrywa kluczową rolę w różnicowaniu, rozwoju i aktywacji limfocytów T. Pełni rolę przekaźnika odpowiadającego za sygnały zewnątrzkomórkowe poprzez regulację zmian jej wewnątrzkomórkowego stężeniu i hamuje uwalnianie czynników zapalnych poprzez stymulowanie komórek odpornościowych [3]. Biologiczne znaczenie cynku i pirydoksaminy oraz ich zachowanie na elektrodzie rtęciowej zachęca do badań elektrochemicznych z ich udziałem.

Część eksperymentalna: Pomiar prowadzono przy użyciu analizatora μ Autolab Fra2 firmy Eco Chemie, w trójelektrodowym układzie z KER jako elektrodą pracującą, elektrodą chlorosrebrową z nasyconym NaCl jako elektrodą odniesienia oraz spiralą platynową jako elektrodą pomocniczą. Naczynko pomiarowe było termostatowane.

Badania prowadzono w temperaturze 25°C. Elektrode rtęciową CGMDE firmy MTM Kraków stosowano jako kąpiącą (DME) lub wiszącą (HMDE). Do badań wykorzystano elektrochemiczną spektroskopię impedancyjną EIS, voltamperometrię cykliczną CV, voltamperometrię fali prostokątnej (SWV) oraz polarografię DC.

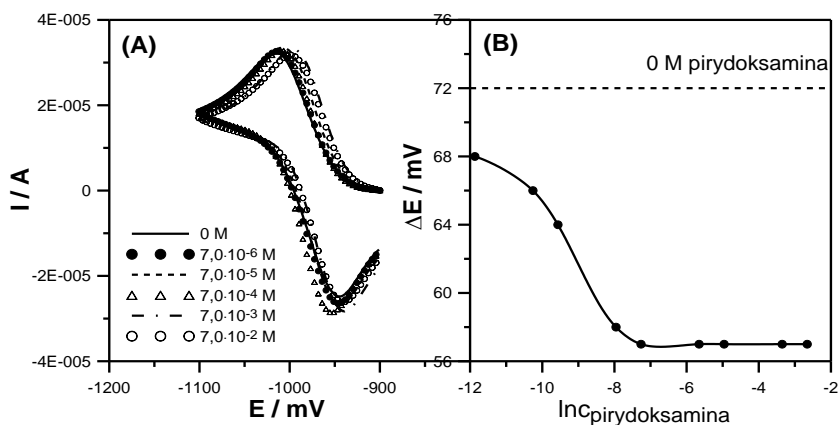
Do przygotowania roztworów użytych w badaniach wykorzystano odczynniki cz.d.a.: pirydoksaminę firmy Sigma, $Zn(NO_3)_2$ oraz $NaClO_4$ firmy Fluka. Rolę depolaryzatora pełniły jony $Zn(II)$ ($5,0 \times 10^{-3}$ M $Zn(NO_3)_2$), a funkcję elektrolitu podstawowego bufor octanowy o pH=6. Jako katalizator analizowanego procesu elektrodowego została zastosowana pirydoksamina w zakresie stężeń: $7,0 \times 10^{-6}$ M do 7×10^{-2} M. Wszystkie roztwory przygotowywane były bezpośrednio przed pomiarem z wody oczyszczonej w systemie Merck Milipore i odfinane azotem przez 20 minut.

Wyniki: W celu jakościowego określenia wpływu pirydoksaminy na kinetykę elektroredukcji jonów cynku (II) na rtęci zarejestrowano voltamperogramy SWV dla roztworu podstawowego niezawierającego witaminy oraz dla roztworów o jej wzrastających stężeniach. Wybrane voltamperogramy pokazano na rys.2(A).



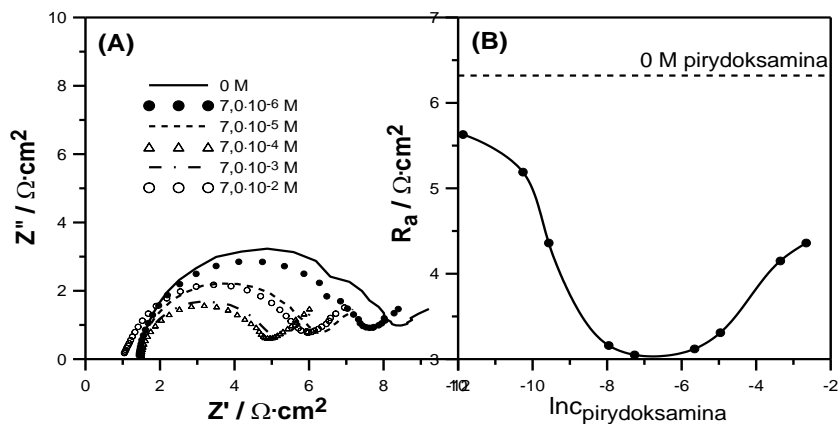
Rys.2. Voltamperogramy SWV elektroredukcji jonów $Zn(II)$ w buforze octanowym o pH=6 oraz w obecności różnych ilości pirydoksaminy (A). Na rys. (B) pokazano zależność prądów pików SWV w funkcji stężenia pirydoksaminy.

Jak wynika z rys.2(B) wzrost stężenia pirydoksaminy powoduje stopniowy wzrost wysokości pików SWV (bezwzględna wartość prądu pików) świadczący o katalitycznym wpływie witaminy na analizowany proces elektrodowy. Zachowanie takie obserwowane jest w roztworach $c_{\text{pirydoksaminy}} \leq 7,0 \times 10^{-4}$ M. Dalszy wzrost stężenia witaminy B6 powoduje spadek wysokości pików. Niemniej jednak, zawsze są to wysokości większe od wysokości pików odpowiadającym roztworowi podstawowemu. Podobne prawidłowości można zaobserwować również z analizy voltamperogramów CV (rys.3(A)).



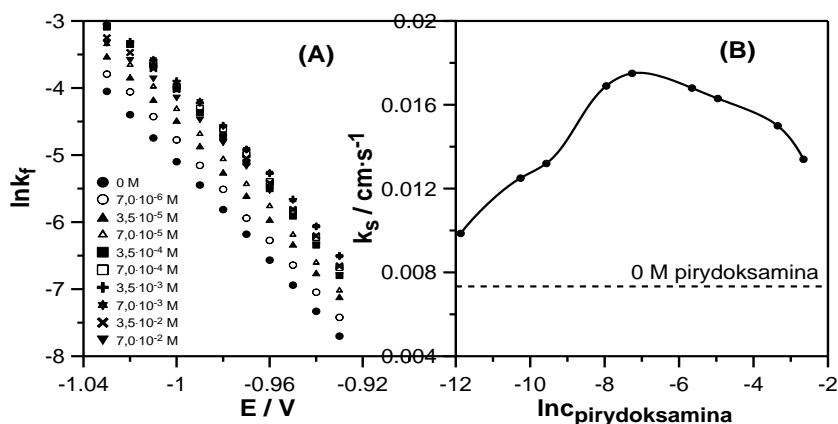
Rys.3. Wybrane voltamperogramy CV (A) oraz zależność różnicy potencjałów pików anodowego i katodowego na voltamperogramach CV w funkcji stężenia pyrydosaminy (B) dla elektroredukcji Zn(II) w buforze octanowym o pH=6 w nieobecności i obecności pyrydosaminy.

Wartość różnicy między potencjałami pików anodowego i katodowego na voltamperogramach CV maleje ze wzrostem stężenia pyrydosaminy do $c=7,0 \times 10^{-4}\text{ M}$, by przy dalszym wzroście jej stężenia przyjmować nieco wyższe wartości ΔE . Należy nadmienić, że są one zawsze niższe od ΔE dla roztworu. Jest to kolejny dowód na przyspieszające właściwości pyrydosaminy w kinetyce elektroredukcji Zn(II).



Rys.4. Wybrane widma EIS (A) oraz wyznaczone w oparciu o nie wartości minimalnej oporności aktywacyjnej R_a w funkcji stężenia pyrydosaminy (B) dla elektroredukcji Zn(II) w buforze octanowym o pH=6 w nieobecności i obecności pyrydosaminy.

W celu wyznaczenia standardowych stałych szybkości wszystkich układów eksperymentalnych wykonano pomiary EIS (przykładowe na rys.4(A)). Zarejestrowane widma posłużyły do wyznaczenia oporności aktywacyjnej związanej z reakcją elektrodową, a następnie do obliczenia stałych szybkości w funkcji potencjału elektrody (rys. 4(A)). Podobnie do wcześniej wyciągniętych wniosków, również zmiany wartości R_a ze wzrostem stężenia witaminy B6 świadczą o przyspieszaniu reakcji elektrodowej przez pyrydosaminę i o tym, że dynamika tej katalizy ulega zmianie.



Rys.5. Logarytmiczne zależności stałych szybkości elektroredukcji jonów Zn(II) w w buforze octanowym o pH=6 w funkcji potencjału elektrody w nieobecności i obecności pirydoksaminy (A) oraz zależność standardowych stałych szybkości k_s w funkcji stężenia pirydoksaminy (B).

Na podstawie zależności $\ln k_f = f(E)$ przedstawionych na rys.5(A) oraz znajomości wartości potencjałów formalnych dla każdego z analizowanych układów możliwe było wyznaczenie wartości standardowych stałych szybkości k_s . Zostały one pokazane na rys.5(B). Charakteryzują one dokładnie wpływ pirydoksaminy na kinetykę elektrowydzielania cynku na rtęci.

Wnioski: Na podstawie zebranego materiału doświadczalnego można określić, że pirydoksamina katalizuje elektroredukcję Zn(II) na elektrodzie rtęciowej w całym zakresie analizowanych stężeń. Odpowiedzialny za to jest kompleks aktywny tworzący się na powierzchni elektrody pomiędzy zaadsorbowanymi cząsteczkami witaminy a jonami depolaryzatora. Ułatwia on wymianę ładunku w czasie reakcji elektrodowej [4]. Spadek zdolności przyspieszających pirydoksaminy obserwowany powyżej stężenia $7,0 \times 10^{-4}$ M wynika zapewne ze zmiany stanu powierzchni elektrody i częściowego jej blokowania adsorbującymi się cząsteczkami witaminy.

Literatura:

1. S.H. Lee, M. Tsutsui, A. Matsunaga, T. Oe, Toxicology Research, 39 (2023) 147.
2. M.D.G. van den Eynde, A.J.H.M. Houben, J.L.J. M. Scheijen, A.M.A. Linkens, P.M. Niessen, N. Simons, N.M.J. Hanssen, Y.H.A.M. Kusters, S.J.M.P. Eussen, T. Miyata, C.D.A. Stehouwer, C.G. Schalkwijk, Diabetes Obesity and Metabolism, 25 (2023) 1.
3. Q. Shi, X. Shen, Ch. Long, Z. Mi, Y. Li, R. Ma, Journal of Trace Elements in Medicine and Biology, 75 (2023) 127094.
4. J. Nieszporek, European Journal of Chemical Physics and Physical Chemistry, 24 (2023) e202200394.

WPLYW STEZENIA WITAMINY B7 NA ZMIANE JEJ WLASCIWOSCI KATALITYCZNYCH W PROCESIE ELEKTRODOWYM Zn(II)/Zn(Hg)

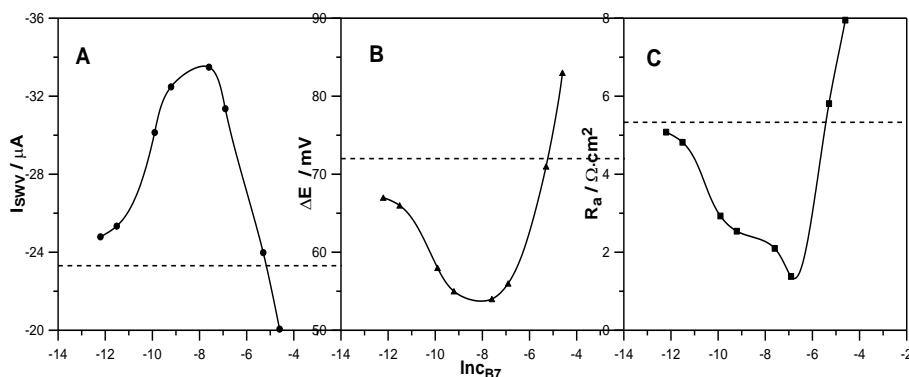
J. NIESZPOREK, D. GUGALA-FEKNER, Uniwersytet Marii Curie-Skłodowskiej, Wydział Chemii, Instytut Nauk Chemicznych, Katedra Chemii Analitycznej, pl. Marii Skłodowskiej-Curie 3, 20-031 Lublin.

Abstrakt: Przeprowadzone badania wskazują na przyspieszający wpływ biotyny na elektrodredukcję jonów Zn(II) na elektrodzie rtęciowej w roztworach $c_{B7} \leq 5 \times 10^{-4}$ M. W bardziej stężonych roztworach witaminy kataliza nadal występuje, ale traci na intensywności ($1 \times 10^{-3} \text{ M} \leq c_{B7} \leq 5 \times 10^{-3} \text{ M}$), aż finalnie dochodzi do inhibicji procesu elektrodowego ($c_{B7} = 1 \times 10^{-2} \text{ M}$). Właściwości katalityczne witaminy B7 w zakresie jej niższych stężeń są efektem tworzenia się na powierzchni elektrody kompleksu aktywnego jon depolaryzatora-witamina B7. Dzięki temu zostaje ułatwiona wymiana elektronów podczas reakcji elektrodowej. Zmiana wpływu witaminy na kinetykę elektrowydzielania cynku na rtęci przy dalszym wzroście jej stężenia wynika zapewne ze zmiany stanu powierzchni elektrody.

Wprowadzenie: Do prawidłowego funkcjonowania organizmu człowiek potrzebuje wystarczającej ilości witamin, minerałów i pierwiastków śladowych. Taki stan możliwy jest dzięki zbilansowanej diecie, ale również dzięki jej suplementacji. Połączenie cynku i witaminy B7 może być bardzo pomocne w uzyskaniu silnego wzrostu włosów, szybkiego gojenia się ran i efektywnej odnowy komórkowej. Należy podkreślić, że witamina B7 jest niezbędnym koenzymem wykorzystywanym przez rodzinę enzymów biotynowych do wiązania, przenoszenia i usuwania CO₂. Ciekawe jest to, że nie zawiera nukleotydu, a zatem nie może wiązać RNA, co jest ważną cechą w świecie kwasów nukleinowych. Powoduje najsilniejszą znaną niekowalencyjną interakcję cząsteczka-białko, z wyjątkiem możliwych interakcji z udziałem kofaktorów metali. Femtomolowe i pikomolowe wiązanie biotyny odpowiednio z awidyną i streptawidyną jest bardzo istotne w projektowaniu leków [1]. Z kolei cynk jest niezbędnym pierwiastkiem śladowym i ważnym przeciwutleniaczem, który utrzymuje integralność funkcji komórkowych organizmu. Pełni również funkcje przeciwzapalne i regulujące metabolizm [2]. Z punktu widzenia badań elektrochemicznych jest on bardzo „wdzięcznym” depolaryzatorem ze względu na jego quasiodwracalną redukcję na rtęci. Daje to możliwość obserwacji zmian kinetyki reakcji zarówno w kierunku jej inhibicji jak i przyspieszania. Dodatkową zaletą jest fakt, że powstały w wyniku redukcji cynk łatwo tworzy amalgamat z rtęcią. Ponadto jony Zn(II) w obecności różnych adsorbatów organicznych na ogół nie ulegają indukowanej adsorpcji [3]. Pozwala to na uniknięcie zbyt skomplikowanych układów eksperymentalnych. Pamiętając o istotnej roli zarówno cynku jak i witaminy B7 w prawidłowym funkcjonowaniu organizmu oraz zważywszy na fakt, że powierzchnia rtęci jest hydrofobowa podobnie jak powierzchnia błony komórkowej oraz że wartości potencjałów elektrody rtęciowej są zbliżone do tych na błonach komórkowych wydaje się, że wybrane do pomiarów układy są atrakcyjne. Można je traktować jako modelowe dla rzeczywistych występujących na granicy błon biologicznych.

Część eksperymentalna: Pomiary wykonano wykorzystując analizator elektrochemiczny μ Autolab firmy Eco Chemie (Holandia), w trójelektrodowym układzie: kąpiąca elektroda rtęciowa (elektroda pracująca), elektroda chlorosrebrowa z nasyconym NaCl (elektroda odniesienia) i spirala platynowa (elektroda pomocnicza). Elektroda rtęciowa z kontrolowaną powierzchnią kropli (CGMDE) została wykonana przez MTM w Krakowie i używana była jako kąpiąca (DME) lub wisząca (HMDE) Pomiary wykonywano w termostatowanym naczynku w temperaturze 25 °C, w buforze octanowym o pH=6,0 jako elektrolicie podstawowym. Rolę depolaryzatora pełniły jony cynku (producent Aldrich), których stężenie wynosiło $5,0 \times 10^{-3}$ M. Substancją zmieniającą kinetykę rozpatrywanej reakcji elektrodowej była witamina B7 (producent Sigma). Analizowane roztwory przygotowano bezpośrednio przed pomiarem ze świeżo demineralizowanej, w systemie Merc Milipore, wody. Do odtleniania roztworów używano azotu, który wstępnie przepuszczano przez płuczki z wodą demineralizowaną. W części eksperymentalnej wykorzystano woltamperometrię fali prostokątnej SWV, woltamperometrię cykliczną CV, polarografię stałoprądową DC oraz elektrochemiczną spektroskopię impedancyjną EIS.

Wyniki: Przeprowadzone badania mają na celu określenie wpływu witaminy B7 na kinetykę elektroredukcji jonów Zn(II) na elektrodzie rtęciowej. Na podstawie przeprowadzonych badań można stwierdzić, że w zależności od zakresu stosowanych stężeń witaminy B7 jest ona albo katalizatorem albo inhibitorem analizowanego procesu. W zakresie najniższych stosowanych stężeń $c_{B7} \leq 5 \times 10^{-4}$ M przyspiesza elektrowydzielanie cynku na rtęci. Świadczy o tym: wzrost wysokości pików SWV w stosunku do tej uzyskanej w nieobecności witaminy (rys. 1A) oraz spadek odległości pomiędzy pikami anodowym i katodowym (rys.1B) i wartości oporności R_a poniżej wartości wyznaczonej w roztworze podstawowym (rys.1C).



Rys.1. Wartości: prądów pików SWV (A), różnicy potencjałów pików anodowego i katodowego na woltamperogramach CV (B) oraz minimalnej oporności aktywacyjnej wyznaczone na podstawie widm EIS (C) dla elektroredukcji Zn(II) w buforze octanowym o pH=6 w funkcji stężenia witaminy B7. Liniją przerywaną zaznaczono odpowiednie wartości w roztworze podstawowym w nieobecności witaminy.

W zakresie stężeń $1 \times 10^{-3} \text{ M} \leq c_{B7} \leq 5 \times 10^{-3} \text{ M}$ efekt przyspieszania spada, ale nadal jest obecny. Wysokość pików SWV jest wciąż większa od tej odpowiadającej roztworowi depolaryzatora (zaznaczona na rys.1 linią przerywaną), a wartości ΔE mniejsze.

Przy najwyższym z zastosowanych stężeń witaminy B₇ 1×10^{-2} M wysokość pików SWV jest mniejsza, a wartości ΔE i R_a większe od wartości odpowiadających roztworowi podstawowemu. Obserwuje się wówczas inhibujący wpływ biotyny na analizowany proces elektrodowy. Ta jakościowa ocena wpływu witaminy na kinetykę elektrowydziałania cynku na rtęci znajduje swoje potwierdzenie w zmianach wartości wyznaczonych standardowych stałych szybkości pierwszego i drugiego etapu tego procesu (Tabela 1).

Tabela 1. Wartości etapowych standardowych stałych szybkości elektrodredukcji 5×10^{-3} M Zn(II) w buforze octanowym o pH=6 oraz w obecności różnych ilości witaminy B₇.

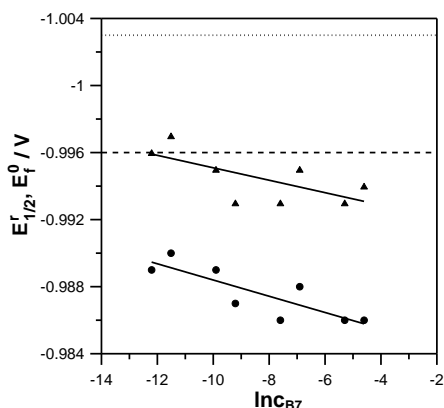
c_{B7} [M]	0	5×10^{-6}	1×10^{-5}	5×10^{-5}	1×10^{-4}	5×10^{-4}	1×10^{-3}	5×10^{-3}	1×10^{-2}
$10^{-3} k_{s1}$ [cm/s]	6,62	7,16	7,41	12,79	15,27	17,03	11,16	7,28	3,74
$10^{-3} k_{s2}$ [cm/s]	8,09	8,53	9,10	13,82	16,05	20,49	16,33	8,30	5,95

Uzyskane w wyniku pomiarów EIS dane pozwoliły na obliczenie stałych szybkości elektrodredukcji jonów cynku w funkcji potencjału elektrody, a następnie wyznaczenie wartości standardowych stałych szybkości pierwszego i drugiego etapu elektrowydziałania cynku na rtęci. Jak można się było spodziewać w zakresie niższych stężeń witaminy B₇ wartości standardowych stałych szybkości zarówno pierwszego jak i drugiego etapu rosą (Tabela 1).

Ponadto można zauważyć, że zarówno w nieobecności jak i obecności witaminy B₇ pierwszy etap elektrodredukcji jest wolniejszy od drugiego.

Nieznaczne zmiany wartości odwracalnych potencjałów półfali i potencjałów formalnych (rys.2) pozwalają wnioskować, że w analizowanych roztworach nie tworzą się trwałe kompleksy witaminy B₇ z cynkiem. Niemniej jednak w specyficznych warunkach jakie panują na powierzchni elektrody taki nietrwały kompleks tworzy się i ułatwia wymianę ładunku w czasie reakcji elektrodowej [4-6].

Z kolei za inhibujący wpływ biotyny przy jej najwyższym stosowanym stężeniu może odpowiadać blokowanie powierzchni elektrody adsorbującymi się na niej cząsteczkami witaminy B₇ [7].



Rys.2. Wartości odwracalnych potencjałów półfali $E'_{1/2}$ (●) i potencjałów formalnych E^0 (▲) elektrodredukcji Zn(II) w buforze octanowym o pH=6 w funkcji stężenia witaminy B₇. Linia przerywaną zaznaczono wartość $E'_{1/2}$, a linią kropkowaną wartość E^0 w roztworze podstawowym w nieobecności witaminy.

Wnioski: Przeprowadzone badania wpływu witaminy B7 na kinetykę elektroredukcji jonów cynku na rtęci w roztworze buforu octanowego o pH=6 jednoznacznie dowodzą zarówno jej katalitycznego działania w obszarze stężeń poniżej 5×10^{-3} M jak i inhibującego przy najwyższym z zastosowanych stężeń witaminy 1×10^{-2} M. Należy zauważyć, że przyspieszające zdolności witaminy B7 spadają po osiągnięciu przez nią stężenia 5×10^{-4} M, niemniej jednak nadal jest ona katalizatorem elektrowydzielania cynku na rtęci. Za zmianę właściwości katalitycznych witaminy B7 ze zmianą jej stężenia odpowiada zapewne z jednej strony stan powierzchni elektrody, a z drugiej skład akwakompleksu Zn(II) i Zn(I).

Literatura:

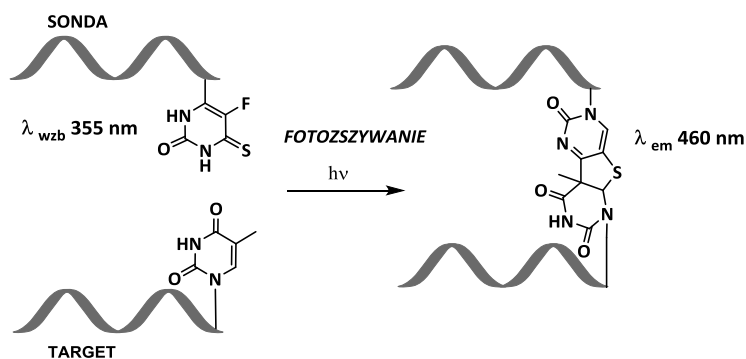
1. D. B. McConnell, *Journal of Medical Chemistry*, 64 (2021) 16319.
2. M. Basta, H. A. Yassin, R. G. Aly, N. S. El Sayed, *Experimental Physiology*, 108 (2023) 253.
3. G. Dalmata, *Croatica Chimica Acta*, 69 (1996) 85.
4. J. Nieszporek, D. Gugala-Fekner, K. Nieszporek, *Electroanalysis*, 31 (2019) 1141.
5. J. Nieszporek, *European Journal of Chemical Physics and Physical Chemistry*, 24 (2023) e202200394.
6. J. Nieszporek, *Electrocatalysis*, 11 (2020) 422.
7. J. Nieszporek, *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 706 (2013) 108.

POTENCJAŁ BIOANALITYCZNY FOTOZSZYWANIA Z UDZIAŁEM OLIGONUKLEOTYDÓW ZNAKOWANYCH 5-FLUORO-2'-O-METYLO-4-TIOURYDYNA

J. NOWAK-KARNOWSKA, W. GRACZYK, A. DEMBSKA, Uniwersytet im. A. Mickiewicza w Poznaniu, Wydział Chemii, Zakład Chemii Bioanalitycznej, ul. Uniwersytetu Poznańskiego 8, 61-614 Poznań.

Abstrakt: Otrzymano sondę, w postaci oligonukleotydu zawierającego 5-fluoro-4-tiourydynę, opartą na sekwencji komplementarnej do fragmentu genu E6 wirusa HPV16. Przeprowadzono testy selektywności sondy w reakcji fotozszywania z fragmentem DNA o sekwencji pochodzącej z wirusa HPV16 oraz z oligonukleotydami zawierającymi mutacje punktowe i z fragmentami DNA o sekwencji niekomplementarnej.

Wprowadzenie: Sondy DNA zawierające modyfikację w postaci czynników zszywających mogą służyć m.in. do badania, wykrywania i identyfikacji wybranych fragmentów kwasów nukleinowych pełniących rolę biomarkerów [1-3]. 5-Fluoro-4-tiourydyna (FSU) należy do czynników fotozszywających, ponieważ pod wpływem promieniowania elektromagnetycznego ($h\nu > 300$ nm) ulega charakterystycznej reakcji zszywania z tymidyną, prowadzącej do otrzymania fotoadduktu o właściwościach fluorescencyjnych ($\lambda_{\text{max}} = 460$ nm) [4]. Wprowadzenie FSU do fragmentu DNA skutkuje, po selektywnym wzbudzeniu promieniowaniem UVA, otrzymaniem fluorescencyjnego międzyniciowego produktu fotozszywania. Dotychczas przebadano szereg oligonukleotydów znakowanych FSU ustalając sekwencyjną zależność reakcji fotozszywania z tymidyną w nici komplementarnej [5]. Ponadto wyizolowane fotoaddukty zostały zanalizowane za pomocą spektrometrii mas oraz stacjonarnej i czasowo-rozdzielczej spektroskopii fluorescencyjnej. Ostatnio przeprowadzone badania wskazują na możliwość wykorzystania oligonukleotydów znakowanych FSU do wykrywania DNA o określonej sekwencji (rys.1).



Rys.1. Schemat reakcji międzyniciowego fotozszywania pomiędzy sondą zawierającą 5-fluoro-2'-O-metylo-4-tiourydynę i badanym fragmentem DNA.

Część eksperymentalna: Oligonukleotyd sonda FSU został zsyntetyzowany metodą amidofosforynową na podłożu stałym z użyciem miękkich blokad na syntetyzerze K&A

H-8 według wcześniej opracowanej metody syntezy [6]. Oligonukleotyd po syntezie został oczyszczony na kolumnie NAP oraz za pomocą HPLC Waters Breeze na kolumnie Waters XBridge Oligonucleotide BEH C18 OBD Prep Column, 130Å, 2,5µm, 10x50 nm. Pozostałe oligonukleotydy zakupiono w firmie Genomed (Polska) i zastosowano bez dalszego oczyszczania. Masa sondy FSU została potwierdzona w oparciu o widmo MALDI TOF. Stężenia oligonukleotydów określono przy $\lambda=260$ nm w 85 °C, przyjmując opublikowane wartości ϵ dla poszczególnych nukleotydów, dla sondy FSU przyjęto ϵ dla nukleotydu FSU=dU. Temperatury topnienia dupleksów wyznaczono dla 2mM stężeń oligonukleotydów w 0,1 M buforze fosforanowym o pH=7,5. Do naświetlań przygotowano próbki oligonukleotydów w 0,1 M buforze fosforanowym o pH=7,5 o stężeniach 10 mM sondy FSU i 12 mM nici komplementarnej i naświetlano mikropłytkę z roztworem dupleksu przez 10 min w temperaturze pokojowej laserem półprzewodnikowym Coherent Genesis CX 355 nm, moc 80 mW. Roztwory dupleksów analizowano przed i po naświetlaniu mierząc emisję fluorescencji przy $\lambda_{wzb}=370$ nm za pomocą czytnika płytek TECAN Infinite M200 oraz za pomocą HPLC, na kolumnie Agilent AdvanceBio Oligonucleotides, warunki analizy: gradient od 100% fazy A do 60% fazy A i 40% fazy B przez 40 min., przepływ 0,25 ml/min w temperaturze 40 °C, A= 0,1M TEAA, B= 80% ACN, 0,1M TEAA.

Wyniki: W Tabeli 1 przedstawiono sekwencje badanych oligonukleotydów.

Tabela 1. Sekwencje badanych oligonukleotydów i temperatury topnienia badanych dupleksów.

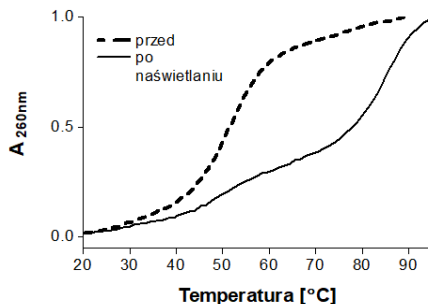
Oligonukleotyd	Sekwencja	T _m dupleksu z sondą FSU przed naświetlaniem [°C]	T _m dupleksu z sondą FSU po naświetlaniu [°C]
sonda FSU	GCdUCdUGdUGCAFSUA		
oligo HPV	<u>TTATGCACAGAGC</u>	50,4	84,8
niekomp. 10	<u>TTAGTATAGTGAG</u>	-	-
niekomp. 7	<u>TTATGCGTGAGAT</u>	-	-
PM2	<u>TCATGCACAGAGC</u>	51,3	84,3
PM3	<u>TTGTGCACAGAGC</u>	48,9	83,4

gdzie: $\Delta T_m \pm 0,5^\circ\text{C}$ czcionką pogrubioną zaznaczono nukleotydy ulegające reakcji fotoszywania, czcionką podkreśloną oznaczono fragmenty komplementarne z sondą FSU

Sekwencja oligo HPV stanowi fragment genu E6 wirusa HPV16. W oparciu o tę sekwencję zaprojektowano sondę FSU, w której tymidyny zastąpiono 2'-deoksyurydyną w celu eliminacji konkurencyjnej reakcji wewnątrznicowego fotoszywania. Sonda jest krótsza od badanych fragmentów DNA, gdyż z wcześniej prowadzonych badań wynika, że najbardziej wydajne i selektywne fotoszywanie zachodzi z tymidyną na końcu 5' (pogrubiona czcionka) sąsiadującą z fragmentem TAT komplementarnym do A(FSU)A. Wybrano też sekwencję w połowie komplementarną (niekomp.7) oraz sekwencje zawierające mutacje punktowe (PM2 i PM3). Sekwencja niekomp. 10 posiada tylko 3 nukleotydy komplementarne, w tym tymidynę mogącą uczestniczyć w reakcji fotoszywania z FSU.

Metodą spektrofotometryczną wyznaczono temperatury topnienia dupleksów utworzonych z sondą FSU przed i po naświetlaniu (Tabela 1). Na rys.2 przedstawiono wybrany profil topnienia dla dupleksu sonda FSU: oligo HPV. Dla wszystkich oligonukleotydów

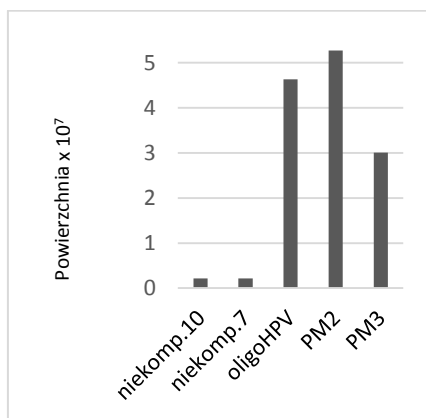
tworzących duplekisy z sondą FSU (oligo HPV, PM2, PM3) zaobserwowano po naświetlaniu drugą temperaturę topnienia powyżej 80°C, co potwierdza utworzenie międzyniciowego produktu fotoszzywania w każdym z badanych dupleksów.



Rys.2. Profil topnienia dla dupleksu sonda FSU: oligo HPV przed i po naświetlaniu.

Na podstawie przeprowadzonych analiz HPLC badanych układów przed i po naświetlaniu potwierdzono całkowite przereagowanie sondy FSU w przypadku dupleksów z oligo HPV, PM2 i PM3.

Zmierzono fluorescencję wszystkich badanych oligonukleotydów w obecności sondy FSU przed i po naświetlaniu. Otrzymano widma fluorescencji charakterystyczne dla fotoadduktu powstającego w reakcji FSU z T. Porównano powierzchnię pików odpowiadających produktowi międzyniciowego fotoszzywania otrzymanych po analizie HPLC z detekcją fluorescencji ($\lambda_{wzb}=370$ nm) (rys.3) i zaobserwowano największy sygnał dla dupleksu sonda FSU: PM2, który zawierał C naprzeciwko FSU i charakteryzował się najwyższą temperaturą topnienia.



Rys.3. Zależność pola powierzchni pików odpowiadającemu produktowi fotoszzywania (detekcja fluorescencji) po naświetlaniu badanych oligonukleotydów w obecności sondy FSU od ich sekwencji.

Wnioski: Na podstawie przeprowadzonych badań wykazano potencjał bioanalityczny oraz selektywność sondy FSU w reakcji z fragmentami DNA o sekwencji komplementarnej. Dla oligonukleotydu z mutacją punktową, która znajdowała się obok T uczestniczącej w reakcji fotoszzywania z FSU zaobserwowano największą emisję, podczas gdy

zastąpienie a przez G będącej naprzeciwko FSU skutkowało mniejszą stabilnością dupleksu oraz mniejszą intensywnością fluorescencji takiego układu.

Literatura:

1. K. Onizuka, Y. Yamano, A. M. Abdelhady, F. Nagatsugi, *Organic & Biomolecular Chemistry*, 20 (2022) 4699.
2. A. Tavakoli, J.-H. Min, *RSC Advances*, 12 (2022) 6484.
3. J. Elskens, A. Madder, *RSC Chemical Biology*, 2 (2021) 410.
4. B. Skalski, K. Taras-Goślińska, A. Dembska, Z. Gdaniec, S. Franzen, *The Journal of Organic Chemistry*, 75 (2010) 621.
5. J. Nowak-Karnowska, Z. Chebib, J. Milecki, S. Franzen, B. Skalski, *ChemBioChem*, 15 (2014) 2045.
6. J. Milecki, J. Nowak, B. Skalski, S. Franzen, *Bioorganic & Medicinal Chemistry*, 19 (2011) 6098.

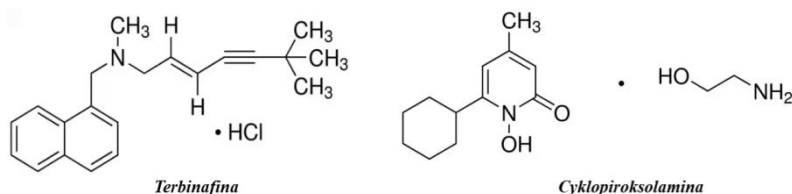
WYKORZYSTANIE CYKLODEKSTRYN W ELEKTROANALIZIE WYBRANYCH LEKÓW PRZECIWRZYBICZYCH

K. MIELECH-LUKASIEWICZ, Uniwersytet w Białymstoku, Wydział Chemii, Katedra Chemii Analitycznej i Nieorganicznej, Zakład Analiz Farmaceutycznych i Żywności, ul. Ciołkowskiego 1K, 15-245 Białystok.

Abstrakt: Przedstawiono wyniki badań dotyczące wykorzystania cyklodekstryn do modyfikacji elektrody diamentowej domieszkowanej borem (BDD) i zastosowania tak przygotowanej elektrody do oznaczania wybranych leków przeciwrzybiczych. Badaniami objęto najbardziej popularne obecnie związki tj. terbinafina i cyklopirosolamina. Badania uwzględniały określenie warunków modyfikacji elektrody BDD oraz wyznaczenie parametrów analitycznych proponowanych procedur. Pomiarów wykonywano techniką woltamperometrii zmiennoprądowej prostokątnej (SWV), a opracowane metody zostały wykorzystane do oznaczania badanych związków w preparatach farmaceutycznych.

Wprowadzenie: Cyklodekstryny są to cykliczne oligosacharydy złożone ze zróżnicowanej liczby jednostek α -D-glukopiranozydowych połączonych wiązaniami α -1,4-glikozydowymi. Jedną z ich właściwości jest zdolność do tworzenia kompleksów inkluzyjnych, w których niepolarna część cząsteczki „gościa” wnika do wnętrza cyklodekstryny („gospodarza”) [1-3]. Unikalne właściwości cyklodekstryn sprawiły, że znalazły one szerokie zastosowanie w przemyśle spożywczym, kosmetycznym, farmaceutycznym czy chemicznym. Związki te są również przedmiotem intensywnych badań elektrochemicznych, obejmujących zarówno ich zachowanie w homogenicznym roztworze, jak i w cienkich błonach przytwierdzonych do elektrod. Możliwość tworzenia kompleksów inkluzyjnych z odpowiednimi substancjami nieorganicznymi, organicznymi, obojętnymi i jonowymi doprowadziła do zaprojektowania elektrod modyfikowanych elektrochemicznie z wykorzystaniem cyklodekstryn. Efekt modyfikacji cyklodekstrynami poprawia kinetykę procesu elektrodowego oraz zwiększa akumulację analitu na powierzchni. W konsekwencji przyczynia się do większej czułości elektrody. Elektrody takie wykazują dobrą stabilność, powtarzalność, silną adhezję i mają więcej miejsc aktywnych [2-4]. Do oznaczania związków chemicznych przy pomocy elektrod modyfikowanych cyklodekstrynami, stosowano również dodatki innych substancji, np.: nanorurki węglowe czy grafit. Cyklodekstryny można łączyć też z polimerami, takimi jak, chitozan, nafion, polianilina czy polipirol poprzez wiązania kowalencyjne z monomerem lub osadzanie w matrycy polimerowej. Polipirol może być dodatkowo przetleniany, co powoduje utratę przewodnictwa i domieszki, ale wykazuje właściwości kationowymienne i działa na zasadzie sita molekularnego [5]. Do badań wykorzystywane są też różne materiały elektrodowe, takie jak elektroda z węgla szklistego, czy sitodrukowana elektroda węglowa. Ze względu na szereg zalet coraz częściej stosowanym materiałem elektrodowym jest elektroda diamentowa domieszkowana borem (BDD). Charakteryzuje się ona szerokim zakresem potencjałów, niskim i stabilnym prądem tła, co skutkuje wyższą czułością i niższymi granicami wykrywalności oraz stabilnością elektrochemiczną zarówno w środowisku alkalicznym, jak i kwasowym.

W badaniach dokonano analizy procesu elektrotleniania wybranych leków przeciwgrzybiczych- cyklopiroksolaminy i terbinafiny (rys.1) w obecności cyklodekstryn dodawanych do roztworu oraz podczas modyfikacji elektrody BDD. Do modyfikacji elektrody diamentowej domieszkowanej borem, poza cyklodekstrynami, wykorzystano polimer przewodzący - polipirol. Jest on szeroko stosowany w elektroanalizie, co w dużej mierze wynika z łatwości jego otrzymania, względnej stabilności oraz szerokiego zakresu zastosowań. Celowe zatem było wykorzystanie właściwości kompleksujących cyklodekstryn w przewodzącym środowisku polimerowym, jako sposób na modyfikację powierzchni elektrody BDD.



Rys.1. Wzory strukturalne badanych związków przeciwgrzybiczych.

Część eksperymentalna: Badania prowadzono na elektrodzie BDD poprzez dodatek cyklodekstryn do roztworów zawierających analizowane związki przeciwgrzybicze oraz poprzez modyfikację elektrody BDD wybranymi cyklodekstrynami oraz polipirole. Modyfikację elektrody pracującej wykonywano również w nieobecności CD aby ocenić wpływ poszczególnych czynników na proces modyfikacji. Do badań użyto β -cyklodekstrynę (β -CD), 2-hydroksypropylo- β -cyklodekstrynę (2H β -CD), sulfonowaną β -cyklodekstrynę (S β -CD) oraz γ -cyklodekstrynę (γ -CD). Proces modyfikacji uwzględniał optymalizację elektrolitu podstawowego, wpływ użytego stężenia pirolu oraz analizę liczby cykli modyfikacji. Kolejnym etapem była analiza rodzaju stosowanej cyklodekstryny na wartości rejestrowanych prądów oraz dobór stężenia zastosowanej CD. Następnym etapem było badanie wpływu szybkości polaryzacji oraz określenie charakteru rejestrowanych prądów. Po ustaleniu warunków modyfikacji otrzymane elektrody wykorzystano do analizy wybranych związków przeciwgrzybiczych. Krzywe uzyskane na tak modyfikowanych elektrodach dawały duże prądy, dlatego też zastosowano etap przetlenienia warstwy polipirolowej, w środowisku 0,1 mol/L NaOH, wyznaczając odpowiednią liczbę cykli. W optymalnie dobranych warunkach pomiarowych, na elektrodach modyfikowanych polipirole i cyklodekstrynami przeprowadzono badania elektrotleniania w/w związków z wykorzystaniem woltamperometrii cyklicznej. Do ich elektrochemicznego oznaczania wykorzystano czułą technikę - woltamperometrię zmiennoprądową prostokątną (SWV). Określono zakresy liniowe krzywych kalibracyjnych oraz precyzję prowadzonych pomiarów. Opracowane procedury wykorzystano do praktycznego oznaczania wybranych analitów w preparatach farmaceutycznych.

Wyniki: Wyniki uzyskane na modyfikowanej elektrodzie BDD wykazały, że najwyższe wartości rejestrowych prądów uzyskano dla cyklopiroksolaminy w obecności β -CD oraz dla terbinafiny w obecności γ -CD. Uzyskane wartości prądów na tak przygotowanych

elektrodach wykazały wzrost wartości rejestrowanych prądów, w porównaniu do wartości uzyskanych na elektrodzie modyfikowanej tylko przetlenionym polipirolelem oraz czystej elektrodzie BDD. W przypadku sulfonowanej β -CD oraz 2-hydroksypropylo- β -CD nie zaobserwowano tego efektu. Przeprowadzone badania pozwoliły stwierdzić, że rejestrowane prądy mają charakter dyfuzyjny. Świadczą o tym wartości współczynników determinacji uzyskanych krzywych zależności prądu pikowego od pierwiastka z szybkości skanowania. Podobnie wartości parametru nachylenia krzywych w układzie logarytmicznym są zbliżone do wartości teoretycznej dla prądów dyfuzyjnych, czyli 0,5. Badania zależności prądu pikowego od stężenia wykorzystano do wyznaczenia krzywych wzorcowych. Odpowiedź liniową dla terbinafiny uzyskano w zakresie stężeń od $7,04 \times 10^{-8}$ do $9,09 \times 10^{-7}$ mol/L, a w przypadku cyklopiroksolaminy od $6,02 \times 10^{-6}$ do $6,02 \times 10^{-5}$ mol/L. Uzyskane granice wykrywalności wynosiły odpowiednio $2,11 \times 10^{-8}$ i $1,81 \times 10^{-6}$ mol/L. Opracowane metodyki badawcze z powodzeniem wykorzystano do oznaczania w/w związków w preparatach farmaceutycznych uzyskując wartości odzysku w zakresie 97,4-102,2 %.

Wnioski: Modyfikacja elektrody BDD polipirolelem oraz CD podwyższa wartości rejestrowanych prądów, co wynika z tworzenia kompleksów inkluzyjnych i selektywnego zateżenia analitu na powierzchni elektrody pracującej. Różny rozmiar pierścienia, hydrofobowość wnętrza cyklodekstryny czy wielkości cząsteczek, mają istotny wpływ na właściwości kompleksujące CD. Opracowane metody z zastosowaniem elektrody modyfikowanej polipirolelem i cyklodekstrynami umożliwiły obniżenie zakresu stężeń oznaczanych związków, co wpłynęło na wzrost czułości proponowanych procedur, w porównaniu z wartościami uzyskiwanymi na niemodyfikowanych elektrodach BDD [6,7]. Zaproponowane metody wpisują się w aktualny trend zielonej chemii i pozwalają na wykorzystanie alternatywnych, czułych i mniej czasochłonnych metod służących do oznaczania wybranych związków.

Badania zostały sfinansowane przez Narodowe Centrum Nauki w ramach projektu nr 2019/03/X/ST4/02089

Literatura:

1. A. Radi, S. Eissa, *The Open Chemical and Biomedical Methods Journal*, 3 (2010) 74
2. A. Ferancova, J. Labuda, *Fresenius Journal of Analytical Chemistry*, 370 (2001) 1.
3. H. Dodziuk, *Analytical Methods, Applications*, John Wiley & Sons, Weinheim 2006.
4. N. Izaoumen, D. Buchta, H. Zejli, M. El Kaoutit, K.R. Tamsamani, *Analytical Letters*, 38 (2005) 1869.
5. Y.S. Gao, J.K. Xu, L.M. Lu, L.P. Wu, K.X. Zhang, T. Nie, X.F. Zhu, Y. Wu, *Biosensors and Bioelectronics*, 62 (2014) 261.
6. K. Mielech-Łukasiewicz, K. Rogińska, *Analytical Methods*, 6 (2014) 7912.
7. K. Mielech-Łukasiewicz, *Analytical Letters*, doi.org/10.1080/00032719.2022.2164587.

ANALIZA RUFINAMIDU METODĄ CHROMATOGRAFII CIENKOWARSTWOWEJ Z DETEKcją DENSYTOMETRYCZNĄ (TLC-UV)

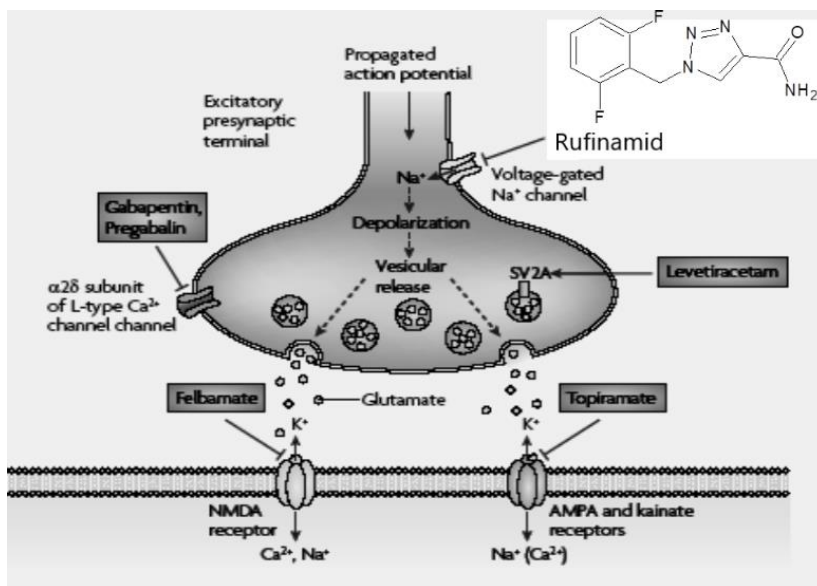
B. PAW¹, J. ZASADNIA¹, A. SKRZYPEK², J. MATYSIAK², ¹Uniwersytet Medyczny, Wydział Farmaceutyczny, Katedra i Zakład Chemii Leków, ul. Jaczewskiego 4, 20-090 Lublin, ²Uniwersytet Przyrodniczy, Wydział Nauk o Żywności i Biotechnologii, Katedra Chemii, ul. Akademicka 15, 20-950 Lublin.

Abstrakt: Rufinamid należy do leków przeciwpadaczkowych. Opracowano warunki oznaczania rufinamidu metodą TLC z detekcją densytometryczną używając płytek chromatograficznych HPTLC z żelem krzemionkowym, eluentu o składzie: octan etylu – chloroform - metanol (7: 2: 1; v/v), detektora UV przy długości fali $\lambda = 215$ nm oraz nitrazepamu jako wzorca wewnętrznego. Oceniono liniowość metody, specyficzność, precyzję, dokładność oraz wyznaczono granice wykrywalności (LOD) i oznaczalności (LOQ) analitu.

Wprowadzenie: Rufinamid jest lekiem przeciwpadaczkowym III generacji, pochodną triazolu (rys.1). Padaczka (epilepsja) to jedna z najczęstszych chorób układu nerwowego charakteryzująca się napadami polegającymi na nagłym i przejściowym pojawieniu się objawów ruchowych, wegetatywnych lub psychicznych wynikających z chwilowego zaburzenia czynności ośrodkowego układu nerwowego. Obecnie ok. 50 mln diagnoz na całym świecie wskazuje na opisywane schorzenie. Głównym celem leczenia padaczki jest jak największe ograniczenie jej napadów, przy jednoczesnej eliminacji skutków ubocznych, wynikających z zastosowanej farmakoterapii, które w znaczny sposób redukują komfort życia pacjentów. U 70% pacjentów uzyskuje się dobrą kontrolę napadu, stosując odpowiednią terapię lekami przeciwpadaczkowymi I i II generacji. Pozostałe 30% chorych to grupa osób z padaczką lekooporną [1]. Ciężką postacią epilepsji wczesnego wieku dziecięcego jest zespół Lennoxa-Gastauta, w przypadku którego pacjent doświadcza powtarzających się napadów padaczkowych różnych typów. Napady występują między drugim a szóstym rokiem życia. Częściej zapadają na niego chłopcy niż dziewczęta w wieku przedszkolnym. Początek choroby najczęściej zwiastuje uogólniony napad drgawkowy lub drgawki gorączkowe, rzadziej, napad nieświadomości. W późniejszym stadium pojawiają się napady mioklonicznie – toniczne. Zespół Lennoxa-Gastauta jest jednym z najbardziej złożonych zaburzeń padaczkowych do kontrolowania. Leczenie zespołu Lennoxa-Gastauta jest utrudnione ze względu na wiek chorujących dzieci oraz liczne przypadki napadów opornych na leczenie farmakologiczne lekami przeciwpadaczkowymi [2,3]. Lekiem stosowanym w terapii napadów padaczkowych, związanych z zespołem Lennox-Gastauta, jest rufinamid. Mechanizm jego działania polega na przedłużaniu stanu inaktywacji zależnych od potencjału kanałów sodowych. Ponadto lek ogranicza występujące z dużą częstością i długo utrzymujące się wyładowania elektryczne w neuronach zależne od jonów sodowych (rys.1). Rufinamid nie wpływa na monoaminy, acetylocholinę, histaminę, glicynę oraz na receptory AMPA, NMDA czy GABA [4]. Po podaniu doustnym rufinamid charakteryzuje się dobrą biodostępnością, wynoszącą około 85%. Maksymalne stężenie w osoczu lek osiąga po około 5-6 godzinach. Rufinamid w małym stopniu wiąże się z białkami

osocza, ok. 24%. Biologiczny okres półtrwania po pojedynczej dawce wynosi 6-10 godzin. Rufinamid jest w znacznym stopniu metabolizowany w wątrobie poprzez hydrolizę grupy karboksamidowej. Wydalany jest w 85% z moczem, a 2% leku jest wydalane w postaci niezmienionej [5]. W terapii rufinamid jest stosowany w postaci tabletek oraz zawiesiny doustnej.

Nowe procedury analityczne mogą być wykorzystane w kontroli jakości leków i preparatów farmaceutycznych oraz w badaniach trwałości leków.



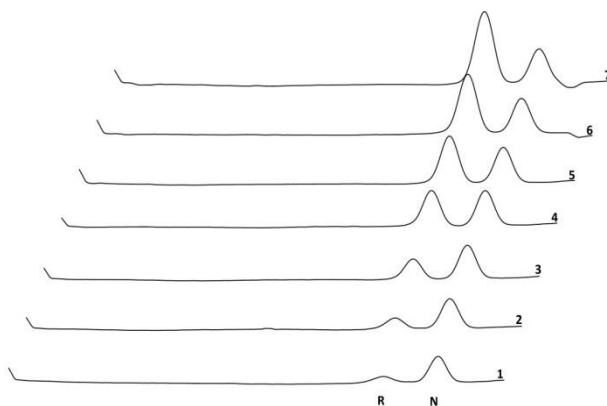
Rys.1. Mechanizm działania i budowa chemiczna rufinamidu.

Część eksperymentalna: Przeprowadzono optymalizację warunków do analizy ilościowej rufinamidu metodą chromatografii cienkowarstwowej TLC. Ustalono rodzaj fazy stacjonarnej, skład jakościowy i ilościowy fazy ruchomej, wzorec wewnętrzny, dystans rozwijania, technikę rozwijania, długość fali detektora. Chromatogramy po rozwinięciu i wysuszeniu w temperaturze pokojowej poddawano analizie densytometrycznej za pomocą Densytometru CD60 Desaga Heidelberg (Niemcy) z programem sterującym "ProQuant" wersja 2.03. Badania wykonano używając płytek chromatograficznych HPTLC z żelom krzemionkowym, eluentu o składzie: octan etylu – chloroform – metanol (7: 2: 1; v/v), detektora UV przy długości fali $\lambda=215$ nm oraz nitrazepam jako wzorca wewnętrznego. Chromatogramy rozwijano techniką horyzontalną na odległość 9 cm w komorach typu DS II produkcji Chromdes Lublin (Polska). Wykonano badanie liniowości metody, wyznaczono precyzję metody w ciągu dnia i precyzję międzydniową, dokładność metody analizując mieszaniny modelowe, specyficzność oraz granice wykrywalności i oznaczalności analitu.

Wyniki: Opracowany do analizy rufinamidu metodą TLC układ: żel krzemionkowy wysokosprawy – octan etylu – chloroform – metanol (7:2:1, v/v/v) zapewnia dobre rozdzielanie rufinamidu i wzorca wewnętrznego - nitrazepam; hRf odpowiednio:

66 i 78. Na densytogramie obserwowano pojedyncze, symetryczne, rozdzielone do linii podstawowej piki (rys.2). Zastosowanie standardu wewnętrznego pozwala wyeliminować niekorzystny wpływ różnych czynników, które w podobny sposób powinny oddziaływać na zachowanie się obu chromatografowanych substancji.

Oznaczenie wykonano w zakresie stężeń 0,2-4,0 µg rufinamidu/plamkę uzyskując bardzo dobrą korelację $r > 999$. Krzywą kalibracyjną jako zależność stosunku pola powierzchni pików rufinamidu do pola powierzchni pików nitrazepamu od zawartości rufinamidu w plamce opisano równaniem $y = 0,522077 (\pm 0,005089) x + 0,128361 (\pm 0,011444)$.



Rys.2. Densytogram roztworów kalibracyjnych. Piki odpowiadają stężeniom rufinamidu (R): 0,2; 0,4; 0,8; 1,6; 2,4; 3,2; 4,0 µg/plamkę (linie 1-7) oraz 0,6 µg/plamkę nitrazepam (N).

Oceniono specyficzność metody analizując próby zawierające możliwe interferenty i rufinamid oraz na podstawie testów degradacji analitu pod wpływem różnych czynników stresogennych. W oznaczaniu rufinamidu wobec nitrazepam nie przeszkadzają gabapentyna, wigabatryna, tiagabina, lewetiracetam, eslikarbazepina, okskarbazepina, fenytoina, fenobarbital, lorazepam i zonisamid. Oksazepam ma hR_F zbliżony do analitu, a diazepam do wzorca wewnętrznego (Tabela 1).

Tabela 1. Wartości hR_F analizowanych leków przeciwpadaczkowych w warunkach oznaczania rufinamidu.

Nazwa leku	hR_f	Nazwa leku	hR_f
Diazepam	79	Nitrazepam	78
Eslikarbazepina	61	Oksazepam	68
Fenobarbital	90	Okskarbazepina	61
Fenytoina	84	Rufinamid	66
Gabapentyna	0	Tiagabina	0
Lewetiracetam	37	Wigabatryna	0
Lorazepam	70	Zonisamid	85

Wyznaczono dla rufinamidu granice wykrywalności (LOD) i oznaczalności (LOQ) metodą HPTLC-densytometryczną. Uwzględniając stosunek sygnałanalytycznego do poziomu szumów tła, odczytane z danych doświadczalnych i analizy densytogramów serii rozcieńczeń analitu, stanowią one następujące wartości: 0,02 µg rufinamidu

w plamce – LOD oraz 0,08 µg rufinamidu w plamce - LOQ, zaś obliczone z uwzględnieniem odchylenia standardowego i współczynnika kierunkowego prostej otrzymanej w wyniku analizy densytometrycznej LOD = 0,0778 µg / plamkę; LOQ = 0,2358 µg/plamkę.

Precyzja dziowa opracowanej metody charakteryzuje się wartościami współczynnika zmienności od 0,60% dla najwyższego do 2,49% dla najniższego stężenia rufinamidu w plamce (n=5) oraz 0,23% dla nitrazepamu (n=5). Precyzja międzydniowa, wyrażona wartościami współczynnika zmienności kolejno od najniższego do najwyższego stężenia rufinamidu w plamce, wynosi odpowiednio: 5,45%, 3,64%, 2,75% oraz 0,98% dla nitrazepamu.

Wysokie wartości odzysku rufinamidu z mieszanin modelowych, wynoszące od 98,15±1,14% do 100,76±1,25 oraz niskie wartości współczynnika zmienności od 1,16% do 1,24% (n=5), potwierdzają dokładność opracowanej metody densytometrycznej z detekcją przy długości fali $\lambda = 215$ nm.

Opisaną metodę densytometryczną zastosowano do oceny trwałości rufinamidu pod wpływem czynników stresogennych tj. hydroliza kwasowa i zasadowa, środki utleniające, światło UV-VIS.

Wnioski: Opracowana metoda analizy NP-HPTLC rufinamidu wobec nitrazepamu jako wzorca wewnętrznego charakteryzuje się selektywnością, dobrą korelacją, precyzją i zapewnia wysoki odzysk analitu. Przedstawiona procedura HPTLC-densytometryczna może być wykorzystana w chemicznej kontroli jakości leków oraz do badania czystości i trwałości rufinamidu.

Literatura:

1. A. Anovadija, J.J. Sanmukhani, C.B. Tripathi, *Journal of Pharmacotherapeutics*, 3 (2012) 112.
2. S.J. Nolan, M. Sudell, J. Weston, C. Tudur Smith, A.G. Marson, *Cochrane Database of Systematic Reviews*, 12 (2014) 1.
3. B. Kumar, M.M. Annapurna, S. Pavani, *Journal of Pharmaceutical Analysis*, 3 (2013) 66.
4. J.J. Łuszczki, *Pharmacological Reports*, 61 (2009) 197.
5. S.T. Hassib, H.A. Hashem, M.A. Mahrouse, E.A. Mostafa, *Journal of Chromatographic Science*, 59 (2021) 458.

WYKORZYSTANIE BIODEGRADOWALNYCH MATERIAŁÓW NA BAZIE POLISACHARYDÓW W PRODUKCJI OPAKOWAŃ ŻYWNOŚCI

A. SKRZYPEK¹, B. PAW², J. MATYSIAK¹, ¹Uniwersytet Przyrodniczy, Wydział Nauk o Żywności i Biotechnologii, Katedra Chemii, ul. Akademicka 13, 20-950 Lublin, ²Uniwersytet Medyczny, Wydział Farmaceutyczny, Katedra i Zakład Chemii Leków, ul. Jaczewskiego 4, 20-090 Lublin.

Abstrakt: Polimery biodegradowalne stanowią nową grupę materiałów polimerowych, które w ostatnich latach, ze względu na swoje specyficzne właściwości, wzbudzają duże zainteresowanie - zwłaszcza w przemyśle opakowań żywności. Ze względu na duże problemy ekologiczne, w wyniku gromadzenia się niebiodegradowalnych tworzyw sztucznych, istotne wydaje się poszukiwanie nowych rozwiązań. Materiały stanowiące opakowania żywności wytworzone na bazie biopolimerów stanowią dobrą alternatywę na walce z problemami zanieczyszczeń środowiskowa. Wśród wielu rozwiązań w tym obszarze najczęściej wytwarza się materiały na bazie polisacharydów. Prowadzonych jest wiele badań nad opracowaniem technologii z wykorzystaniem sieciowania biopolimerów, mieszania ze związkami nieorganicznymi i organicznymi. Materiały tak wytwarzane są biodegradowalne, nietoksyczne i pozyskiwane z surowców odnawialnych.

Wprowadzenie: Opakowania z tworzyw sztucznych stanowią około 30% światowej produkcji tworzyw sztucznych, a przemysł opakowań do przechowywania żywności zajmuje pierwsze miejsce w tym raporcie. Plastikowe opakowania na bazie paliw kopalnych rozkładają się ponad 1000 lat. Raport z 2018 r. Programu Narodów Zjednoczonych ds. Ochrony Środowiska (UNEP) wskazał, że od 2015 r. tylko 9% wszystkich odpadów z tworzyw sztucznych zostało poddanych recyklingowi. Pozostała część została spalona (12%) lub zgromadzona na składowiskach (79%). Amerykańska Agencja Ochrony Środowiska (EPA) podała, że w 2018 r. produkcja tworzyw sztucznych wyniosła 35,7 mln ton, co stanowi 12,2% stałych odpadów komunalnych. Z kolei raport rządu Wielkiej Brytanii z 2019 r. Wyszczególnił, że każdego roku do oceanu trafia około 8 milionów ton odpadów z tworzyw sztucznych. Dalekosiężne i szkodliwe działania mikrodrobin plastiku na rośliny, zwierzęta i człowieka nie zostały jeszcze dobrze zbadane. Doniesienia literaturowe wskazują na obecność mikrodrobin plastiku w ludzkim łożysku i w próbkach ludzkiej krwi [1-5].

Polisacharydy jako baza biopolimerów

Biodegradowalne materiały stanowiące opakowania wielu produktów spożywczych to konieczność w czasach, gdy panuje duża konsumpcja. Surowce wykorzystywane do ich produkcji powinny pochodzić przede wszystkim z odnawialnych zasobów naturalnych, które są dostępne i tanie [6,7].

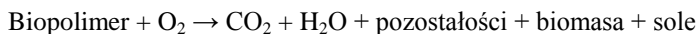
Polimery biodegradowalne można podzielić na dwie główne grupy: (a) uzyskiwane z surowców petrochemicznych; (b) otrzymywane z surowców odnawialnych.

Drugą grupę nazywa się też „podwójnie zielonymi” ze względu na charakter zarówno surowców, jak i otrzymanych produktów. Do pierwszej kategorii zalicza się m.in. poli(ε-kaprolakton) oraz poli(kwas asparginowy), natomiast w drugiej grupie najważniejsze

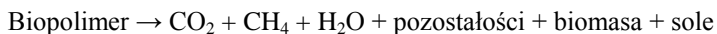
polimery to polilaktyd, poli(kwas hydroksymasłowy), a także kopolimer kwasu hydroksymasłowego z kwasem hydroksywalerianowym. Produkują się również kompozyty polimerów niebiodegradowalnych z biodegradowalnymi napełniaczami typu skrobia, lignina, celuloza czy chityna. Poszukuje się nie tylko nowych polimerów biodegradowalnych, ale również źródeł alternatywnych, odnawialnych napełniaczy, które pozwolą na otrzymywanie przyjaznych środowisku, a jednocześnie funkcjonalnych biokompozytów [8,9].

Biodegradacja jest jedyną drogą degradacji, która jest w stanie całkowicie usunąć polimer lub produkty jego degradacji ze środowiska. Zachodzi ona w dwóch etapach. Pierwszym etapem jest depolimeryzacja makrocząsteczek do krótszych łańcuchów. Zachodzi on zwykle poza mikroorganizmem ze względu na rozmiar łańcucha i nierozpuszczalny charakter wielu polimerów. Za rozszczepianie łańcucha polimeru odpowiedzialne są enzymy zewnątrzkomórkowe oraz reakcje abiotyczne. Podczas tej fazy zwiększa się powierzchnia kontaktu polimeru z mikroorganizmem. Drugi etap odpowiada mineralizacji. Po utworzeniu wystarczająco małych fragmentów oligomerycznych są one transportowane do komórek, gdzie są bioasymilowane przez mikroorganizmy, a następnie mineralizowane. Biodegradacja może zachodzić w obecności tlenu - biodegradacja tlenowa lub jako proces beztlenowy. Całkowita biodegradacja ma miejsce, gdy pierwotny produkt jest całkowicie przekształcony w produkty gazowe i sole [10,11].

Degradacja aerobowa:



Degradacja anaerobowa:



Na podstawie struktury i właściwości fizycznych polimeru oraz warunków środowiskowych możliwe jest zaprojektowanie polimerów biodegradowalnych do konkretnego zastosowania. W celu poprawy biodegradacji należy wziąć pod uwagę następujące wytyczne: wyższy stosunek składowej hydrofilowej/hydrofobowej; polimery w pełni węglowe są mniej podatne na degradację niż polimery zawierające heteroatomy; rozgałęzienia łańcucha są niekorzystnym parametrem; polimery kondensacyjne są bardziej podatne na biodegradację; oligomery o niższej masie cząsteczkowej są bardziej podatne na biodegradację; krystaliczność zmniejsza biodegradację; mniejsza powierzchnia zmniejsza biodegradację.

Warunki środowiskowe, które należy wziąć pod uwagę przy ocenie, to temperatura, pH, wilgotność, zawartość tlenu, składniki odżywcze, odpowiednia populacja drobnoustrojów, stężenie i czas trwania badania. Jeśli chodzi o konkretny polimer to istotne są: budowa i skład chemiczny, rozkład powtarzalnych jednostek, obecność grup funkcyjnych, występowanie defektów łańcuchowych, struktura konfiguracyjna, masa cząsteczkowa, polidispersyjność [12].

Ponieważ temat ten jest obecnie bardzo ważny i wszechstronnie badany niniejsza praca nie obejmuje wszystkich źródeł, syntez, struktur i obszarów zastosowań materiałów biodegradowalnych. Przegląd koncentruje się na biodegradowalnych materiałach opakowaniowych w celu zabezpieczenia, przechowywania i transportu żywności.

Celuloza

Celuloza jest rozpowszechnionym polimerem w przyrodzie, składnikiem ścian komórkowych roślin wyższych. To polisacharyd składający się z liniowego łańcucha jednostek D-glukozy, które łączą się poprzez wiązania $\beta(1\rightarrow4)$ -glikozydowe. Celuloza

składa się z obszarów krystalicznych i amorficznych. Traktując ją mocnym kwasem można rozdzielić obszary amorficzne tworząc w ten sposób celulozę nanokrystaliczną, nowy materiał o wielu pożądanym właściwościach. Można go stosować jako fazę wypełniającą w biologicznych matrycach polimerowych do produkcji nanokompozytów o dobrych właściwościach termicznych i mechanicznych. Chociaż jest hydrofilowym polimerem liniowym, jest nierozpuszczalny w wodzie i rozpuszczalnikach organicznych ze względu na obecność silnych wiązań wodorowych między łańcuchami polimeru. Opracowano wiele pochodnych celulozy, takich jak metyloceluloza, hydroksypropyloceluloza czy karboksymetyloceluloza. Polimer ten jest enzymatycznie biodegradowalny przez hydrolazy glikozydowe do jednostek D-glukozy. Badania właściwości mechanicznych, termicznych i biodegradowalności wykazały, że zmieniając zawartość polisacharydu można uzyskać materiały o pożądanym optymalnym właściwościach. W celu poprawy właściwości mechanicznych produktów dodatkowo wprowadza się chitynę i/lub poli(tlenek etylenu). Dzięki temu także biodegradowalność ulega polepszeniu [8,13].

Poli(alkohol winylowy) jest również używany do tworzenia polimerów na bazie celulozy i jej pochodnych. Karmakar i in. Wykazali, że materiały składające się z poli(alkoholu winylowego), nanokryształów celulozy i nanocząstek chitozanu wykazują wysoką wytrzymałość mechaniczną i są biodegradowalne. W związku z tym można je uznać za potencjalne biodegradowalne materiały opakowaniowe [14].

Naturalnie występujące w przyrodzie polimery na bazie poliestrów są przedmiotem szczególnego zainteresowania w projektowaniu materiałów biodegradowalnych ze względu na ich właściwości zbliżone do polimerów syntetycznych. Produkowane są materiały na ich bazie z celulozą i jej pochodnymi. Takie biodegradowalne kompozycje celulozy z innymi połączeniami są opisane w wielu pracach [15-18]. Wszystkie wymienione prace szczegółowo opisują właściwości i możliwe obszary zastosowań kompozycji na bazie celulozy. Dla przykładu wykorzystano zmodyfikowaną kwasem mlekowym celulozę ze skrobią z manioku otrzymując w ten sposób folię do pakowania żywności. Otrzymany materiał posiadał ulepszoną wodoodporność i właściwości mechaniczne. W badaniach potwierdzono spodziewany efekt odpowiedniego wykorzystania, np. banany pokryte tą folią pozostają żółte bez czarnych plam do 7 dni. Ponadto materiał ten jest w pełni nieszkodliwy dla środowiska. Ghalehno i Yousefi połączyli cztery rodzaje nanomateriałów celulozowych otrzymywanych ze słomy pszennej z karboksymetylocelulozą [19]. Jako parametry porównawcze przyjęli oni właściwości mechaniczne, przezroczystość i biodegradację. Wyniki wskazują, że takie rozwiązanie daje duże możliwości, aby w przyszłości stworzyć materiał o doskonałych parametrach. Nanokompozyty mogą być wykorzystywane do różnego rodzaju zastosowań, m.in. opakowania żywności.

Antocyjany to kolejna grupa związków, która została wykorzystana do produkcji materiałów biodegradowalnych z celulozą. Są to związki fenolowe z rodziny flawonoidów, nadające się do wytwarzania powłok natryskiwanych na żywność o silnych właściwościach przeciwutleniających, a co za tym idzie, mających zdolność do opóźniania procesów utleniania żywności. Da Silva Filipini i in. Zastosowali ekstrakt ze skórki indyjskiego owocu Jambolão (*Syzygium cumini*) do matryc metylocelulozowych w celu wytworzenia folii do pakowania żywności o przeciwutleniających i biodegradowalnych właściwościach. Dodatek ekstraktu poprawił spójność struktur folii, co zostało potwierdzone przez polepszenie właściwości mechanicznych i szczelności. Wysoka

rozpuszczalność opracowanych folii sugeruje ich potencjalne zastosowanie w rozpuszczalnych produktach foliowych i przyczynia się do ich szybkiej biodegradacji [20].

Naukowcy poddali badaniom olejki eteryczne wyekstrahowane z roślin, które charakteryzują się wysokim stężeniem związków fenolowych i mają zdolność hamowania wzrostu mikroorganizmów i kontrolowania procesu utleniania. Wykorzystano m.in. olejki z cynamonu (*Cinamomum cassia*) i werbeny egzotycznej (*Listea cubeba*) w celu modyfikacji właściwości folii metylocelulozowych. Produkty po modyfikacji olejkami wykazały poprawę właściwości szczelności i wzrost właściwości bakteriostatycznych. Analizy DSC i TGA potwierdziły wzrost stabilności termicznej we wszystkich analizowanych foliach oraz zmniejszenie ubytku masy w folii z olejkami cynamonowymi. Parametry te są niezbędne do zastosowania biopolimerów jako materiału opakowaniowego. Istotna jest także znajomość zastosowań i ograniczeń każdego materiału do formowania i zastosowania jako opakowania. Wyniki potwierdziły założone oczekiwania i wskazują, że maksymalny całkowity czas biodegradacji dla wszystkich folii wynosił 20 dni [21].

Skrobia

Skrobia jest jednym z najpopularniejszych polisacharydów stosowanych w przemyśle opakowaniowym, głównie ze względu na niską cenę. Wykazuje ona biodegradowalność, zdolność błonotwórczą, odnawialność i nietoksyczność. Ten polisacharyd jest wytwarzany przez większość zielonych roślin jako energetyczny materiał zapasowy. Skrobia składa się z liniowych i nierozgałęzionych jednostek amylozy oraz rozgałęzionych jednostek amylopektyny. Amyloza z wiązaniami $\alpha(1\rightarrow4)$ i amylopektyna z dodatkowymi wiązaniami $\alpha(1\rightarrow6)$ glikozydowymi są hydrolizowane odpowiednio przez amylazy i glukozydazy. Pierwsze biomateriały opakowaniowe bazowały na skrobi zmieszanej z polietylenem. Biodegradowalność mieszanek skrobiowo-polietylenowych zależy od procentowej zawartości skrobi [22, 23].

Niska wytrzymałość i słaba wodoodporność są czynnikami ograniczającymi stosowanie materiałów wytwarzanych wyłącznie ze skrobi. Aby wyeliminować te niedoskonałości, modyfikuje się ją przez mieszanie z m.in. poliestrami alifatycznymi. Stopień biodegradacji takiego kompozytu można w pewnym stopniu kontrolować w zależności od składu mieszanek, a ich właściwości mechaniczne są zbliżone do właściwości tradycyjnych tworzyw sztucznych. Zmniejszenie ich wrażliwości na wilgoć sprawia, że materiały te nadają się do produkcji folii biodegradowalnych, elementów formowanych wtryskowo oraz pianek [24]. Pianka skrobiowa jest jednym z głównych materiałów opakowaniowych na bazie skrobi. Została opracowana jako zamiennik styropianu, który jest używany do produkcji sypkich wypełniaczy. Głównymi poliestrami łączonymi ze skrobią na rynku są kwas polimlekowy i polihydroksyalkaniany [25]. Białka (żelatyna, kazeina, produkty sojowe) również znalazły zastosowania w produktach biodegradowalnych [26].

Innym polimerem często łączonym ze skrobią jest poli(alkohol winylowy) - PVA. Analizując główne cechy polimerów skrobi-PVA, z kwasem cytrynowym jako plastyfikatorem i aldehydem glutarowym jako środkiem sieciującym, można zauważyć podwyższoną wytrzymałość na rozciąganie i stopień pęcznienia. Badania termiczne i antybakteryjne wykazały, że zsyntetyzowane folie z mieszanki mogą być wykorzystane jako potencjalne materiały do pakowania żywności [27].

Liczne prace poświęcone są badaniom materiałów na bazie skrobi termoplastycznej z poliestrami (PLA, PCL). Uzyskano na przykład biodegradowalny polimer na bazie PLA i PCL ze skrobią kukurydzianą po odpowiedniej kompatybilizacji. Kontrolując zawartość skrobi, można otrzymać materiały o poprawionych ostatecznych właściwościach mechanicznych i przyspieszonej biodegradacji. Zastosowanie maleinowanej skrobi termoplastycznej jako środka zarodkującego dla PLA doprowadziło do zwiększenia szybkości krystalizacji, stopnia krystaliczności oraz poprawy szczelności w stosunku do tlenu i pary wodnej, przy zachowaniu wysokiej biodegradowalności PLA. Zatem kompozycje maleinowanej skrobi termoplastycznej-PLA mają lepsze parametry szczelności, ale podobne właściwości mechaniczne, termiczne i biodegradacyjne w porównaniu z czystym PLA [28].

W celu uzyskania antybakteryjnych materiałów opakowaniowych skrobię mieszało z chitozaniem. Metodą odlewania w roztworze otrzymano jadalną folię ze skrobi kukurydzianej z chitozaniem o właściwościach przeciwdrobnoustrojowych, co jak wskazują badania, zapobiega psuciu się żywności. Wprowadzenie chityny jako środka wzmacniającego spowodowało wzrost sprężystości. Dzięki hydrofobowości chityny otrzymane materiały miały lepszą wodoodporność nawet o 20% w porównaniu z czystą skrobią [29].

Bardzo interesujące są materiały na bazie skrobi z dodatkiem różnych olejków eterycznych m.in. rozmarynowego, cytrynowego, cynamonowego czy miętowego. Ta modyfikacja poprawiła właściwości mechaniczne i przepuszczalność pary wodnej, a także nadała aktywność przeciwbakteryjną. Zaobserwowano skuteczne hamowanie wzrostu różnych szczepów bakterii. Zmieniając stężenia olejków eterycznych (v/v), można było dobrać kompozycje o optymalnych wartościach wytrzymałości na rozciąganie i zrywanie [30].

Nowatorskim podejściem w projektowaniu biodegradowalnych i aktywnych bakterio-bójczo materiałów przeciwutleniających jest dodatek ekstraktów roślinnych. Zbadano modyfikacje na bazie skrobi z ekstraktami z tymianku, rozmarynu, bazylii i oregano. Ekstrakty roślinne zawierające naturalne polifenole zostały z powodzeniem włączone do matrycy polisacharydowej. Obecność ekstraktu poprawiła właściwości blokujące promieniowanie UV folii na bazie skrobi i przyspieszyła biodegradację [31].

Chityna i chitozan

Chityna jest polimerem złożonym z cząsteczek β -glukozaminy, połączonych wiązaniami β -1,4-glikozydowymi. Istnieją trzy polimorficzne formy chityny, oparte na układzie łańcuchów polimerowych: α -chityna, gdy łańcuchy leżą antyrównoległe do siebie, β -chityna odnosi się do chityny o równoległych łańcuchach, a γ -chityna jest połączeniem α - i β -chityny, z łańcuchami równoległymi i antyrównoległymi do siebie. Chitozan to natomiast pochodna chityny zbudowana z części deacetylowanej (β -[1,4]-D-glukozaminy) i części acetylowanej (N-acetylo-D-glukozaminy). Chityna i chitozan dzięki swojej dostępności, biokompatybilności, biodegradowalności i wielu innym korzystnym właściwościom znalazły zastosowanie w wielu gałęziach przemysłu, w tym także w produkcji opakowań żywności [32].

Właściwości tworzyw sztucznych na bazie chitozanu można modyfikować, poprzez dodatek plastyfikatorów, takich jak glicerol lub olej rycynowy, co czyni je bardziej elastycznymi i wytrzymałymi. Analizując wpływ dodatków na właściwości mechaniczne folii, często porównuje się ich wytrzymałość na rozciąganie i wydłużenie przy zerwaniu. Wykazano, że dodatek skrobi najczęściej zmniejsza wytrzymałość na rozciąganie folii

chitozanu i zwiększa wydłużenie przy zerwaniu. Efekty te obserwowano niezależnie od dodatku plastyfikatorów [33]. Choo i in. Wykazali zwiększenie wytrzymałości na rozciąganie po dodatku olejków eterycznych do folii uzyskanej na bazie chitozanu i skrobi [34]. Wzrost stężenia olejków eterycznych w produkcie był również skorelowany z lepszymi parametrami właściwości przeciwdrobnoustrojowych.

Należy jednak podkreślić, że właściwości mechaniczne i przepuszczalność biotworzyw są często przeszkodą w rozwoju bioplastików poza skalę laboratoryjną. Właściwości tych bioproduktów w stosunku do przepuszczalności pary wodnej są szeroko opisywane w literaturze, w przeciwieństwie do określania właściwości szczelności opakowania w stosunku do substancji zewnętrznej w stanie gazowym [35]. Czynniki ograniczającymi rozwój bioopakowań na bazie bioplastiku są wysokie koszty produkcji, brak dostosowanych zakładów przetwórczych i problemy z zaopatrzeniem w surowce. Potrzebne są także znormalizowane metody określania biodegradowalności opakowań na bazie bioplastików, aby udowodnić przewagę nad konwencjonalnymi tworzywami sztucznymi. Podobnie należy zoptymalizować badania właściwości mechanicznych i aktywności przeciwdrobnoustrojowej [35].

W związku z tym potrzeba dużych nakładów finansowych i odpowiednich inwestycji w badania, produkcję i gospodarkę odpadami, aby zapewnić komercyjną opłacalność tej innowacyjnej technologii. Biopolimer powinien ulegać biodegradacji w odpowiednich ramach czasowych, aby skutecznie konkurować z konwencjonalnymi tworzywami sztucznymi. Zdolność do biodegradacji musi być rygorystycznie testowana, aby uniknąć tworzenia się mikro- lub nanoplastików, które utrzymują się w środowisku. Zrównoważony rozwój bioplastiku będzie również zależał od wykorzystania odnawialnego źródła surowca oraz stosowania bezpiecznych dodatków i składników aktywnych. Oczywiście jest, że w skali globalnej konieczne jest znaczne ograniczenie niezrównoważonego wykorzystania tworzyw sztucznych.

Wnioski: Niniejszy przegląd opiera się na aktualnej literaturze, dostarczając informacji na temat biopolimerów na bazie polisacharydów w kontekście ich wykorzystania jako aktywnych materiałów opakowaniowych. Technologia biodegradowalnych opakowań żywności pozwoli zmniejszyć zużycie plastiku opartego na paliwach kopalnych i związaną z tym emisję gazów cieplarnianych. Korzyści płynące z zastosowania biotworzyw obejmują zmniejszenie śladu węglowego opakowań, zmniejszenie ilości odpadów z tworzyw sztucznych oraz utrzymanie świeżych produktów żywnościowych. Aby osiągnąć proces o obiegu zamkniętym, biotworzywa powinny być pozyskiwane z zasobów odnawialnych lub pochodzących z recyklingu i wykorzystywać energię odnawialną. Rozsądne zastąpienie konwencjonalnych tworzyw sztucznych biotworzywami wymaga rygorystycznych testów materiałów pochodzenia biologicznego w celu określenia szczelności, właściwości fizycznych, optycznych czy mechanicznych, takich jak wytrzymałość na rozciąganie. Ponadto, aby zapewnić wymierne korzyści dla środowiska, biotworzywa muszą mieć dobre profile biodegradowalności.

Literatura:

1. X. Y. Zhao, K. Cornish, Y. Vodovotz, *Environmental Science & Technology*, 54 (2020) 4712.
2. UNEP, *Single-Use Plastics: a Roadmap for Sustainability*, 2018.
3. EPA, *Advancing Sustainable Materials Management: 2018 Tables and Figures*, in *Assessing Trends in Materials Generation and Management in the United States*, 2020.
4. A. Ragusa, *Environment International*, 146 (2021) 106274.

5. H.A. Leslie, *Environment International*, 163 (2022) 107199.
6. I. Vroman, L. Tighzert, *Materials*, 2 (2009) 307.
7. C. Bastioli, *Handbook of biodegradable polymers*. Rapra Technol. Ltd., Shawbury, UK, 2005.
8. E. Pieńkowska, *Polimery*, 51 (2006) 836.
9. J. Piekielna, M. Mucha, *Polimery*, 44 (1999) 24.
10. S.H. Hamid, M.B. Amin, *The Journal of Applied Polymer Science*, 55 (1995) 1385.
11. G.E. Luckachan, C.K.S. Pillai, *Journal of Polymers and the Environment*, 19 (2011) 637.
12. Y. Hori, Y. Takahashi, A. Yamaguchi, T. Hagiwara, *Canadian Journal of Microbiology*, 41 (1995) 282.
13. D. Klemm, B. Heublein, H.P. Fink, A. Bohn, *Angewandte Chemie International Edition*, 44 (2005) 3358.
14. G. Karmakar, K. Dey, P. Ghosh, B.K. Sharma, S.Z. Erhan, *Polymers*, 13 (2021) 1333.
15. D.R. Chambers, H.H. Fowler, Y. Fujiura, F. Masuda, US Patent 5145906, 1992.
16. M.J. Smith, T.H. Flowers, M.J. Cowling, H.J. Duncan, *Journal of Environmental Monitoring*, 5 (2003) 359.
17. M.S. Johnson, *Journal of the Science of Food and Agriculture*, 35 (1984) 1063.
18. M. Bakass, A. Mokhlisse, M. Lallemand, *Journal of Applied Polymer Science*, 83 (2002) 234.
19. M.D. Ghalehno, H. Yousefi, *Journal of Applied Polymer Science*, 139 (2022) 52802.
20. G. da Silva Filipini, V.P. Romani V.G. Martins, *Food Hydrocolloids*, 109 (2020) 106139.
21. P.P. Acosta, J.M. Latorres, V.G. Martins, *Journal of Applied Polymer Science*, 140 (2023) 53342.
22. K. Pal, A. Banthia, D. Majumdar, *African Journal of Biomedical Research*, 9 (2006) 23.
23. D. Lu, C. Xiao, S. Xu, *Express Polymer Letters*, 3 (2009) 366.
24. A.I. Suvorova, I.S. Tyukova, E.I. Trufanova, *Russian Chemical Reviews*, 69 (2000) 451.
25. W.R. Goynes, J.P. Moreau, A.J. DeLuca, B.F. Ingber, *Journal of Applied Polymer Science*, 65 (1995) 489.
26. M. Schou, A. Longares, H.C. Montesinos, F.J. Monahan, D. O’Riordan, *Food Science Technology*, 38 (2005) 605.
27. R. Abedi-Firoozjah, N. Chabook, O. Rostami, M. Heydari, *Polymer Testing*, 118 (2023) 107903.
28. F. Serra-Parareda, M. Delgado-Aguilar, F. Espinach, P. Mutjé, S. Boufi, O. Tarrés, *Composites*, 238 (2022) 109901.
29. P. Yin, J. Liu, W. Zhou, P. Li, *Polymers*, 12 (2020) 1606.
30. R. Syafiq, S.M. Sapuan, M.Y.M. Zuhri, R.A. Ilyas, A. Nazrin, *Polymers*, 12 (2020) 2403.
31. G.M.S. Silva, C.M. Veloso, L.S. Santos, R.C.F. Bonomo, *Journal of Food Science Technology*, 57 (2020) 1830.
32. M.A. Hossin, N.H.K. Al Shaqsi, S.S.J.A. Al Jouby, M.A. Al Sibani, *Arabian Journal of Geosciences*, 14 (2021) 1870.
33. D.R. Smith, A.P. Escobar, M.N. Andris, B.M. Boardman, G.M. Peters, *ACS Omega*, 6 (2021) 25227.
34. K.W. Choo, M. Lin, A. Mustapha, *Food Bioscience*, 43 (2021) 101287.
35. A.M. Khaneghah, S.M.B. Hashemi, S. Limbo, *Food and Bioproducts Processing*, 111 (2018) 1.

ZASTOSOWANIE PROTEOMIKI ORAZ TECHNIK LC-MS/MS W UWIERZYTELNIANIU PODROBÓW W ŻYWNOSCI

A. STACHNIUK, A. TRZPIL, K. SZALAŁAJ, A. KOZUB, E. FORMAL, Uniwersytet Medyczny, Wydział Biomedyczny, Zakład Bioanalityki, ul. Jaczewskiego 8b, 20-090 Lublin.

Abstrakt: W pracy omówiono wyniki badań dotyczące zastosowania chromatografii cieczowej sprzężonej z wysokorozdzielczą spektrometrią mas (LC-HRMS) oraz technik chemometrycznych w analizie uwierzytelniania podrobów w wysoko przetworzonych produktach spożywczych. Przedstawiono podejście profilowania proteomicznego w uwierzytelnianiu wątroby wieprzowej. Na podstawie profilu MS ekstraktu z gotowanej wątroby oraz tkanki mięśni szkieletowych mięsa wieprzowego uzyskanych z analizy LC/QTOF wykonano analizę PCA i OPLS-DA badanych tkanek.

Wprowadzenie: Wątroba jest produktem spożywczym należącym do kategorii podrobów [1]. Ponieważ wątroba jest znacznie tańsza od mięsa, zdarza się, że jest stosowana jako substytut mięsnej tkanki mięśni szkieletowych w wysoko przetworzonych produktach spożywczych [2]. Wątroba charakteryzuje się wysoką zawartością białka (20,98 g/100 g wątroby), podobną do zawartości białka w mięsie (± 20 g białka/100 g mięsa) [3]. Wątroba jest bogata w witaminy z grupy B, jak również witaminy A, C, H i PP, minerały i tłuszcze, oraz wielonienasycone kwasy tłuszczowe [3]. Biorąc pod uwagę wysoką zawartość kwasów tłuszczowych, antyoksydantów i ferrytyny (głównego białka odpowiedzialnego za magazynowanie żelaza w wątrobie), wątroba jest zalecana w diecie pacjentów z anemią, miażdżycą i cukrzycą [4]. Jednym z najpopularniejszych produktów spożywczych zawierających białka wątroby jest paszтет. Dyrektywa Parlamentu Europejskiego i Rady 2001/101/WE wprowadziła ogólny system etykietowania produktów z zawartością mięsa, zgodnie z którym wyłącznie tkanka mięśni szkieletowych, która nie przekracza maksymalnych limitów zawartości naturalnego tłuszczu i tkanki łącznej może być określana jako „mięso”; przepisy te wyraźnie wyłączają podroby z zakresu definicji mięsa [5]. Fałszowanie produktów mięsnych podrobami lub tańszymi białkami pochodzenia zwierzęcego lub roślinnego jest problemem globalnym, raportowanym na całym świecie [2]. Wzrost produkcji przetworzonych wyrobów mięsnych, ich złożony charakter, różnorodne procesy przetwórcze, którym są poddawane, a także wzrost wyrafinowania fałszerstw, utrudniają ich identyfikację, dlatego obecne metody służące ich wykrywaniu są wciąż niewystarczające [6].

Do identyfikacji składu gatunkowego w żywności wykorzystuje się różne techniki analityczne, takie jak: elektroforezę, testy immunoenzymatyczne (*ELISA*, *Enzyme-Linked Immunosorbent Assay*), łańcuchową reakcję polimerazy (*PCR*, *Polymerase Chain Reaction*) oraz metody oparte na spektrometrii mas (*MS*, *Mass Spectrometry*). W niniejszej pracy zastosowano podejście profilowania proteomicznego z użyciem wysokosprawnej chromatografii cieczowej sprzężonej ze spektrometrią mas typu QTOF oraz zaawansowanych narzędzi chemometrycznych w uwierzytelnianiu wątroby wieprzowej.

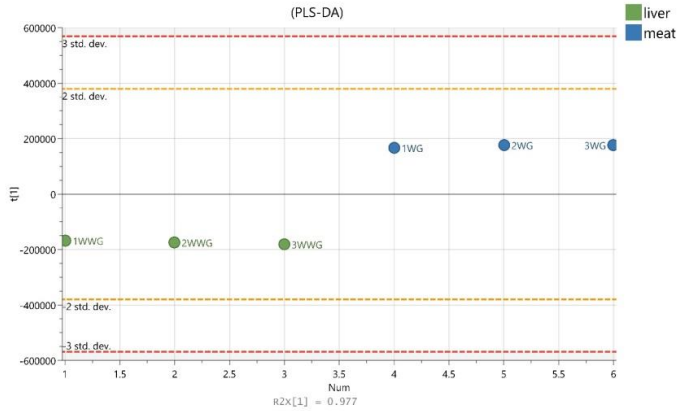
Część eksperymentalna: Wątrobę wieprzową (n=3) oraz mięśnie szkieletowe połędwicy wieprzowej pozyskano z prywatnych hodowli oraz zakupiono w centrach handlowych w Lublinie. Wątrobę kurczaka (n=3) oraz wątrobę królika (n=3) do celów weryfikacji specyficzności gatunkowej zakupiono w lokalnych sklepach mięsnych. Surowe tkanki pokrojono i gotowano przez 30 min w temperaturze 100°C. Ugotowane tkanki zhomogenizowano, a następnie poddano ekstrakcji wodorowęglanem amonu i trawieniu trypsyną. Strawione próbki oczyszczono wykorzystując kolumny Sep-Pak C18 Plus postępując zgodnie z instrukcją producenta. Uzyskany eluat wysuszono w koncentratorze próżniowym. Wysuszone próbki rozpuszczono w 1 ml 5% roztworu acetonitrylu w wodzie z dodatkiem 0,1% kwasu mrówkowego i poddano analizie LC/QTOF. Szczegółowe parametry metody LC/QTOF przedstawiono w Tabeli 1. Otrzymane wyniki poddano obróbce chemometrycznej. Wyekstrahowano chromatogramy i spektra przy pomocy programu Mass Hunter Qualitative (Agilent Technologies). Wykonano wyrównanie czasów retencji i mas oraz filtrowanie mas przy pomocy programu Mass Profiler Professional (Agilent Technologies), a następnie przeprowadzono analizę PCA i OPLS-DA przy pomocy Simca 16.1 (SartoriusStedimBiotech).

Tabela 1. Parametry metody LC/QTOF.

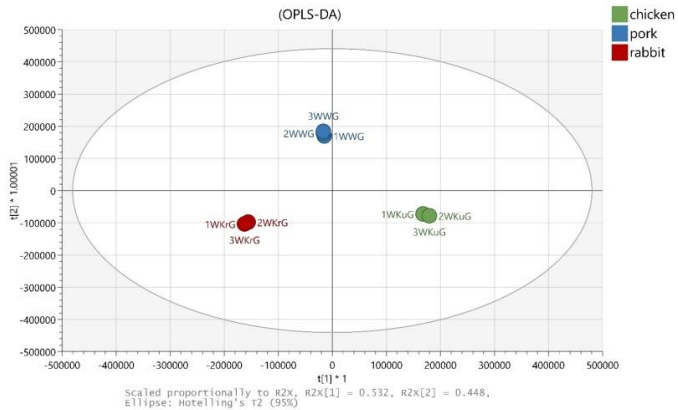
LC-QTOF-MS	
Urządzenie	Agilent HPLC Infinity 1290 Agilent 6550 iFunnel Q-TOF LC/MS
Kolumna	Zorbax Extend C18 (2,1x150mm, 1,8µm)
Faza ruchoma	0,1% HCOOH w wodzie (A) 0,1% HCOOH w metanolu (B)
Gradient	0-2 min 3% B 2-40 min 35% B 40-45 min 40% B 45-50 min 90% B 50-55 min 90% B
Post time	5 min 3% B
Przepływ	0,3 ml/min
Parametry MS/MS	Źródło jonów: JetStream ESI + Tryb pracy: scan MS, auto MS/MS

Wyniki: Dla termicznie przetworzonych tkanek wątroby oraz mięśni szkieletowych połędwicy wieprzowej pochodzących od trzech różnych dostawców uzyskano profile proteomiczne. Szczegółową analizę różnicowania pomiędzy tkankami wykonano za pomocą wielowymiarowej analizy danych (multivariate data analysis) oraz analizy PCA (principal component analysis) i modelu PLS-DA (partial least squares discriminant analysis) aplikowanych ze zbioru danych LC-QTOF-MS, w zakresie m/z 100-1700, otrzymanych ze strawionych ekstraktów gotowanego mięsa wieprzowego oraz tkanek wątroby pochodzącej od trzech gatunków: kurczaka, królika oraz wieprzowiny. W pierwszym etapie surowe dane MS zostały przetworzone przy użyciu algorytmu Find by molecular feature oprogramowania Mass Hunter Qualitative, a następnie wyekstrahowane jony w formacie CEF zostały zaimportowane do programu Mass Profiler Professional w celu wyrównania czasu retencji, mas oraz normalizacji danych. W kolejnym kroku przetworzone dane zostały zaimportowane do programu SIMCA. Na podstawie uzyskanego profilu MS ekstraktu z wątroby oraz ekstraktu z mięśni szkieletowych wykonano analizę PCA, a następnie zbudowano model PLS-DA

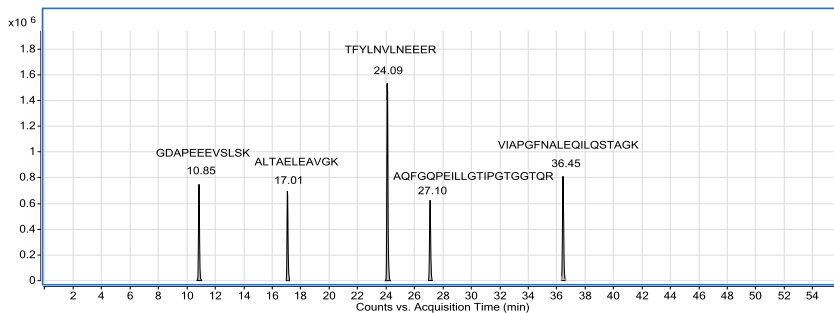
umożliwiający różnicowanie tkanek (rys.1). Różnicowanie pomiędzy trzema gatunkami tkanki wątrobowej przedstawiono na rys.2. Na rys.3 przedstawiono przykładowe termicznie stabilne markery peptydowe specyficzne dla tkanki wątroby wieprzowej.



Rys.1. Wykres rozrzutu danych (ang. scatter plot) model PLS-DA (ang. partial least squares discriminant analysis) weryfikacji tkankowej.



Rys.2. Wykres rozrzutu danych (ang. scatter plot) model OPLS-DA (ang. orthogonal partial least squares discriminant analysis) weryfikacji gatunkowej.



Rt (min)	Peptide Marker	Protein (NCBI Acession No.)	Parent ion (<i>m/z</i>)	z
10,85	GDAPPEEVSLSK	alternative Pig Liver Esterase, partial (CAO81735.1)	630,8013	2+
17,01	ALTAELEAVGK	17-beta-hydroxysteroid dehydrogenase 13 isoform X1 (XP_020956056.1)	551,3109	2+
24,09	TFYLNVLNEEER	catalase (NP_999466.2)	763,8779	2+
27,10	AQFGQPEILLGTIPGTGGTQR	enoyl-CoA hydratase, mitochondrial (NP_001177104.1)	714,3846	3+
36,45	VIAPGFNALEQILQSTAGK	maleylacetoacetate isomerase (NP_001230567.1)	979,0425	2+

Rys.3. Chromatogramy EIC wybranych markerów peptydowych specyficznych dla tkanki wątroby wieprzowej.

Wnioski: Uzyskane wyniki wskazują, że możliwe jest różnicowanie objętych badaniem tkanek z wykorzystaniem profili MS otrzymanych ze strawionych ekstraktów gotowanego mięsa wieprzowego oraz tkanek wątroby. Dzięki zastosowaniu chemometrii i analiz statystycznych znaleziono peptydy różnicujące umożliwiające identyfikację wątroby wieprzowej.

Badania zostały sfinansowane ze środków NCBR, grant nr TANGO-IV-C/0003/2019-00

Literatura:

1. A. Kicińska, P. Glichowska, M. Mamak, Environmental Monitoring and Assessment, 191 (2019) 132.
2. C. Black, O.P. Chevallier, K.M. Cooper, S.A. Haughey, J. Balog, Z. Takats, C.T. Elliott, C. Cavin, Scientific Reports, 9 (2019) 1.
3. P.N. Seong, K.M. Park, S.H. Cho, S.M. Kang, G.H. Kang, B.Y. Park, H. Van Ba, Korean Journal for Food Science of Animal Resources, 34 (2014) 297.
4. S.M. Srebernich, G.M.S. Gonçalves, S.M.A. Domene, Food Science and Technology, 38 (2016) 647.
5. Commission Directive 2001/101/EC of 26 November 2001 amending Directive 2000/13/EC of the European Parliament and of the Council.
6. A. Stachniuk, A. Trzpił, A. Kozub, M. Montowska, E. Fornal, Food Chemistry, 405 (2023) 135013.

ZASTOSOWANIE LC-QTOF W IDENTYFIKACJI HORMONÓW STEROIDOWYCH W ODCHODACH ŻUBRA (*BISON BONASUS*)

A. STACHNIUK¹, A. TRZPIL¹, K. SZALAŃ¹, R. ŁOPUCKI², D. KLICH³, W. OLECH³, E. FORMAL¹, ¹Uniwersytet Medyczny, Wydział Biomedyczny, Zakład Bioanalitiky, ul. Jaczewskiego 8b, 20-090 Lublin, ²Katolicki Uniwersytet Lubelski Jana Pawła II, Wydział Medyczny, Katedra Biomedycyny i Badań Środowiskowych, ul. Konstantynów 1J, 20-708 Lublin, ³Szkoła Główna Gospodarstwa Wiejskiego w Warszawie, Instytut Nauk o Zwierzętach, ul. Ciszewskiego 8, 02-786 Warszawa.

Abstrakt: Bezinwazyjny pomiar hormonów steroidowych w moczu lub kale jest coraz częściej stosowany w badaniach nad dzikimi zwierzętami. W niniejszej pracy omówiono wyniki badań dotyczące możliwości wykorzystania chromatografii cieczowej sprzężonej z wysokorozdzielczą spektrometrią mas typu kwadrupol-analizator czasu przelotu (LC-QTOF, ang. *liquid chromatography quadrupole time-of-flight mass spectrometry*) w jakościowej analizie hormonów steroidowych w odchodach żubra (*Bison bonasus*).

Wprowadzenie: Jedną z ważniejszych grup hormonów o działaniu immunoregulacyjnym w organizmach żywych są hormony steroidowe, a wśród nich hormony glikokortykosteroidowe, estrogeny i androgeny. Metabolizm hormonów glikokortykosteroidowych (GC) jest regulowany przez oś podwzgórze-przysadka-nadnercza (HPA, ang. *hypothalamic-pituitary-adrenal axis*), a wzrost poziomu krążących w organizmie GC może być wynikiem stresu [1]. Przewlekły stres oraz zaburzenia depresyjne są związane z metabolizmem kortyzolu, który charakteryzuje się dużą liczbą strukturalnie blisko spokrewnionych metabolitów. Kortyzol jest hormonem steroidowym naturalnie syntetyzowanym w korze nadnerczy. Wiąże się on we krwi głównie z białkiem osocza α -globuliną tzw. transkortyną (CBG), a tylko w niewielkim stopniu z albuminami. Około 10% krążącego we krwi hormonu jest frakcją wolną [2]. Przewlekłe podwyższonego poziomu kortyzolu może mieć szkodliwy wpływ na masę ciała, odpowiedź immunologiczną oraz ryzyko wystąpienia chorób przewlekłych [1]. Hormon ten jest wykorzystywany jako marker ostrych i przewlekłych reakcji stresowych organizmu, a jego stężenie, lub stężenie jego metabolitów, może być mierzone w mniej lub bardziej inwazyjny sposób we krwi, ślinie, włosach, piórach, moczu lub kale [3]. Bezinwazyjny pomiar metabolitów kortyzolu w kale jest coraz częściej stosowany w badaniach nad dzikimi zwierzętami, ponieważ zdobycie próbek krwi od takich zwierząt jest zadaniem trudnym logistycznie [1].

Wysokosprawną chromatografią cieczową sprzężoną z tandemową spektrometrią mas (HPLC-MS/MS) jest uznaną techniką analityczną stosowaną w klinicznej medycynie laboratoryjnej do jakościowego i ilościowego oznaczania hormonów steroidowych i ich metabolitów [4-6]. Z literatury znane są badania zastosowania technik LC-MS/MS w identyfikacji i analizie ilościowej hormonów steroidowych w osoczu [4], ślinie [5], moczu [6] oraz kale [7]. W pracy przedstawiono wyniki badań dotyczące możliwości zastosowania chromatografii cieczowej sprzężonej z wysokorozdzielczą spektrometrią mas typu kwadrupol -analizator czasu przelotu (LC/QTOF) w identyfikacji kortyzolu i kortyzonu w odchodach żubra (*Bison bonasus*).

Część eksperymentalna: W badaniu wykorzystano analityczne wzorce kortyzolu oraz kortyzonu (Sigma-Aldrich). Materiał badawczy stanowił kał pochodzący od wolno żyjących żubrów w Polsce. Zliofilizowane odchody poddano procedurze ekstrakcji oraz oczyszczania wykorzystując kolumny Sep-Pak C18 Plus (Waters). Procedurę przygotowania próbek przedstawiono na rys.1. Wyekstrahowane i oczyszczone anality analizowano przy pomocy ultrasprawnego chromatografu cieczowego (Agilent Technology UHPLC Infinity 1290) sprzężonego z wysokorozdzielczym spektrometrem mas typu kwadrupol - analizator czasu przelotu (Agilent Technology 6550 iFunnel LC/QTOF) wyposażonego w źródło jonów ESI Agilent Technologies Jet Stream. Rozdzielanie chromatograficzne uzyskano na kolumnie Zorbax Extend C18 RRAT (2,1 x 100 mm, 1,8 μ m). Fazę ruchomą stanowił 0,1% kwas mrówkowy w wodzie dejonizowanej (A) i acetonitrylu (B). Prowadzono elucję gradientową przez 30 min, z szybkością przepływu 0,4 ml/min. Analizę prowadzono w trybie scan MS (zakres: 50-1700 m/z ; jony referencyjne: m/z 121,0509 oraz m/z 922,0097) oraz MS/MS zarejestrowanym przy energii kolizji (CE, ang. *collision energy*): 20 i 40 eV. Optymalizację metody prowadzono przy zastosowaniu wzorców analitycznych. Identyfikację kortyzolu i kortyzonu prowadzono w oparciu o czas retencji oraz porównanie widm MS/MS z widmem analitycznym wzorców.


Przygotowanie próbek do badań

Etap ekstrakcji

1. 0,1 g zliofilizowanych fekaliiów żubra odważono do eppendorfa;
2. Próbkę poddano homogenizacji z 1 ml mieszaniny metanol : woda (80:20 v/v);
3. Otrzymany homogenat przechowywano w temperaturze -20 °C przez 15 min, a następnie odwirowano (15 min, 13400 rpm);
4. Supernatant rozcieńczono wodą (MilliQ) w stosunku (1: 3);

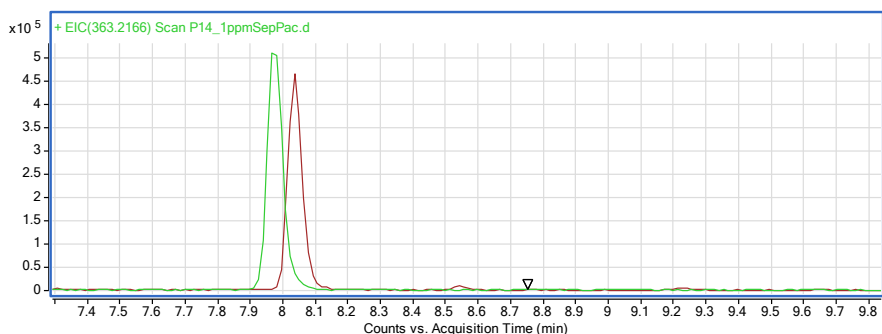
Etap oczyszczania ekstraktu (SPE)

1. Złoże kolumny SPE kondycjonowano przy użyciu 2 ml metanolu;
2. Złoże kolumny SPE przemywano przy użyciu 5 ml wody;
3. Na skondycjonowaną kolumnę SPE naniesiono przygotowany ekstrakt,
4. Złoże kolumny SPE z naniesionym ekstraktem przemywano przy użyciu 5 ml wody;
5. Zaadsorbowane na kolumnie SPE anality wymyło 2 ml metanolu;
6. Uzyskany eluat wysuszono w koncentratorze próżniowym;
7. Wysuszone próbki rozpuszczono w 0.3 ml mieszaniny metanol : woda (80:20, v/v);
8. Próbki poddano analizie LC-QTOF.

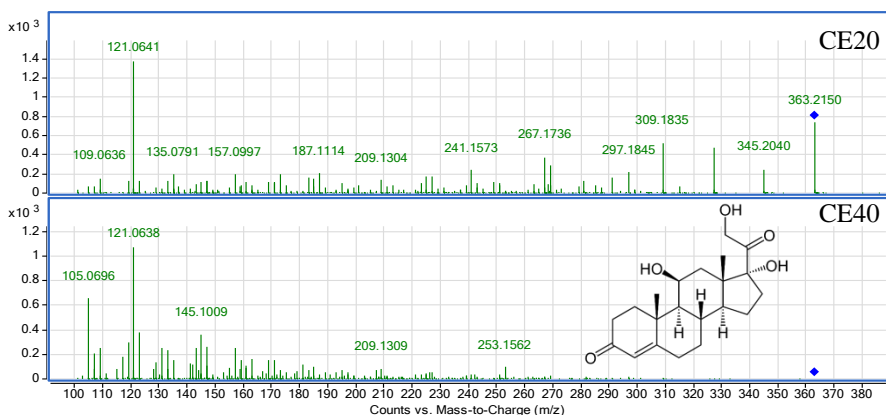


Rys.1. Dwuetapowa procedura przygotowania próbki kału do badań LC-QTOF.

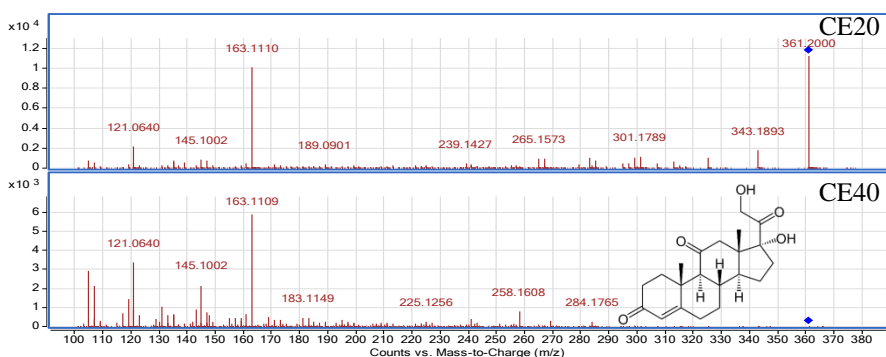
Wyniki: Skażone wzorcami analitycznymi (0,2 μ g/ml) odchody żubra poddano analizie w celu uzyskania czasów retencji oraz widm fragmentacyjnych obu analitów. Związki eluowały w 7,98 min i 8,06 min. Monitorowane jony poddano fragmentacji MS/MS przy dwóch energiach kolizji CE 20 i CE 40. Chromatogramy EIC (ang. *Extracted Ion Chromatogram*) dla obu objętych metodą analitów: kortyzolu (m/z , 363,2166) oraz kortyzonu (m/z , 361,2010) przedstawiono na rys.2. Widma fragmentacyjne obu analitów, wyekstrahowane ze skażonej wzorcami analitycznymi próbki odchodów żubra (*Bison bonasus*) zarejestrowane dla dwóch energii kolizji, przedstawiono odpowiednio na rys.3 oraz rys.4.



Rys.2. Chromatogramy EIC kortyzolu (m/z , 363,2166) oraz kortyzonu (m/z , 361,2010) w ekstrahowanej ze skażonej wzorcami analitycznymi próbki odchodów żubra (*Bison bonasus*); kortyzol oznaczono kolorem zielonym, kortyzon oznaczono kolorem brązowym.



Rys.3. Widmo fragmentacyjne MS/MS kortyzolu (m/z , 363,2166) w ekstrahowanej ze skażonej wzorcami analitycznymi próbki odchodów żubra (*Bison bonasus*) zarejestrowane dla CE 20 i CE 40.



Rys.4. Widmo fragmentacyjne MS/MS kortyzonu (m/z , 361,2010) w ekstrahowanej ze skażonej wzorcami analitycznymi próbki odchodów żubra (*Bison bonasus*) zarejestrowane dla CE 20 i CE 40.

Wnioski: Przeprowadzone badania umożliwiły opracowanie metody identyfikacji kortyzolu i kortyzonu w odchodach żubra europejskiego (*Bison bonasus*). Opracowana metoda analityczna umożliwia monitorowanie hormonów steroidowych w odchodach

dzikich zwierząt. Zaprezentowane podejście analityczne może stać się nieinwazyjnym narzędziem monitorowania stresu u przeżuwaczy.

Badania zostały częściowo sfinansowane w ramach projektu “Kompleksowy projekt ochrony żubra przez Lasy Państwowe” (numer umowy: OR.271.3.10.2017) oraz z projektu badawczego Uniwersytetu Medycznego w Lublinie, nr DS472/2022

Literatura:

1. E. Mostl, J.L. Maggs, G. Schrotter, U. Besenfelder, R. Palme, *Veterinary Research Communicate*, 26 (2002) 127.
2. T. Koal, D. Schimederer, H. Pham-Tuan, C. Rohring, M. Rauh, *Journal of Steroid Biochemistry & Molecular Biology*, 129 (2019)129.
3. F. Arioli, M. Fidandi, A. Casati, M.L. Fraccholla, G. Pompa, *Steroids*, 75 (2010) 350.
4. L.E. Dichtel, M. Schoor, C. Loures de Assis, E.E. Rao, J.K. Sims, K.E. Corey, P. Kohli, P.M. Sluss, M.J. McPhaul, K. Miller, *The Journal of Clinical Endocrinology and Metabolism*, 104 (2019) 4827.
5. M. Newman, D.A. Curran, B.P. Mayfield, *Journal of Clinical & Translational Endocrinology*, 22 (2020) 100243.
6. Y. Zheng, H. Zhao, L. Zhu, Z. Cai, *Analytica Chimica Acta*, 1089 (2019) 100.
7. L. Molina-Garcia, J.M. Perez, M. Sarasa, B. Urena-Gutierrez, J. Espinosa, C. Azorit, *Ecology and Evolution*, 8 (2018) 9218.

OCENA METODY SPEKTROMETRII ODBICIOWEJ W BLISKIEJ PODCZERWIENI (NIRS) W BADANIACH PORÓWNAWCZYCH PASZ

S. WALCZYŃSKI, W. KOROL, Instytut Zootechniki – Państwowy Instytut Badawczy, Dział Analityki Laboratoryjnej, Krajowe Laboratorium Pasz, ul. Chmielna 2, 20-079 Lublin.

Abstrakt: Przedstawiono ocenę metody spektrometrii odbiciowej w bliskiej podczerwieni na podstawie międzynarodowych badań porównawczych w zakresie zawartości podstawowych składników pasz. Otrzymane dane okazały się dobrym narzędziem do monitorowania miarodajności przewidywanych wyników z aparatu NIRS w codziennej praktyce laboratoryjnej badania pasz. Pozwoliły weryfikować stosowane kalibracje na podstawie wyników badań biegłości. Umożliwiły wykrywanie wartości odstających w nietypowych macierzach paszowych i ułatwiły tworzenie zbiorów widm tego rodzaju macierz paszowych, które łącznie z wartościami przypisanymi z badań biegłości mogą być podstawą do opracowania dodatkowych zbiorów kalibracyjnych, poddanych następnie obróbce statystycznej. Udział w badaniach biegłości stworzył warunki do włączenia metody NIRS do zakresu akredytowanych metod KLP w Lublinie.

Wprowadzenie: Spektroskopia w bliskiej podczerwieni NIRS jest nieniszczącą metodą szeroko stosowaną do przewidywania poziomów związków organicznych, m.in. w materiałach roślinnych i zwierzęcych, na podstawie oddziaływań fal elektromagnetycznych. Ich długości zawierają się w zakresie od 770 nm do 2500 nm. Promieniowanie podczerwone pochłaniane przez cząsteczkę powoduje drgania poszczególnych wiązań w sposób podobny do oscylatora dwuatomowego. Absorpcja energii powoduje wzbudzenie drgań wiązań chemicznych. Umożliwia określenie poziomu związków zawierających charakterystyczne grupy funkcyjne, takie jak CH-, OH-, NH. Sygnał, po odbiciu od próbki, odbierany przez detektor aparatu NIR zawiera szerokie spektrum informacji o związkach chemicznych znajdujących się w badanym materiale. Zainstalowane oprogramowanie kalibracyjne umożliwia identyfikację poszczególnych grup funkcyjnych i po przetworzeniu danych przeprowadza ich ocenę ilościową [1].

Wykorzystywane pakiety oprogramowania pozwalające na przewidywanie składu materiału na podstawie widm NIR opierają się na klasycznych metodach deterministycznych, takich jak analiza głównych składowych (PCA), regresja głównych składowych (PCR), regresja metodą cząstkowych najmniejszych kwadratów (PLS) i wielokrotna regresja liniowa (MLR) [2,3]. W obszarze badania pasz technika NIRS umożliwia przewidywanie takich parametrów jak: wilgotność, popiół surowy, białko ogólne, tłuszcz surowy lub tłuszcz po hydrolizie, włókno surowe, włókno NDF, skrobia, aminokwasy. Opracowane i zwalidowane kalibracje pozwalają także oszacować wartość energetyczną paszy, jej homogeniczność, a nawet potwierdzić zafałszowanie produktu paszowego.

Wiarygodność wyników przewidywanych techniką NIRS wymaga ciągłego monitorowania i potwierdzania. Właściwym sposobem na uzyskiwanie obiektywnych dowodów w tym zakresie jest udział laboratorium korzystającego z aparatu NIRS w badaniach porównawczych pasz. Oprócz sprawdzenia poprawności działania stosowanych

kalibracji uzyskuje się możliwość porównania otrzymywanych wyników z wynikami innych uczestników badania [4-7].

Celem pracy była weryfikacja wyników przewidywanych metodą spektrometrii odbiciowej w bliskiej podczerwieni (NIRS) w badaniach porównawczych pasz.

Część eksperymentalna: Badania prowadzono z wykorzystaniem spektrometru NIR InfraXact 7500 firmy FOSS pracującego w zakresie widmowym od 570 nm do 1848 nm. W aparacie zainstalowano zwalidowane oprogramowanie kalibracyjne opracowane przez FOSS-a w zakresie takich parametrów jak: wilgotność, popiół surowy, białko ogólne, tłuszcz surowy, włókno surowe, skrobia, energia metaboliczna, aminokwasy w grupach pasz takich jak mieszanki paszowe i materiały paszowe.

Dokonywano skanowania próbek otrzymywanych w ramach uczestnictwa w międzynarodowych badaniach biegłości PT. Pierwsza grupa próbek pochodziła od Bipea, uznanej europejskiej organizacji non-profit z siedzibą we Francji, zrzeszającej prawie 2600 laboratoriów z całego świata i oferującą ponad 220 regularnych badań biegłości. W latach 2016-2023 Krajowe Laboratorium Pasz w Lublinie Instytutu Zootechniki-PIB uczestniczyło w 66 rundach, w których przebadano prawie 160 próbek, uzyskując ponad 700 wyników. Były to mieszanki dla drobiu, indyków, świń, zboża, kukurydza, materiały strączkowe, itp. Wartościami odniesienia były wyniki uzyskane standardowymi metodami chemicznymi według rozporządzenia 152/2009 [7].

Druga grupa próbek pochodziła od konsorcjum składającego się z Międzynarodowej Grupy Analitycznej (IAG), Austriackiej Agencji Zdrowia i Bezpieczeństwa Żywności (AGES) i Szwajcarskiego Centrum Doskonalenia w Zakresie Badań w Dziedzinie Rolnictwa (Agroscope). W latach 2018-2023 KLP uczestniczyło w 5 rundach, w których pozyskiwano po 8 próbek na badanie, takich jak: mieszanki dla drobiu, bydła i świń, kukurydza, pszenica, jęczmień, rzepak i soja. Wartościami odniesienia były średnie uzyskane przez wszystkie laboratoria uczestniczące w PT. Organizator badania zamieszczał także wyniki analiz uzyskane metodami referencyjnymi z tolerancjami analitycznymi uzyskanymi przez VDLUFA (Association of German Agricultural Analytic and Research Institutes) [5].

Otrzymane dane umożliwiły włączenia metody NIRS do zakresu akredytowanych metod Krajowego Laboratorium Pasz w Lublinie (certyfikat akredytacji AB 856), w zakresie podstawowych składników pokarmowych, zgodnie z normą PN-ISO 12099:2017 [4].

Wyniki: Oceniono wyniki uzyskane w PT Bipea [6]. Otrzymane dane od organizatora m.in. wskaźniki z-score i odchylenie standardowe do oceny badania biegłości σ_{PT} , jak również różnice pomiędzy wynikami NIRS i uzyskanymi metodami referencyjnymi porównano z dopuszczalnymi tolerancjami określonymi w rozporządzeniu nr 2017/2279 [8]. Przykład oceny przewidywanych wartości podstawowych parametrów odżywczych w mieszance dla bydła przedstawiono w Tabeli 1. Kalibracje będące na wyposażeniu posiadanego analizatora NIRS można stosować w odniesieniu do typowych materiałów paszowych, takich jak ziarna zbóż, kukurydza lub śruta sojowa poekstrakcyjna oraz modelowych mieszanek paszowych dla zwierząt hodowlanych. Występujące w badaniach PT Bipea nietypowe matryce paszowe, np. korektor białkowy z mocznikiem, makuch lniany, młóto pszenne lub mieszanka dla królików, nie mieszczą się w standardowych kalibracjach aparatu. Parametry statystyczne opisujące kalibrację traktują wówczas przewidywane wartości jako odstające i pomagają o podjęciu decyzji o miarodajności

takich wyników. W kolejnych badaniach biegłości, gdzie organizatorem wiodącym jest IAG, badanymi matrycami są standardowe materiały i mieszanki paszowe, a wartościami odniesienia są średnie obliczane z wyników wszystkich uczestników. W prawie 100 % KLP w Lublinie uzyskuje wyniki zadowalające (Tabela 2).

Tabela 1. Wyniki przewidywania podstawowych składników pokarmowych metodą NIRS w badaniach biegłości Bipea (6.2022) – mieszanka dla bydła.

BIPEA, Francja, Runda 6, czerwiec 2022, parametr	WR	SD	Wynik NIRS	z-score NIRS	Ocena	T. 2017/2279
Wilgotność,%	10,7	0,3	10,8	0,33	Z	Z
Popiół sur.,%	7,1	0,2	6,8	-1,00	Z	Z
Białko og.,%	18,0	0,3	17,8	-0,80	Z	Z
Tłuszcz sur., %	3,7	0,5	4,13	0,86	Z	Z
Włókno sur.,%	7,5	0,4	7,1	-1,00	Z	Z
Skrobia, %	23,5	0,8	22,6	-1,20	Z	Z

gdzie: WR – wartość odniesienia; z – wynik zadowalający; T – dopuszczalne tolerancje wg rozporządzenia (UE) nr 2017/2279.

Tabela 2. Indywidualny raport końcowy badania IAG NIRS Ring Trial 2022 [5].

laboratory number: A09
Institution: National Research Institute of Animal Production, National Laboratory for Feedingstuffs

Sample	Measurand	mean.labor	sd.labor	Mean	Reproducibility s.d.	Z	Recovery rate %	Outlier
1. Pig feed (compound feed)	moisture	9.96	0.02					
1. Pig feed (compound feed)	XA	6.63	0.02	6.70	1.31	-0.05		98.9
1. Pig feed (compound feed)	XF	8.82	0.08	8.80	0.77	0.03		100.3
1. Pig feed (compound feed)	XL	5.12	0.14	5.20	0.34	-0.21		98.6
1. Pig feed (compound feed)	XP	16.20	0.29	16.59	1.03	-0.38		97.7
1. Pig feed (compound feed)	XS	42.03	0.24	37.18	3.11	1.56		113.0
2. Poultry feed (compound feed)	moisture	10.53	0.05					
2. Poultry feed (compound feed)	XF	5.39	0.11	5.91	0.86	-0.61		91.2
2. Poultry feed (compound feed)	XL	5.90	0.12	5.71	0.49	0.37		103.2
2. Poultry feed (compound feed)	XP	22.92	0.10	24.10	2.01	-0.59		95.1
3. Corn/Maize (whole kernels)	moisture	13.33	0.05					
3. Corn/Maize (whole kernels)	XF	2.70	0.04	2.52	0.49	0.38		107.5
3. Corn/Maize (whole kernels)	XL	4.39	0.09	4.72	0.59	-0.56		93.0
3. Corn/Maize (whole kernels)	XP	8.36	0.11	7.90	1.80	0.26		105.9
3. Corn/Maize (whole kernels)	XS	68.05	0.17	74.10	3.05	-1.98		91.8
4. Wheat	moisture	11.95	0.06					
4. Wheat	XA	1.67	0.01	1.66	0.15	0.03		100.2
4. Wheat	XF	2.50	0.06	2.73	0.35	-0.67		91.4
4. Wheat	XL	1.27	0.05	2.00	0.46	-1.59		63.4
4. Wheat	XP	12.95	0.06	12.24	0.79	0.90		105.8
4. Wheat	XS	67.08	0.15	67.45	1.83	-0.21		99.4
5. Barley	moisture	11.30	0.00					
5. Barley	XA	2.14	0.01	2.20	0.27	-0.21		97.5
5. Barley	XF	5.52	0.16	5.55	1.31	-0.03		99.4
5. Barley	XL	1.44	0.07	2.32	0.56	-1.57		62.0
5. Barley	XP	10.18	0.13	10.59	0.45	-0.92		96.1
5. Barley	XS	58.05	0.13	61.08	2.18	-1.39		95.0
6. Soybean	moisture	7.93	0.04					
6. Soybean	XL	19.40	0.08	18.70	2.80	0.25		103.8
6. Soybean	XP	45.08	0.05	45.08	3.49	0.00		100.0

gdzie: Mean labor.-wartość przypisana, Mean-wynik KLP, Z-z-score, współczynnik zawierający się w przedziale od -2,0 do 2,0 wskazuje na wyniki zadowalające; XA-popiół surowy, XF-włókno surowe, XL-tłuszcz surowy, XP-białko surowe, XS-skrobia.

Uczestnictwo w wieloletnich badaniach biegłości umożliwiło ocenę obciążenia metody NIRS i jej istotności statystycznej według PN-EN ISO 12099 [4]. Dane dla wybranych matryc zestawiono w Tabeli 3. Było też podstawą do przeprowadzenia działań mających na celu włączenie metody NIRS przez Polskie Centrum Akredytacji do zakresu akredytowanych metod KLP. Zakres akredytacji KLP został rozszerzony o oznaczanie metodą NIRS wilgotności, białka surowego, tłuszczu surowego, włókna surowego i popiołu surowego w materiałach paszowych: pszenicy, jęczmieniu,

kukurydzy, śrucie sojowej oraz w mieszankach paszowych dla świń i drobiu – z wyjątkiem popiołu surowego w mieszankach dla niosek.

Tabela 3. Ocena obciążenia metody NIRS i jego istotności statystycznej wg PN-EN ISO 12099, % m/m.

Matryca	Parametr	Min., %	Max., %	Obciążenie %	Istotność	RMSEP* %	Niepewność** %
Mieszanka paszowa dla świń	Wilgotność	9,8	11,4	-0,20	Tak	0,37	0,74
	Białko	17,3	19,4	-0,17	Tak	0,39	0,78
	Popiół	4,5	6,8	-0,28	Tak	0,43	0,86
	Tłuszcz	3,8	8,1	0,32	Tak	0,35	0,70
	Włókno	2,1	3,5	0,13	Tak	0,24	0,48
Mieszanka paszowa dla drobiu	Wilgotność	9,3	10,8	-0,43	Tak	0,49	0,98
	Białko	16,5	21,1	-0,52	Tak	0,74	1,48
	Popiół	4,6	5,4	-0,27	Tak	0,65	1,30
	Tłuszcz	3,0	5,5	0,05	Nie	0,46	0,92
	Włókno	2,9	5,0	0,45	Tak	0,49	0,98
Pszenica	Wilgotność	10,9	12,5	-0,26	Tak	0,29	0,58
	Białko	9,7	12,5	1,02	Tak	1,06	2,12
	Popiół	1,3	1,6	0,06	Tak	0,15	0,30
	Włókno	1,8	2,5	0,54	Tak	0,62	1,24

gdzie: *-RMSEP – średni kwadratowy błąd przewidywania,**-Niepewność rozszerzona przy współczynniku rozszerzenia k=2.

Wnioski: Udział w badaniach porównawczych pasz umożliwia monitorowanie miarodajności wyników przewidywanych metodą spektrometrii odbiciowej w bliskiej podczerwieni (NIRS). Pozwala także na weryfikację stosowanych kalibracji w celu ujawniania wartości odstających w nietypowych matrycach paszowych. Ułatwia tworzenie zbiorów widm próbek, które łącznie z wartościami przypisanymi z badań biegłości mogą być podstawą do opracowania dodatkowych zbiorów kalibracyjnych. Stworzył warunki do włączenia metody NIRS wg normy przedmiotowej do zakresu akredytacji metod KLP i akceptacji tego zakresu przez Polskie Centrum Akredytacji.

Literatura:

1. D.A. Burns, E.W. Ciurczak, Handbook of near-infrared analysis. Third edition. CRC Press. USA, 2008.
2. K.Chadalavada, K.Anbazhagan, A.Ndour, S. Chudhary, W. Palmer, J.R. Flynn, S.Mallayee, S.Pothu, K.V.S.V. Prasad, P.Varijakshapanikar, C.S. Jones, J. Koholova, Sensors, 22 (2022) 3710.
3. F. Estienne, L. Pasti, V.Centner, B. Walczak, F. Despegne, D.J. Rimbaud, O.E. De Noord, D.L.A. Massart, Chemometrics and Intelligent Laboratory Systems, 58 (2001) 195.
4. PN-ISO 12099:2017 Pasze, ziarno zbóż i produkty przemiału. Wytyczne stosowania spektrometrii bliskiej podczerwieni.
5. Reports of NIRS Ringtest 2018-2022. International Analytical Group, Wien.
6. Interlaboratory comparisons reports. 2016-2023. Bipea, France.
7. Rozporządzenie Komisji (WE) nr 152/2009 ustanawiające metody pobierania próbek i analiz do celów urzędowej kontroli pasz – Dz. Urz. UE L 54/1 z 26.02.2009 z póź. Zmianami.
8. Rozporządzenie Komisji (UE) 2017/2279 zmieniające załączniki II, IV, VI, VII i VIII do rozporządzenia PEiR (WE) nr 767/2009 – Dz. Urz. UE L 328/3 z 12.12.2017.

WERYFIKACJA METODY OZNACZANIA WITAMIN A, E I D₃ W PASZACH METODĄ HPLC Z DETEKcją SPEKTROFOTOMETRYCZNĄ WG EN 17547

J. RUBAJ, G. BIELECKA, M. SZLACHTA, M. MAJEWSKA, W. KOROL,
Instytut Zootechniki – Państwowy Instytut Badawczy, Dział Analityki Laboratoryjnej,
Krajowe Laboratorium Pasz, ul. Chmielna 2, 20-079 Lublin.

Abstrakt: Celem pracy była weryfikacja metody HPLC z detekcją spektrofotometryczną oznaczania zawartości witamin A, E i D₃ w paszach wg normy EN 17547. Określono następujące parametry walidacyjne: dla witaminy A uzyskano powtarzalność od 2,9% do 3,4%, średnio 3,2%; odtwarzalność wewnątrzlaboratoryjna od 3,4% do 3,9%, średnio 3,6%; stopień odzysku od 99,8% do 101%; niepewność rozszerzona metodą modelową wg GUM od 11,6% do 11,8%, średnio 11,7%; dla witaminy E uzyskano powtarzalność od 2,0% do 2,2%, średnio 2,1%; odtwarzalność wewnątrzlaboratoryjna od 2,1% do 3,1%, średnio 2,6%; stopień odzysku od 99,3% do 99,9%; niepewność rozszerzona metodą modelową wg GUM od 7,0% do 11,7%, średnio 9,4%; dla witaminy D₃ uzyskano powtarzalność od 2,2% do 2,7%, średnio 2,5%; odtwarzalność wewnątrzlaboratoryjna od 2,7% do 3,6%, średnio 3,2%; stopień odzysku od 99,0% do 99,4%; niepewność rozszerzona metodą modelową wg GUM od 11,7% do 12%, średnio 11,8% [1-3]. Uzyskane parametry walidacyjne oceniono jako zadowalające. Sprawdzona metoda badania witamin A, E i D₃ w paszach może być zalecona na potrzeby urzędowego nadzoru. Uzyskane wyniki porównano z wynikami badań otrzymanymi metodą oficjalną wg rozporządzenia 152/2009 lub deklaracją producenta oraz sprawdzono poprzez uczestnictwo w badaniach porównawczych PT BIPEA 2022, zorganizowanych przez Międzynarodowe Biuro Badań Analitycznych BIPEA, Francja dla witamin A i E w próbce mieszanki paszowej (karma dla psa).

Wprowadzenie: Dawka pokarmowa dla zwierząt powinna dostarczać wszystkich niezbędnych składników odżywczych w tym witamin w odpowiednich ilościach. Witaminy A, E i D₃ zaliczane są do witamin rozpuszczalnych w tłuszczach i dopuszczone jako dodatki paszowe do stosowania dla wszystkich grup produkcyjnych zwierząt, w kategorii dodatków dietetycznych zgodnie z rozporządzeniem (WE) nr 1831/2003 [4,5]. Witamina A jest istotna dla wzrostu, płodności i odporności zwierząt. Niedobór witaminy A obniża odporność na infekcje, co może powodować spowolnienie wzrostu zwierząt, a w okresie ciąży zwiększa ryzyko poronienia. Maksymalna zawartość witaminy A w mieszankach paszowych wynosi od 6500 j.m./kg (pasza dla świń) do 24000 j.m/kg (preparat mlekozastępczy dla cieląt). Jednostka międzynarodowa (j.m.) witaminy A odpowiada 0,3 µg retinolu [6]. Witamina E jest silnym przeciwutleniaczem, odpowiada więc za zachowanie równowagi oksydoredukcyjnej ustroju. Działa stabilizująco na strukturę błon komórkowych. Wraz z selenem odpowiada za eliminację wolnych rodników. Przypadki przedawkowania witaminy E praktycznie nie występują. Jedynym negatywnym aspektem wynikającym ze zbyt wysokiego poziomu tej substancji jest gorsze wykorzystanie witamin A i D₃ przez organizm zwierząt [7]. Aktualnie w urzędowej kontroli pasz stosowana jest metoda oznaczania witamin A i E wg rozporządzenia 152/2009. Dla witaminy D₃ w paszach

zostały ustalone maksymalne zawartości i wynoszą 2000 IU/kg w mieszankach paszowych dla świń, 4000 IU/kg w mieszankach dla bydła, owiec i 5000 IU/kg w mieszankach dla kurcząt i indyków oraz 10000 IU/kg w preparatach mlekozastępczych dla prosiąt i cieląt. Jednostka międzynarodowa (IU) witaminy D₃ odpowiada 0,025 µg cholekalcyferolu [8]. Rozporządzenie Komisji (WE) nr 152/2009 nie zawiera oficjalnej metody badania witaminy D₃ w paszach [5].

Celem pracy była weryfikacja, w drodze postępowania walidacyjnego, metody HPLC oznaczania witamin A, E i D₃ wg EN 17547 [2] w dwóch matrycach: premiksach i mieszankach paszowych zgodnie z aktualnymi wymaganiami w zakresie walidacji metod badania pasz [1,3].

Część eksperymentalna: Próbkę o masie od 5 g do 30 g zawierającą witaminy A, E i/lub D₃ zważono do 300 ml kolby stożkowej. W przypadku analizy witaminy D₃, dodano roztworu witaminy D₂ (wzorzec wewnętrzny) w ilości odpowiadającej przybliżonej zawartości witaminy D₃. Dodano 1 g kwasu askorbinowego, 100 mg BHT i 50 mg EDTA. Do kolby dodano 130 ml 96% etanolu oraz 30 ml 50% KOH. Kolbę z zawartością ogrzewano na łaźni wodnej do wrzenia przez 30 minut pod chłodnicą zwrotną. Pobrano 40 ml w miarę klarownej cieklej zawartości do kolby miarowej o poj. 50 ml. Uzupełniono objętość za pomocą 20% roztworu kwasu askorbinowego. Zawartość kolby miarowej silnie wymieszano i natychmiast naniesiono porcję 15 ml na kolumnę SPE w celu analizy witamin A i E, a na drugą kolumnę (w miarę potrzeby) również 15 ml roztworu w celu analizy witaminy D₃. Zawartość kolumn SPE eluowano cykloheksanem, a wyciek zbierano do kolby miarowej o poj. 100 ml. W przypadku analizy witaminy D₃, porcję roztworu dozowano na chromatograf cieczowy celem preparatywnego usunięcia zanieczyszczeń (faza ruchoma n-heksan: 2-propanol 98:2; kolumna NP; detekcja UV-Vis 265 nm) i odciek zbierano we wcześniej określonym przedziale czasowym do kolby gruszkowej. Porcję zarówno odcieku z kolumn SPE do analizy witamin A i E, jak i zebranego odcieku do analizy witaminy D₃ odparowano do sucha na wyparce próżniowej w temp. około 40 °C, suchą pozostałość rozpuszczono w metanolu i ewentualnie rozcieńczono za pomocą metanolu. Przesączony roztwór dozowano do zestawu HPLC (faza ruchoma metanol : woda 98:2; kolumna C18 RP; detekcja DAD wit. A 325 nm, wit. E 292 nm, wit. D₃ 265 nm) i analizowano w oparciu o krzywe kalibracyjne. Uzyskane wyniki poddano ocenie statystycznej, zgodnie z aktualnymi wymaganiami w zakresie walidacji metod badawczych.

Wyniki: Wyniki sprawdzania metody HPLC oznaczania witamin A, E i D₃ wg EN17547 w mieszance paszowej i premiksie przedstawiono w Tabeli 1. Przeprowadzono weryfikację badanych witamin na dwóch poziomach zawartości, zbliżonych do zakresów w normie. Dla witaminy A średnie oznaczone zawartości wyniosły 5470 j.m./kg (5610 j.m./kg wg rozp. 152/2009) oraz 4282000 j.m./kg (4263000 j.m./kg wg rozp. 152/2009), współczynniki zmienności, odpowiednio 3,90% i 3,4%. Średnie stopnie odzysku witaminy A wyniosły 100,1% dla niższego i 99,8% dla wyższego z badanych poziomów. Rozszerzona niepewność pomiaru dla mieszanki paszowej wyniosła 11,6%, a dla premiksu 11,8%. W przypadku witaminy E wykonano sprawdzanie na poziomie 24 mg/kg. Średnia oznaczona zawartość wyniosła 24,0 mg/kg (24,2 mg/kg wg rozp. 152/2009). Współczynnik zmienności średnio wyniósł 3,1%. Średni odzysk witaminy E wyniósł 99,3%. Oszacowano rozszerzoną niepewność

oznaczania witaminy E w mieszance paszowej na poziomie 11,7%. Poddano badaniom próbkę paszy zawierającą witaminę E na poziomie zbliżonym do górnego zakresu metody. Średnia zawartość witaminy E w premiksie wyniosła 15300 mg/kg. Dla porównania próbkę zbadano również metodą oficjalną wg rozp. 152/2009. Wynik był podobny i wyniósł 15200 mg/kg. Współczynnik zmienności dla metody wg normy EN 17547 wyniósł średnio 2,1%. Średni odzysk witaminy E wyniósł 99,9% a niepewność rozszerzona 7,0%. W przypadku witaminy D₃ zweryfikowano próbki pasz na dwóch poziomach zawartości podanych w normie: 1978 j.m./kg i 1822118 j.m./kg. Deklaracja producenta wynosiła odpowiednio 2000 j.m./kg i 1800000 j.m./kg. Współczynniki zmienności: 3,6% i 2,7%. Średnie stopnie odzysku witaminy D₃ wyniosły: 99,4% oraz 99,0% odpowiednio dla niższego i wyższego poziomu a niepewności rozszerzone 12,0% i 11,7%. Niepewność rozszerzoną obliczono metodą modelową wg GUM na podstawie budżetu niepewności. Uzyskane parametry walidacyjne potwierdzają zadowalającą precyzję badań witamin A, E i D₃ metodą HPLC wg EN 17547 w sprawdzanych matrycach, tj. W mieszance paszowej i premiksie.

Krajowe Laboratorium Pasz (KLP) sprawdziło i potwierdziło swoje kompetencje w zakresie oznaczania witamin A i E w paszach w licznych badaniach porównawczych, krajowych i międzynarodowych, zgodnie z metodą zawartą w Rozporządzeniu Komisji (WE) nr 152/2009. W badaniu biegłości PT BIPEA 2022, zorganizowanym przez Biuro Badań Analitycznych BIPEA, Francja, uzyskano zadowalające wyniki badania witaminy a i E oraz wartość wskaźnika z-score $|z| \leq 2$, (Tabela 2), potwierdzające zarazem dokładność sprawdzonej metody wg EN 17547 [2].

Tabela 1. Wybrane parametry walidacyjne oznaczania witamin A, E i D₃ metodą HPLC wg EN 17547.

Badany materiał	Parametr walidacji	Wartość wg EN 17547	Wartość wg rozp.152/2009
Witamina A			
Mieszanka paszowa pełnoporcjowa	Granica oznaczania ilościowego	1100 j.m./kg	2000 j.m./kg
	Średnia zawartość	5470 j.m./kg	5610 j.m./kg
	Powtarzalność	3,4%	15%
	Odtwarzalność wewnątrzlaboratoryjna	3,9%	-
	Odzysk	101,1%	-
	Niepewność rozszerzona	11,6%	-
Premiks paszowy	Średnia zawartość	4 282 000 j.m./kg	4 263 000 j.m./kg
	Powtarzalność	2,9%	15%
	Odtwarzalność wewnątrzlaboratoryjna	3,4%	-
	Odzysk	99,8%	-
	Niepewność rozszerzona	11,8%	-
Witamina E			
Mieszanka paszowa pełnoporcjowa	Granica oznaczania ilościowego	4,0 mg/kg	10,0 mg/kg
	Średnia zawartość	24,0	24,2
	Powtarzalność	2,2%	15%
	Odtwarzalność wewnątrzlaboratoryjna	3,1%	-
	Odzysk	99,3%	-
Premiks paszowy	Niepewność rozszerzona	11,7%	-
	Średnia zawartość	15300 mg/kg	15200 mg/kg
	Powtarzalność	2,0%	15%
	Odtwarzalność wewnątrzlaboratoryjna	2,1%	-

		na	
		Odzysk	99,9%
		Niepewność rozszerzona	7,0%
Witamina D ₃			
Mieszanka paszowa pełnoporcjowa	Granica oznaczania ilościowego	2000 j.m./kg	-
	Średnia zawartość	1978 j.m./kg	2000 j.m./kg*
	Powtarzalność	2,6%	-
	Odtwarzalność wewnątrzlaboratoryjna	3,6%	-
	Odzysk	99,4%	-
		Niepewność rozszerzona	12%
Premiks paszowy	Średnia zawartość	1 822 118 j.m./kg	1 800 000 j.m./kg*
	Powtarzalność	2,2%	-
	Odtwarzalność wewnątrzlaboratoryjna	2,7%	-
	Odzysk	99,0%	-
			Niepewność rozszerzona

gdzie: *Deklaracja producenta

Tabela 2. Wyniki uzyskane w badaniach porównawczych PT BIPEA 2022 dla witamin a i E w próbcie mieszanki paszowej (karma dla psa).

Organizator badań porównawczych	Liczba lab.	Wartość odniesienia	Wynik badania	SD	z-score
Witamina a (j.m./kg)	18	21402	24200	3211	0,87
Witamina E (mg/kg)	18	547	548	62	0,02

Wnioski: W podsumowaniu przeprowadzonych badań można stwierdzić, że sprawdzone parametry walidacyjne oznaczania witamin A, E i D₃ metodą HPLC z detekcją spektrofotometryczną wg EN 17547 okazały się dostosowane do celu badań. Uzyskane wyniki oznaczania witamin A i E w mieszankach paszowych i premiksach wg EN 17547 były porównywalne z wynikami oznaczania uzyskanymi metodą zawartą w Rozporządzenie Komisji (WE) nr 152/2009. Wyniki oznaczania witaminy D₃ w mieszankach paszowych i premiksach wg EN 17547 były zgodne z deklaracją producenta. Badanie zawartości witamin A, E i D₃ w paszach jest istotne z uwagi na aktualne wymagania w zakresie etykietowania produktów paszowych.

Literatura:

1. Norma PN-EN ISO/IEC 17025:2018-02 Ogólne wymagania dotyczące kompetencji laboratoriów badawczych i wzorujących.
2. Norma EN 17547:2021 Animal feeding stuffs: Methods of sampling and analysis - Determination of vitamin A, E and D content - Method using solid phase extraction (SPE) clean-up and high-performance liquid chromatography (HPLC).
3. Przewodnik. Wyrażanie niepewności pomiaru. Główny Urząd Miar. 1999.
4. Rozporządzenie (WE) nr 1831/2003 Parlamentu Europejskiego i Rady z dnia 22 września 2003 r. dotyczące dodatków paszowych wykorzystywanych w żywieniu zwierząt.
5. Rozporządzenie Komisji (WE) 152/2009 z dnia 27 stycznia 2009 r. ustanawiające metody pobierania próbek i dokonywania analiz do celów urzędowej kontroli pasz – Dz. Urz. UE L 54/1, 26.2.2009.
6. Rozporządzenie Komisji (UE) 2015/724 z dnia 5 maja 2015 r. dotyczące zezwolenia na stosowanie octanu retinylu, palmitynianu retinylu i propionianu retinylu jako dodatków paszowych dla wszystkich gatunków zwierząt.
7. Rozporządzenie Komisji (WE) nr 26/2011 z dnia 14 stycznia 2011 r. dotyczące zezwolenia na stosowanie witaminy E jako dodatku paszowego w żywieniu zwierząt wszystkich gatunków – Dz. Urz. UE L 11/18 z 15.1.2011.
8. Rozporządzenie Komisji (UE) 2017/1492 dotyczące stosowania cholekalcyferolu jako dodatku paszowego dla zwierząt – Dz. Urz. UE L 216/19 z 22.8.2017 .

ZASTOSOWANIE METOD SPEKTROSKOPOWYCH W ANALIZIE ILMENITU ZE ZŁOŻA UKRAIŃSKIEGO

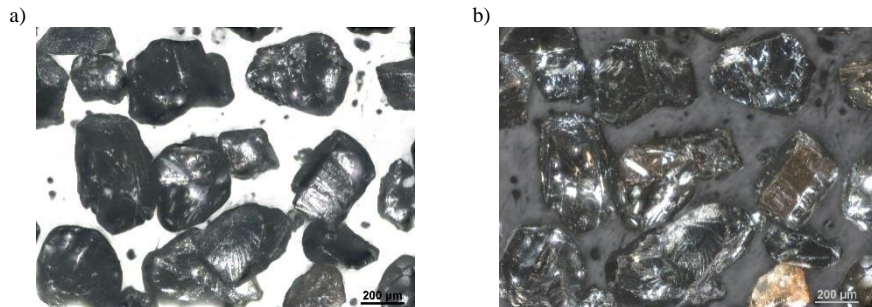
G. KUZMANENKO¹, T. OKHOLINA¹, U. MACIOLEK², W. SOFIŃSKA-CHMIEL², M. KUŚMIERZ², M. DREWNIAK², J. ORZEL², A. GAWRYSZUK-RŻYSKO², P. JANUSZ², ¹Narodowa Akademia Nauk Ukrainy, Instytut Nauk Geologicznych, O. Honchar Str. 55-b, 01054 Kyiv, ²Uniwersytet Marii Curie-Skłodowskiej, Wydział Chemii, Instytut Nauk Chemicznych, Laboratorium Analityczne, Pl. Marii Skłodowskiej-Curie 3, 20-031 Lublin.

Abstrakt: Celem pracy była analiza chemiczna ilmenitu pozyskanego ze złoża ukraińskiego (depozyt Likarivske). W badaniach wykorzystano spektroskopię fotoelektronów wzbudzanych promieniowaniem rentgenowskim (XPS), spektroskopię w podczerwieni (FTIR) oraz dyfrakcję rentgenowską (XRD).

Wprowadzenie: Ilmenit jest naturalnym, pospolitym minerałem zaliczanym do grupy tlenków. Ilmenit (inaczej żelaziak tytanowy) to tlenek żelaza i tytanu o ogólnym wzorze FeTiO_3 , w którym zawartość ditlenku tytanu mieści się w zakresie od 40 do 65%. Rudy ilmenitu mogą zawierać również niewielkie ilości wanału, magnezu i/lub manganu. Obecnie ilmenit jest główną rudą stosowaną w produkcji tytanu (92 %). Wykorzystuje się go do produkcji wysokowydajnych części metalowych, takich jak: implanty ortopedyczne, części silników lotniczych, sprzęt sportowy, syntetyczny rutil i pigmenty. Tego typu pigmenty wykorzystywane są do procesów wybielania m.in. papieru, farb, past do zębów, klejów, tworzyw sztucznych, żywności oraz w nanotechnologii [1-3].

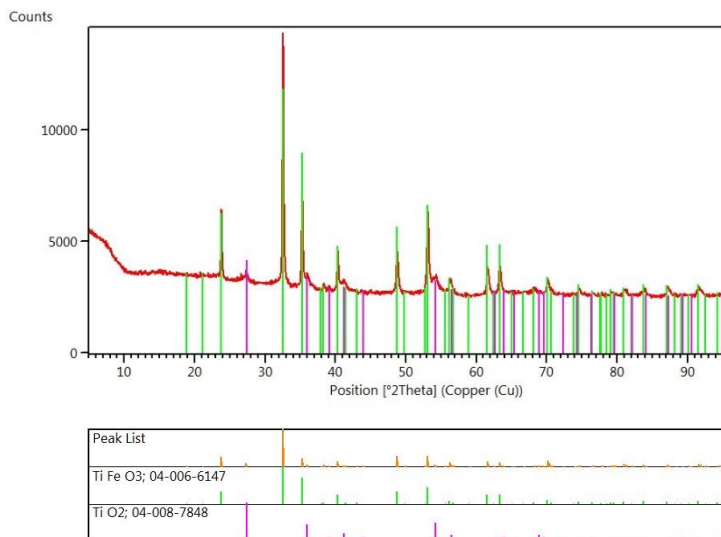
Część eksperymentalna: Próbkę do badań pobrano ze złoża ilmenitu (depozyt Likarivske), które znajduje się w obwodzie Kirowohradzkim na Ukrainie. Morfologię ilmenitu badano w świetle odbitym/odbitym z filtrem polaryzacyjnym techniką pogłębionej ostrości EDF z zastosowaniem mikroskopu optycznego Nikon Eclipse MA200. Fazy krystaliczne ilmenitu badano przy użyciu dyfraktometru rentgenowskiego Epyrean firmy PANalytical, stosując monochromatyczne promieniowanie Cu-K α ($\lambda = 1.5406 \text{ \AA}$) w zakresie kątów dyfrakcji $2\theta = 4.7\text{--}95^\circ$. Widmo FT-IR wykonano techniką transmisyjną w zakresie spektralnym $4000\text{--}400 \text{ cm}^{-1}$, korzystając ze spektrometru Thermo Scientific Nicolet 8700. Badania XPS przeprowadzono przy użyciu wielokomorowego systemu UHV (firma PREVAC). Widma zebrano przy użyciu hemisferycznego analizatora elektronów Scienta R4000. Jako wyposażenie uzupełniające zastosowano źródło promieniowania rentgenowskiego Scienta SAX-100 (Al K α , 1486,6 eV, pasmo 0,8 eV) wyposażone w monochromator rentgenowski XM 650 (pasmo 0,2 eV). Energię przejścia analizatora ustawiono na 200 eV dla widm przeglądowych (z krokiem 750 meV) i 50 eV dla regionów (widma o wysokiej rozdzielczości): Ti2p i Fe2p z krokiem 50 meV). Ciśnienie bazowe w komorze analitycznej wynosiło $5,10^{-9}$ mbar. Podczas zbierania widm, nie było ono wyższe niż $3 \cdot 10^{-8}$ mbar. Pomiary powierzchni właściwej ilmenitu wykonano przy użyciu automatycznej aparatury ASAP 2420 metodą niskotemperaturowej adsorpcji azotu.

Wyniki: Wyniki mikroskopowego obrazowania morfologii powierzchni ilmenitu zostały przedstawione na rys.1. Metodą niskotemperaturowej adsorpcji azotu wyznaczono powierzchnię właściwą badanego minerału i wynosi ona $0,9 \text{ m}^2/\text{g}$.



Rys.1. Mikrografie z mikroskopu optycznego badanego ilmenitu w świetle: a) odbitym, b) odbitym z filtrem polaryzacyjnym.

Zarejestrowany dyfraktogram próbki oraz jego porównanie ze związkami z bazy danych dyfrakcyjnych ICDD PDF4+2022, przedstawiono na rys.2. Przeprowadzone badania dyfrakcyjne wykazały, że fazę krystaliczną próbki stanowi: romboedryczny ilmenit (79%) i tetragonalny rutyl (21%).



Rys.2. Dyfraktogram ilmenitu wraz z dopasowanymi fazami z bazy danych dyfrakcyjnych ICDD PDF4+2022.

Rysunek 3 przedstawia przeglądowe widmo XPS minerału. Badana próbka to naturalna ruda, która przed pomiarem nie została napyłana jonowo dlatego jej skład powierzchniowy różni się od wyidealizowanego wzoru ilmenitu FeTiO_3 [4]. Analiza XPS wykazała obecność na powierzchni minerału następujących pierwiastków: C, N, Na, O,

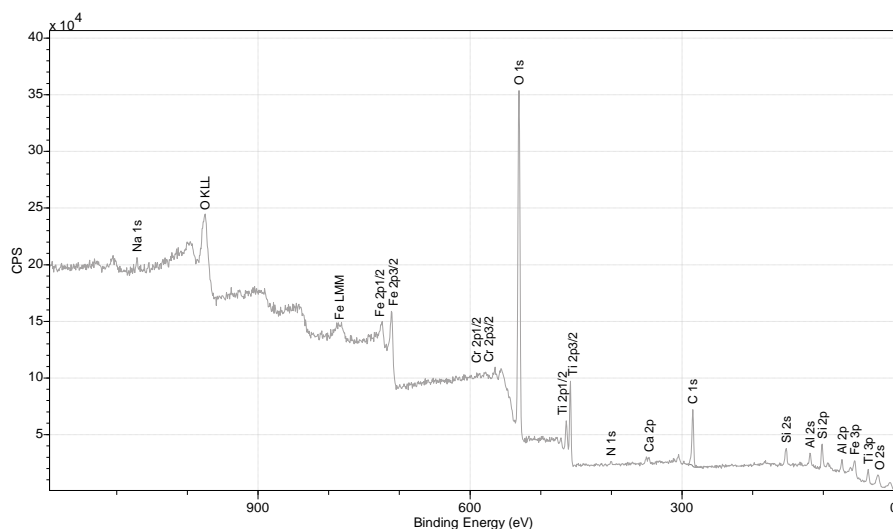
Al, Si, Ca, Ti, Cr, Fe. Obecność Si i Al wskazuje, że oprócz samego ilmenitu badana próbka zawiera prawdopodobnie również tlenki krzemu i glinu lub glinokrzemiany. Ilościowy skład powierzchniowy próbki zestawiono w Tabeli 1. Na rys.4 przedstawiono wysokorozdzielcze widma regionów Ti2p oraz Fe2p^{3/2} ilmenitu. Parametry grup pików (modeli), takie jak względne wartości energii wiązania, szerokości połówkowe czy wzajemne stosunki pól powierzchni poszczególnych pików odwzorowujących obwiednie oparto na danych opisywanych w pracach [5,6]. W literaturze wartości energii wiązania charakterystycznej dla pików Ti2p w dwutlenku tytanu wynoszą 458,5 eV (rutyl) oraz 458,6 (anataz) [5].

W przypadku zbadanej próbki ilmenitu wartość ta wynosi 458,3 eV i jest nieco niższa od wartości literaturowej, lecz w dalszym ciągu odpowiada atomom tytanu związanym z czterema atomami tlenu.

Tabela 1. Ilościowy skład powierzchniowy ilmenitu.

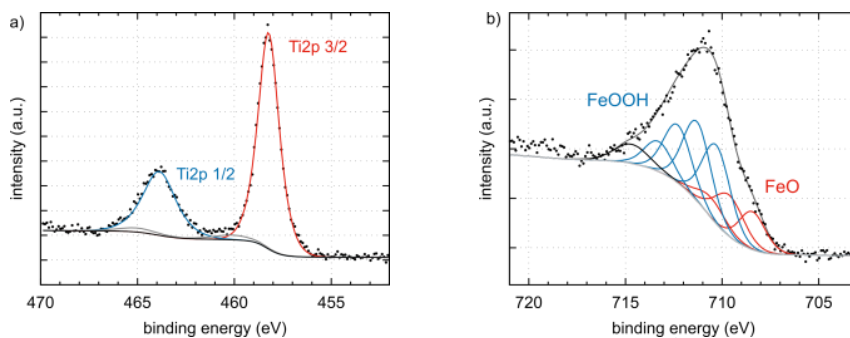
Pierwiastek	BE (eV)	% At	% SD
C	284,7	21,7	0,111
N	400,2	0,5	0,030
Na	1071,5	1,6	0,135
O	530,7	51,1	0,139
Al	74,0	6,8	0,130

Pierwiastek	BE (eV)	% At	% SD
Si	101,7	9,5	0,084
Ca	350,7	0,9	0,027
Ti	458,0	4,6	0,020
Cr	590,7	0,4	0,026
Fe	710,7	2,9	0,029



Rys.3. Przeglądowe widmo XPS ilmenitu.

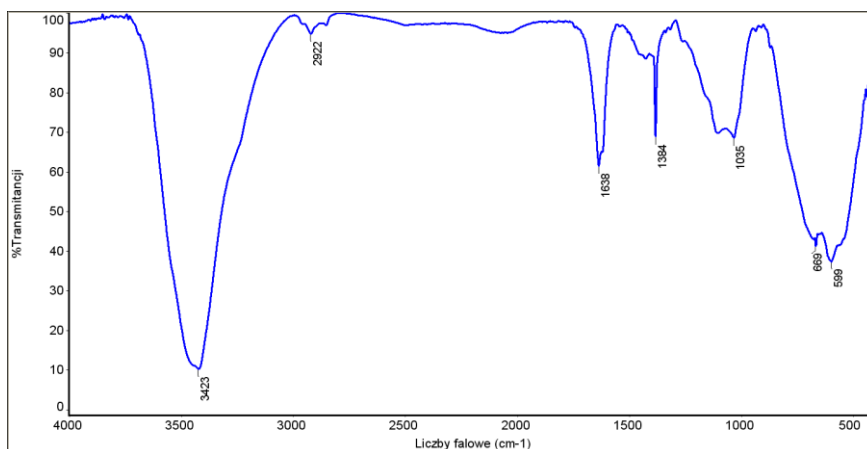
Niestety, na podstawie danych XPS nie jest możliwe rozstrzygnięcie, czy wartość ta odpowiada powierzchniowemu ditlenkowi tytanu czy też tytanowi wbudowanemu w strukturę minerału. Widmo regionu Fe2p jest znacznie bardziej złożone, ze względu na występujące w atomach żelaza skomplikowane sprzężenia elektronów. W opisywanym przypadku najlepsze dopasowania do danych eksperymentalnych uzyskano korzystając z modeli dla tlenku żelaza(II) FeO oraz oksowodorotlenku żelaza(III) FeOOH.



Rys.4. Wysokorozdzielcze widma regionów: a) Ti2p, b) Fe2p^{3/2} ilmenitu.

Wartości energii wiązania poszczególnych pików oraz ich proporcje bardzo dobrze odpowiadają danym literaturowym [6]. Sama obecność na powierzchni próbki różnych form żelaza, innych niż odpowiadające idealnej strukturze ilmenitu FeTiO₃ może wynikać z co najmniej dwóch przyczyn: (i) naturalnej niejednorodności próbki (nie da się wykluczyć, że przebadany materiał jest mieszaniną wielu minerałów, któremu zbitą formę nadały procesy geologiczne), (ii) naturalnych procesów wietrzenia skał zachodzących na skutek kontaktu ich powierzchni ze składnikami powietrza takimi jak tlen, woda, substancje kwaśne, działaniem czynników fizycznych, w szczególności mechanicznych, zmian temperatury, czy też czynników biologicznych.

Do identyfikacji chemicznej badanego minerału wykorzystano również spektroskopię w podczerwieni. Pasma spektralne w położeniu 3423 cm⁻¹ odpowiada drganiom rozciągającym grup hydroksylowych, wiązaniom wodorowym i chemicznie zaadsorbowanej wodzie. Na widmie IR obecne są również pasma charakterystyczne dla wiązań O–Ti–O w położeniu 1035 cm⁻¹ oraz Fe–O w położeniu 599 cm⁻¹ w ilmenicie (rys.5) [7]. Spektroskopia w podczerwieni potwierdziła wyniki uzyskane metodą XPS.



Rys.5. Widmo transmisyjne próbki ilmenitu z zaznaczonymi pasmami spektralnymi.

Wnioski: Przeprowadzone badania spektroskopowe potwierdziły, że badany minerał to ilmenit. Badania dyfrakcyjne wykazały, że fazę krystaliczną próbki stanowi w 79% ilmenit i w 21% ditlenek tytanu (rutyl). Przeprowadzone badania XPS wykazały, że skład powierzchni próbki ilmenitu różni się od wyidealizowanej formuły FeTiO_3 . Obecne w warstwie zewnętrznej próbki pierwiastki, wskazują na obecność minerałów innych niż ilmenit, prawdopodobnie glinokrzemianów. Widma wysokorozdzielcze pokazują, że na powierzchni próbki obecne są substancje takie jak tlenek żelaza(II), oksowodorotlenek żelaza(III) a także, prawdopodobnie, ditlenek tytanu.

Literatura:

1. S. H. Farjana, M. A. Parvez Mahmud, N. Huda, Chapter 3 - Life cycle Assessment of Ilmenite and Rutile Production in Australia, *Life Cycle Assessment for Sustainable Mining*, (2021) 61-83.
2. M. El Khalloufi, O. Drevelle, G. Soucy, *Minerals*, 11 (2021) 1425.
3. A. Mehdilo, M. Irannajad, B. Rezai, *Minerals Engineering*, 70 (2015) 64.
4. Z. Yu, Y. Yangc, S. Yang, Q. Zhangd, J. Zhaoa, Y. Fanga, X. Hao, G. Guan, *Carbon Resources Conversion*, 2 (2019) 23.
5. M.C. Biesinger, L.W.M. Lau, A.R. Gerson, R.St.C. Smart, *Applied Surface Science*, 257 (2010) 887.
6. M.C. Biesinger, B.P. Payne, A.P. Grosvenor, L.W.M. Lau, A.R. Gerson, R.St.C. Smart, *Applied Surface Science*, 257 (2011) 2717.
7. G.C.P. de Sousa, K.C.G. da Silva, C. A. Júnior, *International Journal of Materials Research*, 113 (2022) 635.
7. M. Wang, P. Yan, X. Wang. *Microbial Fermentation for Algal Fertilizer Production*, *Encyclopedia of Marine Biotechnology*, Volume 1, John Wiley & Sons, Ltd, 2020
8. Rozporządzenie Parlamentu Europejskiego i Rady (UE) 2019/1009 z dnia 5 czerwca 2019 r. ustanawiające przepisy dotyczące udostępniania na rynku produktów nawozowych UE.

LIPIDOMICZNE RÓŻNICOWANIE RAFINOWANEGO I TŁOCZONEGO NA ZIMNO OLEJU SŁONECZNIKOWEGO

A. KOZUB¹, A. STACHNIUK¹, A. TRZPIL¹, K. SZALAŁ¹, J. TOMASZEWSKA-GRAS², E. FORNAL¹, ¹Uniwersytet Medyczny, Wydział Biomedyczny, Zakład Bioanalitiky, ul. Jaczewskiego 8b, 20-090 Lublin, ²Uniwersytet Przyrodniczy w Poznaniu, Katedra Zarządzania Jakością Żywności, ul. Wojska Polskiego 31, 60-624 Poznań.

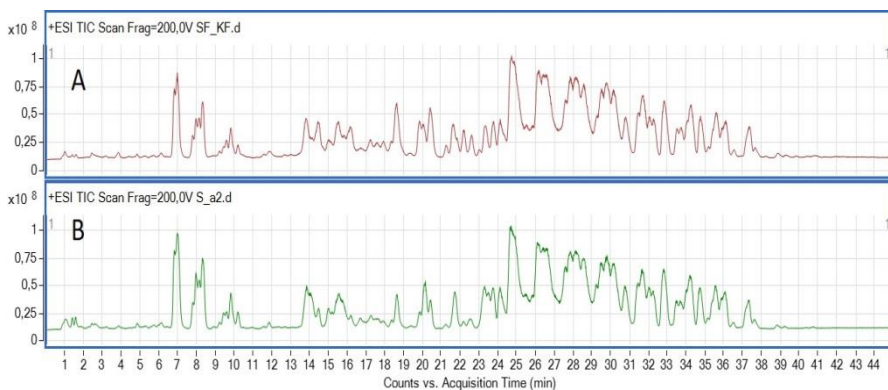
Abstrakt: W poniższej pracy zaprezentowano wykorzystanie metody opartej na technice chromatografii cieczowej sprzężonej ze spektrometrią mas (LC/MS) do porównania profili lipidomicznych olei słonecznikowych różniących się procesem produkcji. Na podstawie uzyskanych wyników, poddanych obróbce chemometrycznej wyznaczono cechy lipidomiczne różnicujące badane oleje.

Wprowadzenie: Roślinne oleje jadalne jako źródło tłuszczu pokarmowego są ważnym składnikiem diety człowieka, ze względu na znaczną wartość energetyczną oraz zawarte w ich składzie bioaktywne składniki. Do ich produkcji wykorzystuje się głównie metodę rafinacji, czyli ekstrakcji oleju z wykorzystaniem rozpuszczalników organicznych oraz metodę tłoczenia nasion na zimno i na gorąco. Proces rafinacji składa się z etapów obejmujących odśluzowanie, odkwaszanie, bielenie, a także dezodoryzację [1]. Stosowany jest w celu usunięcia wielu związków mających negatywny wpływ na jakość oleju, takich jak wolne kwasy tłuszczowe, woski i produkty utleniania [2]. Pomimo faktu, iż rafinacja wydłuża okres przydatności spożycia produktu olejowego, doprowadza jednocześnie do utraty części wartości odżywczych. Dezodoryzacja w podwyższonej temperaturze skutkuje eliminacją frakcji tokoferoli i steroli, oraz doprowadza do rozkładu termicznego karotenoidów. Dodatkowo, w trakcie produkcji oleju tą metodą powstają potencjalnie szkodliwe substancje, między innymi chloropropanole [3]. Z tego powodu, nierafinowany olej tłoczony techniką na zimno uważany jest za lepszy jakościowo produkt olejowy. Produkcja odbywa się z wykorzystaniem pras hydraulicznych bądź ślimakowych wyposażonych w systemy chłodzące, które utrzymują temperaturę nie przekraczającą 60 °C. Zapewnia to olejom zachowanie wysokiej zawartości nienasyconych kwasów tłuszczowych i naturalnych przeciwutleniaczy, przy jednoczesnym utrzymaniu przyjemnego smaku i zapachu [4]. Cena olejów tłoczonych na zimno w porównaniu do rafinowanych jest wyższa z powodu mniejszej wydajności procesu oraz stosowania lepszych jakościowo surowców, zapewniających produktom odpowiednią trwałość. Doprowadza to do nieuczciwych działań w sektorze produkcyjnym związanych z fałszowaniem technologii produkcji. Kontrola jakości olei roślinnych stała się zatem niezbędną praktyką potwierdzającą ich autentyczność i bezpieczeństwo zdrowotne.

W niniejszej pracy dokonano porównania profili lipidomicznych rafinowanego i nierafinowanego - tłoczonego na zimno oleju słonecznikowego. Analizy przeprowadzono z użyciem wysokosprawnej chromatografii cieczowej sprzężonej ze spektrometrią mas typu kwadrupol - analizator czasu przelotu (HPLC-QTOF-MS).

Część eksperymentalna: Rafinowane oleje słonecznikowe (n=3) i tłoczone na zimno oleje słonecznikowe (n=6) poddano ekstrakcji typu ciecz-ciecz z zastosowaniem roztworu heksanu i mieszaniny metanol : izopropanol (1:1, v:v). Wyekstrahowane próbki olei wytrząsano przez 15 min i umieszczono w niskiej temperaturze wynoszącej 4 °C na czas 2 h. Następnie, próbki zwirowano i przefiltrowano przy użyciu filtrów Titan3 (0,2µm, 4mm). Uzyskane ekstrakty przeniesiono do fiolek autosamplerowych i poddano analizie LC/QTOF. Analizę lipidomiczną prowadzono przy użyciu ultrasprawnego chromatografu cieczowego Agilent Technology HPLC seria 1290 Infinity sprzężonego ze spektrometrem mas typu kwadrupol-analizator czas przelotu Agilent Technology 6550 iFunnel LC/QTOF. Do rozdzielania chromatograficznego wykorzystano kolumnę Agilent Zorbax Extend C18 Rapid Resolution HD, 2,1x100 mm o średnicy ziaren 1,8 µm. Prowadzono elucję gradientową przez 45 min z szybkością przepływu fazy ruchomej 0,28 ml/min. Fazę ruchomą A stanowił 10mM mrówczan amonu w roztworze metanolu i wody (8:2, v:v), zaś fazę ruchomą B 10mM mrówczan amonu w isopropanolu. Parametry spektrometru masowego ustawiono w następujący sposób: temperatura gazu rozpylającego: 200 °C, przepływ gazu: 14 l/min, ciśnienie nebulizera: 35 psi, napięcie kapilary: 3000. Źródło jonów Agilent JetStream Technology (ESI) pracowało w trybie jonów dodatnich. Dane rejestrowano za pomocą oprogramowania Agilent Mass Hunter Data Acquisition (B.09.00). Zostały one następnie poddane obróbce chemometrycznej przy pomocy programu Agilent Mass Hunter Profinder oraz Simca (Sartorius).

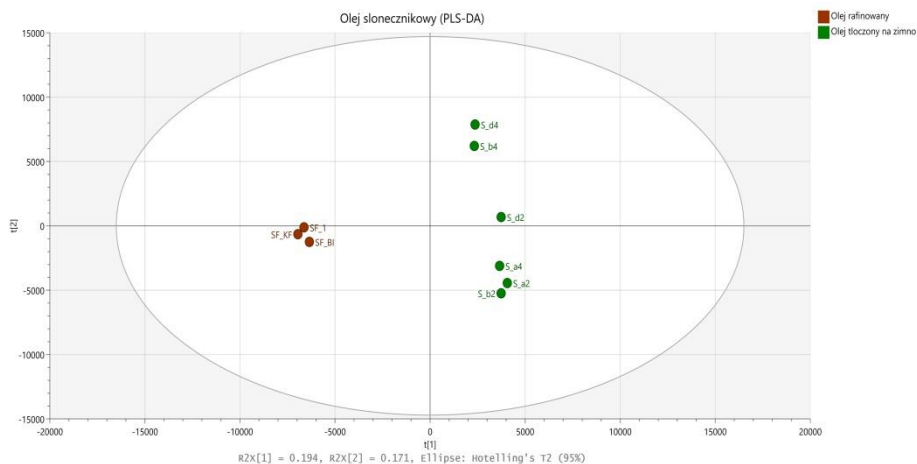
Wyniki: Dzięki analizie LC/QTOF w trybie skan MS uzyskano profile lipidomiczne badanych olei słonecznikowych (rys.1).



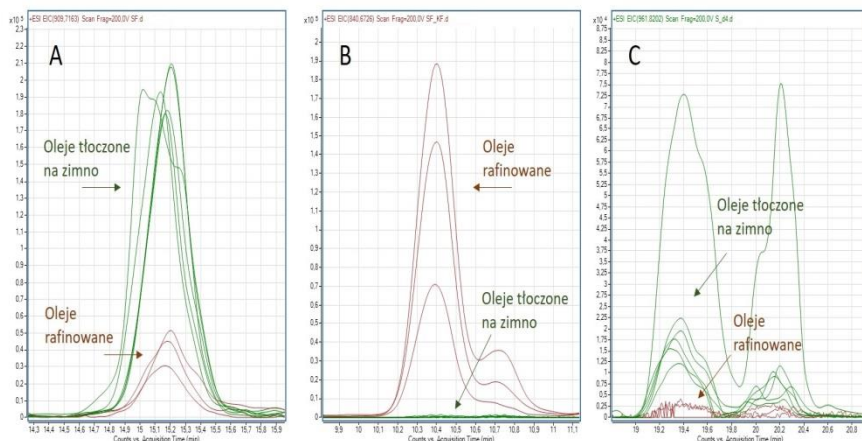
Rys.1. Chromatogramy TIC uzyskane dla rafinowanego oleju słonecznikowego (A) oraz tłoczonego na zimno oleju słonecznikowego (B).

Przy pomocy algorytmu *Findy by Molecular Features* uzyskano widma i chromatogramy jonów charakteryzujących poszczególne oleje. Uzyskane wyniki poddano obróbce w celu wytypowania w widmach LC/MS jonów m/z charakterystycznych dla rafinowanego oleju słonecznikowego oraz jonów m/z charakterystycznych dla oleju słonecznikowego tłoczonego na zimno. W celu oceny

skuteczności różnicowania olei na podstawie ich profili lipidomicznych, wykonano analizę dyskryminacyjną metodą cząstkowych najmniejszych kwadratów (PLS-DA, ang. partial least squares-discriminant analysis). Rysunek 2 przedstawia rozrzutu danych analizy PLS-DA. Zaobserwowano wyraźny podział olei zależny od ich sposobu produkcji. Przykładowe jony różnicujące zobrazowane zostały na rys.3. Wyekstrahowano chromatogramy EIC (ang. extracted ion chromatogram) dla jonu obecnego w każdym oleju: m/z 909,7163, dla jonu charakteryzującego oleje rafinowane: m/z : 840,6726, a także oleje tłoczone na zimno: m/z 961,8202.



Rys.2. Wykres rozrzutu danych (ang. scatter plot) dla analizy PLS-DA.



Rys.3. Chromatogramy EIC jonu m/z 909,7163 (A), jonu m/z 840,6726 (B) oraz jonu m/z 961,8202 (C).

Wnioski: Otrzymane wyniki potwierdziły, iż przedstawiona metoda LC/QTOF jest skutecznym narzędziem w różnicowaniu oleju roślinnego wyprodukowanego techniką

rafinacji i tłoczenia na zimno. Zaprezentowane jony różnicujące umożliwiają potwierdzenie autentyczności badanych olei.

Badania zostały sfinansowane ze środków Narodowego Centrum Nauki, grant nr 2018/31/B/NZ9/02762

Literatura:

1. C. Wen, M. Shen, G. Liu, X. Liu, L. Liang, Y. Li, J. Zhang, X. Xu, *Process Biochemistry*, 124 (2023) 168.
2. R.D. O'Brien, *Fats and Oils: Formulating and Processing for Applications*. CRC Press, Boca Raton, (2004) 1.
3. G. Durmaz, V. Gökmen, *Food Research International*, 116 (2019) 586.
4. J. Zeng, T. Xiao, X. Ni, T. Wei, X. Liu, Z. Deng, J. Li, *Journal of Food Composition and Analysis*, 107 (2022) 104373.

BADANIE SUPLEMENTACJI KWASAMI FENOLOWYMI MODELOWEGO CIASTA CHLEBOWEGO ZA POMOCĄ LC-QTOF-MS

A. KOZUB¹, P. SOSNOWSKI¹, K. SZALAŁAJ¹, A. NAWROCKA², E. FORNAL¹,

¹Uniwersytet Medyczny, Wydział Biomedyczny, Katedra Dietetyki i Bioanalitiky, Zakład Bioanalitiky, ul. Jaczewskiego 8b, 20-090 Lublin, ²Instytut Agrofizyki im. Bohdana Dobrzańskiego Polskiej Akademii Nauk, Zakład Fizycznych Właściwości Materiałów Roślinnych, ul. Doświadczalna 4, 20-270 Lublin.

Abstrakt: Mechanizm interakcji pomiędzy fenolami a glutenem w procesie mieszania pszenicznego ciasta chlebowego nie jest obecnie znany. Wyniki uzyskane metodami spektroskopowymi i reologicznymi sugerują inkorporację kwasów fenolowych w strukturę glutenu, co wpływa na właściwości przygotowanego ciasta. Celem niniejszych badań jest próba uzupełnienia wiedzy na temat interakcji pomiędzy kwasami fenolowymi a białkami wchodzącymi w skład glutenu. Proces ten został zbadany za pomocą chromatografii cieczowej sprzężonej z wysokorozdzielczą spektrometrią mas (LC-QTOF-MS).

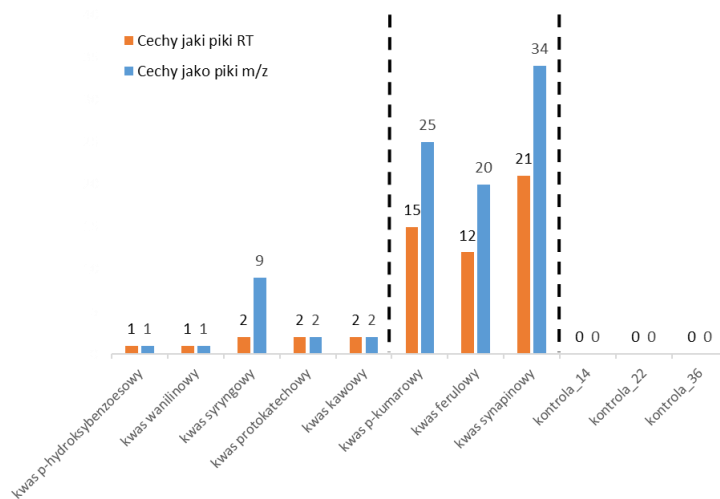
Wprowadzenie: Jakość pszenicznego ciasta chlebowego oraz pszenicznego chleba jest silnie związana z procedurą jego przygotowania oraz używanymi składnikami [1]. Charakterystyczna „sprężystość” pszenicznego ciasta wynika przede wszystkim z obecności w nim glutenu – białka strukturalnego, składającego się z glutenin oraz gliadin. Polimeryczne białka gluteninowe można podzielić na jednostki wysokocząsteczkowe (HMW-GS) oraz niskocząsteczkowe (LMW-GS), połączone ze sobą za pomocą mostków disiarczkowych. Z kolei monomeryczne gliadyny można podzielić na 3 różne grupy: α/β -gliadyny, γ -gliadyny oraz ω -gliadyny. Niestety, dla niektórych osób spożycie glutenu powoduje negatywne dla zdrowia skutki uboczne. Osoby takie diagnozuje się jako chore na celiakię, chorobę Duhringa bądź mające nietolerancję glutenu.

Obecnie poszukuje się metod polepszania wartości odżywczych oraz prozdrowotnych żywności. Jedną z powszechnie stosowanych metod jest wzbogacenie pieczywa za pomocą fenoli. Przykładem są kwasy fenolowe, cenione za swoje właściwości antyoksydacyjne oraz przeciwzapalne, będąc jednocześnie łatwo wchłanialnymi w ścianie przewodu pokarmowego. Dodatek tych związków podczas procesu przygotowania pszenicznego ciasta chlebowego może wpłynąć na sieciowanie glutenu, osłabiając strukturę ciasta i jednocześnie zwiększyć jego elastyczność. Interakcje zachodzące pomiędzy fenolami oraz glutenem mogą mieć również wpływ na zdolność organizmu do trawienia glutenu, co może mieć wpływ na rozpoznawanie przez organizm szkodliwych epitopów i zmniejszyć ryzyko wystąpienia stanu zapalnego [2]. Trzeba jednak pamiętać że zbyt duże stężenie kwasów fenolowych w żywności powoduje negatywne odczucia sensoryczne, takie jak zwiększona gorzkość. Dane otrzymane metodami spektroskopowymi oraz reologicznymi sugerują występowanie efektu inkorporacji kwasów fenolowych w strukturę glutenu, które następuje w procesie mieszania ciasta chlebowego [3]. Niestety mechanizm oraz charakter tych oddziaływań jest obecnie nieznan.

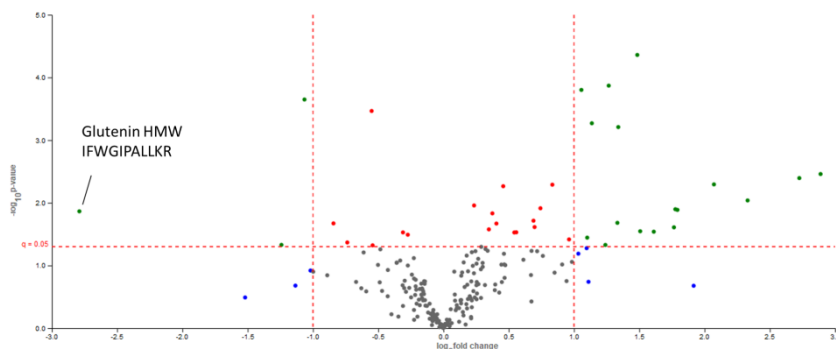
W niniejszej pracy prezentowane są wyniki mające na celu pomóc w określeniu oddziaływań pomiędzy kwasami fenolowymi oraz glutenem, powstających w procesie mieszania ciasta. W tym celu wykorzystano 8 kwasów fenolowych (4 pochodne kwasu hydroksybenzoowego i 4 pochodne kwasu cynamonowego) oraz 3 kontrole (14, 22 i 36 min mieszania).

Część eksperymentalna: Wyekstrahowane frakcje glutenu ($n = 3$), poddane zostały całonocnemu trawieniu enzymatycznemu za pomocą trypsyny w temperaturze 38 °C. Otrzymane peptydy oczyszczono wstępnie za pomocą ekstrakcji na fazie stałej (SEP-PAK) i odparowano eluent. Suchy produkt rozpuszczono w roztworze 5% ACN 0,1% FA. Przygotowane próbki poddano analizie LC-QTOF-MS prowadzonej za pomocą ultrasprawnego chromatografu cieczowego Agilent Technology HPLC seria 1290 Infinity sprzężonego ze spektrometrem mas typu QTOF Agilent Technology 6550 iFunnel. Rozdział chromatograficzny przeprowadzono na kolumnie Agilent Zorbax Extend-C18, 2,1 x 150 mm, średnica ziarna 1,8 μm w temperaturze 45 °C. Jako fazę ruchomą stosowano 0,1% kwas mrówkowy w wodzie (A) i acetonitrylu (B). Próbkę dozowano w objętości 10 μl i prowadzono elucję gradientową przez 50 min z szybkością przepływu fazy ruchomej 0,3 ml/min. Zastosowane następujące parametry spektrometru masowego: źródło jonów Agilent JetStream Technology (ESI) pracujące w trybie jonów dodatnich, temperatura gazu rozpylającego 250 °C, przepływ gazu 14 l/min, ciśnienie nebulizera 35 psi, napięcie kapilary 3500. Analizę przeprowadzono w trybie skan MS oraz trybie auto MS/MS (data-dependent acquisition). Uzyskane wyniki analizowano z wykorzystaniem programów MassHunter Qualitative (Agilent Technologies) oraz Byos (Protein Metrics).

Wyniki: Dla każdego z analizowanych ekstraktów glutenu, gdzie ciasto chlebowe poddane było suplementacji, znaleziono sygnał odpowiedniego kwasu fenolowego, zidentyfikowanego na podstawie czasu retencji oraz wartości m/z . Ponadto znaleziono inne sygnały charakterystyczne dla danego kwasu fenolowego (indywidualne cechy) w postaci pików o danym czasie retencji (RT) oraz pików masowych (m/z), których nie udało się na moment pisania tej pracy zidentyfikować (rys.1). Zwiększoną ilość „cech” zaobserwowano dla 3 związków będących pochodnymi kwasu cynamonowego. Porównanie profilu proteomicznego wykonano za pomocą wykresów typu „volcano plot”. Wykresy te wykazały powtarzającą się i statystycznie znaczącą ($p < 0,05$) sekwencję peptydową IFWGIPALLKR pochodzącą od wysokocząsteczkowej gluteniny HMW-Dx5, której stężenie było zawsze większe po stronie prób kontrolnych (rys.2).



Rys.1. Liczba „indywidualnych cech” znalezionych dla próbek suplementowanych oraz próbek kontrolnych.



Rys.2. Przykładowy wykres wulkanu dla zidentyfikowanych glutenin porównujący próbkę kontrolną z próbką suplementowaną kwasem protokatechowym.

Wnioski: Wykrycie kwasów fenolowych w próbkach glutenu oznacza, iż nie zostały one usunięte w procesie ekstrakcji glutenu, co może być efektem ich inkorporacji w strukturę białek glutenowych. Znalezione „indywidualne cechy”, sugerują powstawanie nowych trwałych wiązań pomiędzy pochodnymi kwasu cynamonowego a gluteninami/gliadynami. Zmiany w poziomie sygnału sekwencji IFWGIPALLKR, mogą również sugerować że jest to jedna z sekwencji odpowiedzialnych za interakcję z kwasami fenolowymi.

Badania zostały sfinansowane ze środków Narodowego Centrum Nauki, grant nr 2019/35/B/NZ9/02854

Literatura:

1. C. Ferrero, Food Hydrocolloids, 68 (2017) 15.
2. C.B. Van Buiten, J.D. Lambert, R.J. Elias, Molecular Nutrition Food Research, 62 (2018) 1700879.
3. R. Welc, K. Kłosok, M. Szymańska-Chargot, A. Nawrocka, Food Chemistry, 389 (2022) 133109.

SPECJACJA CHROMU W MATERIAŁACH POLIMEROWYCH

**M. CICHOSZ¹, K. KASPROWICZ¹, U. KIELKOWSKA¹, M. KURZAWA²,
K. MAZUREK¹, S. DRUŻYŃSKI¹, A. WRÓBEL-KASZANEK¹, A. JAWORSKA¹,**

¹Uniwersytet Mikołaja Kopernika w Toruniu, Wydział Chemii, Katedra Chemii Analitycznej i Spektroskopii Stosowanej, ul. Gagarina 7, 87-100 Toruń, ²Uniwersytet Mikołaja Kopernika w Toruniu, Katedra Technologii Chemicznej, ul. Gagarina 7, 87-100 Toruń.

Abstrakt: Praca dotyczy badań związanych z oznaczaniem chromu w próbkach polimerowych oraz obliczeń potwierdzających jego stężenie. Oznaczano stężenia Cr(VI) w próbkach polimerów, stanowiących składnik materiału budulcowego zabawek dla dzieci, zgodnie z normą międzynarodową ICE 62321-7-2:2017. Wykonano również analizę statystyczną otrzymanych wyników. Na podstawie uzyskanych wyników stwierdzono zawartość chromu(VI) w granicach od 20,243 do 43,549 mg na kg badanego polimeru.

Wprowadzenie: Chrom jest pierwiastkiem niezbędnym do życia. Powszechnie występuje nie tylko w środowisku, lecz również w produktach codziennego użytku, w których pełni chociażby rolę barwnika. Nie czyni go to jednak pierwiastkiem w pełni bezpiecznym dla ludzkiego zdrowia, gdyż chrom(VI) ma właściwości nowotworowe [1]. Specjacja dotyczy określenia dokładnej postaci chemicznej w jakiej pierwiastek występuje w badanej próbce. Przykładem może być forma występowania arsenu jako jony trójwartościowe, pięciwartościowe lub jako część cząsteczki organicznej. Według Everta Nieboera i współpracowników [2] specjacja to występowanie pierwiastka w oddzielnych, rozpoznawalnych formach. Namieśnik i współpracownicy zdefiniowali specjację jako „proces identyfikacji różnych form chemicznych i fizycznych w jakich dany pierwiastek występuje w badanej próbce” [3].

Specjacja ma duże znaczenie w badaniach toksykologicznych, biochemicznych, farmaceutycznych, hydrobiologicznych czy w inżynierii ochrony środowiska, związanych głównie z migracją metali w środowisku naturalnym, co ma wpływ na rozwój badań związanych z tą tematyką. Obecnie analiza specjacyjna kojarzona jest głównie ze śladowymi ilościami związków danego pierwiastka. Dotyczy to zarówno pierwiastków, które mają toksyczny charakter tj. ołów, rtęć, selen, chrom, cyna, ale również np. lantanowców lub platynowców [4].

Specjację można rozpatrywać na różne sposoby. Zależy to od celu jaki zamierzamy osiągnąć. Najczęściej spotykana jest specjacja szczegółowa (właściwa), określenie pełnego ilościowego i jakościowego składu form chemicznych występowania danego pierwiastka w badanym materiale. Wyróżnia się również specjację grupową - określenie łącznej zawartości wyróżnionej grupy związków badanego pierwiastka czy też frakcjonowanie, czyli określenie zawartości pewnych grup związków danego pierwiastka charakteryzujących się podobnymi właściwościami, bez określenia chemicznej natury składników poszczególnych grup [5].

Pierwiastki występują w próbkach środowiskowych w stanach, które różnią się między sobą mobilnością, biodostępnością i toksycznością. Jednym z przykładów może arsen czy też chrom. Różnice w toksyczności tych pierwiastków obserwowane są w zależności

od stopnia utlenienia. Inne właściwości ma arsen As^{3+} oraz As^{5+} . Występowanie ich w środowisku naturalnym, ale także antymonu czy selenu, wymaga skutecznej identyfikacji oraz kontroli ich zawartości w próbkach, z uwzględnieniem różnych form specyacyjnych.

Celem niniejszej pracy była specjacja chromu w wybranych materiałach polimerowych.

Część eksperymentalna: Próby przygotowano i zbadano zgodnie z normą ICE 62321-7-2:2017, stanowiącą o oznaczaniu niektórych substancji w produktach elektronicznych, część 7.2: chrom na szóstym stopniu utlenienia. Ta część normy opisuje dokładną procedurę ilościowego oznaczania Cr(VI) w polimerach i elektronice przy pomocy metody spektrofotometrycznej. Wykorzystuje się w niej rozpuszczalnik organiczny do rozpuszczania lub spęczniania próbki, po czym następuje rozkład próbki w celu ekstrakcji sześciowartościowego chromu. Powstały kompleks po dodaniu do wyekstrahowanej próbki difenylokarbazydu należy poddać analizie spektrofotometrycznej przy długości fali 540 nm.

Próby przygotowano w specjalnych reaktorach hydrotermalnych z wypełnieniem PTFE (rys.1).



Rys.1. Reaktory wykorzystywane w trakcie prowadzenia badań.

Do analizy przygotowano serię roztworów wzorcowych oraz próby zawierające dwa różne polimery zawierające chrom.

W celu przygotowania krzywej wzorcowej do pięciu naczyń reakcyjnych wprowadzono po 10 mL roztworu do trawienia (wodny roztwór 50% NaOH i Na_2CO_3) oraz 5 mL toluenu. Następnie dodano 856 mg $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, 0,5 mL buforu fosforanowego oraz odpowiednio 100, 200, 300, 400, 500 μL roztworu wzorcowego dichromianu(VI) potasu. Próby szczelnie zamknięto w reaktorach, wstawiano do ciepłarki i ogrzewano w temperaturze 150°C przez 90 minut. Po tym czasie wyjmowano z ciepłarki i pozostawiano do osiągnięcia temperatury pokojowej.

Każdą z próbek przenoszono ilościowo do zlewki. Następnie rozpuszczano galaretowaty osad za pomocą spektralnie czystego HNO_3 . Tak przygotowane próbki umieszczano w rozdzielaczu. Do dalszej analizy wykorzystywano dolną fazę wodną, natomiast górną fazę toluenową odrzucano.

Po sprawdzeniu pH roztworu wprowadzano 2,5 mL acetonowego roztworu difenylokarbazydu. Rozwór difenylokarbazydu jest nietrwały, przechowywano go w ciemnej butelce w szafce nie dłużej niż dwa tygodnie. Gdy zmieniała się barwa roztworu, przygotowano świeży.

W ten sposób przygotowaną próbkę przenoszono ilościowo do kolby miarowej o objętości 50 mL i dopełniano wodą demineralizowaną do kreski. Całość dobrze mieszano i wykonywano analizę.

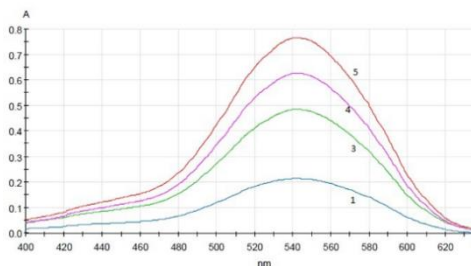
W podobny sposób przygotowywano próby do badań (Tabela 1). Do reaktorów odważano dodatkowo ok. 0,15 g próbki polimeru. Jeśli próba nie była w postaci sproszkowanej, bądź występowała w większych kawałkach, zmielono ją za pomocą młynka chłodzonego ciekłym azotem.

Tabela 1. Przykładowy skład prób zawierających polimer.

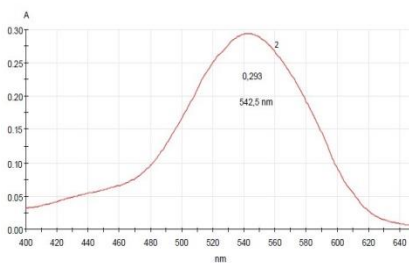
Lp.	Roztwór trawienny [mL]	Toluen [mL]	Chlorek magnezu [g]	Bufor fosforanowy [mL]	Polimer [g]
1	10	5	0,85474	0,5	0,15385
2	10	5	0,85713	0,5	0,15610

Analizy wykonywano za pomocą jednowiązkowego spektrofotometru UV-VIS Helios Gamma, przy długości fali równej 542,5 nm. Mierzono absorbancję dla wszystkich prób nie później niż 30 minut po ekstrakcji.

Wyniki: Na rys.2 i 3 przedstawiono widma zarejestrowane dla przygotowanych roztworów wzorcowych.



Rys.2. Widmo absorbancji roztworu wzorcowego nr 1, 3, 4, 5.

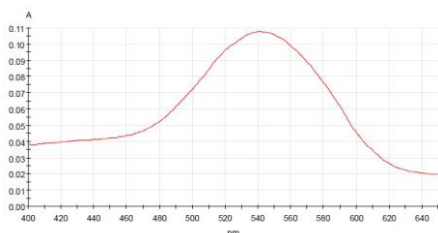


Rys.3. Widmo absorbancji roztworu wzorcowego nr 2.

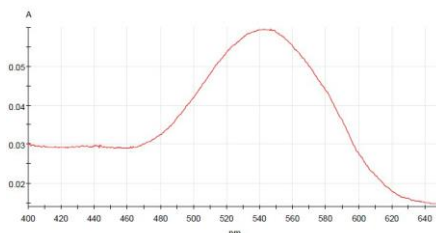
Przeprowadzono analizę statystyczną uzyskanych wyników za pomocą programu PS IMAGO PRO 6.0 wykorzystując funkcję regresji liniowej z przedziałem ufności na poziomie 95%.

Widma absorbancji wykonano również dla roztworów zawierających polimer. Przykładowe widma przedstawiono na rys.4 i 5. Widać na nim wyraźny pik, którego maksimum jest przy długości fali równej 542,5 nm. Potwierdza to obecność chromu(VI) w badanych próbkach.

Dokonano dziesięciokrotnego pomiaru absorbancji każdej z prób zawierających polimer od razu po przygotowaniu roztworów. Dodatkowo pomiary powtórzono po upływie 40 minut.



Rys.4. Widmo absorpcyjne roztworu zawierającego polimer_1 wykonane od razu po przygotowaniu próbki.



Rys.5. Widmo absorpcyjne roztworu zawierającego polimer_2 wykonane od razu po przygotowaniu próbki.

Zaobserwowano znaczącą różnicę w pomiarze absorbancji roztworów między analizowanymi od razu, a tymi po upływie 40 minut od sporządzenia prób. Zanotowano zmniejszenie absorbancji, co jednocześnie skutkowało zmniejszeniem stężenia chromu(VI) w próbach. Wynika to z faktu, iż chrom na VI stopniu utlenienia jest nietrwały, a w postaci roztworów ulega reakcji dysproporcjonowania i zmienia swój stopień utlenienia do chromu(III).

Wnioski: Stwierdzono, że etap przygotowania prób do analizy (warunki ogrzewania i ekstrakcji, jednorodność) ma istotny wpływ na morfologię powstającego osadu. Otrzymane roztwory należy badać nie później niż 30 minut od przeprowadzenia ekstrakcji, biorąc pod uwagę ich zdolność do odbarwienia się pod wpływem czasu. Na podstawie równania krzywej wzorcowej obliczono stężenia chromu w próbach właściwych oraz dokonano ich analizy statystycznej. W roztworach stwierdzono obecność chromu(VI) badanych o stężeniach od 0,0632 mg/L do 0,1340 mg/L. Na tej podstawie obliczono zawartość chromu(VI) w mg/kg polimeru. Mieściła się ona w zakresie od 20,243 mg/kg do 43,549 mg/kg.

Przeprowadzenie procesu przygotowania prób zgodnie z normą jest nie tylko czasochłonne, ale również drogie ze względu na stosunkowo duże objętości odczynników używanych do analizy oraz ich ograniczone czasowo trwałości.

Stwierdzenie obecności chromu(VI) nie wpływa korzystnie na ocenę badanego polimeru, przez zagrożenie jakie może on powodować dla zdrowia.

Literatura:

1. H. QuadbeckSeeger, World of the Elements: Elements of the World, Wiley-VCH, Weinheim, Germany, 2007.
2. E. Nieboer, G.G. Fletcher, Y. Thomassenc, Journal of Environmental Monitoring, 1 (1999) 1.
3. J. Namieśnik, J. Łukasiak, Z. Jamrógiewicz, Pobieranie próbek środowiskowych do analizy, Wydawnictwo Naukowe PWN, Warszawa, 1995.
4. J. Sępak, Rocznik Ochrona Środowiska, 17 (2015) 526.
5. A. Hulanicki, Przegląd Geologiczny, 9/2 (1998) 909.

IZOLACJA AKTYNIDYNY Z OWOCU KIWI

M. CICHOSZ¹, U. KIELKOWSKA¹, M. KURZAWA², S. DRUŻYŃSKI¹,
K. MAZUREK¹, A. WRÓBEL-KASZANEK¹, A. JARĘBSKA¹, B. IGLIŃSKI¹,

¹Uniwersytet Mikołaja Kopernika w Toruniu, Wydział Chemii, Katedra Chemii Analitycznej i Spektroskopii Stosowanej, ul. Gagarina 7, 87-100 Toruń, ²Uniwersytet Mikołaja Kopernika w Toruniu, Katedra Technologii Chemicznej, ul. Gagarina 7, 87-100 Toruń.

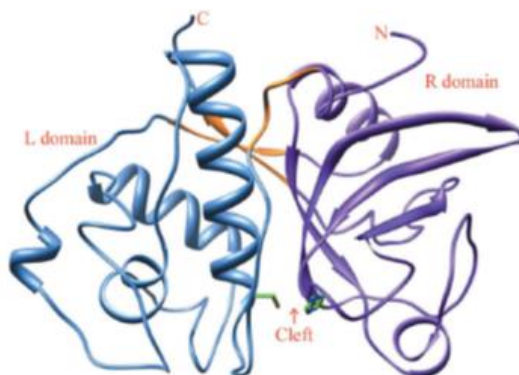
Abstrakt: W pracy zaprezentowano izolację aktynidyny z owoców kiwi. Uzyskany enzym poddano wieloetapowemu oczyszczaniu. Określono wpływ pH i składu układu buforowego na maksymalną aktywność aktynidyny. Analizowano również wpływ temperatury, czasu inkubacji oraz stężenia substratu na oczyszczoną aktynidynę. Najwyższą aktywność specyficzną aktynidyny osiągnięto dla czasu inkubacji 60 minut oraz temperatury 40 °C. Przy stężeniu kazeiny wynoszącym 1,2 mg/mL osiągnięto najwyższą aktywność enzymatyczną 160 jednostek/mL.

Wprowadzenie: Owoc kiwi *Actinidia deliciosa* to owoc, który jest bardzo popularny w systemie żywieniowym człowieka ze względu na swoją przyjemną konsystencję, smak, wysoką zawartość witaminy C i składników mineralnych (zwłaszcza potas, fosfor i żelazo) i jest niskokaloryczny. Niemniej jednak owoce kiwi są dobrym źródłem kwasu foliowego a jego nasiona zawierają dużą ilość witaminy E. Autorzy [1] stwierdzili, że sok z kiwi zawiera wiele enzymów, w tym białek, które są wykorzystywane w przemyśle spożywczym. Istnieje wiele rodzajów owoców kiwi oraz dwa główne typy na międzynarodowym rynku handlowym, są to zielony owoc kiwi i złoty owoc kiwi. Najbardziej powszechnym typem jest zielony owoc, który zawiera około 83% wody, 9% cukru, 3% błonnika, 1% białka i małą ilość składników mineralnych [2]. Podobnie jak w innych roślinach, białko kiwi występuje w dwóch rodzajach: rozpuszczalnym i nierozpuszczalnym.

Aktynidyna, będąca enzymem, jest białkiem rozpuszczalnym w wodzie o największej zawartości w roślinie. Enzym ten gromadzi się w największym stopniu w owocach kiwi w porównaniu z innymi częściami rośliny kiwi (korzeń, liście, łodyga i korona). Główną zaletą tego enzymu jest to, że odgrywa ważną rolę w rozpuszczaniu dużych ilości białek zawartych w żywności, takich jak np. białka mięsa.

Aby wyodrębnić ten enzym z owoców kiwi, stosuje się surowy ekstrakt, który można uzyskać z liści lub suche nasiona, a następnie traktuje się je roztworem ekstrakcyjnym stosując odpowiednią technikę, która pomaga enzymowi przeniknąć różne błony białkowe. Następnie enzymy mogą być ekstrahowane przy użyciu roztworu buforowego lub techniki zamrażania a szybkie rozmrażanie może być wykorzystane do rozbicia twardych komórek ściany. Oczyszczanie enzymu wykonuje się w kilku etapach oddzielonych od siebie, które zależą od właściwości fizycznych i chemicznych enzymu, tak, aby stopniowo oddzielić go od niepożądanych składników, co skutkuje zwiększeniem aktywności specyficznego dla enzymu [3].

Na rys.1 zaprezentowano ogólną strukturę aktynidyny - diagram wstęgowy aktynidyny z dwiema domenami (L i R) oraz regionem zawiasowym. Są one reprezentowane odpowiednio przez kolory niebieski (domena L), fioletowy (domena R) i pomarańczowy (region zawiasowy) [4].



Rys.1. Diagram wstęgowy aktynidyny.

Celem niniejszej pracy była ekstrakcja oraz oczyszczenia enzymu aktynidyny uzyskane- go z owoców kiwi przy użyciu dostępnych metod.

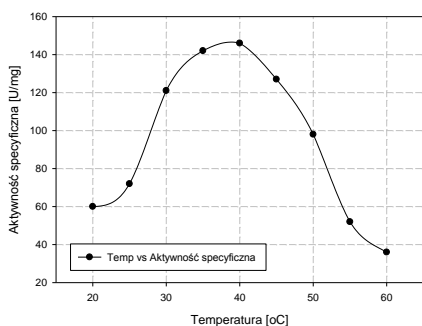
Część eksperymentalna: Owoce kiwi pozyskiwano z lokalnych sklepów warzywni- czych. Czyszczono je i myto, tak aby pozbyć się zanieczyszczeń i pestycydów. Następnie owoce obierano i krojono na drobne kawałki. Tak przygotowane kiwi wykorzystano do dalszych badań. Aktynidynę ekstrahowano metodą ekstrakcji roztworem składającym się z chlorku sodu i kwasu borowego. Surowy enzym poddano działaniu 80% $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ w stałej temperaturze ($4\text{ }^\circ\text{C}$) i delikatnie mieszano. Nasycony roztwór mieszano przez noc z wykorzystaniem mieszadła magnetycznego. Następnie, mieszaninę odwirowano przy 11300 G w temperaturze $4\text{ }^\circ\text{C}$. Otrzymany osad ponownie zawieszono w minimalnej ilości buforu ekstrakcyjnego (0,1 M fosforan sodu bufor, 1,0 mM DTT, 1,0 mM EDTA, pH 7,0), a następnie dializowano wobec buforu zawierającego 0,1 M fosforan sodu, 1,0 mM EDTA i bufor o pH 7,0 z wykorzystaniem membrany celulozowej. Stężenie białka w dializacie oszacowano metodą Bradforda. W toku prowadzonych prac określono wpływ pH i składu układu buforowego na maksymalną aktywność aktynidyny. Specyficzną aktywność aktynidyny mierzono przy różnym pH z wykorzystaniem różnych układów buforowych: bufor octanowy o pH 3,5–4,5, bufor cytrynianowy o pH 4,5–6,0, bufor fosforanowy o pH 6,0–8,0 oraz bufor Tris–HCl (pH 7,0–8,5). Analizowano również wpływ temperatury na oczyszczoną aktynidynę, test przeprowadzono w temperaturze od 20 do $60\text{ }^\circ\text{C}$ w obecności buforu fosforanowego (0,1 M) przy pH 7,5 przez 30 min. Wykonano również analizę wpływu czasu inkubacji substratu na aktynidynę. Aby określić wpływ czasu inkubacji, na aktywność aktynidyny oznaczano ją po inkubacji obranych owoców w czasie 20, 40, 60, 80 i 100 min w buforze fosforanowym (0,1 M) o pH 7,5 w 37°C .

Wyniki: W wyniku ekstrakcji uzyskano 15,6 jednostek aktywności enzymatycznej/mL, 39 jednostek aktywności właściwej /mg i zawartość białka wynoszącą 0,4 mg/ mL, tak, jak przedstawiono w Tabeli 1. Otrzymany wynik koreluje z danymi przedstawionymi przez [4].

Tabela 1. Etapy oczyszczania aktywniny.

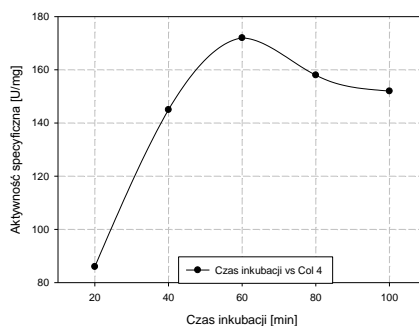
Kroki oczyszczania	Objętość [mL]	Aktywność [U/mL]	Zawartość białka [mg/mL]	Aktywność specyficzna [U/mg]	Aktywność całkowita [U/mL]	Wydajność [%]
Roztwór surowy	200	15,4	0,4	38,5	3120	100
Wyróżanie siarczanem(VI) amonu (80%) i dializa	20	76	0,6	126,7	1520	48,72
Wymiana jonowa	15	39,1	0,2	195,5	587	18,8
Filtracja żelowa	15	21,1	0,095	222,1	317	10,2

Aktywność specyficzna aktywniny w zależności od temperatury



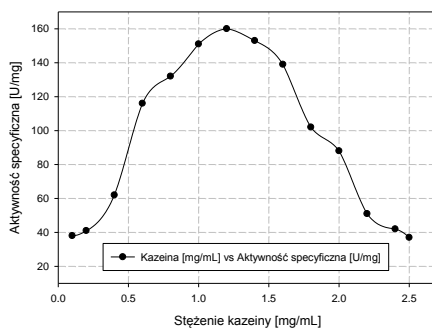
Rys.2. Wpływ temperatury na aktywność specyficzną aktywniny.

Wpływ czasu inkubacji na aktywność specyficzną aktywniny



Rys.3. Zależność aktywności specyficznej aktywniny od czasu inkubacji.

Wpływ stężenia substratu na aktywność specyficzną aktywniny



Rys.4. Zależność aktywności specyficznej aktywniny od stężenia kazeiny.

Na szybkość reakcji enzymatycznych ma wpływ wiele czynników fizykochemicznych m.in. temperatura, pH, stężenie substratu, itp. Każdy enzym wykazuje maksimum aktywności w określonym optymalnym zakresie parametrów. W zależności od rodzaju enzymu, to maksimum może być różne.

Temperatura jest jednym z ważniejszych czynników wpływających na przebieg reakcji enzymatycznych. Jej wzrost zwiększa energię kinetyczną cząsteczek, a tym samym częstość ich zderzeń. Ma to wpływ na wzrost szybkości przebiegu reakcji enzymatycz-

nej. Jednak zbyt wysoka temperatura (powyżej optymalnej), może doprowadzić do denaturacji struktury enzymu i gwałtownego spowolnienia zachodzących reakcji. Szybkość reakcji enzymatycznej wzrasta tylko w takim zakresie temperatury, w którym enzym pozostaje stabilny. Optymalna temperatura dla większości enzymów mięsici się w zakresie 30-45 °C. W temperaturze powyżej 60 °C enzymy ulegają nieodwracalnej denaturacji.

Aktywność specyficzną aktynidyny badano w zakresie temperatur 20-60 °C (co 5°C), przy pH = 7,5 (rys.2). Stwierdzono, że wynosi ona 60, 75,6, 121,0, 142,4, 145,0, 127,1, 98,8, 51,6 i 38,2 jednostek/mg odpowiednio przy temperaturze 20, 25, 30, 35, 40, 45, 50, 55 i 60 °C. Wyraźnie widać, że aktywność enzymatyczna uległa poprawie poprzez wzrost temperatury, maksymalną wartość 145,0 jednostek/mg osiągnęła w temperaturze 40 °C. Następnie aktywność spadła drastycznie do 38,2 w temperaturze 60 °C.

Wyniki przedstawione na rys.3, pokazują, że na aktywność specyficzną aktynidyny ma wpływ czas inkubacji. Przy dłuższej inkubacji, czyli trwającej powyżej 60 minut obserwujemy gwałtowny spadek aktywności. Wyjaśnieniem tego jest większy stopień denaturacji enzymów, zawartych w badanych ekstraktach.

Ruch enzymów w komórkach jest zwykle bardzo wolny. W przestrzeni wewnątrzkomórkowej to cząsteczki substratu zderzają się ze sobą oraz z cząsteczkami enzymu. Wzrost stężenia substratu ma wpływ na tworzenie kompleksu enzym-substrat. Kompleks ten jest trwały do momentu, kiedy substrat przekształca się w produkt lub gdy przypadkowe ruchy cieplne spowodują zwrotną dysocjację kompleksu na enzym i nieprzekształcony substrat. Każdy enzym wykazuje ograniczoną zdolność wiązania i przekształcania substratu..

Na rys.4 przedstawiono wpływ stężenia substratu - kazeiny na aktywność specyficzną aktynidyny pozyskanej z owoców kiwi. Przy stężeniu kazeiny 1,24 mg/mL aktywność specyficzną osiąga maksymalną wartość - 160,0 jednostek/mg. Po przekroczeniu tej wartości aktywność maleje. Jest to spowodowane tym, że po przekroczeniu optymalnego stężenia, przy którym wszystkie miejsca aktywne enzymu są wysyczone substratem, dalszy wzrost stężenia kazeiny nie ma wpływu na szybkość reakcji enzymatycznej.

Wnioski: W pracy opisano sposób izolacji aktynidyny z owoców kiwi. Określono wpływ pH i składu układu buforowego, temperatury i czasu inkubacji na maksymalną aktywność aktynidyny. Najwyższą aktywność specyficzną aktynidyny osiągnięto dla czasu inkubacji 60 minut oraz temperatury 40 °C. Przy stężeniu kazeiny wynoszącym 1,2 mg/mL osiągnięto najwyższą aktywność enzymatyczną 160 jednostek/mL.

Literatura:

1. S. Sharma, D. Vaidya, *International Journal of Food Science and Nutrition*, 1 (2018) 12.
2. L. Drummond, *Advances in Food and Nutrition Research*, Academic Press, New York USA, 2013.
3. Y.D. Clonis, *Reactive dyes in protein and enzyme technology*, Stockton Press, New York USA, 1987.
4. L. Kaur, S.M. Rutherford, P.J. Moughan, L. Drummond, M.J. Boland, *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 58/8 (2010) 5068.

WYKORZYSTANIE METOD SPEKTROSKOPOWYCH W ANALIZIE WYBRANYCH SKŁADNIKÓW AMARANTUSA

M. KURZAWA¹, P. URBAŃSKA¹, U. KIELKOWSKA², K. MAZUREK²,
S. DRUŻYŃSKI², M. CICHOSZ², ¹Uniwersytet Mikołaja Kopernika w Toruniu,
Wydział Chemii, Katedra Chemii Analitycznej i Spektroskopii Stosowanej, ul. Gagarina
7, 87-100 Toruń, ²Uniwersytet Mikołaja Kopernika w Toruniu, Katedra Technologii
Chemicznej, ul. Gagarina 7, 87-100 Toruń.

Abstrakt: Przedmiotem badań była analiza wybranych składników prozdrowotnych w ziarnach amarantusa oraz w amarantusie ekspandowanym. Zawartość związków polifenolowych, flawonoidów, witaminy E, mikro- i makroelementów oraz aktywność antyutleniającą analizowano w ekstraktach etanolowo-wodnych. Większą aktywność antyutleniającą oznaczoną metodą DPPH oraz CUPRAC i zarazem największą zawartością związków polifenolowych, flawonoidów oraz witaminy E charakteryzowały się ziarna amarantusa. Zawartość wybranych mikro- i makroelementów oznaczono metodą spektrofotometryczną oraz ASA. Stwierdzono, że proces ekspandowania wpływa na zawartość badanych związków, w większości przypadków ich ilość jest niższa.

Wprowadzenie: Amarantus jest jedną z najstarszych roślin uprawnych. W przeszłości uprawiany był przez plemiona Azteków oraz Inków i nazywany przez nich „świętym ziarnem”. Obecnie amarantus wraca na stoły i ze względu na jego wartość odżywczą jest nazywany „pożywieniem trzeciego tysiąclecia”. Mamy do czynienia z pewnego rodzaju „odrodzeniem” tejże rośliny, ze względu na łatwość uprawy, niewymagające warunki środowiskowe a także wszechstronność wykorzystania ziaren. Amarantus uważany jest za alternatywę dla tradycyjnych zbóż. Na rynku spożywczym występuje w dość różnorodnej postaci. Sprawdza się jako podstawa i jako dodatek do dań. W sprzedaży są także dostępne jego przetwory takie jak: mąka, ziarno, płatki, nasiona, olej tłoczony na zimno a także amarantus ekspandowany.

Amarantus ekspandowany, czyli tak zwany *popping amarantusowy*, powstaje poprzez ekspansję gazu obecnego w ziarnach amarantusa za pomocą różnicy ciśnień. Ziarna amarantusa zostają oczyszczone, doprowadzone do odpowiedniej wilgoci oraz poddane działaniu wysokiej temperatury. Objętość powstałego produktu jest nawet do dziesięciu razy większa od objętości pierwotnej, zmieniają się również jego właściwości fizykochemiczne. Mąka z amarantusa jest powszechnie używana do produkcji żywności dietetycznej oraz żywienia medycznego. Ziarna można wykorzystywać do produkcji preparatów witaminowych oraz suplementów diety.

Obecnie amarantus jest powszechnie używany jako pożywienie w wielu krajach. Młode liście oraz ziarna amarantusa są bogate w białko, mikro i makroelementy, witaminy. Ponadto amarantus zawiera wiele związków o charakterze antyutleniającym, w tym między innymi flawonoidy czy związki polifenolowe [1-4].

Celem pracy było oznaczenie zawartości wybranych składników odżywczych: witamin i minerałów oraz substancji prozdrowotnych. W tym kwasów fenolowych i flawonoidów w ziarnie amarantusa i amarantusie ekspandowanym. Badania miały na celu określenie wpływu procesu ekspandowania na zawartość badanych związków.

Część eksperymentalna: Przedmiotem badań były ziarna amarantusa oraz amarantus ekspandowany. Przed przystąpieniem do badań próbki zostały rozdrobnione w młynku do kawy a następnie poddano je procesowi ekstrakcji poprzez wytrząsanie na wytrząsarce platformowej. Jako rozpuszczalnika użyto mieszaniny woda/etanol w stosunku 1:1. Proces ekstrakcji prowadzono w temperaturze 22 °C przez 4 godziny. W celu oznaczenia zawartości mikro – makroelementów materiał badawczy został poddany mineralizacji mokrej wspomaganą energią mikrofal. W analizowanych próbkach oznaczano zawartość związków polifenolowych metodą Folina-Ciocalteu (F-C), zawartość flawonoidów metodą farmakopealną, aktywność antyutleniającą metodą DPPH i CUPRAC oraz zawartość mikro i makroelementów z wykorzystaniem techniki ASA i spektrofotometrycznej. Metoda F-C oparta jest na reakcji redukcji związku molibdenu w środowisku zasadowym przez związki polifenolowe zawarte w badanej próbce. Efektem tej reakcji jest pojawienie się zielono-niebieskiego zabarwienia roztworu, którego absorbcją mierzone przy długości fali $\lambda = 725$ nm. Jako wzorzec w przeprowadzonych analizach zastosowano kwas kawowy. Zawartość flawonoidów oznaczono wykorzystując ich zdolność do tworzenia barwnych połączeń z jonami glinu. Analizę prowadzono przy długości fali 428 nm. Jako wzorca użyto kwercetyny.

Analiza aktywności antyutleniającej metodą CUPRAC oparta jest na redukcji miedzi(II) przez obecne w próbce antyoksydanty. Powstałe jony miedzi(I) tworzą barwne połączenia z neokuproiną, które wykazuje maksimum absorpcji przy $\lambda = 450$ nm. Jako wzorzec stosowano kwas kawowy. Wyznaczanie aktywności antyutleniającej metodą DPPH polega na określeniu zdolności do wygaszania rodnika 2,2-difenylo-1-pikrylohydrazylu (DPPH). W wyniku reakcji obserwowany jest spadek intensywności barwy roztworów, który jest proporcjonalny do zawartości antyutleniaczy w próbce. Jako wzorca w tej analizie użyto troloxu. Pomiary wykonano przy długości fali 517 nm. Witaminę E oznaczono metodą spektrofotometryczną wykorzystując zdolność redukcji jonów żelaza(III) przez tokoferol i utworzenie barwnego połączenia powstałych jonów żelaza(II) z 2,2-dipirydylem. Pomiary wykonano przy długości fali 520 nm.

Wyniki: Oznaczanie zawartości polifenoli, flawonoidów, aktywności antyutleniającej oraz witaminy E wykonano metodą krzywej wzorcowej. W Tabeli 1 zestawiono podstawowe parametry uzyskanych krzywych wzorcowych.

Tabela 1. Parametry krzywych wzorcowych wykorzystywanych w oznaczeniach.

Metoda Folina - Ciocalteu				
Zakres, CA mg/dm ³	Równanie krzywej	r ²	LOD, CA mg/dm ³	LOQ, CA mg/dm ³
0,052-4,16	$y=(0,273\pm 0,004)x-(0,040\pm 0,011)$	0,9991	0,0018	0,0059
Metoda DPPH				
Zakres, $\mu\text{mol TE}^{***}/\text{dm}^3$	Równanie krzywej	r ²	LOD, $\mu\text{mol TE}/\text{dm}^3$	LOQ, $\mu\text{mol TE}/\text{dm}^3$
1-10	$y=(580,6\pm 15,6)x+(5,9\pm 0,9)$	0,9942	1,04	3,48
Metoda CUPRAC				
Zakres, CA mg/dm ³	Równanie krzywej	r ²	LOD, CA mg/dm ³	LOQ, CA mg/dm ³
0,52-4,16	$y=(0,276\pm 0,004)x-(0,040\pm 0,011)$	0,9991	0,17	0,59

Oznaczenie zawartości flawonoidów				
Zakres, Q mg/dm ³	Równanie krzywej	r ²	LOD, mg/dm ³	LOQ, mg/dm ³
0,53-12,82	$y=(0,001\pm 0,074)x+(0,006\pm 0,008)$	0,9989	0,006	0,020
Witamina E				
Zakres, mg/dm ³	Równanie krzywej	r ²	LOD, mg/dm ³	LOQ, mg/dm ³
0,12-1,20	$y=(0,094\pm 0,002)x+(0,003\pm 0,001)$	0,9985	0,009	0,030

gdzie: *CA – kwas kawowy, **Q – kwercetyna, ***TE – ekwiwalent troloxu

Na podstawie krzywych wzorcowych i wyników pomiarów obliczono zawartość poszczególnych składników w analizowanych próbkach. Wyniki analiz przedstawiono w Tabeli 2.

Tabela 2. Zestawienie uzyskanych wyników analiz.

Oznaczenie	Ziarna amarantusa	Amarantus ekspandowany
Zawartość związków fenolowych [mg CAE*/100g s.m.]	23,30 ±0,11	13,48 ±0,14
Zawartość flawonoidów [mg QE**/100g s.m.]	24,81 ±0,22	21,53 ±0,22
Aktywność antyutleniająca (DPPH) [μmol TE***/100g s.m.]	347,7 ±0,7	311,6 ±1,4
Aktywność antyutleniająca (CUPRAC) [mg CAE*/100g s.m.]	23,30 ±0,11	13,48 ±0,14
Zawartość witaminy E mg/100g s.m.	1,14 ±0,06	0,84 ±0,05

gdzie: *CAE – ekwiwalent kwasu kawowego, **QE – ekwiwalent kwercetyny, ***TE – ekwiwalent troloxu

Uzyskane wyniki badań wskazują, że badane produkty zawierają dość znaczące ilości związków prozdrowotnych, w tym przede wszystkim antyoksydantów. Na szczególną uwagę zasługuje stosunkowo duża aktywność antyutleniająca oznaczona metodą DPPH, która świadczy o znaczącej zdolności badanych ekstraktów do wygaszania wolnych rodników. Na podstawie przeprowadzonych badań można również zauważyć, że proces ekspandowania wpływa na zawartość badanych związków bioaktywnych.

Kolejną serią analiz było oznaczenia wybranych składników mineralnych. Analizy przeprowadzono wykorzystując pomiary spektrofotometryczne (analiza wapnia) oraz atomową spektroskopią absorpcyjną. Poniżej w Tabeli 3 zestawiono parametry krzywych wzorcowych

Tabela 3. Parametry krzywych wzorcowych wykorzystywanych w oznaczeniach wybranych metali.

Ca ²⁺				
Zakres, mg/dm ³	Równanie krzywej	r ²	LOD, mg/dm ³	LOQ, mg/dm ³
0,25-2,50	$y=(0,154\pm 0,005)x-(0,008\pm 0,001)$	0,9962	$6,68 \cdot 10^{-5}$	$2,23 \cdot 10^{-4}$
Mg ²⁺				
Zakres, mg/dm ³	Równanie krzywej	r ²	LOD, mg/dm ³	LOQ, mg/dm ³
5-40	$y=(0,0951\pm 0,0001)x+(0,041\pm 0,010)$	0,9942	$4,67 \cdot 10^{-2}$	$1,56 \cdot 10^{-1}$
Cu ²⁺				
Zakres, mg/dm ³	Równanie krzywej	r ²	LOD, mg/dm ³	LOQ, mg/dm ³

0,10-2,00	$y=(0,078\pm 0,001)x-(0,029\pm 0,001)$	0,9990	$1,39\cdot 10^{-5}$	$4,63\cdot 10^{-5}$
Zn^{2+}				
Zakres, mg/dm ³	Równanie krzywej	r ²	LOD, mg/dm ³	LOQ, mg/dm ³
0,50-7,00	$y=(0,113\pm 0,004)x+(0,224\pm 0,016)$	0,9943	$1,51\cdot 10^{-2}$	$5,05\cdot 10^{-2}$
Fe^{3+}				
Zakres, mg/dm ³	Równanie krzywej	r ²	LOD, mg/dm ³	LOQ, mg/dm ³
0,50-5,00	$y=(0,117\pm 0,005)x+(0,220\pm 0,014)$	0,9936	$8,63\cdot 10^{-3}$	$2,88\cdot 10^{-2}$

W celu oznaczenia wybranych składników mineralnych próbki zostały poddane procesowi mineralizacji, a następnie analizowane z wykorzystaniem spektroskopii UV-Vis oraz ASA. Jak wynika z Tabeli 4 ziarna amarantusa i amarantus mogą stanowić cenne źródło składników mineralnych szczególnie miedzi, cynku i żelaza. Z tego względu produkty te mogą z powodzeniem zastępować niektóre dostępne na rynku suplementy diety.

Tabela 4. Zestawienie wyników analizy zawartości mikro i makroelementów.

Próba	Ca [mg/100g]	Mg [mg/100g]	Cu [mg/100g]	Zn [mg/100g]	Fe [mg/100g]
Ziarno amarantusa	2,66 ±0,12	32,54 ±0,36	4,89 ±0,61	9,73 ±0,23	16,48 ±0,19
Amarantus ekspandowany	1,70 ±0,12	36,04 ±1,88	2,99 ±0,54	6,84 ±0,21	22,13 ±2,02

Wnioski: Wyniki przeprowadzonych badań wskazują, że ziarna amarantusa są cennym źródłem składników prozdrowotnych oraz mikro i makroelementów. Porównując dane uzyskane dla ziaren amarantusa i amarantusa ekspandowanego można zauważyć, że proces ekspandowania ma wpływ przede wszystkim na zawartość antyutleniaczy, ale tylko nieznacznie wpływa na zawartość składników mineralnych.

Literatura:

1. M. Gontarczyk, Szarłat uprawny – *Amaranthus* spp. Nowe rośliny uprawne, SGGW Warszawa 1996.
2. V. Pavlik, *Neuro Endocrinology Letters*, 33 (2012) 3.
3. O.A. Lopez-Mejla, A. Lopez-Malo, E. Palou, *Industrial Crops and Products*, 53 (2014) 55.
4. M. Karamać, F. Gai, E. Longato, G. Meineri, M.A. Janiak, R. Amarowicz, P. Geiretti, *Antioxidants*, 8 (2019) 173.

WYKORZYSTANIE METOD SPEKTROSKOPOWYCH W OCENIE WPŁYWU WARUNKÓW ZAMRAŻANIA WARZYW NA ZAWARTOŚĆ ZWIĄZKÓW BIOAKTYWNYCH

**W. CYBART¹, M. KURZAWA¹, U. KIELKOWSKA², M. CICHOSZ²,
K. MAZUREK², S. DRUŻYŃSKI²,** ¹Uniwersytet Mikołaja Kopernika w Toruniu, Wydział Chemii, Katedra Chemii Analitycznej i Spektroskopii Stosowanej, ul. Gagarina 7, 87-100 Toruń, ²Uniwersytet Mikołaja Kopernika w Toruniu, Katedra Technologii Chemicznej, ul. Gagarina 7, 87-100 Toruń.

Abstrakt: Przeprowadzone badania miały na celu zbadanie wpływu sposobu zamrażania na zawartość związków bioaktywnych w wybranych warzywach. Materiał badawczy stanowiły trzy rodzaje cebul: żółta, szalotka i czerwona oraz warzywa zielone takie jak: szpinak, rukola i jarmuż. Próby były zamrażane w sposób konwencjonalny, w ciekłym azocie oraz poprzez liofilizację. W uzyskanych produktach oznaczono: zawartość tiocyjanianów, aktywność antyutleniającą metodami FRAP, CUPRAC oraz DPPH, kwasy fenolowe metodą ARNOVA, związki fenolowe metodą Folina-Ciocalteu, całkowitą zawartość flawonoidów oraz suchą masę. Wpływ procesów chłodniczych na zawartość składników prozdrowotnych zbadano opierając się na metodach spektrofotometrycznych. Na podstawie uzyskanych wyników określono brak istotnych zależności między omawianymi procesami, a aktywnością antyutleniającą oraz zawartością związków fenolowych. Stwierdzono również destrukcyjny wpływ procesu liofilizacji na zawartość tiocyjanianów oraz kwasów fenolowych w porównaniu do innych omawianych metod chłodniczych.

Wprowadzenie: Od niepamiętnych czasów temat utrwalania żywności jest jednym z kluczowych aspektów życia ludzkiego, albowiem surowe produkty spożywcze zazwyczaj cechują się krótkim czasem przydatności do spożycia. Jedną z najkorzystniejszych form utrwalania żywności, pod względem biologicznym, jest mrożenie. Proces ten ma na celu zamrożenie zawartej w produkcie wody (powyżej 80% jej zawartości), poprzez obniżenie temperatury produktu poniżej punktu krioskopowego (temperatury krzepnięcia wody wraz z substancjami rozpuszczonymi), czego skutkiem jest ograniczenie procesów fizycznych, biologicznych i chemicznych prowadzących do zmian jakości produktu. Wraz z obniżaniem temperatury przebieg zmian jakościowych produktu zostaje spowolniony a nawet zahamowany w temperaturach poniżej -18 °C [1-3].

Liofilizacja (suszenie sublimacyjne) jest procesem łączącym operacje suszenia i mrożenia. Istotą liofilizacji jest sublimacja lodu z produktu, tzn. bezpośredniego odparowania z pominięciem stanu ciekłego. Zjawisko to może zachodzić pod ciśnieniem atmosferycznym, jednakże z uwagi na jego bardzo wolny przebieg, stosuje się obniżone ciśnienie.

Celem pracy było zbadanie wpływu różnych sposobów mrożenia na zawartość wybranych składników w warzywach. Powyższy wpływ został określony na podstawie wyników uzyskanych z następujących oznaczeń: zawartości tiocyjanianów, sumy kwasów fenolowych metodą ARNOVA, sumy związków fenolowych metodą Folina-Ciocalteu, całkowitej zawartości flawonoidów, aktywności antyutleniającej metodą

FRAP, CUPRAC oraz DPPH, oraz suchej masy. Jako technikę pomiarową wykorzystano spektrofotometrię.

Część eksperymentalna: Materiał badawczy stanowiły dwie grupy porównawcze tj. trzy rodzaje surowej cebuli: żółta, czerwona oraz szalotka. Drugą grupę „zieloną” tworzyły liście: rukoli, szpinaku i jarmużu. Każdy rodzaj cebuli został obrany z suchych łupin i starty na plastikowej tarce, natomiast liście zostały rozdrobnione ręcznie, rozdzierając je na mniejsze kawałki. Tak przygotowany materiał został rozdzielony i poddany procesom liofilizacji, mrożenia azotem oraz tradycyjnego mrożenia w zamrażarce. Surowce po przeprowadzeniu procesów chłodniczych zostały poddane maceracji poprzez odważenie około 0,5 g materiału do kolby stożkowej i dodanie 50 ml mieszaniny etanol:woda w proporcji 1:1. Po 16 godzinach maceracji próbki wytrząsano przez 1 godzinę i przesączono.

Oznaczenie zawartości jonów tiocyjanianowych przeprowadzono wyłącznie dla ekstraktów z jarmużu. Metoda polegała na wykorzystaniu zdolności jonów SCN^- do tworzenia barwnych połączeń z jonami żelaza (III).

Metoda FRAP określa zdolność redukowania jonów żelaza(III) przez antyutleniacze zawarte w danej próbce. Mechanizm oznaczenia opiera się na reakcji redukcji jonów Fe^{3+} do jonów Fe^{2+} , które wraz z TPTZ (2,4,6-tripirydylo-s-triazyna) tworzą związki kompleksowe o intensywnym niebieskim zabarwieniu.

Metoda CUPRAC określa zdolność redukowania jonów miedzi(II) przez antyutleniacze zawarte w danej próbce. Mechanizm oznaczenia opiera się na reakcji redukcji jonów Cu^{2+} do jonów Cu^+ , które wraz z neokuproiną (2,9-dimetylo-1,10-fenantrolina) tworzą związki kompleksowe o pomarańczowo żółtym zabarwieniu.

Metoda DPPH wykorzystuje 2,2-difenylo-1-pikrylohydrazyl (DPPH), który jest wolnym rodnikiem o dużej trwałości. Mechanizm oznaczenia opiera się na wychwyceniu elektronu należącego do substancji antyutleniającej (reduktora). Rodnik DPPH w roztworze alkoholowym charakteryzuje się fioletowo-niebieską barwą, która w czasie reakcji redukcji zmienia się na żółtą.

Metoda Arnova oparta jest na barwnej reakcji kwasów fenolowych z odczynnikiem Arnova(wodny roztwór molibdenianu sodu i azotanu(III) sodu), podczas której powstaje pomarańczowo-czerwony produkt.

Oznaczenie sumy związków fenolowych przeprowadzono z wykorzystaniem popularnej metody F-C (Folin-Ciocalteu). Mechanizm oznaczenia opiera się na reakcji związków fenolowych z odczynnikiem F-C w wyniku, której powstaje związek o niebieskiej barwie. Związki fenolowe ulegają utlenieniu pod wpływem kwasów fosfomolibdenowego i fosfowolframowego (odczynnik F-C) w środowisku zasadowym co związane jest z powstawaniem anionu fenolowego.

Oznaczenie zawartości flawonoidów opiera się na reakcji tworzenia chelatowych połączeń flawonoidów z chlorkiem glinu. Powstałe związki charakteryzują się żółtym zabarwieniem.

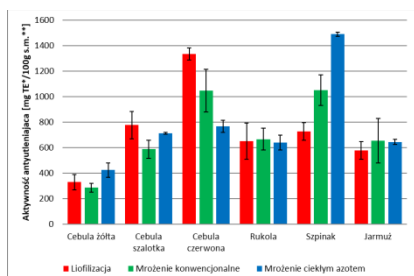
Wyniki: Oznaczanie zawartości polifenoli, flawonoidów, aktywności antyutleniającej oraz tiocyjanianowych wykonano metodą krzywej wzorcowej. W Tabeli 1 zestawiono podstawowe parametry uzyskanych krzywych wzorcowych.

Tabela 1. Parametry krzywych wzorcowych wykorzystywanych w oznaczeniach.

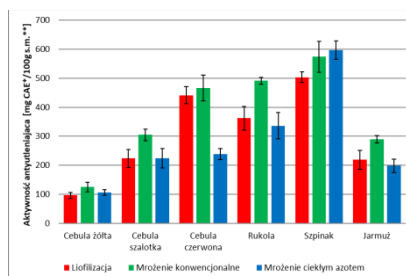
Metoda Folina - Ciocalteau				
Zakres, CA mg/dm ³	Równanie krzywej	r ²	LOD, CA mg/dm ³	LOQ, CA mg/dm ³
0,50-5,00	$y=(0,093\pm 0,001)x-(0,083\pm 0,004)$	0,9985	0,22	0,66
Metoda DPPH				
Zakres, μmol TE/dm ³	Równanie krzywej	r ²	LOD, μmol TE/dm ³	LOQ, μmol TE/dm ³
1-100,5-5,0	$y=(133,6\pm 0,3)x+(8,4\pm 0,9)$	0,9970	1,20	3,60
Metoda CUPRAC				
Zakres, CA mg/dm ³	Równanie krzywej	r ²	LOD, CA mg/dm ³	LOQ, CA mg/dm ³
0,50-3,00	$y=(0,305\pm 0,009)x-(0,265\pm 0,016)$	0,9972	0,16	0,48
Metoda FRAP				
Zakres, TE mg/dm ³	Równanie krzywej	r ²	LOD, CA mg/dm ³	LOQ, CA mg/dm ³
1,0-8,0	$y=(101,7\pm 1,5)x-(0,144\pm 0,0071)$	0,9992	0,25	0,75
Oznaczenie sumy flawonoidów				
Zakres, Q mg/dm ³	Równanie krzywej	r ²	LOD, mg/dm ³	LOQ, mg/dm ³
1,00-14,00	$y=(0,667\pm 0,027)x+(0,059\pm 0,020)$	0,9924	0,13	0,38
Oznaczenie sumy kwasów fenolowych				
Zakres, mg/dm ³	Równanie krzywej	r ²	LOD, mg/dm ³	LOQ, mg/dm ³
2,0-16,0	$y=(0,571\pm 0,021)x+(0,028\pm 0,018)$	0,9913	1,7	5,0
Oznaczenie jonów tiocyjanianowych				
Zakres, mg/dm ³	Równanie krzywej	r ²	LOD, mg/dm ³	LOQ, mg/dm ³
2,0-10,00	$y=(0,035\pm 0,001)x+(0,556\pm 0,008)$	0,9964	0,73	2,21

gdzie: *CA – kwas kawowy, **Q - kwercetyna

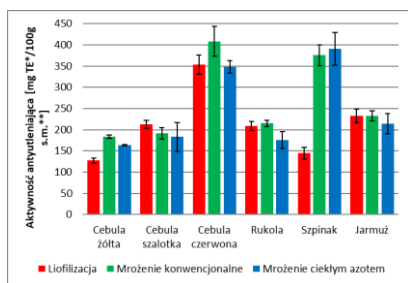
Na podstawie krzywych wzorcowych i wyników pomiarów obliczono zawartość poszczególnych składników w analizowanych próbkach. Wyniki analiz przedstawiono na rysunkach 1-6.



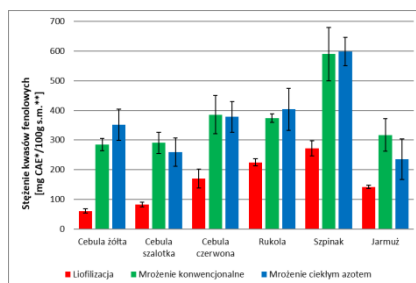
Rys.1. Aktywność antyutleniająca - metoda FRAP.



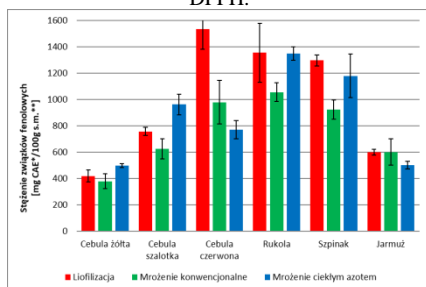
Rys.2. Aktywność antyutleniająca - metoda CUPRAC.



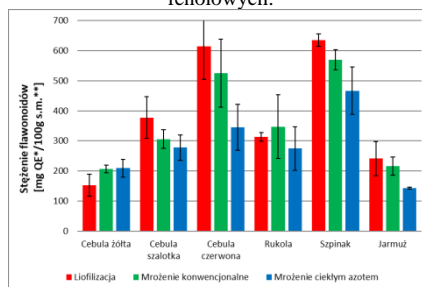
Rys.3. Aktywność antyutleniająca - metoda DPPH.



Rys.4. Wyniki analizy sumy kwasów fenolowych.



Rys.5. Wyniki analizy sumy związków polifenolowych.



Rys.6. Wyniki analizy sumy flawonoidów.

Analiza zawartości jonów tiocyjanianowych w jarmużu wykazała, że ich najmniejsza ilość znajduje się w surowcu poddawanym procesowi liofilizacji ($13,28 \pm 0,21$ mg/g s.m.). W próbkach mrożonych konwencjonalnie oraz w ciekłym azocie zawartość jonów SCN^- wynosiły odpowiednio $50,68 \pm 1,58$ mg/g s.m. oraz $51,93 \pm 2,09$ mg/g s.m.

Wnioski: Proces liofilizacji spowodował ponad czterokrotny spadek stężenia tiocyjanianów w badanych próbkach jarmużu. Próbkę poddane mrożeniu konwencjonalnemu oraz z wykorzystaniem ciekłego azotu nie wykazują znaczących różnic między sobą. Wyniki oznaczania aktywności antyutleniającej oznaczonej trzema metodami wskazały na brak zależności pomiędzy metodą zamrażania a zawartością antyoksydantów w badanych warzywach. Oznaczając sumę kwasów fenolowych stwierdzono, że wszystkie próbki poddane procesowi liofilizacji charakteryzują się, co najmniej dwukrotnie niższą ich zawartością w porównaniu do pozostałych próbek. Próbkę mrożone konwencjonalnie oraz z wykorzystaniem ciekłego azotu nie wykazują znaczących różnic między sobą. Suma związków fenolowych oznaczana metodą F-C, podobnie do oznaczeń aktywności antyutleniającej, jest praktycznie niezależna od sposobu mrożenia. Wyniki analizy flawonoidów wskazują, że ich zawartość w większości próbek mrożonych ciekłym azotem jest nieznacznie niższa w porównaniu do pozostałych próbek zamrażanych lub liofilizowanych.

Literatura:

1. M. Zina (red.), Utrwalanie i przechowywanie żywności, Wydawnictwo Uniwersytetu Rzeszowskiego, Rzeszów 2008.
2. Z. Gruda, J. Postolski, Zamrażanie żywności, WNT Warszawa 1999.
3. M. Akimowicz, B. Sokołowska, Żywność. Nauka. Technologia. Jakość, 126 (2021) 28.

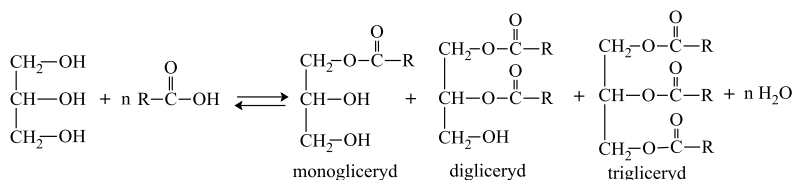
OCENA POSTĘPU REAKTYWNEGO WYTLĄCZANIA SKROBI TERMOPLASTYCZNEJ METODĄ SPEKTROSKOPII FTIR

J. OSTROWSKA, K. SOŁTAN, W. SADURSKI, P. TYŃSKI, M. PALUCH, Sieć Badawcza Łukasiewicz – Instytut Nowych Syntez Chemicznych, Grupa Badawcza Tworzywa Biodegradowalne, al. Tysiąclecia Państwa Polskiego 13a, 24-110 Puławy.

Abstrakt: Przeprowadzono charakterystykę produktów otrzymanych w wyniku reaktywnego wylączania skrobi natywnej z układem plastyfikującym gliceryna/kwas tłuszczowy stosując spektroskopię w podczerwieni (FTIR-ATR). W tym celu otrzymano granulaty skrobi termoplastycznej (TPS) przy użyciu wylączarki dwuślimakowej. Analizie poddano próbki TPS zawierające glicerynę oraz mieszaninę gliceryny z kwasem palmitynowym. Aby potwierdzić zachodzący proces estryfikacji plastyfikatorów podczas przetwórstwa wykonano syntezę gliceryny z kwasem tłuszczowym w warunkach laboratoryjnych, w temperaturze analogicznej do procesu wylączania.

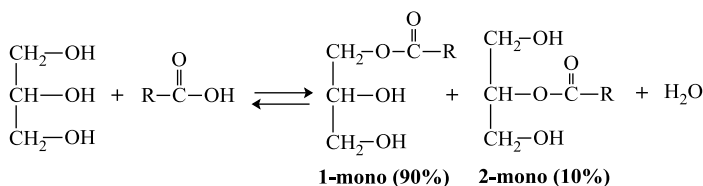
Wprowadzenie: Otrzymywanie skrobi termoplastycznej (TPS) metodą przetwórstwa polega na wylączaniu skrobi natywnej z dodatkiem plastyfikatora w warunkach podwyższonej temperatury, ciśnienia i pod wpływem sił ścinających. Na skutek tego struktura krystaliczna skrobi ulega zniszczeniu, a otrzymany produkt jest termoplastem o charakterze amorficznym. Jeśli podczas wytwarzania granulatu równocześnie zachodzi reakcja chemiczna pomiędzy substratami, mowa jest o procesie reaktywnego wylączania, w którym wylączarka pełni rolę reaktora chemicznego. Czas przebywania tworzywa w wylączarce wynosi najczęściej kilka minut, dlatego metoda ta opiera się na reakcjach zachodzących szybko (sieciowanie, kompatybilizacja) i w obecności silnie reaktywnych związków (bezwodniki, kwasy, nadtlarki). W przypadku otrzymywania skrobi termoplastycznej na przebieg procesu reaktywnego wylączania mają wpływ zastosowane zmiękczacze. Układ plastyfikujący może doprowadzić do zajścia reakcji chemicznej pomiędzy poszczególnymi składnikami wewnątrz wylączarki [1–3]. Jeśli jako plastyfikator podczas wylączania skrobi termoplastycznej użyty zostanie glicerol i kwas tłuszczowy, można zakładać zajście reakcji zarówno pomiędzy skrobią a glicerolem, bądź kwasem, jak i estryfikację kwasu tłuszczowego z alkoholem.

Kwasy tłuszczowe są to długołańcuchowe alifatyczne kwasy monokarboksyłowe zawierające co najmniej 10 atomów węgla. Przykładami powszechnie stosowanych kwasów nasyconych są kwas palmitynowy ($C_{15}H_{31}COOH$) i stearynowy ($C_{17}H_{35}COOH$), zaś nienasyconych kwas oleinowy ($C_{17}H_{33}COOH$) i linolowy ($C_{17}H_{31}COOH$). Wraz ze wzrostem stopnia nienasywienia kwasów maleje ich stabilność i wzrasta podatność na utlenienie [4]. Kwasy tłuszczowe ze względu na obecność reaktywnej grupy karboksylowej można poddawać reakcjom chemicznym, z których główną jest estryfikacja glicerolem w celu otrzymania tłuszczów (rys.1) [5,6].



Rys.1. Schemat reakcji estryfikacji kwasu tłuszczowego glicerolem [5].

Przeprowadzenie prostej estryfikacji wolnych kwasów tłuszczowych glicerolem wymaga wysokiej temperatury i długiego czasu reakcji. Uzyskuje się niskie wydajności. W literaturze opisano wiele metod ułatwiających zajście tego procesu. Aby obniżyć temperaturę reakcji stosuje się katalizatory, najczęściej kwasy lub enzymy. Dobór selektywnego katalizatora pozwala otrzymać w przewadze mono-, di- lub trigliceryd. Na skład mieszaniny poreakcyjnej ma także wpływ stosunek molowy substratów. Nadmiar gliceryny kieruje zajście estryfikacji w stronę monoglicerydów, przy czym przyłączenie się kwasu do terminalnej grupy $-\text{CH}_2$ glicerolu przeważa nad podstawieniem w pozycji 2 (rys.2). W przypadku zastosowania nadmiaru kwasu w produktach reakcji należy spodziewać się triglicerydów. Czas reakcji estryfikacji wydłuża się wraz ze wzrostem długości łańcucha kwasu tłuszczowego oraz stopnia jego nienasylenia [5,7,8].



Rys.2. Schemat reakcji otrzymywania monoglicerydów [6].

Mimo obecności w wyższych kwasach tłuszczowych hydrofilowej grupy karboksylowej, są one niepolarne i nie rozpuszczają się w wodzie. Odmiennie właściwości charakteryzuje glicerynę, która z wodą miesza się bez ograniczeń. Różnica w polarności substratów i produktów procesu estryfikacji prowadzi do wystąpienia w układzie dwóch odrębnych faz. W niepolarnej fazie ciągłej (kwas, estry) rozproszona jest faza polarna (glicerol i woda) [9].

Kwasy tłuszczowe w przetwórstwie polimerów znajdują zastosowanie jako środki antyadhezyjne i smarne. Stosowane są jako zmiękczacze, a wiązanie hydrofobowych reszt kwasowych przez polimery prowadzi do zmniejszenia absorpcji wody [10]. Użycie kwasów tłuszczowych do estryfikacji skrobi natywnej prowadzi do otrzymania estrów, które mogą pełnić rolę stabilizatorów i zagęstników w przemyśle spożywczym. Kwasy tłuszczowe zwiększają stabilność termiczną skrobi i poprawiają jej właściwości mechaniczne [11].

Część eksperymentalna: *Otrzymywanie granulatu skrobi termoplastycznej (TPS)*

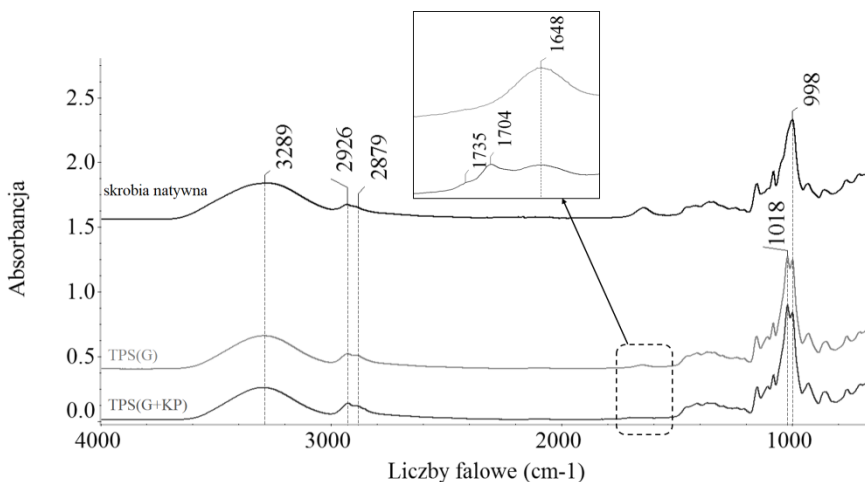
Skrobię termoplastyczną otrzymano w procesie wylączenia skrobi ziemniaczanej (Trzemeszno, Polska) w obecności plastyfikatorów w zakresie temperatur 70-140 °C, przy użyciu wylączarki dwuślimakowej współbieżnej firmy LABTECH Engineering

(L/D=48:1). Proces przeprowadzono dla dwóch rodzajów kompozycji, w których użyto następujące ilości plastyfikatorów: 1) 30% wag gliceryny (cz.d.a. $\geq 99,5\%$, POCH[®]) względem masy skrobi oraz 2) mieszaninę 30% wag gliceryny i 3% wag kwasu palmitynowego ($\geq 98\%$, Sigma-Aldrich[®]) w przeliczeniu na masę skrobi. Otrzymane nitki tworzywa chłodzono na taśmociągu za pomocą powietrza, a następnie granulowano przy użyciu granulatora cięcia bocznego.

Reakcja estryfikacji kwasu tłuszczowego

Reakcję estryfikacji kwasu palmitynowego z glicerolem prowadzono przy nadmiarze alkoholu (w stosunku molowym 1:3) bez użycia katalizatora. Kolbę okrągłodenną z substratami umieszczono w łaźni olejowej i ogrzano do 120 °C. Reagenty były stale mieszane z prędkością ok. 200 rpm za pomocą mieszadła magnetycznego. Reakcję prowadzono przez 48 godzin. W odstępach czasu (3 godz., 12 godz., 36 godz.) pobierano próbkę, którą poddawano analizie techniką ATR-FTIR. Widma wykonano za pomocą spektroskopu Nicolet iS10 (Thermo Scientific) w temperaturze pokojowej z rozdzielczością 4 cm^{-1} w zakresie spektralnym podczerwieni 400–4000 cm^{-1} .

Wyniki: Na rys.3 przedstawiono widma w podczerwieni skrobi uplastycznionej w procesie wytlaczania gliceryną TPS(G) oraz mieszaniną gliceryny i kwasu palmitynowego TPS(G+KP).

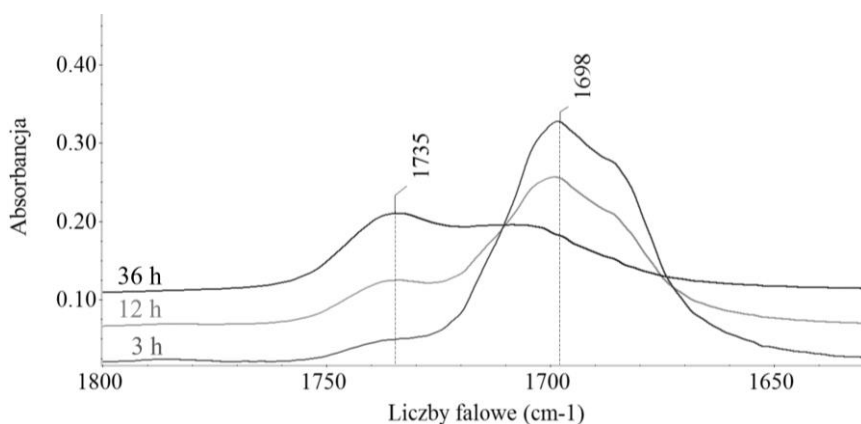


Rys.3. Porównanie widm FTIR skrobi natywnej oraz granulatów skrobi termoplastycznej.

Efektywność zajścia procesu plastyfikacji, tym samym tworzenia wiązań wodorowych pomiędzy skrobią natywną a plastyfikatorami potwierdza obecność pasm absorpcji przy liczbach falowych 998 cm^{-1} i 1018 cm^{-1} [12]. Odpowiadają one drganiom rozciągającym wiązania C-O w grupie C-O-C skrobi. Szerokie pasmo absorpcji z maksimum przy 3289 cm^{-1} przypisuje się drganiom rozciągającym grupę -OH, zaś pasma w zakresie spektralnym 2879–2926 cm^{-1} opisują drgania rozciągające wiązania C-H. Różnice pomiędzy dwoma widmami są niewielkie i możliwe do zaobserwowania dopiero dla dodatku kwasu palmitynowego w ilości co najmniej 3%. W widmie TPS(G+KP) obecne są dwa pasma absorpcji o małej intensywności przy 1704 cm^{-1} oraz 1735 cm^{-1} , które są charakterystyczne odpowiednio dla drgań rozciągających C=O w grupie karboksylowej

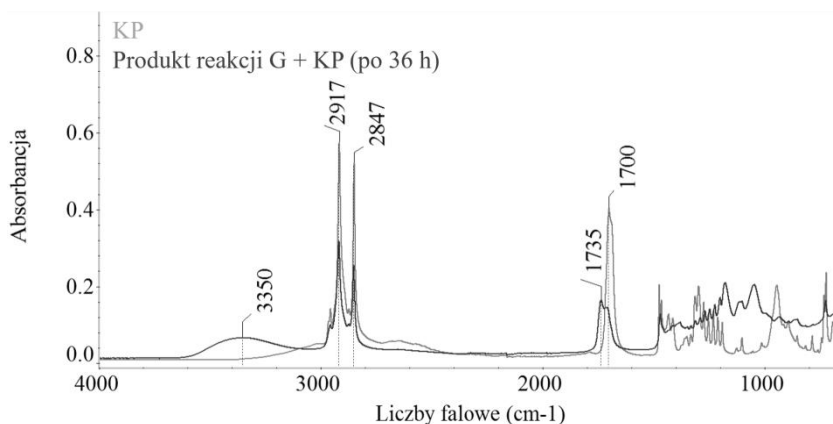
oraz drgań rozciągających C=O w estrach. Pasma te znajdują się w bliskim sąsiedztwie pasma absorpcji przy liczbie falowej 1648 cm^{-1} pochodzącego od drgań grupy -OH w alkoholu oraz zaabsorbowanej wody. Można zatem wnioskować, że w procesie wytłaczania gliceryna bierze udział zarówno w plastyfikacji skrobi, jak i reakcji estryfikacji z kwasem palmitynowym. Hipotezę tę potwierdzono analizując produkty reakcji estryfikacji prowadzonej etapowo w kolbie w warunkach laboratoryjnych. Po zadanym czasie mieszania w temperaturze $120\text{ }^{\circ}\text{C}$ produkty reakcji studzono, po czym pobierano próbkę frakcji stałej do analizy. W temperaturze pokojowej, mieszanina reakcyjna ulegała rozdzielaniu na dwie niemieszające się z sobą frakcje. Górna – faza stała o białym zabarwieniu stanowiła głównie mieszaninę kwasu palmitynowego i estrów. W fazie dolnej (cieklej) wyodrębniła się gliceryna i woda. Zmiany w widmie IR w zakresie charakterystycznym dla drgań rozciągających grupę karbonylową w kwasach ($\sim 1700\text{ cm}^{-1}$) i estrach ($\sim 1735\text{ cm}^{-1}$) stwierdzono dopiero po upływie 3 godzin reakcji (rys.4).

Wydłużenie czasu prowadzenia reakcji powoduje zwiększenie intensywności pasma absorpcji pochodzącego od drgań grupy karbonylowej w estrach oraz zmniejszenie intensywności pasma absorpcji pochodzącego od wiązania C=O w kwasie palmitynowym. Po upływie 36 godzin równowaga reakcji wyraźnie przesuwa się w kierunku tworzenia estru. Dalsze wygrzewanie mieszaniny reakcyjnej do 48 godzin nie powoduje zmian w widmach FTIR. W układzie pozostaje kwas tłuszczowy w obecności glicerydu i nadmiaru alkoholu.



Rys.4. Widma FTIR produktów reakcji kwasu palmitynowego z gliceryną.

Na rys.5 zestawiono widma FTIR stałej frakcji mieszaniny poreakcyjnej (po 36 godz.) i kwasu palmitynowego w pełnym zakresie spektralnym. W związku z zastosowaniem nadmiaru gliceryny, można zakładać, że głównym produktem estryfikacji jest monopalmitynian glicerolu. W widmie IR obecne jest intensywne pasmo pochodzące od drgań grupy hydroksylowej ($\sim 3350\text{ cm}^{-1}$). Jednak jednoznaczne określenie udziału mono-, di- oraz triestrów w produkcie reakcji wymaga charakterystyki produktów dodatkowymi technikami analitycznymi.



Rys.5. Porównanie widm w podczerwieni kwasu palmitynowego i mieszaniny produktów reakcji estyfikacji.

Wnioski: Przeprowadzone badania pozwoliły na ocenę przebiegu wytłaczania skrobi plastyfikowanej gliceryną i kwasem palmitynowym. Analiza techniką FTIR-ATR wykazała, że podczas wytwarzania tworzywa w procesie przetwórczym gliceryna nie tylko reaguje ze skrobią, ale również bierze udział w estyfikacji kwasu tłuszczowego, pomimo nieobecności katalizatora reakcji i krótkiego czasu kontaktu substratów. Tworzenie estru faworyzowane jest przez duży nadmiar alkoholu w środowisku reakcyjnym, natomiast przy nadmiarze wody równowaga reakcji przesunęła się w kierunku tworzenia kwasu karboksylowego. W widmach w podczerwieni skrobi termoplastycznej otrzymano sygnały pochodzące od kwasu i glicerydów, analogiczne do produktów reakcji przeprowadzonych w kolbie.

Projekt pn. „Opracowanie technologii otrzymywania nowych biodegradowalnych materiałów polimerowych na bazie skrobi termoplastycznej przeznaczonych do wytwarzania folii” (Nr LIDER/36/0198/L-10/18/ NCBR/2019) jest finansowany przez Narodowe Centrum Badań i Rozwoju w ramach programu LIDER X

Literatura:

1. A.M. Nafchi, M. Moradpour, M. Saeidi, A.K. Alias, *Starch*, 65 (2013) 61.
2. G.H. Hu, Y. Khalfalla, K.Y. Benyounis, *Encyclopedia of Materials: Science and Technology*, 2001, 8049.
3. L. Garcia-Guzman, G. Cabrera-Barjas, C.G. Soria-Hernandez, J. Castano, A.Y. Guadarrama-Lezama, S. R. Llamazares, *Polysaccharides*, 3 (2022) 136.
4. A.C. Rustan, C.A. Drevon, *Encyclopedia of Life Sciences*, John Wiley & Sons, 2005.
5. S.T. Williamson, K. Shahbaz, F.S. Mjalli, I.M. AlNashef, M.M. Farid, *Renewable Energy*, 114 (2017) 480.
6. Y. Pouilloux, S. Abro, C. Vanhove, J. Barrault, *Journal of Molecular Catalysis A*, 149 (1999) 243.
7. M. Kapoor, M.N. Gupta, *Process Biochemistry*, 47 (2012) 503.
8. N.A. Mostafa, A. Maher, W. Abdelmoez, *Advances in Bioscience and Biotechnology*, 4 (2013) 900.
9. J.J. Mueller, S. Baum, L. Hilterhaus, M. Eckstein, O. Thum, A. Liese, *Analytical Chemistry*, 83 (2011) 9321.
10. T. Garbacz, *Przetwórstwo Tworzyw*, 6 (2012) 568.
11. A. Stępień, T. Witczak, M. Witczak, M. Grzesik, Ł. Hamryszak, *Żywność. Nauka. Technologia. Jakość*, 6 (2016) 28.
12. Y. Jiugao, W. Ning, M. Xiaofei, *Starch*, 57 (2005) 494.

ZASTOSOWANIE GLIKOLI POLIETYLENOWYCH JAKO DODATKÓW PLASTYFIKUJĄCYCH SKROBIĘ

M. PALUCH, P. TYŃSKI, W. SADURSKI, M. KONKOL, K. SOŁTAN, Sieć Badawcza Łukasiewicz – Instytut Nowych Syntez Chemicznych, al. Tysiąclecia Państwa Polskiego 13a, 24-110 Puławy.

Abstrakt: W niniejszej pracy zaprezentowano możliwość zastosowania metody spektroskopii w podczerwieni (FTIR) oraz dyfraktometrii rentgenowskiej (XRD) do oceny przebiegu procesu plastyfikacji skrobi. Metody te wykorzystano do obserwacji zmian w strukturze chemicznej skrobi w zależności od masy cząsteczkowej glikolu polietylenowego (400, 6000, 20000 g/mol), zastosowanego jako dodatku współplastyfikującego. Omówiono zmiany zachodzące na widmie FTIR skrobi i przesunięcia pasm charakterystycznych będące wynikiem procesu plastyfikacji oraz w strukturze krystalicznej skrobi w oparciu o analizy XRD. Oceniono wpływ poszczególnych dodatków PEG na stabilność tworzonych wiązań oraz struktury chemicznej wytwarzanej skrobi termoplastycznej.

Wprowadzenie: Skrobię termoplastyczną (TPS) najczęściej otrzymuje się w procesie wytłaczania skrobi natywnej wraz z plastyfikatorami. Częściowo krystaliczna budowa skrobi natywnej zostaje zniszczona i powstaje skrobia o amorficznej strukturze, która może być przetwarzana za pomocą konwencjonalnych technologii stosowanych w przetwórstwie tworzyw sztucznych [1,2]. Na właściwości skrobi termoplastycznej takie jak: struktura chemiczna, właściwości termiczne i mechaniczne, znacząco wpływa rodzaj zastosowanego plastyfikatora i dodatków współplastyfikujących [2]. Glikole polietylenowe, które są związkami „nielotnymi” dodawane są jako współplastyfikator w celu ograniczenia migracji głównego plastyfikatora na powierzchnię materiału i tym samym przeciwdziałaniu procesowi retrogradacji skrobi. Proces retrogradacji polega na tym, że skrobia termoplastyczna powraca do swojej pierwotnej struktury krystalicznej, co jest zjawiskiem niekorzystnym.

W pracy przedstawiono wyniki badań wpływu zastosowanego dodatku współplastyfikującego – glikolu polietylenowego o różnych masach cząsteczkowych na proces plastyfikacji skrobi i właściwości otrzymywanej skrobi termoplastycznej. Zmiany w strukturze materiałów analizowane były w oparciu o widma spektroskopowe FTIR i analizę struktury metodą XRD.

Część eksperymentalna: Pomiar widm w podczerwieni skrobi natywnej oraz granulatów skrobi termoplastycznej wykonano za pomocą spektroskopu Nicolet iS10 produkcji Thermo Scientific. Widma zostały zarejestrowane za pomocą odpowiedniej przystawki techniką ATR (Attenuated Total Reflection) w temperaturze pokojowej z rozdzielczością 4 cm^{-1} w zakresie spektralnym $650\text{--}4000\text{ cm}^{-1}$.

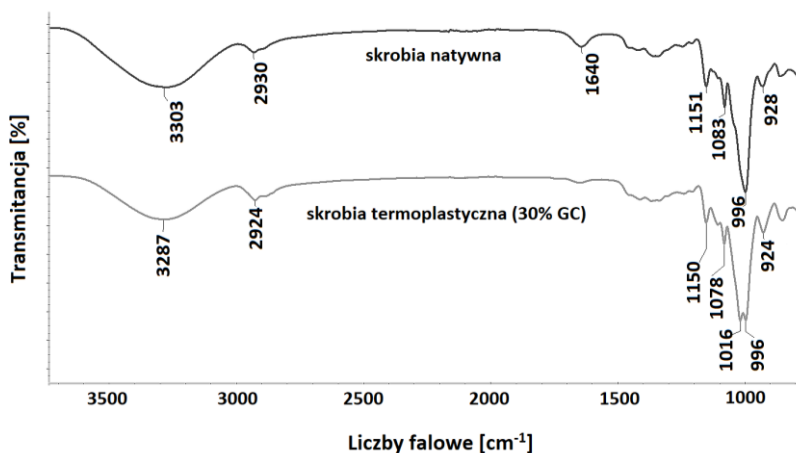
Do badań metodą XRD próbki skrobi termoplastycznej zmielono po wcześniejszym zamrożeniu w ciekłym azocie i w postaci proszku umieszczono w odpowiednim holderze. Pomiar XRD przeprowadzono na dyfraktometrze firmy PANalytical Empyrean wyposażonym w detektor PIXcel3D i lampie Cu-K z filtrem nikielowym.

Próbki zmierzono z zastosowaniem tej samej optyki wiązki padającej i ugiętej w zakresie pomiarowym (2θ) od 5 do 40° przy kroku pomiarowym $0,01^\circ$.

Granulaty skrobi termoplastycznej otrzymano w procesie wytłaczania natywnej skrobi ziemniaczanej i plastyfikatora za pomocą wytłaczarki dwuślimakowej, przy zastosowaniu odpowiedniego zakresu temperaturowego i sił ścinających. Jako główny plastyfikator zastosowano glicerol, który stanowił 30% wag. kompozycji w przeliczeniu na suchą masę skrobi. Jako dodatki współplastyfikujące wykorzystano glikole polietylenowe o masach cząsteczkowych 400, 6000 oraz 20000 g/mol, a dodatek poszczególnych współplastyfikatorów PEG wynosił 1% wag. lub 2% wag.

Wyniki: Spektroskopia w podczerwieni (FTIR) w zależności od rodzaju plastyfikatora lub kompozycji plastyfikujących wytwarzana skrobia termoplastyczna charakteryzuje się określoną stabilnością struktury. Analizując położenie pasm charakterystycznych skrobi można ocenić jak zastosowany plastyfikator lub układ plastyfikujący wpłynął na strukturę otrzymywanego materiału TPS.

Na rys.1 przedstawiono widmo FTIR skrobi natywnej i otrzymanej skrobi termoplastycznej w procesie plastyfikacji glicerolem, a w Tabeli 1 zestawiono wartości liczb falowych dla pasm charakterystycznych skrobi termoplastycznej w zależności od zastosowanego układu plastyfikującego.



Rys.1. Widmo FTIR skrobi natywnej i termoplastycznej.

Proces plastyfikacji skrobi prowadzi do zmian w jej strukturze. W wyniku działania plastyfikatora, sił ścinających i temperatury podczas procesu wytłaczania zostają zerwane wewnątrzcząsteczkowe i międzycząsteczkowe wiązania wodorowe w łańcuchach skrobi pomiędzy grupami hydroksylowymi. W miejsce tych wiązań tworzą się wiązania wodorowe pomiędzy grupami -OH skrobi i plastyfikatora.

Tabela 1. Pasma charakterystyczne na widmie FTIR skrobi natywnej i termoplastycznej.

Układ plastyfikujący	Wiązania wodorowe	C-O w C-O-H skrobi	C-O w C-O-C skrobi
Skrobia natywna	3303 cm ⁻¹	1151 cm ⁻¹ 1083 cm ⁻¹	996 cm ⁻¹
30% GC	3287 cm ⁻¹	1151 cm ⁻¹ 1079 cm ⁻¹	996 cm ⁻¹
30% GC + 1,0% PEG ₄₀₀	3286 cm ⁻¹	1149 cm ⁻¹ 1078 cm ⁻¹	995 cm ⁻¹
30% GC + 1,0% PEG ₆₀₀₀	3286 cm ⁻¹	1149 cm ⁻¹ 1078 cm ⁻¹	995 cm ⁻¹
30% GC + 1,0% PEG ₂₀₀₀₀	3285 cm ⁻¹	1149 cm ⁻¹ 1078 cm ⁻¹	995 cm ⁻¹
30% GC + 2,0% PEG ₄₀₀	3285 cm ⁻¹	1150 cm ⁻¹ 1078 cm ⁻¹	994 cm ⁻¹
30% GC + 2,0% PEG ₆₀₀₀	3286 cm ⁻¹	1149 cm ⁻¹ 1077 cm ⁻¹	995 cm ⁻¹
30% GC + 2,0% PEG ₂₀₀₀₀	3286 cm ⁻¹	1149 cm ⁻¹ 1078 cm ⁻¹	995 cm ⁻¹

Analizując widma FTIR poszczególnych granulatów TPS obserwuje się przesunięcie pasm charakterystycznych w porównaniu do skrobi natywnej. Każde z analizowanych pasm pochodzące od wiązań wodorowych uległo przesunięciu w kierunku niższych liczb falowych, tj. Z 3303 cm⁻¹ do ok. 3285 cm⁻¹. Zgodnie z modelem oscylatora harmonicznego, który stosowany jest w spektroskopii FTIR, długość falowa pasma pochodząca od konkretnego wiązania zmniejsza się wraz ze wzrostem siły oddziaływania. To sugeruje, że nowo powstałe wiązania wodorowe pomiędzy plastyfikatorem a skrobią są silniejsze niż wiązania wodorowe wewnątrzcząsteczkowe i międzycząsteczkowe pomiędzy grupami hydroksylowymi w łańcuchach skrobi [3,4].

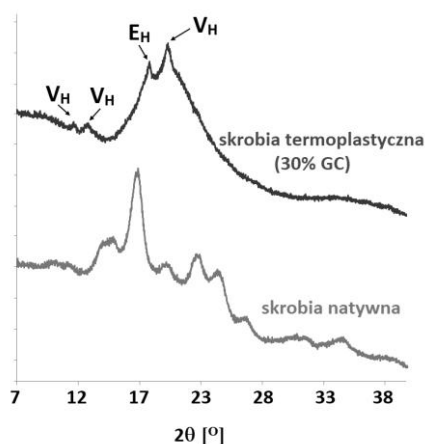
Charakterystyczne zmiany w widmie skrobi termoplastycznej w porównaniu ze skrobią natywną zachodzą również w obszarze 900–1200 cm⁻¹. W tym zakresie na widmie FTIR skrobi natywnej i termoplastycznej obserwujemy pasma związane z drganiami rozciągającymi C-O w układzie C-O-H (ok. 1150 i 1080 cm⁻¹) oraz C-O w układzie C-O-C w łańcuchach skrobi. Zarówno grupy C-O-H oraz C-O-C obecne w strukturze skrobi mogą tworzyć wiązania wodorowe z plastyfikatorem [5]. Obecność glikoli polietylenowych spowodowała przesunięcie pasm charakterystycznych dla wiązań C-O-H w skrobi do niższych liczb falowych, niż w przypadku, gdy do plastyfikacji zastosowano wyłącznie glicerol. Podobnie pasmo 996 cm⁻¹ pochodzące od wiązań C-O-C ulega przesunięciu do 995 i 994 cm⁻¹. W wyniku procesu plastyfikacji glicerolem na widmie skrobi termoplastycznej pojawia się dodatkowe pasmo przy liczbie falowej 1016 cm⁻¹, które pochodzi od drgań wiązań C-O w pierwszorzędowych alkoholach i jest wynikiem oddziaływań plastyfikatora z łańcuchami skrobi.

Dyfraktometria rentgenowska (XRD)

Skrobia natywna posiada budowę częściowo krystaliczną: faza krystaliczna stanowi ok. 15–45% całkowitej struktury, pozostałą część stanowi faza amorficzna [6,7]. Pierwotna struktura krystaliczna skrobi natywnej (typu A, B lub C) ulega zniszczeniu podczas plastyfikacji w procesie wytłaczania, a w jej miejsce tworzy się faza amorficzna

i częściowo krystaliczna, powstała w wyniku rekrytalizacji amylozy. Fazę krystaliczną stanowią sieci krystaliczne typu V_H , V_A lub E_H (wtórne sieci krystaliczne), które formują się po wychłodzeniu granulatu. Jeśli zastosowane warunki procesu wytlaczania nie zapewniły całkowitego zaburzenia struktury naturalnej skrobi, wówczas w granulacie TPS występują pozostałości pierwotnych sieci krystalicznych obecnych w skrobi natywnej.

Na rys.2 zestawiono dyfraktogram skrobi natywnej oraz skrobi plastyfikowanej glicerolem. Tabela 2 przedstawia wyniki analiz XRD skrobi natywnej i termoplastycznej w zależności od zastosowanego układu plastyfikującego. Analizę typu struktury krystalicznej przeprowadzono w oparciu o dane literaturowe [6], a krystaliczność skrobi natywnej oraz granulatów TPS wyznaczono według metody Nary i Komiyi [8].



Rys.2. Zestawienie dyfraktogramów skrobi natywnej ziemniaczanej i skrobi plastyfikowanej glicerolem.

W wyniku procesu plastyfikacji skrobi glicerolem z dodatkiem glikoli polietylenowych pierwotna struktura krystaliczna typu B skrobi natywnej ulega destrukuryzacji. W jej miejsce pojawiają się w granulacie skrobi termoplastycznej wtórne struktury krystaliczne typu V utworzone po procesie przetwórstwa. We wszystkich przypadkach zidentyfikowano obecność struktury V_A , charakteryzującej się ostrym pikiem dyfrakcyjnym przy kącie 2θ 20,7–20,8°. Ze względu na szerokie nakładające się piki dyfrakcyjne nie można również wykluczyć obecności struktury typu V_H , dla której charakterystyczny jest refleks dyfrakcyjny w zakresie kąta 2θ 19,5–19,9°. Tworzenie się dwóch typów sieci krystalicznej V_A oraz V_H w granulacie związane jest prawdopodobnie z różnicami w uwodnieniu poszczególnych komórek tworzących sieć krystaliczną. Jedynie w przypadku zastosowania PEG₆₀₀₀ w ilości 1,0% występują piki dyfrakcyjne pochodzące od struktury typu B skrobi natywnej, co wskazuje na to, iż warunki plastyfikacji nie były wystarczające do całkowitego zniszczenia pierwotnej struktury skrobi lub łańcuchy amylozy uległy rekrytalizacji, powracając do pierwotnej struktury typu B.

Tabela 2. Analiza typów struktury skrobi natywnej oraz termoplastycznej w zależności od zastosowanego układu plastyfikującego.

Układ plastyfikujący	Piki dyfrakcyjne [$^{\circ}2\theta$]	Struktura skrobi	Krystaliczność skrobi
skrobia natywna	5,7; 15,2 (s); 17,2 (vs); 19,8 (s); 22,2 (s); 24,1; 26,3; 31,0; 34,4	Typ B	45,5%
30% GC	7,9 (br); 13,1 (w); 19,8 (vs) 18,2 (vs)	Typ V _H Typ E _H	28,5%
30%GC + 1,0% PEG ₄₀₀	13,4 (w); 20,7 (vs) 19,6 (br)	Typ V _A Typ V _H	32,5%
30%GC + 1,0% PEG ₆₀₀₀	13,6(w); 20,8(vs) 19,6 (br)	Typ V _A Typ V _H	27,7%
30%GC + 1,0% PEG ₂₀₀₀₀	13,5(w); 20,8(vs) 13,5(w); 19,9(br); 17,3 (br)	Typ V _A Typ V _H Typ B	28,3%
30%GC + 2,0% PEG ₄₀₀	13,6(w); 20,8(vs) 19,5 (br)	Typ V _A Typ V _H	27,5%
30%GC + 2,0% PEG ₆₀₀₀	13,5(w); 20,8(vs) 13,5(w); 19,9(br);	Typ V _A Typ V _H	26,6%
30%GC + 2,0% PEG ₂₀₀₀₀	13,5(w); 20,8(vs) 19,6 (br)	Typ V _A Typ V _H	27,0%

gdzie: s – duża intensywność, vs – bardzo duża intensywność, w – słaba intensywność, m – średnia intensywność, br – szeroki pik dyfrakcyjny

Krystaliczność granulatów TPS z dodatkiem glikoli polietylenowych jest nieznacznie niższa niż w przypadku skrobi plastyfikowanej wyłącznie glicerolem i wynosi ok. 26 – 28%. Wyjątek stanowi kompozycja z dodatkiem 1,0% PEG₄₀₀, której krystaliczność wynosi ok. 32,5% i wynika z większej zawartości struktury krystalicznej typu V_A.

Wnioski: Metoda spektroskopii w podczerwieni (FTIR) oraz dyfraktometrii rentgenowskiej (XRD) pozwala określić zmiany w strukturze chemicznej i krystalicznej skrobi poddanej procesowi plastyfikacji, a także ocenić przebieg procesu wytlączania podczas otrzymywania skrobi termoplastycznej. Z zastosowaniem tych metod potwierdzono korzystny wpływ dodatków glikoli polietylenowych w procesie plastyfikacji na tworzenie wiązań wodorowych w strukturze skrobi termoplastycznej, a także zniszczenie pierwotnej sieci krystalicznej natywnej. Na podstawie dalszych analiz i określonych właściwości termicznych i mechanicznych materiałów otrzymywanych na bazie skrobi plastyfikowanej glicerolem z dodatkiem PEG, optymalnym dodatkiem wybrano glikol polietylenowy o masie 20000 g/mol w ilości 1%.

Literatura:

1. K.Piyada, S.Waranyou, W.Thawien, International Food Research Journal, 20 (2013) 439.
2. A.M.Nafchi, M.Moradpour, M.Saeidi, A.K.Alias, Starch, 65 (2013) 61.
3. X.Ma, J.Yu, Journal of Applied Polymer Science, 93 (2004) 1769.
4. J.Coates, "Interpretation of Infrared Spectra, a Practical Approach" in Encyclopedia of Analytical Chemistry, ed. R.A. Meyers, John Wiley & Sons Ltd, Chichester 2000.
5. J.Yu, N.Wang, X.Ma, Starch, 57 (2005) 494.
6. J.J.G.van Soest, Industrial Crops and Products, 5 (1996) 11.
7. A. Lopez-Rubio, B.M. Flanagan, E.P. Gilber, M.J. Gidley, Biopolymers, 89 (2008) 761.
8. S.Nara, T. Komiya, Starch, 12 (1983) 407.

ANALIZA METABOLOMICZNA SUROWICY KRWI W POSZUKIWANIU BIOMARKERÓW RAKA PĘCHERZA MOCZOWEGO

J. NIZIOŁ¹, K.OSSOLIŃSKI², A. PŁAZA-ALTAMER³, A. KOŁODZIEJ³,
A. NIECZAJ¹, T. RUMAN¹, ¹Politechnika Rzeszowska im. Ignacego Łukasiewicza,
Wydział Chemiczny, Katedra Polimerów i Biopolimerów, al. Powstańców Warszawy
635-959 Rzeszów, ²Szpital im. Jana Pawła II, Oddział Urologii, ul. Grunwaldzka 4,
36-100 Kolbuszowa, ³Szkoła Doktorska Nauk Inżynieryjno-Technicznych na Politechni-
ce Rzeszowskiej, al. Powstańców Warszawy 8, 35-959 Rzeszów.

Abstrakt: W ramach niniejszej pracy przeprowadzono metaboliczną analizę celowaną ludzkiej surowicy krwi od 97 pacjentów cierpiących na raka pęcherza moczowego (BC) oraz 100 pacjentów z grupy kontrolnej (GK), z uwzględnieniem podziału na płeć. Badania wykonano z wykorzystaniem jądrowego rezonansu magnetycznego (NMR) oraz wielowymiarowej analizy statystycznej. Zidentyfikowano 3 potencjalne biomarkery BC w ekstraktach surowicy kobiet (BC-K) oraz siedem potencjalnych biomarkerów BC w surowicy mężczyzn (BC-M). Wyniki charakteryzują się w obu przypadkach bardzo dobrą zdolnością predykcyjną z AUC > 0,93. Uzyskane rezultaty wskazują, że zastosowane metody mają potencjał w identyfikacji nowych, małoinwazyjnych biomarkerów do wczesnego wykrywania i monitorowania BC u kobiet i mężczyzn.

Wprowadzenie: BC jest częstym rakiem urologicznym, dziesiątą najczęstszą postacią raka na świecie i drugim najczęstszym rakiem dróg moczowych po raku gruczołu krokowego, biorąc pod uwagę zarówno zapadalność, jak i częstość występowania. Na świecie w 2020 r. Zdiagnozowano 570 tysięcy nowych przypadków BC [1]. Pod względem częstości występowania jest to szósty najczęściej występujący nowotwór u mężczyzn, siedemnasty u kobiet i dziesiąty najczęstszy nowotwór u obu płci. Obecne standardy diagnostyki BC, monitorowania nawrotów i progresji obejmują obrazowanie (USG jamy brzusznej, urografia CT), cystoskopię i cytologię oddawanego moczu. Badanie cystoskopowe pęcherza pozostaje złotym standardem w diagnostyce raka pęcherza, ale jest inwazyjne, związane z dyskomfortem, czasem bolesne i kosztowne. Badanie to zależy w dużej mierze od doświadczenia lekarza prowadzącego badanie i jakości używanego sprzętu. Szacuje się, że 4-27% guzów jest pomijanych podczas badania. Ta wartość wzrasta do 32%-77% w przypadku raka *in situ*.

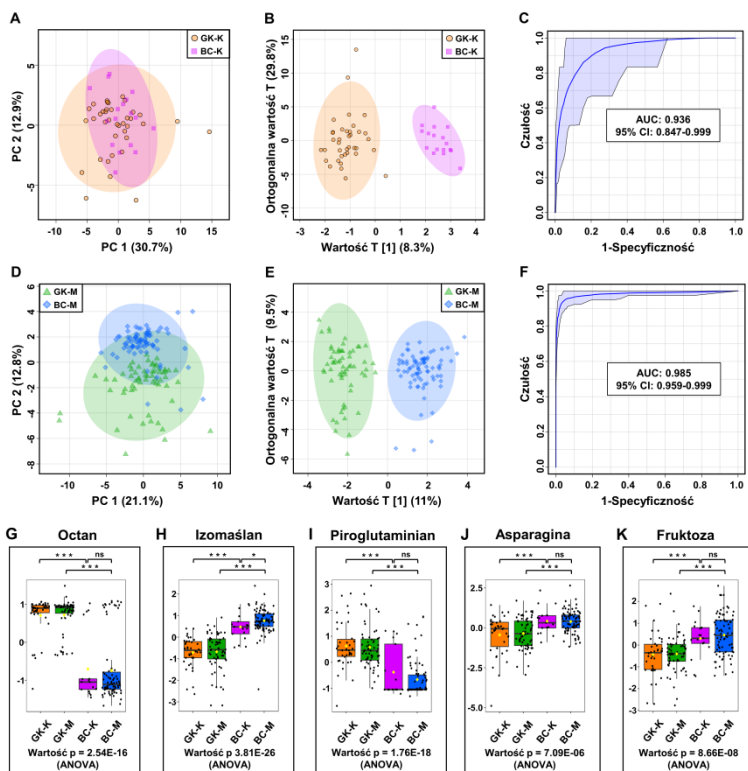
W ostatnich latach proponowano wiele biomarkerów BC, mimo to obecnie nie ma wiarygodnego diagnostycznego i prognostycznego biomarkera tego nowotworu, który byłby zaakceptowany do diagnozy i obserwacji w rutynowej praktyce i który może być alternatywą dla cystoskopii. Dlatego też, pożądane jest opracowywanie nowych biomarkerów BC, aby zaoferować nieinwazyjną i tańszą metodę diagnozowania i monitorowania tego nowotworu. Wiele badań wskazywało, że na profil metaboliczny organizmu z BC mają wpływ nie tylko uwarunkowania genetyczne, ale również rasa, wiek, płeć, styl życia, dieta i leki [2]. Znajomość różnic w poziomie metabolitów powiązanych z płcią w płynach fizjologicznych może dać podstawę do badań porównawczych, a także wgląd w metabolizm zdrowego organizmu. Dlatego badania w niniejszej pracy zostały zogniskowane na analizie zmian stężenia wybranych

metabolitów w surowicy pacjentów z BC w odniesieniu do GK, niezależnie dla płci żeńskiej i męskiej.

Część eksperymentalna: Materiał badany stanowiła surowica pobrana od 97 pacjentów ze zdiagnozowanym BC (17 kobiet: BC-K oraz 80 mężczyzn: BC-M) oraz od 100 zdrowych ochotników (38 kobiet: GK-K oraz 62 mężczyzn: GK-M) w Szpitalu im. Jana Pawła II (Kolbuszowa, Polska). Kontrolne próbki surowicy pobrano od zdrowych ochotników po badaniu lekarskim ukierunkowanym na wykrycie nowotworów układu moczowego. Badania przeprowadzono po uzyskaniu zgody Komisji Bioetycznej działającej przy Uniwersytecie Rzeszowskim (zezwolenie nr: 2018/04/10). Od każdego pacjenta pobrano 2,6 ml krwi, krew odwirowano (3000xg, 10 min) i przechowywano w temperaturze -60 °C. Z wszystkich zebranych próbek surowicy wyekstrahowano metabolity od średniej do wysokiej polarności zgodnie z procedurą szczegółowo opisaną w naszej ostatniej publikacji [3]. Analiza ilościowa ekstraktów została wykonana z wykorzystaniem spektroskopii magnetycznego rezonansu jądrowego (NMR) w instrumencie firmy Bruker AVANCE II 600 MHz. Wielowymiarową analizę statystyczną danych ilościowych wybranych metabolitów wykonano przy użyciu MetaboAnalyst 5.0 [4]. Szczegóły dotyczące pomiarów oraz analizy widm zostały szczegółowo opisane w naszych wcześniejszych publikacjach [3,5].

Wyniki: Analiza widm ^1H NMR ekstraktów surowicy pozwoliła na identyfikację 39 metabolitów obecnych w tych próbkach. Szczegółowa analiza widm wykazała znaczące różnice w stężeniu tych związków między próbkami surowicy od pacjentów z BC i GK. Uzyskane dane podzielono ze względu na płeć i poddano wielowymiarowej analizie statystycznej w celu oceny różnic w poziomach tych metabolitów w badanych grupach. Nienadzorowana analiza głównych składowych (PCA) wskazała na niedużą separację między surowicą pobraną od grupy kobiet z BC a tą od kobiet z grupy kontrolnej (rys.1A). Dużo lepszy rozdział uzyskano w nadzorowanej ortogonalnej analizie dyskryminacyjnej cząstkowych najmniejszych kwadratów (OPLS-DA) (rys.1B). Istotność statystyczną oraz zdolność predykcyjną modelu potwierdzono testem permutacji oraz walidacją krzyżową. Potencjalne biomarkery BC wybrano na podstawie wartości VIP z modelu OPLS-DA, tylko związki z $\text{VIP} > 1.0$ rozpatrywano jako istotne. Następnie przeprowadzono niezależny test t w celu potwierdzenia istotności statystycznej wybranych związków oraz analizę krotności zmiany (fold change, FC), pozwoliło to na zawężenie wyselekcjonowanej grupy związków do tych spełniające ustalone kryteria: wartość $p < 0,05$; FDR (false discovery rate, wskaźnik fałszywego rozpoznania) $< 0,05$ oraz $\text{FC} > 1,2$ i $i < 0,83$ w celu wyznaczenia optymalnego modelu predykcyjnego w dalszej kolejności przeprowadzono analizę krzywych operacyjno-charakterystycznych odbiornika ROC (ang. receiver operating characteristic curve, ROC), wyznaczających specyficzność (poprawnie sklasyfikowane przypadki negatywne) i czułość (poprawnie sklasyfikowane przypadki pozytywne) dla danego klasyfikatora. Na ich podstawie wyznaczono obszary pod krzywą ROC (AUC, ang. area under the curve), opisujące skuteczność predykcyjną danego klasyfikatora. AUC może przyjmować wartości z zakresu od 0 do 1. Przyjmuje się, że wartości AUC powyżej 0,7 wskazują na dobrą zdolność diagnostyczną klasyfikatora. Po zastosowaniu wszystkich kryteriów statystycznych wskazano trzy związki w tym octan, izomaślan oraz fruktozę jako najbardziej różnicujące surowicę BC-K od GK-K (Tabela 1). Dla tych 3 metabolitów sporządzono

wykres ROC (rys.1C), na podstawie którego stwierdzono, że ich zdolność predykcyjna (AUC = 0,936) jest wyższa niż każdego z nich osobno.



Rys.1. Analiza metaboliczna ekstraktów surowicy od pacjentów z BC oraz GK z uwzględnieniem płci.

(A) Wykres PCA i (B) OPLS-DA surowicy BC-K (fioletowy) i GK-K (pomarańczowy). (C) Wykres ROC dla 3 najbardziej różnicujących metabolitów w surowicy od kobiet. (D) Wykres PCA i (E) OPLS-DA surowicy BC-M (niebieski) i GK-M (zielony). (F) Wykres ROC dla 7 najbardziej różnicujących metabolitów w surowicy od mężczyzn. (G-K). Wykresy pudełkowe przedstawiające stężenia wybranych najbardziej różnicujących metabolitów we wszystkich badanych grupach

Analogicznie przeprowadzono analizę statystyczną dla zestawu danych dla BC-M oraz GK-M. Rysunek 1D PCA oraz OPLS-DA (rys.1E) wskazują na dobre zróżnicowanie w obrębie tych dwóch grup. Wszystkie kryteria statystyczne spełniło łącznie 7 metabolitów w tym octan, izomaślan, piroglutaminian, asparagina, fruktoza, 2-hydroksyzowalerianian oraz kreatynina (Tabela 1). Dla zestawu tych 7 związków wykonano krzywą ROC (rys.1F), która podobnie jak w poprzednim modelu wskazała na dużo lepsze zdolności predykcyjne dla zestawu metabolitów (AUC = 0,985), niż dla każdego z nich z osobna.

Tabela 1. Metabolity najbardziej różnicujące surowicę od pacjentów z BC od surowicy kontrolnej w zależności o płci (wartość p, FDR <0,05; VIP > 1; AUC > 0,70; FC > 1,2 < 0,5).

Model	Nazwa metabolitu	VIP ^a	FC ^b	AUC ^c	Czułość [%]	Specyficzność [%]
BC-K vs. GK-K	Octan ^d	2,62	0,37 ↓	0,885	76	97
	Izomaślan ^d	2,07	1,70 ↑	0,915	82	84
	Fruktoza ^d	1,40	1,36 ↑	0,738	76	76
BC-M vs. GK-M	Octan ^d	2,34	0,36 ↓	0,856	81	100
	Izomaślan ^d	2,00	1,86 ↑	0,956	92	93
	Piroglutaminian ^d	1,84	0,46 ↓	0,903	82	90
	Asparagina ^d	1,45	1,23 ↑	0,720	75	61
	Fruktoza ^d	1,41	1,52 ↑	0,749	59	86
	2-hydroksyzowalerianian ^d	1,29	1,37 ↑	0,736	76	69
	Kreatynina ^d	1,25	1,41 ↑	0,725	85	55

gdzie:^aWartość z analizy OPLS-DA; ^bKrotność zmiany pomiędzy surowicą od pacjentów z BC a kontrolą obliczona ze średnich wartości stężenia; ^cWartość z krzywych ROC; wartość p oraz FDR < 0,001

Wnioski: Analiza ekstraktów surowicy od kobiet i mężczyzn cierpiących na BC oraz kobiet i mężczyzn z grupy kontrolnej ujawniła wyraźne zróżnicowanie w ilości wybranych metabolitów pomiędzy tymi grupami. Związkiem najbardziej różnicującym okazał się octan, którego znacznie większe stężenie stwierdzono w próbkach kontrolnych niż nowotworowych, związek ten występował w podobnej ilości zarówno u kobiet jak i u mężczyzn z BC (rys.1G). Octan odgrywa kluczową rolę w metabolizmie acetylokoenzymu a (acetylo-CoA), bioenergetyce, proliferacji i regulacji komórek [6]. W komórkach octan jest używany głównie do generowania acetylo-CoA poprzez zależną od ATP reakcje syntetazy acetylo-CoA. Komórki nowotworowe wykorzystują octan w formie acetylo-CoA, głównie jako źródło energii lub jako źródło atomów węgla w syntezie lipidów. Przypuszczamy, że niższy poziom octanu w próbkach surowicy pacjentów z BC może wynikać z jego znacznego wychwytu i wykorzystania w komórkach nowotworowych. Odwrotną tendencję zaobserwowano dla izomaślanu oraz fruktozy, których znacznie większą ilość stwierdzono w próbkach od pacjentów z BC w odniesieniu do kontroli, ponadto zaobserwowano, że występują one w znacznie wyższym stężeniu w próbkach pochodzących od mężczyzn niż w tych od kobiet (rys.1H).

Praca została zrealizowana w ramach projektu badawczego SONATA nr UMO-2018/31/D/ST4/00109 sfinansowanego przez Narodowe Centrum Nauki

Literatura:

1. H. Sung, J. Ferlay, R.L. Siegel, M. Laversanne, I. Soerjomataram, A. Jemal, F. Bray, Journal for Clinicians, 71 (2021) 209.
2. X. Liu, X. Cheng, X. Liu, L. He, W. Zhang, Y. Wang, W. Sun, Z. Ji, International Journal of Cancer, 134 (2018) 408.
3. K. Ossoliński, T. Ruman, V. Copié, B.P. Tripet, L.B. Nogueira, K.O. Nogueira, A. Kołodziej, A. Płaza-Altamer, A. Ossolińska, T. Ossoliński, J. Nizioł, Journal of Pharmaceutical Analysis, 12 (2022) 889.
4. Z. Pang, J. Chong, G. Zhou, D.A. De Lima Morais, L. Chang, M. Barrette, C. Gauthier, Pierre-Etienne Jacques, S. Li, J. Xia, Nucleic Acids Research, 49 (2021) W388.
5. J.Nizioł, K. Ossoliński, B.P. Tripet, V. Copié, A. Arendowski, T. Ruman, Journal of Pharmaceutical and Biomedical Analysis, 193 (2021) 113752.
6. S.A. Comerford, Z. Huang, X. Du, Y. Wang, L. Cai, A.K. Witkiewicz, H. Walters, M.N Tantawy, A.Fu, H. C. Manning, J.D. Horton, R.E. Hammer, S.L. McKnight, B.P. Tu, Cell, 159 (2014) 1591.

SPEKTROSKOPIA RAMANA W BADANIACH SUBSTANCJI LECZNICZYCH

A.B. NOWICKA¹, T. BANASZEK¹, M. SZYBOWICZ¹, R. WICHNIAREK², W. KUCZKO², D. TOMCZAK³, M. WOJTYŁKO⁴, A. FROELICH⁴, B. JADACH⁴, T. OSMALEK⁴, ¹Politechnika Poznańska, Wydział Inżynierii Materiałowej i Fizyki Technicznej, Instytut Badań Materiałowych i Inżynierii Kwantowej, ul. Piotrowo 3, 60-965 Poznań, ²Politechnika Poznańska, Wydział Inżynierii Mechanicznej, Instytut Technologii Materiałów, ul. Piotrowo 3, 60-965 Poznań, ³Politechnika Poznańska, Wydział Technologii Chemicznej, Instytut Technologii i Inżynierii Chemicznej, ul. Berdychowo 4, 60-965 Poznań, ⁴Uniwersytet Medyczny im. Karola Marcinkowskiego, Wydział Farmaceutyczny, Katedra i Zakład Technologii Postaci Leku, ul. Grunwaldzka 6, 60-780 Poznań.

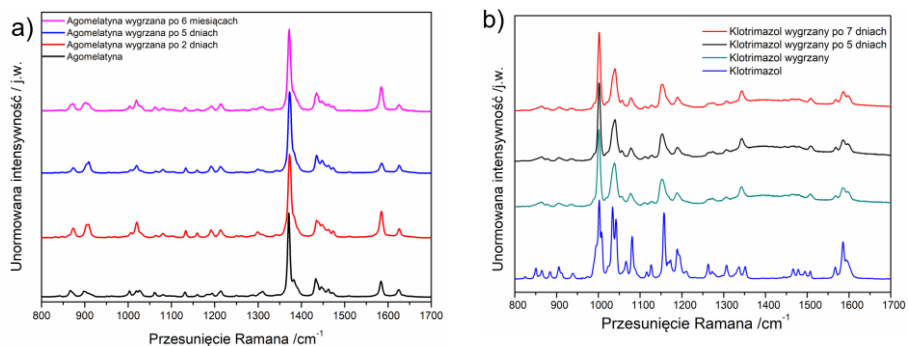
Abstrakt: W niniejszej pracy przedstawiono widma rozpraszania ramanowskiego wybranych substancji czynnych oraz wybranej żywicy umożliwiającej otrzymanie nowej formy postaci leków jako mikroigieł wytwarzanych przyrostowo. Głównym celem badań było określenie, z wykorzystaniem metody spektroskopii Ramana, form polimorficznych wybranych leków w zależności od temperatury oraz czasu po wygrzewaniu oraz ich rozmieszczenie w wydrukowanej formie postaci leku.

Wprowadzenie: Substancje lecznicze, czyli aktywne substancje farmaceutyczne (API - Active Pharmaceutical Ingredient), są to związki chemiczne, które wpływają na organizm w celu zapobiegania lub eliminacji objawów choroby lub jej przyczyny. Wraz z substancjami pomocniczymi stanowią gotowy produkt leczniczy. Wśród tych substancji możemy zaobserwować zjawisko polimorfizmu, polegające na zdolności istnienia ciał stałych w co najmniej dwóch fazach krystalicznych, które charakteryzują się różnym układem i/lub konformacją cząsteczki w sieci krystalograficznej [1]. W jednej temperaturze dana substancja może występować w różnych formach polimorficznych, ze względu na ich historię termiczną. Różne formy polimorficzne danej substancji farmaceutycznej mogą powodować zmianę ich właściwości fizykochemicznych, mniejszą biodostępność czy zmianę profilu skuteczności leku [2]. Dlatego bardzo ważne jest określenie danej formy polimorficznej API przez cały cykl powstawania produktu leczniczego. W przemyśle farmaceutycznym postaci amorficzne leków są bardziej korzystne [3].

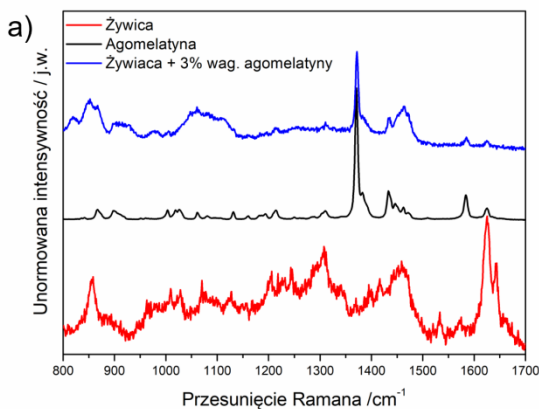
Agomelatyna, o wzorze sumarycznym $C_{15}H_{17}NO_2$, jest typowym lekiem antydepresyjnym stosowanym przede wszystkim w leczeniu depresji i zaburzeń lękowych; została odkryta i opracowana przez europejską firmę farmaceutyczną Servier Laboratories Ltd. [4]. Agomelatyna występuje w przynajmniej 6 formach polimorficznych [5]. Klotrimazol, o wzorze $C_{22}H_{17}ClN_2$, jest lekiem stosowanym miejscowo o działaniu przeciwgrzybiczym. Występuje w czterech formach polimorficznych [6]. Druk 3D znalazł szerokie zastosowanie w przemyśle farmaceutycznym. Dzięki tej technologii możliwe jest przygotowywanie i wytwarzanie nowych postaci leków, implantów oraz protez spersonalizowanych indywidualnie pod pacjenta [7] co wpisuje się w coraz powszechniejszą medycynę personalizowaną.

Część eksperymentalna: Widma ramanowskiego rozpraszania światła dla wszystkich substancji leczniczych (w temperaturze pokojowej w postaci proszkowej oraz po wygrzaniu w temperaturze ok. 165 °C – powyżej temperatury zeszklenia API) oraz żywicy akrylowej do druku 3D metodą DLP (Digital Light Processing) jak i kompozytów składających się z wybranej żywicy i 3 % wag. agomelatyny wykonano przy użyciu systemu mikro-ramanowskiego inVia Renishaw. System ten wyposażony jest w mikroskop optyczny Leica DM200M. Do wzbudzenia użyto lasera półprzewodnikowego o długości fali 785 nm a wiązka była skupiona na próbce za pomocą obiektywu długoogniskowego x50 LWD aperturze numerycznej NA=0,85. Do żywicy akrylowej Phrozen Aqua Ivory 8K dodano 0,5, 1,5, 3% agomelatyny a następnie wymieszano mechanicznie. Wszystkie próbki zostały przebadane z użyciem spektroskopii Ramana. Formy stałe postaci leku otrzymano za pomocą wytwarzania przyrostowego metodą DLP (z ang. *Digital Light Processing*), która polega na utwardzaniu materiału warstwa po warstwie za pomocą światła ultrafioletowego [8]. Dla próbki zawierającej 3% otrzymanej metodą 3D wykonano mapę ramanowską o wymiarach 20 x 20 μm z krokiem co 5 μm.

Wyniki: Na rys.1a przedstawiono widmo agomelatyny przed, bezpośrednio po wygrzaniu w temperaturze 165 °C, po 2 i 5 dniach oraz po 6 miesiącach od tego procesu. Dla proszku agomelatyny obserwuje się dwa wyraźne pasma (dublet) przy ok. 1370 cm⁻¹ i 1383 cm⁻¹, natomiast po wygrzaniu obserwujemy poszerzenie pasma i jedno wyraźne maksimum przy ok. 1370 cm⁻¹. Oznacza to przejście do formy amorficznej substancji. Po podgrzaniu w widmie Ramana pojawia się pasmo przy 1020 cm⁻¹ nieobserwowalne dla czystego związku. Ponadto, pasma przy 1028 cm⁻¹, 1019 cm⁻¹ i 1005 cm⁻¹ po podgrzaniu tworzą jedno szerokie pasmo położone przy 1013 cm⁻¹, z którego po upływie 6 miesięcy wyodrębnić można 3 pasma widoczne dla formy proszkowej. Może to oznaczać, że nastąpiła częściowa rekrytalizacja badanej próbki. Widmo ramanowskie klotrimazolu, przed i po wygrzaniu zostało przedstawione na rys.1b. Z trzech pasm położonych przy 997 cm⁻¹, 1001 cm⁻¹ i 1007 cm⁻¹ powstaje jedno szerokie pasmo położone przy 1001 cm⁻¹. Dodatkowo obserwujemy zmianę intensywności pasma przy 1080 cm⁻¹. Część pasm z zakresu od 1240 do 1460 cm⁻¹ zanika i pozostaje tylko pasmo przy liczbie falowej równej 1342 cm⁻¹. Na rys.2a przedstawiono widmo ramanowskie żywicy, formy proszkowej agomelatyny i kompozytu żywicy zawierającej 3% wag. agomelatyny. Porównanie go z widmem dla czystej żywicy i czystej agomelatyny pozwala na jednoznaczne stwierdzenie, że w mieszaninie można zaobserwować pasma pochodzące od każdej z substancji. Na rys.2b przedstawiono wyniki otrzymane w wyniku mapowania powierzchni próbki zawierającej żywicę i 3% wag. agomelatyny. Jako pasmo znacznikowe, do zobrazowania występowania agomelatyny w żywicy, wybrano pasmo 1370 cm⁻¹. Otrzymane rezultaty można wyjaśnić tym, że agomelatyna jest rozmieszczona na całej badanej powierzchni próbki.



Rys.1. Zestawienie uśrednionych widm rozpraszania ramanowskiego dla agomelatyny(a) i klotrimazolu (b) w formie proszkowej i po procesie wygrzewania w temperaturze ok.165 °C.



Rys.2. Zestawienie uśrednionych widm rozpraszania ramanowskiego dla agomelatyny, żywicy Aqualvory8k oraz kompozytu zawierającego 3% wag. agomelatyny (a). Mapa ramanowska obrazująca rozmieszczenie agomelatyny na powierzchni kompozytu (b).

Wnioski: Mikroskopia Ramana stanowi użyteczne narzędzie badawcze w badaniach farmaceutycznych. Pozwala ona na określenie formy polimorficznej substancji czynnej jak również określenie jej rozmieszczenia w kompozycie otrzymanym poprzez wydruk 3D.

Badania zostały wykonane częściowo w ramach projektu Narodowego Centrum Nauki Sonata Bis UMO 2021/42/E/NZ7/00125 oraz w ramach 0511/SBAD/2351

Literatura:

1. D. Giron, Journal of Thermal Analysis and Calorimetry, 64 (2001) 37.
2. I. Mirza, S. Saha, ACS Applied Bio Materials, 3 (2020) 8241.
3. K.J. Lee, J. Yoon, J. Lahaan, Current Opinion in Colloid and Interface Science, 16 (2011) 195.
4. R.A. Sansone, L.A. Sansone, Innovations in Clinical Neuroscience, 8 (2011) 10.
5. P.D. Crowley, H.C. Gallagher, Journal of Applied Microbiology, 117 (2014) 611.
6. J. Holaň, E. Skořepová, L. Heraud, D. Baltes, J. Rohlíček, O. Dammer, L. Ridvan, F. Štěpánek, Organic Process Research & Development, 20 (2016) 33.
7. E.B. Souto, J.C. Campos, Pharmaceutical Development and Technology, 24 (2019) 1044.
8. J. Zhang, International Journal of Bioprinting, 6 (2020) 242.

ZASTOSOWANIE METOD SPEKTROSKOPII WIBRACYJNEJ ORAZ TG-FTIR W BADANIU MIESZANIN CHLOROWODORKU ARBIDOLU Z WYBRANYMI SUBSTANCJAMI POMOCNICZYMI

B. ROJEK¹, A. BARTYZEL², A. PLENIS¹, ¹Gdański Uniwersytet Medyczny, Wydział Farmaceutyczny, Katedra i Zakład Chemii Analitycznej, al. Gen. Hallera 107, 80-416 Gdańsk, ²Uniwersytet Marii Curie-Skłodowskiej w Lublinie, Wydział Chemii, Instytut Nauk Chemicznych, Katedra Chemii Ogólnej, Koordynacyjnej i Krystalografii, pl. Marii Skłodowskiej-Curie 2, 20-031 Lublin.

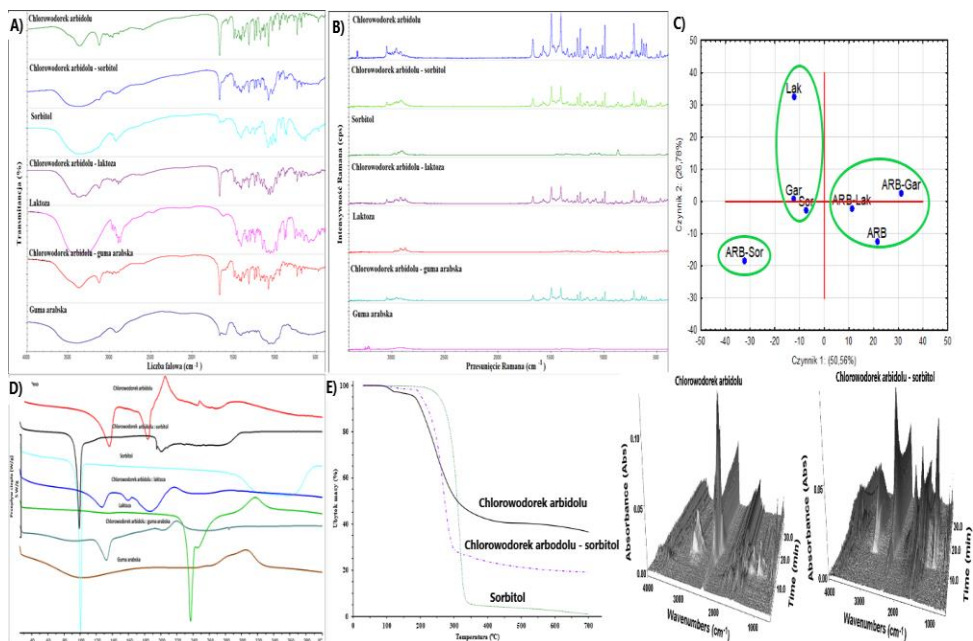
Abstrakt: Chlorowodorek arbidolu znany również pod nazwą chlorowodorek umifenoviru jest wyprodukowanym w Rosji lekiem o szerokim spektrum działania przeciwwirusowego, który wykazał także dużą skuteczność przeciw COVID-19, potwierdzoną badaniami klinicznymi na pacjentach. Jednakże brakuje pełnych danych na temat właściwości fizykochemicznych tej substancji aktywnej jak i jej preparatów z różnymi substancjami pomocniczymi. Z tego względu celowe było przeprowadzenie badań fizykochemicznych dla chlorowodorku arbidolu, a także badań tej substancji po zmieszaniu z substancjami pomocniczymi. Na ogół badania fizykochemiczne przeprowadza się z zastosowaniem metod spektroskopowych (spektroskopia w podczerwieni z transformacją Fouriera – FTIR, spektroskopia Ramana) i metod termicznych (różnicowa kalorymetria skaningowa – DSC, analiza termogravimetryczna – TGA) oraz stosuje się metody termiczne sprzężone ze spektroskopowymi, np. termogravimetria sprzężona z podczerwienią z transformacją Fouriera (TG-FTIR). Interpretacja widm spektroskopowych (FTIR i Ramana) badanych mieszanin oparta jest na porównaniu z widmami składników. Jeżeli w widmach mieszanin brak jest charakterystycznych pasm pochodzących od substancji aktywnej lub nastąpiła zmiana ich intensywności czy ich poszerzenie, a także gdy pojawiły się nowe pasma nie należące do składników, można wówczas przypuszczać, że doszło do zmian w strukturze substancji aktywnej. Ponadto, bardzo często dochodzi do nakładania się pasm składników mieszaniny, co utrudnia interpretację widm mieszanin. Z reguły w takich przypadkach stosuje się metody chemometryczne. Natomiast do potwierdzenia wyników spektroskopowych wykorzystuje się metody termiczne, najczęściej DSC. Bardzo przydatne jest też zastosowanie metod sprzężonych TG-FTIR, w przypadku których uzyskuje się informacje o produktach rozkładu składników i mieszanin. Wobec powyższego celem pracy było zbadanie właściwości fizykochemicznych zarówno chlorowodorku arbidolu, jak i po zmieszaniu tej substancji z wybranymi substancjami pomocniczymi z wykorzystaniem metod spektroskopii wibracyjnej (FTIR i spektroskopii Ramana) i TG-FTIR. Natomiast DSC posłużyła do potwierdzenia wyników spektroskopowych wspomaganych analizą faktorową, które wykazały, iż w obecności sorbitolu struktura krystaliczna chlorowodorku arbidolu ulega zmianie, co pokazała również analiza TG-FTIR. W przypadku krzywych DSC mieszaniny chlorowodorku arbidolu z sorbitolem zauważalny był zanik charakterystycznych pików chlorowodorku arbidolu.

Wprowadzenie: Metody spektroskopii wibracyjnej (FTIR i spektroskopia Ramana) jako metody szybkie i nieinwazyjne są powszechnie stosowane w badaniach strukturalnych i ilościowych substancji aktywnych, pomocniczych i formulacji farmaceutycznych.

Badania te umożliwiają uzyskanie informacji o przemianach polimorficznych, przejściach form krystalicznych w formy amorficzne i odwrotnie oraz o niezgodnościach występujących pomiędzy substancją aktywną i substancjami pomocniczymi, co ma istotne znaczenie w technologii postaci leku dla opracowania produktu leczniczego o odpowiednich właściwościach fizykochemicznych i farmakologicznych. Z reguły razem z metodami spektroskopowymi stosuje się metody analizy termicznej, w tym różnicową kalorymetrię skaningową (DSC) i analizę termogravimetryczną (TGA) [1-2]. Należy przy tym wspomnieć, iż w przypadku metod analizy termicznej wysoka temperatura może przyspieszać zajście reakcji pomiędzy substancją aktywną i pomocniczą, a także przyspieszać wystąpienie przemian polimorficznych i przemian krystaliczno-amorficznych w substancji aktywnej czy pomocniczej, jak i również może przyczyniać się do zajścia reakcji, które w przypadku wytwarzania produktu leczniczego nie występują. W związku z tym zarówno metody spektroskopowe jak i metody analizy termicznej są niezbędne do kontroli jakości składników i produktów leczniczych. Coraz częściej stosuje się też metody termiczne sprzężone ze spektroskopowymi, np. termogravimetria sprzężona z podczerwienią z transformacją Fouriera (TG-FTIR), które umożliwiają badanie produktów rozkładu składników i mieszanin farmaceutycznych. Nie mniej jednak, w przypadku interpretacji widm spektroskopowych mogą pojawiać się trudności związane z nakładającymi się pasmami różnych ugrupowań chemicznych, gdzie zastosowanie metod wielowymiarowych może być bardzo przydatne [3-4]. Wobec powyższego, celem pracy było zastosowanie FTIR i Ramana, a także TG-FTIR w badaniach fizykochemicznych chlorowodoru arbidolu, substancji pomocniczych (laktozy, gumy arabskiej i sorbitolu) oraz mieszanin chlorowodoru arbidolu z wyżej wymienionymi substancjami pomocniczymi w stosunku masowym 1:1.

Część eksperymentalna: Chlorowodorek arbidolu zakupiono z LGC Standards (Toronto, Ontario, Kanada), natomiast gumę arabską i sorbitol z Sigma-Aldrich (Steinheim, Niemcy), a laktozę bezwodną z Pol-Aura (Gdańsk, Polska). Widma FTIR badanych próbek, przy zastosowaniu metody tabletkowania z KBr, rejestrowano w zakresie liczb falowych $4000\text{--}400\text{ cm}^{-1}$ za pomocą spektrometru Nicolet 380 (Thermo Fischer Scientific, Madison, USA), przy rozdzielczości aparatury 4 cm^{-1} . Z kolei widma Ramana rejestrowano z wykorzystaniem spektrometru DXR SmartRaman (Thermo Fisher Scientific, Madison, USA), wyposażonego w laser DXR o mocy 15 mW i długości fali 780 nm w zakresie $3414\text{--}400\text{ cm}^{-1}$ z rozdzielczością aparatury 2 cm^{-1} . Obliczenia z obszaru statystyki wielowymiarowej na podstawie danych FTIR i Ramana wykonano w programie TIBCO Statistica 13.3 (StatSoft Inc., Tulsa, OK, USA). Pomiary TG-FTIR przeprowadzono stosując TG Q5000 analizator termogravimetryczny (TA Instruments, New Castle, Delaware, USA) sprzężony ze spektrometrem Nicolet 6700 (Thermo Fischer Scientific, Madison, USA) w zakresie $25\text{--}700\text{ }^{\circ}\text{C}$, w atmosferze azotu i z szybkością ogrzewania $20\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$. Widma FTIR produktów gazowych rejestrowano w zakresie $4000\text{--}600\text{ cm}^{-1}$ z rozdzielczością 4 cm^{-1} . Wyniki uzyskane za pomocą metod spektroskopii wibracyjnej potwierdzono analizami DSC prowadzonymi z szybkością ogrzewania $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$, przy zastosowaniu różnicowego kalorymetru skaningowego 822e (Mettler Toledo, Schwerzenbach, Szwajcaria) w zakresie temperatur $25\text{--}400^{\circ}\text{C}$ w atmosferze azotu o czystości 99,9997%.

Wyniki: Rysunek 1A-B przedstawia widma FTIR i Ramana chlorowodoru arbidolu, substancji pomocniczych i ich dwuskładnikowych mieszanin w stosunku masowym 1:1. W widmie FTIR chlorowodoru arbidolu można zauważyć szerokie, intensywne pasmo przy 3407 cm^{-1} odpowiadające drganiom rozciągającym OH oraz pasmo przy 3126 cm^{-1} , które przypisane jest do drgań rozciągających aromatycznych CH [5] i również do drgań rozciągających NH [6]. Następne pasmo przy 3056 cm^{-1} odpowiada drganiom aromatycznym CH [7]. Z kolei pasma absorpcyjne przy 2980 cm^{-1} , 2926 cm^{-1} , 2853 cm^{-1} i 2708 cm^{-1} odzwierciedlają drgania grup CH_3 i CH_2 [7], a pasmo przy 1682 cm^{-1} odpowiedzialne jest za drgania rozciągające CO [5]. W widmie Ramana przy 3336 i 3328 cm^{-1} obecne są pasma drgań rozciągających NH, w zakresie $3100\text{-}2800\text{ cm}^{-1}$ występują pasma drgań rozciągających CH, CH_2 i CH_3 , a przy 1678 cm^{-1} pasmo drgań rozciągających CO. w przypadku substancji pomocniczych, które należą do węglowodanów można wyróżnić pasma w zakresie $3600\text{-}2800\text{ cm}^{-1}$ należące do drgań rozciągających grup OH i CH, a w obszarze $1500\text{-}1200\text{ cm}^{-1}$ do drgań grup HCH i CH_2OH . Natomiast w zakresie $1200\text{-}950\text{ cm}^{-1}$ obserwuje się drgania rozciągające grupy CO, a w obszarze $950\text{-}700\text{ cm}^{-1}$ drgania deformacyjne grup COH, CCH i OCH. Z kolei w zakresie $700\text{-}500\text{ cm}^{-1}$ obecne są drgania deformacyjne egzocykliczne (CCO), a poniżej 500 cm^{-1} drgania deformacyjne endocykliczne (CCO, CCC) [7-9]. Widma Ramana substancji pomocniczych ujawniają intensywne pasmo lub intensywnie nakładające się pasma przy ok. 2900 cm^{-1} odpowiadające drganiom rozciągającym CH/ CH_2 . Ponadto w zakresie $1500\text{-}1200\text{ cm}^{-1}$ obserwuje się pasma drgań deformacyjnych C-H, a w zakresie $1200\text{-}950\text{ cm}^{-1}$ symetryczne drgania rozciągające CC i CO [8]. W przypadku widm spektroskopowych mieszanin chlorowodoru arbidolu z laktozą i gumą arabską można zauważyć, iż stanowią one sumę pasm obu składników. Jedynie w widmach mieszaniny z sorbitolem można dostrzec znaczną zmianę intensywności pasma chlorowodoru arbidolu przy 3126 cm^{-1} , które związane jest z drganiami rozciągającymi aromatycznymi CH i NH. Z kolei przy 1682 cm^{-1} zauważalne są zmiany w kształcie pasma chlorowodoru arbidolu przypisanego do drgań rozciągających CO. Obliczenia analizy faktorowej (FA) (rys.1C) pozwoliły na wyodrębnienie trzech klastrów. Jeden z klastrów złożony jest z chlorowodoru arbidolu i jego mieszanin z laktozą i gumą arabską, drugi zawiera gumę arabską, sorbitol i laktozę. Natomiast w trzecim znajduje się tylko mieszanina chlorowodoru arbidolu z sorbitolem. Wyniki te potwierdzają analizy DSC i TG-FTIR, które w przypadku mieszaniny chlorowodoru arbidolu z sorbitolem (rys.1D i 1E) ujawniają brak pików chlorowodoru arbidolu na krzywej DSC mieszaniny, a przebieg rozkładu mieszaniny na krzywej TG różni się od przebiegu rozkładu chlorowodoru arbidolu niez mieszanego z sorbitolem, jak i również obserwowane są różnice w widmach FTIR zarejestrowanych z analiz TG.



Rys.1. Widma FTIR (A); widma Ramana (B); wykres (C) FA dla chlorowodoru arbidolu (ARB), substancji pomocniczych: gumy arabskiej (Gar), laktozy (Lak) i sorbitolu (Sor) oraz mieszanin; krzywe DSC (D); krzywe TG i widma gazowych produktów (E) dla chlorowodoru arbidolu, sorbitolu i ich mieszaniny.

Wnioski: Badania z zastosowaniem metod spektroskopii wibracyjnej wspomaganych analizą czynnikową (FA) oraz pomiary TG-FTIR ujawniły zmiany w strukturze krystalicznej chlorowodoru arbidolu po zmieszaniu z sorbitolem, co potwierdziły również pomiary DSC. Rozmieszczenie próbek na wykresie FA jednoznacznie wskazało, iż widma FTIR i Ramana mieszaniny chlorowodoru arbidolu z sorbitolem znacznie różnią się od widm składników i widm dwóch pozostałych mieszanin.

Literatura:

1. M.Ch. Adeyeye, H.G. Brittain, *Preformulation in Solid Dosage Form Development*. Informa Healthcare, New York, 2008.
2. R. Chadha, S. Bhandari, *Journal of Pharmaceutical and Biomedical Analysis*, 87 (2014) 82.
3. E. Leyk, M. Wesolowski, *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 147 (2022) 10037.
4. B. Rojek, M. Wesolowski, *Spectrochimica Acta A*, 208 (2019) 285.
5. M.K. Anwer, M. Iqbal, M.M. Ahmed, M.F. Aldawsari, M.N. Ansari, E. Ezzeldin, N.Y. Khalil, R. Ali, *Pharmaceuticals*, 14 (2021) 411.
6. X. Li, X. Wang, Q. Jiang, F. Chi, Q. Liu, T. Zhang, *Drug Development and Industrial Pharmacy*, 43 (2017) 132.
7. R.M. Silverstein, F.X. Webster, D.J. Kiemle, *Spektroskopowe metody identyfikacji związków organicznych*. PWN, Warszawa, 2007.
8. E. Wiercigroch, E. Szafranec, K. Czamara, M.Z. Pacia, K. Majzner, K. Kochan, A. Kaczor, M. Baranska, K. Malek, *Spectrochimica Acta A*, 185 (2017) 317.
9. M. Kačuráková, R.H. Wilson, *Carbohydrate Polymers*, 44 (2001) 291.

FTIR I SPEKTROSKOPIA RAMANA WSPOMAGANE RÓŻNICOWĄ KALORYMETRIĄ SKANINGOWĄ W BADANIU NIEZGODNOŚCI POCHODNEJ KWASU PROPIONOWEGO Z SUBSTANCJAMI POMOCNICZYMI

B. ROJEK, A. PLENIS, Gdański Uniwersytet Medyczny, Wydział Farmaceutyczny, Katedra i Zakład Chemii Analitycznej, al. Gen. J. Hallera 107, 80-416 Gdańsk.

Abstrakt: Badania związane z wykrywaniem niezgodności pomiędzy substancją aktywną i substancjami pomocniczymi stanowią integralną część etapu preformulacji opracowania nowego produktu leczniczego, który powinien charakteryzować się odpowiednią jakością i trwałością. Zastosowanie metod spektroskopowych, włączając podczerwień z transformacją Fouriera (FTIR) i spektroskopia Ramana, znacząco przyczyniło się do wczesnego przewidywania, monitorowania i scharakteryzowania niezgodności substancji aktywnej z substancjami pomocniczymi bez kosztownych strat materiału oraz umożliwiło znaczne skrócenie czasu potrzebnego do opracowania odpowiedniej receptury. Należy przy tym wspomnieć, iż metody spektroskopowe zastosowane razem z metodami termicznymi, takimi jak różnicowa kalorymetria skaningowa (DSC) umożliwiają dogłębne zbadanie niezgodności pomiędzy składnikami preparatów farmaceutycznych i ułatwiają wybór najbardziej odpowiednich substancji pomocniczych w projektowaniu postaci dawkowania. Interpretacja widm spektroskopowych i krzywych DSC mieszanin substancji aktywnej z pomocniczymi polega na porównaniu z widmami i krzywymi DSC składników. Na zgodność pomiędzy składnikami wskazuje obecność wszystkich pasm absorpcyjnych składników w widmie mieszaniny, a na krzywych DSC mieszanin występowanie wszystkich pików składników. Wszelkie zmiany w widmach czy krzywych DSC mieszanin wskazują na niezgodności pomiędzy składnikami. W związku z powyższym, celem pracy było zastosowanie spektroskopii FTIR i Ramana wspomaganych DSC w badaniu niezgodności pochodnej kwasu propionowego z wybranymi substancjami pomocniczymi w stosunku 1:1. Wyniki badań spektroskopowych ujawniły niezgodność kwasu 2-(6-metoksynaftalen-2-yl) propanowego z hypromelozą i metylocelulozą, które potwierdzono poprzez analizy DSC.

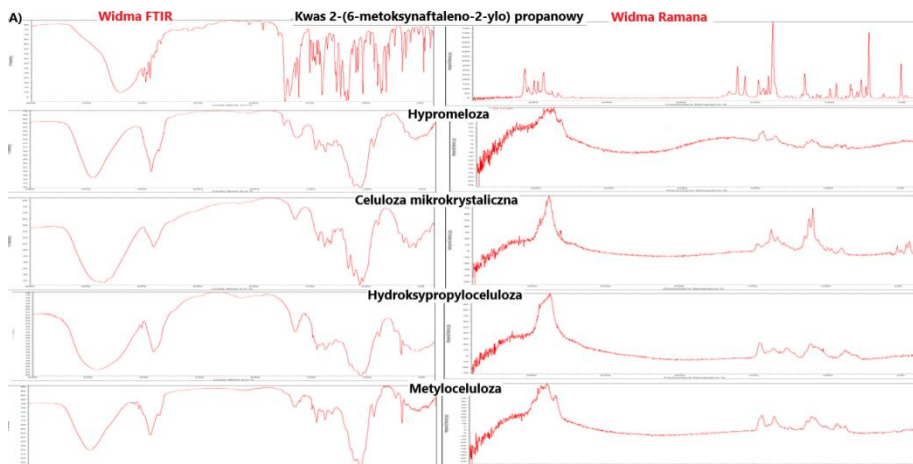
Wprowadzenie: Podczerwień z transformacją Fouriera (FTIR) i spektroskopia Ramana stanowią dwie komplementarne metody spektroskopowe, które są powszechnie stosowane w kontroli jakości składników i preparatów farmaceutycznych. Charakteryzują się szybkimi i nieniszczącymi próbkami pomiarów, które dostarczają szczegółowych informacji chemicznych i strukturalnych o badanych substancjach i mieszaninach farmaceutycznych. Badania spektroskopowe razem z metodami termicznymi, a szczególnie z różnicową kalorymetrią skaningową (DSC) umożliwiają poznanie właściwości fizykochemicznych składników mieszanin farmaceutycznych, a tym samym skuteczne wykrywanie niezgodności pomiędzy tymi składnikami, co ma istotne znaczenie w badaniach preformulacyjnych na etapie rozwoju technologii wytwarzania produktu leczniczego o odpowiedniej jakości [1-2]. Połączenie metod spektroskopowych z DSC umożliwia szybką identyfikację niezgodności poprzez monitorowanie zmian jakie mogą zachodzić w substancji aktywnej w temperaturze pokojowej podczas

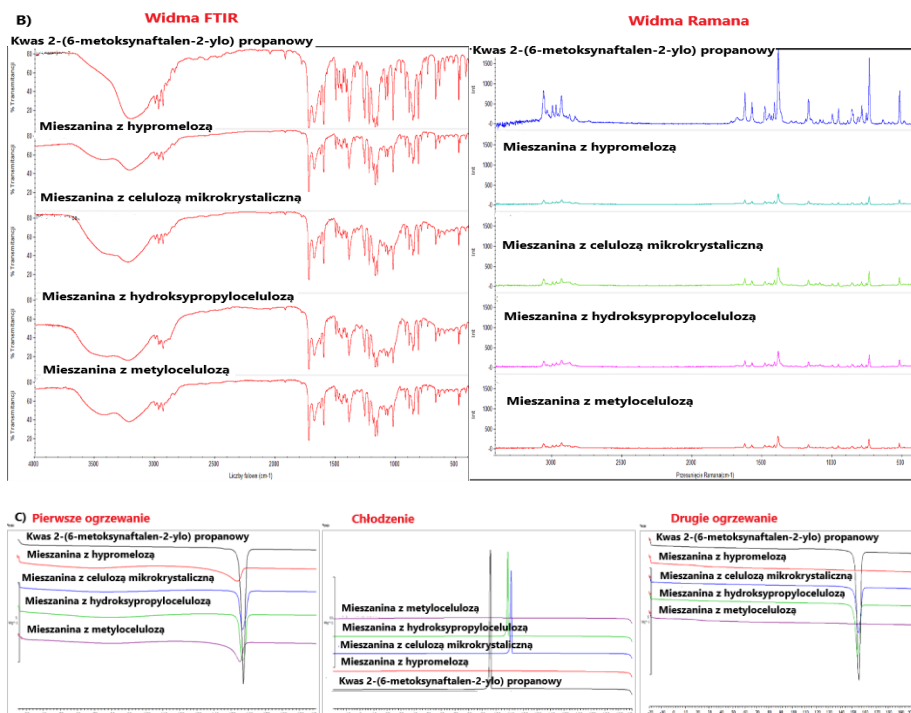
pomiarów spektroskopowych oraz zmiany obserwowane podczas ogrzewania do temperatury ok. 300°C. Należy przy tym wspomnieć, iż z jednej strony wysoka temperatura może przyspieszyć zajście interakcji pomiędzy substancją aktywną i pomocniczą, a z drugiej strony może przyczynić się do zajścia reakcji, które w przypadku wytwarzania preparatu leczniczego w ogóle nie zachodzą. W związku z tym, celem pracy było zastosowanie spektroskopii FTIR i Ramana wspomaganých DSC w badaniu niezgodności pochodnej kwasu propionowego (kwas 2-(6-metoksynaftalen-2-yl)opropanowy) po zmieszaniu z celulozą mikrokrystaliczną, hydroksypropylocelulozą, hypromelozą i metylocelulozą w stosunku 1:1.

Część eksperymentalna: Kwas 2-(6-metoksynaftalen-2-yl)opropanowy, hydroksypropylocelulozę i hypromelozę (HPMC) zakupiono w Sigma-Aldrich (Steinheim, Niemcy). Natomiast celulozę mikrokrystaliczną Avicel PH 101 (MCC) zakupiono w FMC Corp. Europe N.V. (Bruksela, Belgium), a metylocelulozę (MC) w Shin-Etsu Chemical Co. (Tokyo, Japonia). Spektrofotometr FTIR, Nicolet 380 (Thermo Fischer Scientific, Madison, USA) zastosowano do rejestracji widm próbek sprasowanych z KBr w zakresie spektralnym 4000-400 cm^{-1} przy rozdzielczości przyrządu 4 cm^{-1} . Z kolei spektrometr DXR SmartRaman (Thermo Fisher Scientific, Madison, USA), wyposażony w laser DXR o długości fali 780 nm i o mocy 15 mW posłużył do rejestracji widm Ramana w zakresie 3414–400 cm^{-1} przy rozdzielczości 2 cm^{-1} . Natomiast analizy DSC przeprowadzono za pomocą różnicowego kalorymetru skaningowego 822e (Mettler Toledo, Schwerzenbach, Szwajcaria) z szybkością ogrzewania 10 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ i w atmosferze azotu o przepływie 70 ml/min przy zastosowaniu trójetapowego programu (ogrzewanie-chłodzenie-ponowne ogrzewanie). Pierwszy etap polegał na ogrzewaniu próbek od 25 $^{\circ}\text{C}$ do 250 $^{\circ}\text{C}$, a następnie przez 2 minuty próbki znajdowały się w warunkach izotermicznych w 250 $^{\circ}\text{C}$. Drugi etap polegał na schłodzeniu próbek od 250 $^{\circ}\text{C}$ do -25 $^{\circ}\text{C}$ i w tej końcowej temperaturze próbki były przetrzymywane przez 2 minuty. W trzecim etapie próbki były ponownie ogrzewane od -25 $^{\circ}\text{C}$ do 250 $^{\circ}\text{C}$.

Wyniki: Rysunek 1A przedstawia widma kwasu 2-(6-metoksynaftalen-2-yl)opropanowego i czterech substancji pomocniczych. W widmie FTIR pochodnej kwasu propionowego można wyróżnić pasma związane z drganiami rozciągającymi grupy O-H przy 3188 cm^{-1} , a przy 1726 cm^{-1} i 1684 cm^{-1} grupy C=O niezwiązanej z wodorem i związanej z wodorem. Ponadto przy 1090 cm^{-1} występują drgania rozciągające C-O, a przy 1264 cm^{-1} i 1028 cm^{-1} symetryczne drgania rozciągające arylo-O oraz przy 1604 cm^{-1} i 1481 cm^{-1} aromatyczne drgania rozciągające C=C [3-4]. Z kolei widmo Ramana tej substancji przy 3011 cm^{-1} i 2859 cm^{-1} pokazuje pasma drgań rozciągających grup CH_3 i CH_2 , a przy 1617 cm^{-1} pasma drgań rozciągających C-C i zginające C-H dla tych dwóch grup w pierścieniu. Przy 1465 cm^{-1} widoczne są drgania zginające grupy CH_3 , a przy 1422 cm^{-1} drgania zginające grup CH_3 i CH_2 oraz przy 1388 cm^{-1} i 1341 cm^{-1} drgania zginające grupy CH_2 [5]. Widma FTIR czterech substancji pomocniczych, należących do pochodnych celulozy w zakresach: 3600-2800 cm^{-1} wykazują pasma drgań rozciągających grup O-H i C-H; w 1500-1200 cm^{-1} pasma drgań grup HC-H i $\text{CH}_2\text{-OH}$; w 1200-950 cm^{-1} pasma drgań rozciągających grupy C=O; w 950-700 cm^{-1} pasma drgań deformacyjnych grup C-OH, C-CH i O-CH; w 700-500 cm^{-1} pasma drgań deformacyjnych egzocyklicznych (CCO), a poniżej 500 cm^{-1} pasma drgań deformacyjnych endocyklicznych (CCO, CCC). W widmach ramanowskich substancji pomocni-

czych widoczne jest intensywne pasmo lub intensywnie nakładające się pasma przy ok. 2900 cm^{-1} należące do drgań rozciągających CH i CH_2 . Dalej obserwuje się drgania deformacyjne C-H w zakresie $1500\text{-}1200\text{ cm}^{-1}$ oraz symetryczne drgania rozciągające C-C i C-O w zakresie $1200\text{-}950\text{ cm}^{-1}$. Pomimo podobieństwa budowy, możliwe jest rozróżnienie widm oscylacyjnych węglowodanów na podstawie pasm znaczkowych, które uzależnione są od symetrycznych drgań rozciągających CC i CO w zakresie $1200\text{-}1000\text{ cm}^{-1}$ oraz od rodzaju drgań szkieletowych w obszarze poniżej 500 cm^{-1} [6-7]. Widma FTIR i Ramana mieszanin pochodnej kwasu propionowego z substancjami pomocniczymi porównano z widmami otrzymanymi oddzielnie dla składników. Zmniejszenie intensywności pasm absorpcyjnych nieproporcjonalnie do zmniejszenia się zawartości składników w mieszaninie, zmiany kształtu i przesunięcia pasm lub pojawienie się nowych, nie pochodzących ze składników, wskazują na istnienie niezgodności między substancją aktywną a substancją pomocniczą. Rysunek 1B przedstawia widma FTIR i Ramana pochodnej kwasu propionowego i jego czterech dwuskładnikowych mieszanin z badanymi substancjami pomocniczymi. Jak widać, w widmach tych mieszanin obecne są pasma substancji aktywnej, jednak intensywność tych pasm w przypadku mieszanin, w który występują niezgodności jest znacznie zmniejszona, jak i również kształt pasm jest nieznacznie zmieniony w porównaniu z widmami substancji aktywnej. Intensywność pasm pochodnej kwasu propionowego w widmach mieszanin z celulozą mikrokrystaliczną i z hydroksypropylocelulozą jest adekwatna do zawartości tej substancji aktywnej w mieszaninach z tymi substancjami pomocniczymi. Niezgodności w mieszaninach kwasu 2-(6-metoksynaftalen-2-yl)opropanowego z hypromelozą i metylocelulozą zostały potwierdzone przez analizy DSC (rys.1C) przy zastosowaniu trój etapowego programu (ogrzewanie-chłodzenie-ogrzewanie).





Rys.1. Widma FTIR i widma Ramana (A) dla substancji aktywnej i substancji pomocniczych; widma FTIR i widma Ramana (B) dla substancji aktywnej i mieszanin; krzywe DSC (C) substancji aktywnej i mieszanin.

Wnioski: Badania wykonane z zastosowaniem spektroskopii FTIR i Ramana wspomaganymi analizami DSC dla mieszanin pochodnej kwasu propionowego z celulozą mikrokrystaliczną, hydroksypropylocelulozą, hypromelożą i metylocelulożą w stosunku 1:1 wykazały, iż dwie substancje pomocnicze (metyloceluloza i hypromeloza) były niezgodne z kwasem 2-(6-metoksynaftalen-2-ylo) propanowym. Pomiary DSC potwierdziły wyniki FTIR i spektroskopii Ramana. Krzywe DSC mieszanin, w których wystąpiły niezgodności ujawniły znaczne zmniejszenie piku topnienia substancji aktywnej.

Literatura:

1. M.Ch. Adeyeye, H.G. Brittain, *Preformulation in Solid Dosage Form Development*. Informa Healthcare, New York, 2008.
2. R. Chadha, S. Bhandari, *Journal of Pharmaceutical and Biomedical Analysis*, 87 (2014) 82.
3. S. Paroha, R.D. Dubey, S. Mallick, *Farmacia*, 61 (2013) 103.
4. J. Akbari, R. Enayatifard, M. Saeedi, K. Morteza-Semnani, S. Rajabi, *Pharmaceutical and Biomedical Research*, 1 (2015) 44.
5. R.M. Silverstein, F.X. Webster, D.J. Kiemle, *Spectrometric identification of organic compounds*, seventh ed., PWN, Warszawa 2007.
6. M. Černá, A.S. Barros, A. Nunes, S.M. Rocha, I. Delgadillo, J. Čopíková, M.A. Coimbra, *Carbohydrate Polymers*, 51 (2003) 383.
7. M. Kačuráková, R.H. Wilson, *Carbohydrate Polymers*, 44 (2001) 291.

WYKORZYSTANIE POWIERZCHNIOWO WZMOCNIONEJ SPEKTROSKOPII RAMANA (SERS) DO ANALIZY KOMÓREK PRĄTKÓW *Mycobacterium smegmatis*

K. LEWTAK¹, R. KELLER², M.J. FIOŁKA³, ¹Uniwersytet Marii Curie-Skłodowskiej, Wydział Biologii i Biotechnologii, Instytut Nauk Biologicznych, Katedra Biologii Komórki, ul. Akademicka 19, 20-033 Lublin, ²Uniwersytet Marii Curie-Skłodowskiej, Wydział Chemii, Instytut Nauk Chemicznych, Laboratorium Analityczne, pl. Marii Skłodowskiej-Curie 2, 20-031 Lublin, ³Uniwersytet Marii Curie-Skłodowskiej, Wydział Biologii i Biotechnologii, Instytut Nauk Biologicznych, Katedra Immunobiologii, ul. Akademicka 19, 20-033 Lublin.

Abstrakt: Ekstrakt z nasion ślazuwca pensylwańskiego (*Sida hermaphrodita*) o znanej aktywności przeciwgrzybowej został przeanalizowany pod kątem aktywności przeciwbakteryjnej wobec prątków *M. smegmatis*. Analiza z użyciem powierzchniowo wzmocnionej spektroskopii Ramana (SERS), wykorzystująca cząsteczki koloidalnego srebra (Ag^0) wykazała ilościowe zmiany składu chemicznego ścian komórek prątków na skutek ekspozycji na ekstrakt z nasion ślazuwca pensylwańskiego. Różnice dotyczyły intensywności sygnałów charakterystycznych dla węglowodanów, białek i lipidów.

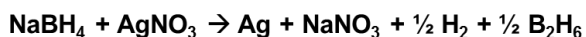
Wprowadzenie: Rośliny od tysięcy lat są głównym źródłem leków stosowanych w leczeniu i zapobieganiu chorobom. Przemysł farmaceutyczny osiągnął obecny poziom m. in. dzięki zastosowaniu tradycyjnych leków pochodzenia roślinnego [1]. Szacuje się, że ponad połowa wszystkich nowoczesnych leków jest pochodzenia naturalnego, a około 60% związków przeciwnowotworowych i 75% leków na choroby zakaźne to produkty naturalne lub ich pochodne [2]. Dzięki swoim właściwościom leczniczym gatunki roślin z rodzaju *Sida* są szeroko stosowane na całym świecie. Najbardziej znanymi surowcami fitofarmakologicznymi są *S. acuta*, *S. cordifolia*, *S. rhombifolia*, *S. cordata* i *S. galheirensis* [3,4]. Ślazuwec pensylwański (*Sida hermaphrodita*) to wieloletnia roślina zielna z rodziny ślazuwatych (Malvaceae). Potencjalne znaczenie gospodarcze związane jest głównie z możliwością wykorzystania tej rośliny jako źródła biomasy na cele energetyczne, surowca w przemyśle celulozowo-papierniczym, paszowego czy narzędzia do rekultywacji gruntów na terenach zdegradowanych chemicznie [5,6]. Obecność substancji śluzowych w korzeniach i liściach ślazuwca pensylwańskiego jest porównywalna z zawartością tych składników w znanym surowcu farmaceutycznym - prawoślazie lekarskim (*Althaea officinalis*). Może to mieć potencjalne znaczenie w zastosowaniu *S. hermaphrodita* jako surowca leczniczego [7,8]. Co więcej, ekstrakt z nasion ślazuwca posiada udowodnioną aktywność przeciwgrzybową anty-*Candida albicans*. Analizy elektroforetyczne i proteomiczne wykazały, że w badanym ekstrakcie znajdują się zarówno białka (w tym roślinne peptydy przeciwdrobnoustrojowe) jak i cukry (glukoza i galaktoza) [9].

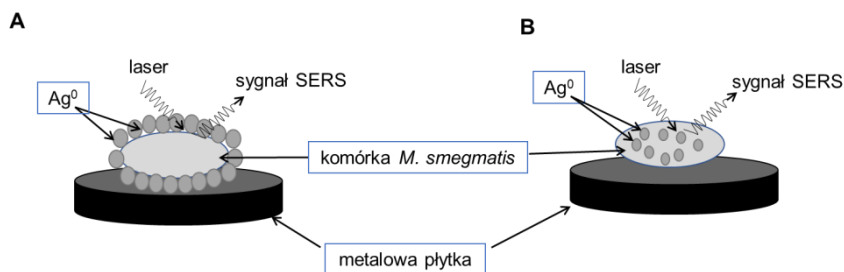
Mykobakterie są czynnikiem etiologicznymi groźnych chorób zakaźnych, w tym gruźlicy ludzi i zwierząt. Prątki niegruźlicze inne niż *Mycobacterium tuberculosis* complex i *Mycobacterium leprae* wywołują choroby zwane mykobakteriozami. Są one czynnikiem sprawczym infekcji płuc, zmian w obrębie skóry i tkanek miękkich, upośledzają układ kostno-stawowy i węzły chłonne. Leczenie mykobakterioz jest trudne

i wymaga długotrwałej terapii wielolekowej. Dodatkowo jest to ograniczone ze względu na dużą częstość występowania działań niepożądanych stosowanych antybiotyków, co skłania do poszukiwania i opracowania skuteczniejszych sposobów terapii [10].

Część eksperymentalna: W celu przygotowania ekstraktu, nasiona ślazuwa pensylwańskiego zostały poddane powierzchniowej sterylizacji w 70% etanolu, płukaniu w wodzie i dezintegracji w buforze Sørensen (pH 6,0). Materiał roślinny został następnie trzykrotnie zamrożony w ciekłym azocie i poddany mechanicznej homogenizacji. Uzyskany homogenat odwirowano (18 000 x g, przez 10 min), przesączono przez sączki mikrobiologiczne (0,22 μm), zliofilizowano i wykorzystywano do kolejnych analiz. Stężenie białka w ekstrakcie określano metodą Bradford [11]. Hodowle kontrolnych komórek *M. smegmatis* i komórek poddanych działaniu ekstraktu z nasion *S. hermaphrodita* (o stężeniu 150 μg/ml) prowadzono w płynnych podłożach Sautona. Próbkę inkubowano przez 6 dni w temperaturze 37 °C z wytrząsaniem 120 rpm.

W celu przeanalizowania zmian chemicznych zachodzących w ścianie komórek bakterii jak i wewnątrz komórek wywołanych działaniem ekstraktu z nasion wykorzystano spektroskopię Ramana. Zastosowana powierzchniowo wzmocnioną spektroskopia Ramana (SERS, ang. Surface Enhanced Raman Spectroscopy) to technika polegająca na pomiarze promieniowania rozproszenia Ramana (nieelastycznego rozpraszania światła) wzmocnionego poprzez osadzenie badanej substancji na powierzchni metalu lub wytworzenie metalicznego zolu (przez redukcję soli danego metalu), z którym badana substancja oddziałuje. W analizie komórek *M. smegmatis* zastosowano metodę wykorzystującą cząsteczki srebra (Ag), uzyskane na drodze redukcji chemicznej. Metoda ta polega na połączeniu komórek bakterii z roztworami prekursorów koloidów (solą metalu i reduktorem), a następnie zainicjowaniu redukcji metalu przez dodanie brakującego prekursora. W celu przygotowania komórek opłaszczonych nanocząsteczkami srebra, prątki zawieszono w 0,1 M wodnym roztworze borowodoru sodu (NaBH₄), przepłukano wodą, po czym zawieszono w 0,05 M wodnym roztworze azotanu srebra (AgNO₃). Z kolei odwrócenie kolejności procedury – czyli zawieszenie komórek *M. smegmatis* w roztworze soli metalu (0,05 M AgNO₃), przepłukanie wodą i dodanie roztworu reduktora (0,1 M NaBH₄) pozwoliło uzyskać reakcję, w której cząsteczki srebra były głównie rozprowadzane w komórce. Jony srebra, które wnikają do komórki (przez dyfuzję), są unieruchamiane w miejscach, które mają do nich szczególne powinowactwo (na przykład regiony bogate w azot lub siarkę), a następnie reagują z reduktorem, który dyfunduje do komórki [12]. Po przeprowadzonej reakcji komórki nałożono na metalowe stoliki i poddano analizie spektroskopowej z wykorzystaniem mikroskopu Ramana InVia firmy Renishaw (UK). W celu wzbudzenia wykorzystano laser emitujący światło o długości 785 nm i mocy 1 mW. Otrzymane widma opracowano przy użyciu oprogramowania WiRE 3.4 Renishaw (Renishaw, UK). Uzyskane widma interpretowano w oparciu o dane opublikowane przez Hamasha i współpracowników [13]. Wizualizację doświadczenia przedstawiono na rys.1.

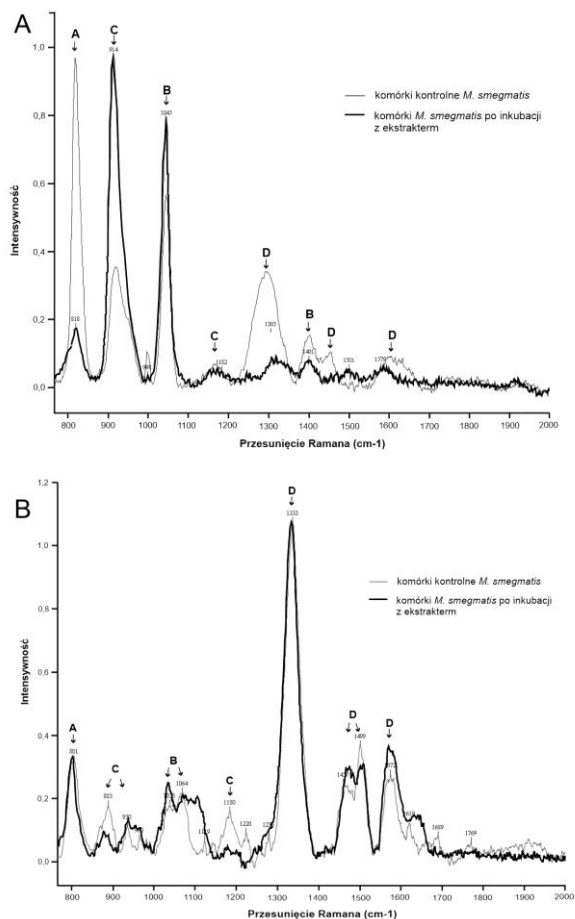




Rys.1. Schemat przedstawiający wytwarzanie cząstek srebra na drodze redukcji chemicznej: na powierzchni (A) oraz wewnątrz (B) komórek *M. smegmatis* w celu wzmocnienia sygnału Ramana

Wyniki: Analiza składu chemicznego ścian komórkowych *M. smegmatis* techniką SERS wykazała wyraźne różnice pomiędzy widmami powierzchni komórek hodowli kontrolnej i komórek po 6 dniach ekspozycji na ekstrakt z nasion o stężeniu 150 $\mu\text{g/ml}$. (rys.2A). W widmie ściany komórkowej prątków po inkubacji z ekstraktem pik odpowiadający węglowodanom był bardziej intensywny niż w widmie komórek kontrolnych (C) (wzrost intensywności sygnału przy 1150 cm^{-1}). Sygnały dla kwasów nukleinowych i lipidów były mniej intensywne (A i D). Natomiast pik odpowiadający białkom (B) był wyższy przy 1050 cm^{-1} i nieco niższy przy 1400 cm^{-1} . Wskazuje to na ilościową zmianę składu białek i lipidów w ścianie komórkowej prątków po ekspozycji na ekstrakt z nasion ślazu pensylwańskiego.

W przypadku analizy spektroskopowej próbek, gdzie zredukowane cząstki srebra koloidalnego znajdowały się wewnątrz komórek bakterii nie zanotowano znaczących zmian w widmach komórek kontrolnych i komórek po inkubacji z ekstraktem z nasion (150 $\mu\text{g/ml}$) (rys.2B). Nieznaczne różnice dotyczyły regionów widm przy 833 cm^{-1} i 1180 cm^{-1} , przypisanym węglowodanom, gdzie zaobserwowano intensywniejsze sygnały dla widma komórek kontrolnych.



Rys.2. Widma SERS: a - powierzchni ścian komórkowych kontrolnych komórek prątków *M. smegmatis* oraz komórek po 6 dobach inkubacji z surowym ekstraktem z nasion *S. hermaphrodita* o stężeniu 150 µg/ml; B – wnętrza komórek kontrolnych i poddanych działaniu ekstraktu. Oznaczenia literowe odnoszą się do sygnałów charakterystycznych dla: a – kwasów nukleinowych, B – białek; C – węglowodanów; D – lipidów.

Wnioski: Analiza SERS komórek *M. smegmatis* inkubowanych z ekstraktem z nasion ślazuwca pensylwańskiego wykazała wzrost intensywności sygnałów charakterystycznych dla węglowodanów i białek oraz spadek intensywności sygnałów przypisanych lipidom w ścianie komórkowej prątków. Otrzymane wyniki wskazują na przyłączanie się związków białkowo-polisacharydowych pochodzących z ekstraktu do ściany prątków, co w konsekwencji prowadzi do utraty jej integralności i utraty lipidów ze ściany komórkowej.

Dodatkowo, uzyskane wyniki pozwalają stwierdzić, że technika SERS i metoda wykorzystująca opłaszczanie komórek koloidalnym srebrem może być z powodzeniem wykorzystywana do analizy komórek prątków.

Literatura:

1. L. Pan, E.J.C. de Blanco, A.D. Kinghorn. *Plant-Derived Natural Products*, Springer, New York, USA 2009.
2. J.D. McChesney, S.K. Venkataraman, J.T. Henri, *Phytochemistry*, 68 (2007) 2015.
3. I.A. Medeiros, M.R.V. Santos, N.M.S. Nascimento, J.C. Duarte, *Fitoterapia*, 77 (2006) 19.
4. F.C. Rodrigues, A.F.M. de Oliveira, *South African Journal of Botany*, 132 (2020) 432.
5. W. Denisiuk, *Inżynieria Rolnicza*, 6 (2005) 105.
6. M. Nahm, C. Morhart, *GCB Bioenergy*, 10 (2018) 393.
7. T. Wolski, B. Styk, *Wiadomości Zielarskie*, 6 (1989) 1.
8. H. Borkowska, K. Wardzińska, *Annales Universitatis Mariae Curie-Skłodowska. Sectio E. Agricultura*, 54 (1999) 31.
9. K. Lewtak, M.J. Fiołka, P. Czaplewska, K. Macur, Z. Kaczyński, T. Buchwald, E. Szczuka, J. Rzymowska, *Scientific Reports*, 9 (2019) 12233
10. S.K. Sharma, V. Upadhyay, *Indian Journal of Medical Research*, 152 (2020) 185.
11. M.M. Bradford, *Analytical Biochemistry*, 72 (1976) 248.
12. S. Efrima, L. Zeiri, *Journal of Raman Spectroscopy*, 40 (2009) 277.
13. K. Hamasha, M.B. Sahana, C. Jani, S. Nyayapathy, C.M. Kang, S.J. Rehse, *Biochemical and Biophysical Research Communications*, 391 (2010) 664.

SPEKTROSKOPIA FTIR JAKO METODA KOMPLEMENTARNA W BADANIACH KOMÓREK

C. *Albicans* PO DZIAŁANIU KOMPLEKSU VENETIN-1 Z PŁYNU CELOMATYCZNEGO DŹDŹOWNIC

S. WÓJCIK-MIESZAWSKA¹, W. SOFIŃSKA-CHMIEL², K. LEWTAK³,
B. SIDORSKA¹, M. J. FIOŁKA¹, ¹Uniwersytet Marii Curie-Skłodowskiej, Wydział
Biologii i Biotechnologii, Katedra Immunobiologii, ul. Akademicka 19, 20-033 Lublin,
²Uniwersytet Marii Curie-Skłodowskiej, Wydział Chemii, Instytut Nauk Chemicznych,
Laboratorium Analityczne, pl. Marii Curie-Skłodowskiej 3, 20-031 Lublin, ³Uniwersytet
Marii Curie-Skłodowskiej, Wydział Biologii i Biotechnologii, Katedra Biologii
Komórki, ul. Akademicka 19, 20-033 Lublin.

Abstrakt: Celem przeprowadzonych analiz było określenie sposobu działania kompleksu Venetin-1 wyizolowanego z płynu celomatycznego *Dendrobaena veneta* na komórki *Candida albicans* i porównanie z działaniem flukonazolu. Badania przeprowadzono za pomocą metod mikroskopowych i spektroskopowych. Do analizy zmian ściany komórkowej zastosowano mikroskopię fluorescencyjną (barwienie β -glukanów ściany komórkowej fluorochromem Congo Red) oraz spektroskopię w podczerwieni FTIR-ATR.

Wprowadzenie: *Candida albicans* jest gatunkiem grzyba najczęściej izolowanym z prób klinicznych. Drożdżak ten wchodzi w skład naturalnej mikroflory błon śluzowych przewodu pokarmowego, oddechowego, moczowo-płciowego oraz skóry, nie wywołując przy tym żadnych objawów. Jedną z cech tego grzyba jest różnorodność form w jakich może występować, a mianowicie jednokomórkowej, pseudogrzybni oraz grzybni. Moment, w którym dochodzi do nadmiernej proliferacji grzyba jest nazywany kandydozą (drożdżycą). Czynniki, które mają wpływ na patogenność *C. albicans* są właściwości adhezyjne, dimorfizm oraz wytwarzanie enzymów i toksyn [1,2]. Do głównych przyczyn powstawania drożdżycy należą: osłabienie układu immunologicznego, długotrwała antybiotykoterapia, leczenie sterydami, czy antykoncepcja. Szczególnie niebezpieczne są zakażenia szpitalne. Szacuje się, iż u pacjentów zakażonych *C. albicans* śmiertelność na oddziałach OIOM dochodzi nawet do 40% [3].

Dżdżownice są nie tylko doskonałym organizmem modelowym wykorzystywanym w badaniach, lecz także bogatym źródłem farmaceutyków stosowanym w tradycyjnej i współczesnej medycynie Dalekiego Wschodu. Według badań, preparaty z dżdżownic zawierają m. in. substancje cytolityczne, antybakteryjne, przeciwgrzybowe, proteolityczne oraz przeciwnowotworowe [4-9]. Otrzymany preparat z płynu celomatycznego dżdżownic *Dendrobaena veneta* -kompleks białkowo-proteinowy Venetin-1, wykazuje działanie wobec komórek *C. albicans* i nie wywołuje toksycznego efektu na prawidłowe fibroblasty skóry ludzkiej [10]. Kompleks działa destrukcyjnie na ścianę komórkową grzyba, powoduje zmiany organelli komórkowych, a także wywołuje stres oksydacyjny w komórkach drożdżaka [6].

Część eksperymentalna: Kompleks Venetin-1 otrzymano z dżdżownic *Dendrobaena veneta* prowadzonej w Katedrze Immunobiologii UMCS. Po 24 godzinnym oczyszczaniu

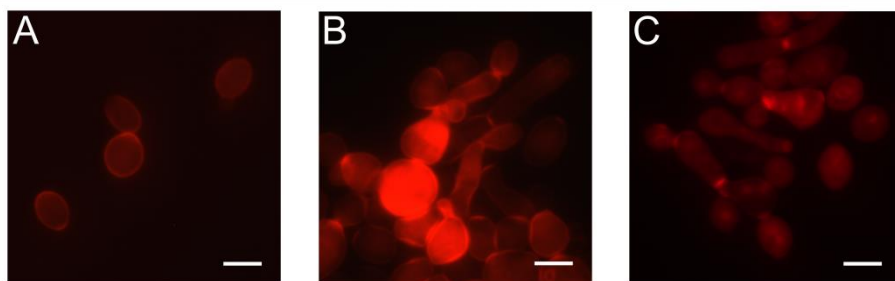
niu jelita zwierząt, płyn celomatyczny pobierano do 0,9% NaCl, przy zastosowaniu łagodnego szoku elektrycznego. Płyn celomatyczny pozbawiony celomocytów filtrowano przez filtry Milipore o średnicy porów 0,22 μm i ogrzewano w celu usunięcia cytotoksyczności. Tak przygotowany preparat dializowano w workach dializacyjnych o punkcie odcięcia 12-14 kDa, w wodzie, w temperaturze 4 $^{\circ}\text{C}$ przez 24 h. Następnie rozlewano go do próbek typu Eppendorf i zamrażano, po czym liofilizowano. Przed przeprowadzeniem doświadczeń określano stężenie białka metodą Bradford.

Do doświadczeń hodowle *C. albicans* namnażano w płynnym podłożu Sabouraud przez 24 h. Próby kontrolne stanowiło „ubogie” podłoże YPD (0,1 % ekstrakt drożdżowy, 0,2% pepton, 0,05% glukoza), siarczan streptomycyny w stężeniu 0,17 mg mL^{-1} oraz 30 μl zawiesiny *C. albicans* (10^7 CFU). Próby badane stanowiły hodowle z dodatkiem flukonazolu oraz kompleksu Venetin-1 dodane do otrzymania końcowych stężeń odpowiednio 20 $\mu\text{g mL}^{-1}$ oraz 100 $\mu\text{g mL}^{-1}$.

Fluorochrom Congo red stosowany jest do barwienia β -glukanów ściany komórkowej grzybów. Barwienie przeprowadzono z zastosowaniem 2% wodnego roztworu barwnika zmieszanego z zawiesiną komórek drożdżaka, hodowli kontrolnych oraz traktowanych Venetin-1 i flukonazolem, w stosunku objętościowym 1:1. Komórki wraz z Congo red inkubowano przez 3 minuty w ciemności, w temperaturze pokojowej. Próbkę obserwowano pod mikroskopem konfokalnym Olympus BX61 (Carl Zeiss, Japonia), przy długości fali wzbudzenia 543 nm i emisji 620 nm oraz przy powiększeniu 60x.

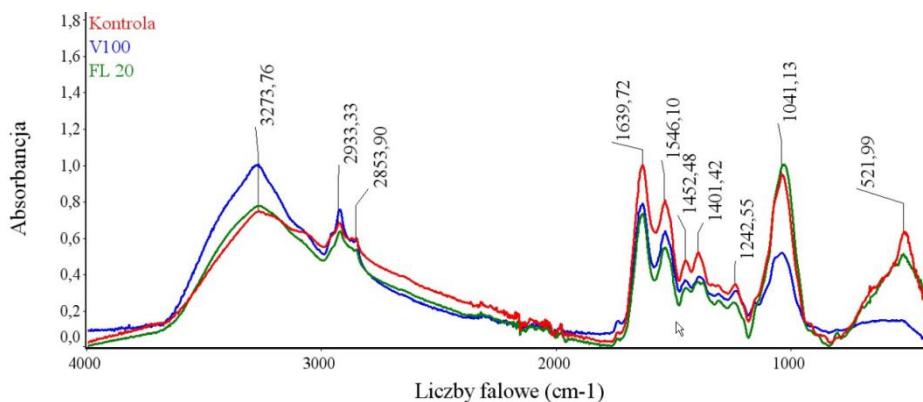
Analizy spektroskopowe FTIR, miały na celu potwierdzenie zmian zachodzących w komórkach *C. albicans* po działaniu preparatu Venetin-1 oraz flukonazolu. W badaniach analizowano komórki próby kontrolnej *C. albicans* (Kontrola), komórki po działaniu preparatu o stężeniu 100 $\mu\text{g mL}^{-1}$ (V100) i flukonazolu 20 $\mu\text{g mL}^{-1}$ (FL20). Analizy wykonano przy zastosowaniu spektrometru FTIR Thermo Nicolet 8700 z przystawką Smart OrbitTM diamond ATR przy użyciu detektora DTGS. Widma rejestrowano w zakresie średniej podczerwieni 4000-650 cm^{-1} z rozdzielczością spektralną 4 cm^{-1} . Otrzymane widma poddano korekcji linii bazowej oraz skalowanej normalizacji.

Wyniki: Barwienie komórek *C. albicans* hodowli kontrolnej przy użyciu Congo red uwidoczniło regularny kształt komórek, a emitowana czerwona fluorescencja ścian komórkowych była słaba (rys.1A). Komórki grzyba poddane inkubacji z kompleksem Venetin-1 o stężeniu 100 $\mu\text{g mL}^{-1}$ wykazywały intensywną fluorescencję na całej powierzchni ściany oraz w miejscach połączeń komórek. Zaobserwowano również komórki powiększone o zmienionej morfologii, a także tworzące formy kilkukomórkowych łańcuszków (rys.1B). Po barwieniu *C. albicans* traktowanych flukonazolem o stężeniu 20 $\mu\text{g mL}^{-1}$, zarejestrowano znacznie mniej intensywne świecenie. Morfologia komórek była zaburzona - obserwowano komórki powiększone o nieregularnym kształcie (rys.1C).



Rys.1. Komórki *C. albicans* barwione fluorochromem Congo red; A- komórki hodowli kontrolnej, B- komórki po inkubacji z Venetin-1 o stężeniu $100 \mu\text{g mL}^{-1}$, komórki po inkubacji z flukonazolem o stężeniu $20 \mu\text{g mL}^{-1}$. Skala odpowiada $5 \mu\text{m}$.

Badania spektroskopowe FTIR wykazały w zakresie liczb falowych $1200\text{-}950 \text{ cm}^{-1}$ obecność sygnałów charakterystycznych dla polisacharydów. Analizy FTIR wykazały również pasma charakterystyczne dla wiązań występujących w białkach w zakresie liczb falowych $1720\text{-}1400 \text{ cm}^{-1}$ oraz piki odpowiadające wiązaniom występującym w lipidach w zakresie $3200\text{-}2800 \text{ cm}^{-1}$. Analizując widma FTIR pod kątem zmian zachodzących w komórkach *C. albicans* po zastosowaniu preparatu Venetin-1 oraz flukonazolu można zaobserwować następujące zmiany na widmach FTIR: wzrost sygnałów w obszarze $2800\text{-}3500 \text{ cm}^{-1}$ po działaniu preparatem Venetin-1 o stężeniu $100 \mu\text{g mL}^{-1}$ oraz znaczny spadek sygnałów w zakresie $900\text{-}1800 \text{ cm}^{-1}$. W przypadku działania flukonazolu o stężeniu $20 \mu\text{g mL}^{-1}$ na komórki *C. albicans* zaobserwowano spadek intensywności sygnałów w zakresie $1800\text{-}1200 \text{ cm}^{-1}$ (rys.2).



Rys.2. Widmo FTIR zarejestrowane dla komórek hodowli kontrolnej (Kontrola), poddanych inkubacji z kompleksem Venetin-1 o stężeniu $100 \mu\text{g mL}^{-1}$ (V100), poddanych inkubacji z flukonazolem o stężeniu $20 \mu\text{g mL}^{-1}$ (FL20).

Wnioski: Alarmująca liczba zakażeń szpitalnych wywołanych *C. albicans* oraz wzrastająca antybiotykooporność na klasycznie stosowane antybiotyki takie jak flukonazol, stanowi wyzwanie do poszukiwania nowych leków. Preparaty stosowane do leczenia kandydoz muszą selektywnie działać na komórki grzybowe i być bezpieczne dla pacjentów o osłabionych chorobą organizmach. Odślonięcie wierzchniej warstwy

ściany zostało zaobserwowane za pomocą analizy mikroskopowej z użyciem barwnikiem Congo red. Intensywność świecenia barwnika wzrastała w komórkach inkubowanych z kompleksem, sugerując wiązanie fluorochromu z β -glukanami wewnętrznej warstwy ściany komórkowej. Takie zjawisko nie było obserwowane w komórkach poddanych działaniu flukonazolu.

Badania spektroskopowe FTIR komórek *C. albicans* przeprowadzone po zastosowaniu Venetin-1 wykazały spadek intensywności sygnałów w zakresie $1720\text{-}1400\text{ cm}^{-1}$ i $1200\text{-}950\text{ cm}^{-1}$. Pasma te odpowiadają drganiom charakterystycznym dla wiązań chemicznych występujących w białkach i polisacharydach, które są budulcem ściany komórkowej. Spadek intensywności pików charakterystycznych dla białek może świadczyć o destrukcji mannoproteinowej warstwy ściany komórkowej *C. albicans* w wyniku działania preparatu Venetin-1. Badania spektroskopowe w podczerwieni FTIR wykazały wzrost intensywności sygnałów charakterystycznych dla drgań rozciągających występujących w lipidach w zakresie $3200\text{-}2800\text{ cm}^{-1}$, co może świadczyć o odsłonięciu również warstwy lipidowej.

Przeprowadzone analizy pokazują, że badanie przy zastosowaniu spektroskopii FTIR-ATR jest metodą uzupełniającą obserwacje mikroskopowe, a uzyskane wyniki sugerują odmienny mechanizm działania obu preparatów przeciwgrzybiczych.

Badania zostały wykonane w ramach projektu OPUS 19 Narodowego Centrum Nauki, Nr 2020/37/B/NZ7/00763.

Literatura:

1. P. Rogalski, *Via Medica*, 3 (2010) 87.
2. M. Staniszevska, M. Bondaryk, M. Kowalska, U. Magda, M. Łuka, Z. Ochal, W. Kurzątkowski, *Postępy Mikrobiologii*, 53 (2014) 229.
3. K. Kainz, M.A. Bauer, F. Madeo, D. Carmona-Gutierrez, *Microbial Cell*, 7 (2020) 143.
4. M.S. Dinesh, S. Sridhar, P.G. Chandana, V. Pai, K.S. Geetha, R.N. Hegde, *Biosciences Biotechnology Research Asia*, 10 (2013) 601.
5. M.S. Punu, A. Ansari, S. Jaikishun, D. Seecharran, *Journal of Advances in Biology & Biotechnology*, 5 (2016) 1.
6. M.J. Fiołka, P. Czaplewska, S. Wójcik-Mieszawska, A. Lewandowska, K. Lewtak, W. Sofińska-Chmiel, T. Buchwald, *Scientific Reports*, 11 (2021) 1.
7. K.C. Setulakshmi, A.P.J. Thomas, *Journal of Global Biosciences*, 1 (2018) 5319.
8. A. Mathur, S.K. Verma, S.K. Singh, A. Prakash, G.B.K.S. Prasad, V.K. Dua, *International Journal of Pharmaceutical Sciences and Research*, 2 (2011) 278.
9. M. Rybicka, P. Czaplewska, J. Rzymowska, W. Sofińska-Chmiel, S. Wójcik-Mieszawska, K. Lewtak, K. Węgrzyn, P. Jurczak, A. Szpiech, J. Nowak, N. Musiał, M.J. Fiołka, *Scientific Reports*, 12 (2022) 1.
10. M.J. Fiołka, J. Rzymowska, S. Biłska, K. Lewtak, M. Dmoszyńska-Graniczka, K. Grzywnowicz, W. Kaźmierski, T. Urbanik-Sypniewska, *APMIS*, 127 (2019) 1.

PORÓWNANIE METOD HPLC-ICP-MS ORAZ HPLC-q-TOF-MS W OZNACZANIU JODOWANYCH ŚRODKÓW KONTRASTUJĄCYCH W ŚCIEKACH SZPITALNYCH

K. WRZESIŃSKA, J. CZERWIŃSKI, Politechnika Lubelska, Wydział Inżynierii Środowiska, Katedra Inżynierii Ochrony Środowiska, ul. Nadbystrzycka 40B, 20-618 Lublin.

Abstrakt: W niniejszej pracy przedstawiono wyniki badań dotyczących oznaczania jodowanych środków kontrastujących w ściekach szpitalnych. W badaniach wykorzystano dwa systemy HPLC-ICP-MS/MS oraz HPLC-q-TOF. Analizowano kwas diatrozowy, ioheksol oraz iopromid a uzyskane granice oznaczalności pozwoliły na uzyskanie zadowalających wyników oznaczeń.

Wprowadzenie: Ciągły wzrost populacji ludzkiej przyczynił się do zwiększonego zapotrzebowania na wodę. Ochrona naszego środowiska w celu zapewnienia zrównoważonego rozwoju jest obecnie jednym z najważniejszych celów ostatnich dziesięcioleci. Dowiedziono, że do środowiska wodnego przedostają się środki dezynfekujące, barwniki, farmaceutyki oraz inne zanieczyszczenia [1-3]. Główną przyczyną tego zjawiska są ścieki szpitalne, zawierające między innymi antybiotyki, leki cytostatyczne oraz jodowe środki kontrastujące [4,5]. Odkrycie promieniowania rentgenowskiego w 1895 roku przez Wilhelma C. Roentgena zapoczątkowało szeroki rozwój diagnostyki obrazowej [6]. Jest ona jedną z gałęzi medycyny, która pozwala na uzyskanie obrazów ludzkiego ciała bez wykonywania operacji. Do przeprowadzenia takich badań najczęściej stosuje się techniki z zakresu radiologii takie jak: zdjęcie rentgenowskie, tomografię komputerową, prześwietlenie, rezonans magnetyczny lub tomografię komputerową. W celu poprawy uzyskiwanego obrazu określonych struktur ciała, stosuje się środki kontrastowe. Środki kontrastowe zaliczane są do leków diagnostycznych, poprawiających znacząco widoczność badanych tkanek, narządów oraz zwiększających szanse na zauważenie dodatkowych szczegółów [7,8].

Brockow [9] określił materiały kontrastowe jako leki przyczyniające się do wzrostu kontrastowości uzyskanych obrazów podczas badań radiologicznych. Środki kontrastujące nie są barwnikami, nie powodują stałej zmiany koloru badanych narządów wewnętrznych. Można je określić jako substancje, które przez pewien czas wpływają na sposób oddziaływania promieniowania rentgenowskiego. Od 1910 roku substancją chemiczną wykorzystywaną do wzrostu kontrastowości obrazów podczas badań radiologicznych jest siarczan baru. Jednak stosowanie tego związku często przyczynia się do nieprecyzyjnej diagnostyki chorób, z powodu dużej promieniotwórczości oraz niskiego powinowactwa do wewnętrznych błon śluzowych przewodu pokarmowego [10]. Z tego względu w diagnostyce obrazowej najczęściej stosowanymi lekami są jodowane środki kontrastowe (ICM). Są to środki o strukturze pierścienia benzenowego podstawionego atomami jodu. Jod odpowiada za zwiększone pochłanianie promieniowania rentgenowskiego, powodując wzrost jasności elementów otrzymanych w obrazie, którym znajdują się materiały kontrastujące. ICM są powszechnie stosowane od lat 50. XX wieku, a ich produkcja podlega szeroko rozwiniętej kontroli. Niemniej jednak proces syntezy tych związków jest przedmiotem niustannych badań, w celu uczynienia

go bardziej wydajnym i ekologicznym. Rocznie na całym świecie wykonuje się ponad 75 mln badań z użyciem jodowych środków kontrastujących, co skutkuje wysokim stężeniem i znaczną biokumulacją ICM. Z tego względu związki te traktowane są jako nowe zanieczyszczenia środowiska [11,12].

Część eksperymentalna: W badaniach wykorzystano ścieki szpitalne które pobrano ze studzienek rewizyjnych w bezpośredniej bliskości lubelskich szpitali. Ścieki te następnie wirowano przez okres 30 min w wykorzystaniem wirówki MPW. Supernatant sączono i w tej postaci poddawano analizie z wykorzystaniem dwóch dostępnych na Wydziale Inżynierii Środowiska PL systemów HPLC-ICP-MS/MS oraz HPLC-q-TOF.

System HPLC-ICP-MS/MS opierał się o chromatograf cieczowy Agilent Infinity 1260 sprzężony ze spektrometrem ICP Agilent 8900. Fazami ruchomymi w chromatografii były wyłącznie woda oraz kwas octowy 70%. Gradient realizowany był w zakresie 0-50% B w czasie 20 min. Kolumna analityczna Eclipse Plus C-18, 250 mm x 4,6 mm I.D. 2,5µm. Spektrometr mas pracował w trybie MS/MS gdzie gazem reakcyjnym był O₂ z natężeniem przepływu 0,8 ml/min. Analizowano jon IO⁺ celem uniknięcia interferencji m.in. pochodzących od ¹²⁷Xe.

Drugi z systemów analitycznych to chromatograf cieczowy Agilent Infinity 1260 sprzężony ze spektrometrem q-TOF Agilent 6546. Fazami ruchomymi w chromatografii były wyłącznie woda oraz acetonitryl – obie fazy z 0,1% dodatkiem kwasu mrówkowego. Gradient realizowany był w zakresie 0-80% B w czasie 20 min. Kolumna analityczna analogiczna do HPLC-ICP-MS. Spektrometr mas pracował w trybie MS/MS gdzie na kwadrupolu założono masy 3 analitów kwasu diatrazowego, ioheksolu i iopromidu. Analizowano jony monoizotopowe analitów w trybie dodatniej jak i ujemnej jonizacji.

Wyniki: Uzyskane granice oznaczalności dla metody HPLC-ICP-MS kształtowały się na poziomie 0,1 µg/dm³ uwzględniając BEC (beckground equivalent correction) to jest zarówno tło wynikające z tego że próbka jest ściekiem, jak również warunki laboratoryjne (czystość argonu i tlenu jako gazu reakcyjnego). Granice oznaczalności dla metody HPLC-q-TOF kształtowały się następująco: kwas diatrazowy – 0,3 µg/dm³, ioheksol – 0,05 µg/dm³ i iopromid – 0,07 µg/dm³.

Tabela 1. Wyniki oznaczeń ICM w ściekach z wykorzystaniem ICP-MS/MS.

Nr próbki ścieków	Kwas diatrazowy [µg/dm ³]	Ioheksol [µg/dm ³]	Iopromid [µg/dm ³]
1	5,4	293	14,2
2	11,2	312	11,6
3	0,8	31	22,3
4	21,4	642	14,9
5	11,6	309	17,6
6	84,2	794	45,4

Tabela 2. Wyniki oznaczeń ICM w ściekach z wykorzystaniem HPLC-q-TOF.

Nr próbki ścieków	Kwas diatrazowy [µg/dm ³]	Ioheksol [µg/dm ³]	Iopromid [µg/dm ³]
1	5,9	312	9,8

2	14,4	353	7,6
3	1,1	29	18,6
4	23,4	631	15,7
5	14,9	278	19,2
6	79,5	815	49,0

Przedstawione wyniki badań wskazują na adekwatność wybranych metod do analizy jodowanych środków kontrastujących. Zaletą przedstawionych metodyk jest to, że umożliwiają analizy próbek przy zminimalizowaniu wstępnej obróbki próbek ścieków.

Wnioski: Przedstawione metodyki badawcze z powodzeniem nadają się do oznaczania jodowanych środków kontrastujących w ściekach szpitalnych. Przedstawione metodyki badawcze nie są wobec siebie konkurencyjne a są metodykami komplementarnymi. Oznacza to, że z wykorzystaniem zarówno HPLC-ICP-MS/MS jak i HPLC-q-TOF możliwa jest identyfikacja i oznaczenia ilościowe nie tylko samych ICM ale również ich metabolitów i produktów degradacji.

Ponadto z wykorzystaniem HPLC-ICP-MS/MS możliwe jest oznaczanie tych związków w ściekach komunalnych (ze względu na granice oznaczalności) a po ich izolacji i wzbogacaniu także w wodach powierzchniowych.

W badaniach wykorzystano system HPLC-q-TOF zakupiony w ramach projektu: „Centrum badawcze próśrodowiskowych i energooszczędnych materiałów oraz technologii (CeBMaT) w ramach Programu Operacyjnego Inteligentny Rozwój 2014-2020 współfinansowanego ze środków Europejskiego Funduszu Rozwoju Regionalnego, umowa nr POIR.04.02.00-00-D009/20

Literatura:

1. H.Q. Anh, T.P.Q. Le, N. Da Le, X.X. Lu, T.T. Duong, J.Garnier, E. Rochelle-Newall, S. Zhang, N.-H. Oh, C. Oeurmg, Science of the Total Environment, 764 (2020) 142865.
2. N.Z. Arman, S. Salmiati, A. Aris, M.R. Salim, T.H. Nazifa, M.S. Muhamad, M. Marpongahtun, Water, 13 (2021) 3258.
3. S. Khan, M. Naushad, M.Govarthanan, J. Iqbal, S.M. Alfadul, Environmental Research, 207 (2022) 112609.
4. S. Giannakis, M. Jovic, N. Gasilova, M. Gelabert, S. Schindelholz, J.M. Furbringer, H. Girault, C. Pulgarin, Journal of Environmental Management, 195 (2020) 174.
5. P. Giri, C. Pal, American Journal of Drug Discovery, 1 (2014) 201400524.
6. S.-B. Yu, A.D. Watson, Chemical Reviews, 99 (1999) 2353.
7. E Lim, JH Jang, D Yoon, YG Min, HH Kim, International Medical Journal of Experimental and Clinical Research, 26 (2020) e921303.
8. A. Rusandu, B.H. Sjøvold, E. Hofstad, R.J. Reidunsdatter, Journal of Medical Radiation Sciences, 67 (2020) 111.
9. K. Brockow, Quantitative Imaging in Medicine and Surgery, 10 (2020) 537.
10. K.G. Estep, K.A. Josef, E.R. Bacon, C.R. Illig, J.L. Toner, D. Mishra, W.F. Blazak, D.M. Miller, D.K. Johnson, J.M. Allen, Journal of Medical Chemistry, 43 (2000) 1940.
11. S.J. Park, D.Y. Kang, K.H. Sohn, S.H. Yoon, W. Lee, Y.H. Cho, H.R. Kang, Radiology, 288 (2018) 710.
12. C. Christiansen, Toxicology, 209 (2005) 185.

JONY Fe(III) ORAZ KOMPLEKSY Fe(III) Z KWASEM SALICYLOWYM JAKO AKTYWATORY PROCESU UTLENIANIA MIKROZANIECZYSZCZEŃ ORGANICZNYCH

U. KOTOWSKA¹, D. KIEJZA², A. LESZCZYŃSKA¹, W. POLIŃSKA²,
¹Uniwersytet w Białymstoku, Wydział Chemii, Katedra Chemii Analitycznej i Nieorganicznej, ul. Konstantego Ciołkowskiego 1K, 15-245 Białystok, ²Uniwersytet w Białymstoku, Szkoła Doktorska Nauk Ścisłych i Przyrodniczych, ul. Konstantego Ciołkowskiego 1K, 15-245 Białystok.

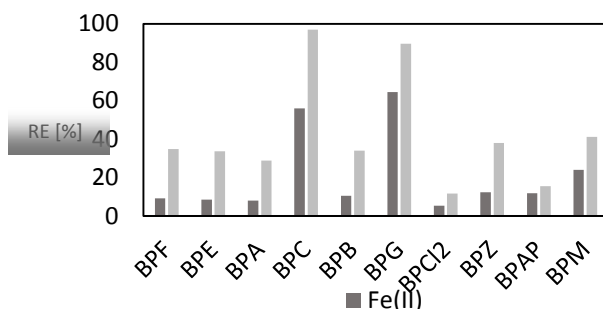
Abstrakt: W prezentowanej pracy przedstawiono wyniki badań kinetyki i efektywności utleniania dziesięciu mikrozanieczyszczeń organicznych z grupy bisfenoli (BP) za pomocą PAA aktywowanego jonami oraz kompleksami żelaza(III). Przeprowadzono porównanie efektywności utleniania w układzie PAA/Fe(III) z częściej stosowanym układem PAA/Fe(II). Po raz pierwszy zaproponowano wprowadzenie do układu utleniającego dodatku kwasu salicylowego, jako odczynnika chelatującego jony żelaza(III), w celu zwiększenia ich rozpuszczalności w roztworze oraz zwiększenia szybkości degradacji BP.

Wprowadzenie: Rozwój przemysłu i wzrost poziomu życia społeczeństw wiążą się ze stałym wzrostem produkcji ścieków i innych wód zanieczyszczonych. Tradycyjne metody oczyszczania stosowane w oczyszczalniach ścieków są niewystarczające do całkowitej neutralizacji związków powstających w wyniku działalności człowieka. Największy problem stanowią mikrozanieczyszczenia organiczne, do których należą związki perfluoro- i polifluorowane, farmaceutyki, środki higieny osobistej, hormony naturalne i syntetyczne, nanomateriały, środki zmniejszające palność, sztuczne słodziki, benzotriazole [1]. Związki te charakteryzują się zróżnicowaną budową chemiczną, toksycznością oraz znaczną trwałością. Ich stężenia w ściekach wahają się od kilku do kilkuset $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$, podczas gdy w wodach powierzchniowych, do których trafiają przede wszystkim wraz ze ściekami, osiągają poziom kilku $\text{ng}\cdot\text{L}^{-1}$ [2]. Ponieważ wiele z tych związków jest odpornych na biodegradację lub zmniejsza efektywność działania osadu czynnego, konwencjonalne oczyszczalnie ścieków mają problemy z ich usuwaniem [3]. Jednymi z najbardziej skutecznych metod usuwania mikrozanieczyszczeń organicznych są zaawansowane procesy utleniania (AOP), których działanie opiera się na generowaniu wysoce reaktywnych rodników, zwłaszcza rodnika hydroksylowego. Nową klasą utleniaczy, zyskującą w ostatnich latach coraz większe znaczenie są peroksykwasy organiczne, a szczególnie kwas peroksyoctowy (PAA). Procesy AOP oparte na wykorzystaniu peroksy kwasów zwykle wymagają użycia aktywatorów, zwiększających szybkość generowania wolnych rodników, którymi mogą być ultradźwięki, promieniowanie UV, jony metali lub tlenki metali [4].

Część eksperymentalna: Utlenianie BPs prowadzono z wykorzystaniem roztworów modelowych zawierających mieszaninę BPs o stężeniu 1 μM każdy. Do roztworu dodawano odpowiednią objętość utleniacza (PAA) i aktywatora. Ustalenia odpowiedniej wartości pH dokonywano z wykorzystaniem roztworu NaOH. Reakcję utleniania prowadzono bez dostępu światła, w czasie od 5 do 90 minut, stale mieszając roztwór

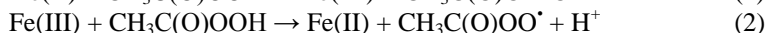
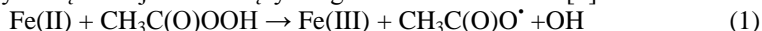
(mieszadło magnetyczne). Po upływie zaplanowanego czasu reakcję przerywano dodając do naczynia reakcyjnego roztwór $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$. W celu wyznaczenia stężeń bisfenoli pobierano 5 mL mieszaniny poreakcyjnej, a następnie przeprowadzano izolację analitów techniką mikroekstrakcji poprzez emulgację wspomaganą ultradźwiękami (USAEME) oraz analizę techniką chromatografii gazowej ze spektrometrią mas (GC-MS) [5].

Wyniki: W pierwszym etapie badań porównano efektywność utleniania bisfenoli z wykorzystaniem układów PAA/Fe(II) oraz PAA/Fe(III). Wyniki eksperymentów przedstawiono na rys.1.

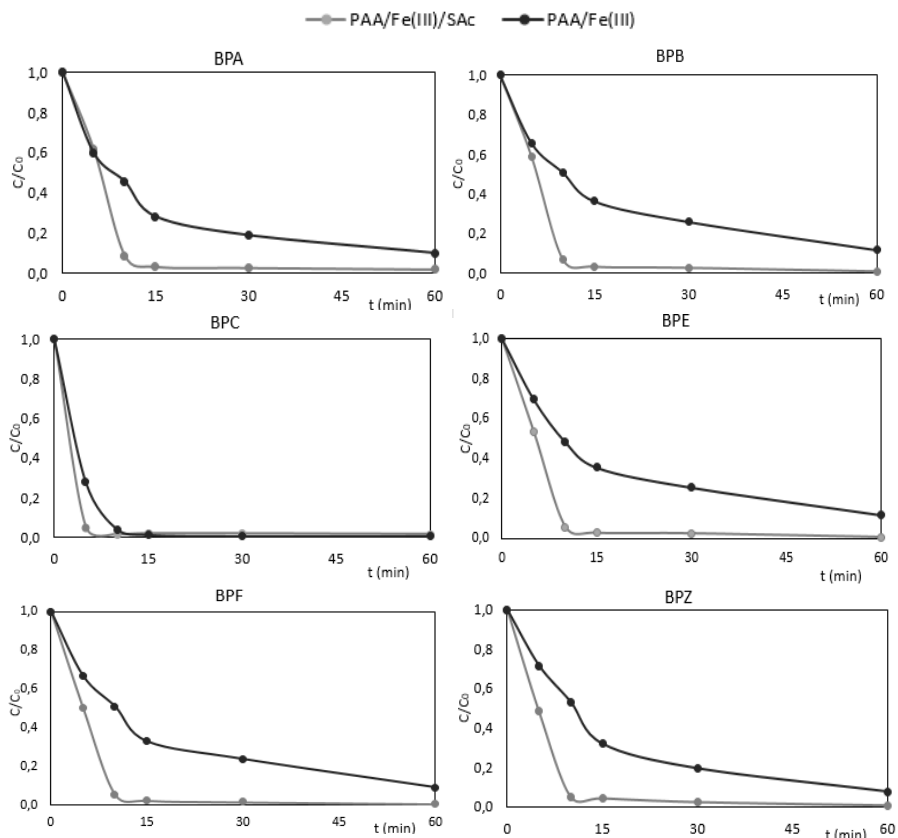


Rys.1. Efektywność utleniania BPA za pomocą PAA aktywowanego jonami Fe(II) oraz Fe(III); warunki eksperymentu: $[\text{PAA}]_0 = 5 \text{ mM}$, $[\text{Fe(II)}]_0 = [\text{Fe(III)}]_0 = 1 \text{ mM}$, $\text{pH} = 3$, $t = 30 \text{ min}$.

Po 30 minutach utleniania w układzie PAA/Fe(II) efektywność degradacji BP była w zakresie od 5 do 64%, natomiast w układzie PAA/Fe(III) od 12 do 97%. Obecność jonów żelaza w roztworze w którym znajduje się PAA prowadzi do zapoczątkowania cyklu powtarzających się reakcji zachodzących zgodnie ze schematem [6]:



Przebieg reakcji zapoczątkowywanych przez jony Fe(II) jest analogiczny do klasycznej reakcji Fentona, a szybkość reakcji Fe(II) z PAA jest wyższa niż w przypadku reakcji Fe(III) z PAA [7]. Powstający w reakcji (2) jon $\text{CH}_3\text{C(O)OO}^\bullet$ zapoczątkowuje serię reakcji następczych, w wyniku których powstają rodniki $\text{CH}_3\text{C(O)OO}^\bullet$, $\text{CH}_3\text{C(O)O}^\bullet$, $\text{CH}_3\text{C(O)}^\bullet$ i HO_2^\bullet , co skutkuje większą efektywnością utleniania w układzie PAA/Fe(III) w porównaniu z układem PAA/Fe(II) [8]. Głównym problemem związanym z zastosowaniem jonów żelaza(III) jako aktywatora w procesach utleniania jest konieczność utrzymywania pH na bardzo niskim poziomie aby zapobiegać wytrącaniu się trudno rozpuszczalnego Fe(OH)_3 . Znaczne zakwaszenie oczyszczanych wód jest niekorzystne ze względu na konieczność późniejszej neutralizacji, co wiąże się ze zwiększaniem zasolenia i może prowadzić do tworzenia toksycznych gazów. Dodanie do układu odczynnika kompleksującego Fe(III) umożliwia prowadzenie utleniania w wyższych wartościach pH. Na rys. 2 zestawiono wykresy kinetyczne utleniania bisfenoli w układzie PAA/Fe(III) oraz po wprowadzeniu do tego układu kwasu salicylowego (SAC) w charakterze odczynnika chelatującego.



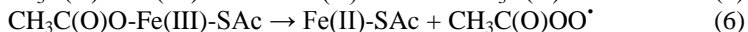
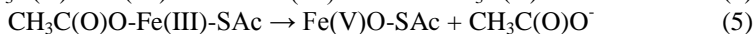
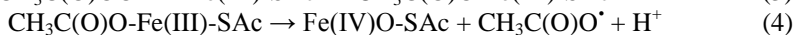
Rys.2. Zmiany stężenia wybranych bisfenoli podczas utleniania w układach PAA/Fe(III) oraz PAA/Fe(III)/SAC.

W Tabeli 1 zawarto wartości parametrów kinetycznych, charakteryzujących utlenianie badanych związków w obydwu rozpatrywanych układach.

Tabela 1. Parametry kinetyczne utleniania bisfenoli w układach PAA/Fe(III) i PAA/Fe(III)/SAC.

Bisfenol	PAA/Fe(III)			PAA/Fe(III)/SAC		
	k [min^{-1}]	$t_{1/2}$ [min]	RE [%]	k [min^{-1}]	$t_{1/2}$ [min]	RE [%]
BPF	0,033	21,2	95,5	0,076	9,1	99,4
BPE	0,029	24,1	93,7	0,075	9,3	99,4
BPA	0,025	27,5	91,2	0,061	11,4	98,2
BPC	0,055	12,6	99,8	0,041	17,0	98,4
BPB	0,029	23,5	94,2	0,073	9,5	99,2
BPG	0,059	11,8	99,8	0,049	14,0	98,4
BPC12	0,014	51,3	74,6	0,075	9,2	98,7
BPZ	0,037	18,7	96,8	0,074	9,4	99,3
BPAP	0,020	34,1	86,5	0,083	8,3	99,2
BPM	0,029	23,6	94,5	0,072	9,7	99,0

Wprowadzenie SAc do układu utleniającego znacznie zwiększa efektywność utleniania bisfenoli oraz pozwala prowadzić proces w roztworach o wyższych wartościach pH. W układzie tym ubytek stężenia analitów osiąga ponad 90% już po 10 minutach utleniania. Wartości stałych szybkości procesów zachodzących w układzie PAA/Fe(III)/SAc są w przypadku większości BP co najmniej dwukrotnie wyższe w porównaniu z układem utleniającym, nie zawierającym dodatku SAc. Za zwiększenie szybkości procesu utleniania odpowiada większe stężenie rozpuszczalnej formy Fe(III) w układzie zawierającym kwas salicylowy. Udział w tym zjawisku ma także prawdopodobnie tworzeniem się w układzie PAA/Fe(III)/SAc form chemicznych zawierających wysoce reaktywne jony Fe(IV) i/lub Fe(V), zgodnie z poniższym schematem:



Udział jonów Fe(IV) i Fe(V) w procesie utleniania został wcześniej potwierdzony dla układu PAA/Fe(III)/kwas pikolinowy [9].

Wnioski: Wykorzystanie Fe(III) zamiast Fe(II) jako aktywatora PAA podczas utleniania mikrozanieczyszczeń organicznych zwiększa szybkość i efektywność procesu. Dodatek kwasu salicylowego do układu utleniającego zapobiega strącaniu się jonów Fe(III) w postaci wodorotlenku, pozwala pracować w wyższych wartościach pH oraz uzyskiwać bardzo wysoką efektywność degradacji zanieczyszczeń w krótkim czasie. Kwas salicylowy jest związkiem naturalnym, łatwym do pozyskania a jego wprowadzanie do środowiska wraz z odpływami z procesu oczyszczania nie stanowi zagrożenia dla organizmów żywych.

Badania zostały zrealizowane w ramach grantu NCN nr 2019/33/B/NZ8/00012 oraz programu Ministerstwa Nauki i Szkolnictwa Wyższego „Inkubator Innowacyjności” 4.0, współfinansowanego przez Unię Europejską w ramach Europejskiego Funduszu Rozwoju Regionalnego

Literatura:

1. S.D. Richardson, S.Y. Kimura, *Environmental Technology and Innovation*, 8 (2017) 40.
2. N.H. Tran, M. Reinhard, K.Y.-H. Gin, *Water Research*, 133 (2018) 182.
3. K.M. Blum, P.L. Andersson, L. Ahrens, K. Wiberg, P. Haglund, *Science of the Total Environment*, 612 (2018) 1532.
4. J. Kim, C.-H. Huang, *ACS EST Water*, 1 (2021) 15.
5. D. Kiejza, U. Kotowska, W. Polińska, J. Karpińska, *Molecules*, 27 (2022) 4977.
6. F. Ghanbari, S. Giannakis, K.-Y.A. Lin, J. Wu, S.Madihi-Bidgoli, *Chemosphere*, 263 (2021) 128119.
7. J. Kim, T. Zhang, W. Liu, P. Du, J.T. Dobson, C.-H. Huang, *Environmental Science and Technology*, 53 (2019) 13312.
8. T.D. Carlos, L.B. Bezerra, M.M.Vieira, R.S. Sarmiento, D.H. Pereira, G.S. Cavallini, *Journal of Hazardous Materials*, 403 (2021) 123949.
9. J. Kim, J. Wang, D.C. Ashley, V.K. Sharma, and C.-H. Huang, *Environmental Science and Technology*, 56 (2022) 4437.

OCENA UŻYTECZNOŚCI ZAAWANSOWANYCH METOD UTLENIANIA (AOP) DO USUWANIA MIKRO I NANOPLASTIKÓW ZE ŚCIEKÓW SUROWYCH LUB OCZYSZCZONYCH

J. KARPIŃSKA, J. KAPELEWSKA, Uniwersytet w Białymstoku, Wydział Chemii, Katedra Chemii Nieorganicznej i Analitycznej, Pracownia Chemii Środowiska, ul. Konstantego Ciołkowskiego 1K, 15-245 Białystok.

Abstrakt: Fragmenty materiałów z tworzyw sztucznych są w chwili obecnej wszechobecne. Ich obecność, zwłaszcza w środowisku wodnym jest uważana za poważne zagrożenie dla organizmów tam żyjących oraz dla konsumentów wody, w tym człowieka. W prezentowanej pracy przedstawiono stan obecnej wiedzy dotyczący modyfikacji procesów uzdatniania wody pitnej i ścieków ukierunkowanych na efektywne usuwanie mikro cząstek tworzyw sztucznych.

Wprowadzenie: Tworzywa sztuczne, są wykorzystywane w rolnictwie, rybołówstwie, budownictwie, przemyśle samochodowym, elektronice, włókiennictwie, medycynie i gospodarstwach domowych [1]. 44% globalnej produkcji polimerów jest używana do produkcji opakowań i materiałów opakowaniowych [1]. Globalna produkcja tworzyw sztucznych w roku 2021 wynosiła 390,7 mln ton [1], z czego 19,3% były to tworzywa polipropylenowe (PP), 14,4% polietyleny niskiej i bardzo niskiej gęstości (LDPE i LLDPE), 12,9% polichlorek winylu (PVC), 12,5% polietyleny wysokiej i średniej gęstości (HDPE i MDPE), 6,2% politereftalan etylenu (PET), 5,5% polimery poliuretanowe, 5,2% polistyreny i spienione polistyreny (PS i EPS), zaś 14,1% to tworzywa termoplastyczne i termoutwardzalne z surowców nieodnawialnych. Pozostałe 8,3% globalnej produkcji to recyklaty. Wkład tworzyw pochodzących z bio-surowców czy bio-odpadów jest niewielki i wynosił jedynie 1,5% [1]. Tak wysoki poziom produkcji oraz szeroki wachlarz zastosowań powoduje powstawanie olbrzymiej ilości odpadów z tworzyw sztucznych. W Polsce 41% odpadów z tworzyw sztucznych jest składowane na składowiskach, 32% przeznaczane do odzysku energii, zaś 27% poddawane recyklingowi.

Masowe użycie tworzyw sztucznych w każdym obszarze aktywności człowieka nie pozostaje bez wpływu na środowisko, zwłaszcza środowisko wodne. Już w 1972 pojawiły się pierwsze artykuły o obserwowanych na Północnym Atlantyku w rejonie Morza Sargassowego skupiskach tworzyw sztucznych [2] oraz obecności polistyrenowych kulek w wodach przybrzeżnych południu Nowej Anglii [3]. Od tego czasu ilość publikacji dotyczących obecności plastików w środowisku, ich losów, przemian i wpływu na organizmy żywe systematycznie się zwiększa do kilkudziesięciu rocznie w latach 2000-tych [4,5].

Plastiki środowiskowe to zróżnicowana grupa materiałów o różnorodnej charakterystyce. Klasyfikowane są ze względu na rozmiar i kształt cząstek, charakter chemiczny, źródło ich pochodzenia oraz barwę [6]. Ze względu na pochodzenie plastiki środowiskowe dzielimy na pierwotne i wtórne. Pierwotne polimery to te, które przedostają się bezpośrednio do środowiska w formie mikro. Ich źródłem są kosmetyki, środki do pielęgnacji jamy ustnej, środki ściernie, lub granulaty przemysłowe, zaś wtórne plastiki,

to te których odłamki uległy rozdrobnieniu pod wpływem biotycznych i abiotycznych czynników środowiskowych (ścieranie przez ruch fal, wiatr, temperatura, czy działanie mikroorganizmów) [5,6]. Tworzywa sztuczne w środowisku ulegają powolnej degradacji pod wpływem światła, tlenu, temperatury oraz działania procesów metabolicznych bakterii. W wyniku fotoutleniania, fotoeliminacji chlorowca czy fotoprzegrupowań dochodzi do zmian w strukturze łańcucha polimeru i jego usieciowieniu [7]. Powoduje to zmiany właściwości fizycznych tworzywa takie jak barwa, rozmiar i ilość porów na powierzchni, kruchość w wyniku czego rozmiary cząstek plastików ulegają zmniejszeniu. Zmienia się również hydrofobowość i krystaliczność tworzywa w wyniku pojawienia się na powierzchni grup =O i -OH [8].

Mikroplastiki są wszechobecne praktycznie we wszystkich elementach środowiska. Są znajdowane w wodach morskich [9,10], słodkich [11], osadach dennych [11], glebach [12], piaskach plaż [13] i piaskach pustynnych [14], w pyłach zawieszonych w powietrzu [15] a nawet w obszarach arktycznych [16]. Środowiskowe tworzywa sztuczne są bardzo zróżnicowane pod względem kształtów i wielkości, najczęściej występują w postaci włókien, cząstek lub sfer. Oznaczone ilości są również bardzo zróżnicowane (np. 15–9400 cząstek/m³, głównie okruchy, sfery i filmy o rozmiarach w zakresie 50–100 μm [1]) i zależą od sposobu ich wyłapywania (rozmiar oczek stosowanych sit, sieci i flirtów) oraz wydzielania z pobranego materiału.

Masowe występowanie tworzyw sztucznych w naszym otoczeniu nie pozostaje bez wpływu na nie i organizmy w nich żyjące. Najbardziej dostrzegalne są skutki przypadkowego spożywania dużych fragmentów plastików przez ryby, ptaki i ssaki morskie prowadzące do otarć czy nawet blokowania przewodów pokarmowych a w rezultacie do śmierci zwierzęcia [17]. Nie jest to jednak jedyny efekt obecności tworzyw sztucznych w środowisku. Cząstki mikro- i nanoplastików transportowane przez prądy morskie i oceaniczne przenoszą jednocześnie zaadsorbowane na ich powierzchni obecne w wodach zanieczyszczenia organiczne i jony metali [18]. Kolejny problem, to włączanie się mikro- i nanoplastików do łańcucha pokarmowego i potencjalnie szkodliwy wpływ uwalnianych w trakcie procesów trawiennych monomerów i dodatków używanych w ich produkcji w celu uzyskania odpowiednich cech użytkowych [5,7,11,12]. Organizmami pionierskimi zasiedlającymi cząstki plastików w środowisku wodnym są bakterie, np. *Limnobacter thiooxidans* w wodach słodkich lub płytkich przybrzeżnych [19]. Skolonizowane przez bakterie cząstki są następnie zasiedlane przez glony [20]. Spożywane przez zooplankton [21] czy ryby roślinożerne [20] przedostają się do coraz wyższych ogniw łańcucha troficznego. Mikroplastiki są w chwili obecnej znajdowane nie tylko w tkankach ryb i owocach morza [22] czy soli kuchennej [23], ale również w produktach roślinnych pochodzących z upraw lądowych [24]. Szacuje się, że wraz z żywnością Amerykanie konsumują od 39000 do 52000 cząstek rocznie [25]. Chociaż skutki masowego spożywania mikro- i nanocząstek plastików na zdrowie ludzi nie są jeszcze rozpoznane, to uważa się, że wprowadzone do przewodu pokarmowego mogą pod wpływem enzymów ulegać degradacji do krótszych łańcuchów, uwalniać dodatki i zaabsorbowane toksyny. Chroniczne narażenie na taki „koktajl” może prowadzić do szeregu niekorzystnych reakcji fizjologicznych począwszy od stresu oksydacyjnego po inicjację procesów nowotworowych [25,26].

Ze względu na negatywne skutki środowiskowych tworzyw sztucznych na kondycję zdrowotną zasiedlających dany obszar organizmów, powinny być podjęte intensywne działania dotyczące zmniejszenia ładunku plastików w środowisku. Jest to zadanie

trudne ze względu na to, że większość plastików dostaje się do wód ze źródeł rozproszonych lub przypadkowych takich jak aktywność rekreacyjna człowieka (np. zanieczyszczenia wymywane z plaż [13]), niewłaściwie zabezpieczonych składowisk zużytych wyrobów z tworzyw sztucznych, czy w wyniku porzucania/gubienia sieci przez statki rybołówcze [7]. Natomiast oczyszczalnie ścieków zarówno komunalnych jak też przemysłowych są wskazywane jako główne punktowe źródła emisji mikroplastików do środowiska wodnego [27, 28]. Badania wskazują, że w trakcie oczyszczania ścieków jest usuwanych do 99% różnego rodzaju mikrocząstek. Jednak ze względu na ilość wytwarzanych ścieków liczba mikrocząstek emitowanych do środowiska z oczyszczalni tworzy potężny strumień szacowany na ponad 1000 milionów mikrocząstek rocznie [29]. Efektywność usuwania tworzyw sztucznych zależy od konstrukcji oczyszczalni, ilości stopni oczyszczania oraz wielkości obsługiwanej populacji [27,30]. Przedostające się do środowiska mikrocząstki tworzyw sztucznych to głównie poliestry/PES (28-89%), polietylenetereftalany/PET (4-35%) i poliamidy/PA (3-30%) używane do produkcji odzieży, polietyleny/PE(4-51%) – głównie ze zużytych opakowań [30]. Pozostałe rodzaje polimerów takie jak tworzywa akrylanowe, polipropylenowe, poliuretanowe, poliwinyle i polilaktydy również są znajdowane w ściekach oczyszczonych w ilości 5-27% wszystkich oznaczonych mikrocząstek [30]. Znajdowany w wodach z oczyszczalni mikroplastik, to głównie włókna (52,7%) lub nieregularne fragmenty (28,8%) [30] o wielkości 25, 100 i 500 μm [30]. Stwierdzono, że w ściekach oczyszczonych z oczyszczalni z trójstopniowym systemem oczyszczalni stężenia mikroplastików (średnio 0-51 cząstek/L) były niższe niż w ściekach z oczyszczalni z tylko pojedynczym lub dwustopniowym oczyszczaniem (9×10^{-4} – 447 cząstek/L) [30]. Tak wysoka efektywność we wszystkich typach oczyszczalni wynika z faktu, że większość cząstek tworzyw sztucznych jest zatrzymywanych przez osad czynny. Badania osadu czynnego wykazują obecność od ok. 400 do 7000 cząstek/ kg mokrego osadu lub 1500 – 170000 cząstek/kilogram suchej masy [30]. Oszacowano, że w oczyszczalni o przepustowości 10000 m^3/doba wraz z osadem czynnym usuwanych jest ok. $4,6 \times 10^8$ cząstek mikroplastików rocznie [30]. W trakcie procesu oczyszczania 20% różnych mikroodpadów, w tym mikroplastików, jest zawracane do głównego strumienia ścieków wraz ze strumieniem odzyskiwanej z osadu wody, zaś 80% pozostaje w osadzie i wraz z nim jest poddawane dalszej obróbce [30]. Wykorzystanie części osadów jako nawóz przyczynia się do wprowadzania mikroplastików oraz zaadsorbowanych na nich mikrozanieczyszczeń organicznych i metali ciężkich do gleb [30]. Uważa się, że tworzywa sztuczne wprowadzane tą drogą do środowiska glebowego wpływają negatywnie na kondycję mikrobiomu glebowego oraz na pozostałe organizmy je zasiedlające. Dodatkowo, w wyniku wypłukiwania przez wody opadowe, zwiększają obciążenie wód powierzchniowych ładunkiem mikroplastików [30]. Dane te sugerują, że pilnie potrzebne jest podjęcie intensywnych prac nad opracowaniem nowych technologii oczyszczania znacząco zmniejszających ilości mikrocząstek tworzyw sztucznych zrzucanych do systemów wodnych wraz ze ściekami oczyszczonymi. Konwencjonalne oczyszczalnie, pomimo potwierdzonej wysokiej efektywności usuwania mikroplastików (80-99%), nie były projektowane do tego celu. Niezbędne są nowe technologie, które pozwoliłyby na znaczące zredukowanie strumienia cząstek „uciekających” z oczyszczalni. Badania nad modyfikacjami starych lub opracowaniem nowych sposobów redukcji wprowadzanych mikroplastików są w chwili obecnej na początkowym etapie. Procesy wykorzystywane do tego celu to filtracja na filtrach piaskowych [31,32] lub membranowych [33],

koagulacja, flotacja [31,32] lub bioreaktory membranowe [32]. Stwierdzono, że za pomocą koagulacji z wykorzystaniem soli glinu można usunąć praktycznie wszystkie cząstki o wielkości $> 20 \mu\text{m}$ [31] oraz część mniejszych. Filtracja membranowa jest bardzo wydajnym sposobem eliminowania mikroplastików pozwalającym na zatrzymane 99,99% wszystkich mikrocząstek [32,33]. Jednak praca takich instalacji nie jest pozbawiona wad. Obserwowane jest osadzanie się mikroplastików wewnątrz por membran prowadzące do zmniejszenia ich rozmiarów oraz przyspieszające zjawiska zasiedlenia membran przez mikroorganizmy prowadzące do blokowania filtrów. Kolejnym problemem jest niska efektywność zatrzymywania mikrowłókien przez filtry membranowe. Porównanie efektywności eliminacji mikroplastików za pomocą różnych procesów pokazuje, że najbardziej efektywne są bioreaktory membranowe (99,9% redukcji), następnie filtry piaskowe (97%), flotacja rozpuszczonym powietrzem (95%) i na końcu procesy filtracji na dyskach filtracyjnych (40-98,5%) [32]. Wydajność usuwania zależy od zastosowanych warunków fizykochemicznych procesu oraz stopnia oczyszczenia ścieku (ściek surowy, po wstępnym oczyszczeniu) [32]. Prowadzone są również badania dotyczące wykorzystania mikroorganizmów wodnych do degradacji mikroplastików [33]. Stwierdzono, że niektóre bakterie, grzyby lub glony za pomocą specyficznych enzymów (np. PETaza lub MHETaza) powodują hydrolizę polimerów do prostych monomerów, które wykorzystują jako źródło węgla [33]. Wadą tych naturalnych procesów jest długi czas trwania, który nie pozwala na zastosowanie ich w konwencjonalnych instalacjach oczyszczających. Związane jest to między innymi z hydrofobowością powierzchni cząstek mikroplastików, która utrudnia adhezję komórek bakterii i tworzenie biofilmu na powierzchni [33]. Zaobserwowano, że cząstki tworzyw sztucznych, które uległy starzeniu pod wpływem czynników biotycznych lub abiotycznych są łatwiej kolonizowane przez mikroorganizmy wodne. Sugeruje to konieczność użycia reagentów pozwalających na chemiczną modyfikację powierzchni cząstek plastików bądź degradację do krótszych fragmentów łańcucha polimerowego a nawet do monomerów [34]. Są to silne utleniacze wykorzystywane w zaawansowanych procesach utleniania takie jak fotoliza promieniowaniem UV, ozonoliza, $\text{UV}/\text{H}_2\text{O}_2$, odczynnik Fentona czy nadsiarczany [34].

Ze względu na trwałość wiązań C-C szkieletu polimerowego, tworzywa sztuczne wykazują wysoką odporność na działanie promieniowania z zakresu UV i Vis. Większość polimerów, zwłaszcza nasycone polimery węglowodorowe takie jak polipropylen, polistyren i polichlorek winylu ulegają fotolizie jedynie pod wpływem próżniowego UV. Z tej grupy polimerów tylko PET jest wrażliwy na działanie promieniowania o niższej energii (200-400 nm). Również polistyren ze względu na stabilizujące działanie pierścieni aromatycznych wykazuje wysoką odporność na wpływ promieniowania z zakresu próżniowego UV. Podobnie, polimery środowiskowe zawierające dodatkowo barwniki lub związki mające na celu ich stabilizację i działanie protekcyjne w stosunku do światła nie ulegają fotolizie. Z tego względu naświetlanie promieniowaniem UV nie jest rozpatrywane jako efektywny sposób usuwania mikroplastików ze ścieków. Pomimo tego, że przeprowadzone eksperymenty wykazały, iż naświetlanie prowadzi do powierzchniowych zmian struktury, zwiększenia hydrofilowości takich cząstek w wyniku pojawienia się ugrupowań karbonylowych, karboksylowych lub hydroksylowych, to związane z tą operacją nakłady energetyczne, efekty filtra wewnętrznego powodowane przez naturalną matrycę oraz wymagany czas ekspozycji do

wywołania odpowiednich zmian sprawia, że to podejście nie znajduje zastosowania praktycznego [34].

Sprawdzono efektywność degradacji wybranych mikroplastików pod wpływem działania ozonu. Stwierdzono, że ozonoliza polietylenu powoduje zmniejszenie ich krystaliczności oraz pojawienie się grup hydroksylowych i karbonylowych na powierzchni cząstek. Efektywność procesu zależała od dawki ozonu, czasu trwania procesu, obecności katalizatora oraz pH [34,35]. Badania pokazały, że w pierwszym etapie powstają na powierzchni polietylenu rodnikowe ugrupowania nadtlenkowe, które w dalszych etapach przekształcają się w grupy karboksylowe i karbonyłowe [35]. Sprawdzono podatność niepolarnych polimerów węglowodorowych (polipropylen, polistyren i polichlorek winylu) na działanie ozonu [34]. Spośród badanych tworzyw sztucznych polistyren okazał się najmniej odporny na działanie ozonu [34].

Kolejnym testowanym procesem zaawansowanego utleniania była klasyczna reakcja Fentona i foto-Fentona. Oba procesy polegają na generowaniu rodników hydroksylowych w wyniku reakcji pomiędzy H_2O_2 a jonami Fe^{2+} . Na efektywność działania obu procesów wpływa stosunek molowy H_2O_2/Fe^{2+} oraz pH, które powinno być utrzymywane w granicach 3-3,5. Klasyczną reakcją Fentona wykorzystano do utlenienia mikroplastików PET, PP, PVC, PE i spienionego PS o wielkości cząstek 150-250 μm [33]. Eksperyment prowadzono przez 7,5 godziny. Po tym czasie stwierdzono zmniejszenie rozmiaru cząstek oraz wzrost ich hydrofilowości. Zaobserwowano ok. 10% spadek masy badanych polimerów niezależnie od ich rodzaju [33]. Analiza SEM wykazała zmiany morfologii powierzchni mikrocząstek, pojawienie się pofałdowań i dziur, które były największe w przypadku PVC i PS [33]. Sprawdzono efektywność degradacji mikrocząstek PVC i PP rodnikami hydroksylowymi w układzie heterogenicznym. Jako katalizatora użyto nanoprepy ZnO pokryte Fe^0 [34]. Po 7 dniach eksperymentu stwierdzono zmniejszenie cząstek PVC do 28 μm oraz PP do 53 μm oraz zmniejszenie ich objętości, odpowiednio o 94% (PVC) i 96% (PP). Zarejestrowane widma rentgenowskie fotoelektronów wykazały tworzenie na ich powierzchni grup C=O i O-C-O. Ogólnie, procesy Fentona i foto-Fentona oraz ich modyfikacje w sposób efektywny wpływają na degradację mikrocząstek tworzyw sztucznych. Reakcje z rodnikami hydroksylowymi prowadzą nie tylko do powstania ugrupowań hydrofilowych ale również do przerwania wiązań -C-C- i tworzenia krótszych fragmentów polimeru [34]. Wadą tych reakcji jest konieczność kontroli pH w trakcie całego procesu oraz powstawanie osadu tlenków i wodorotlenków żelaza, który jest wtórnym odpadem wymagającym utylizacji [34].

W ostatnich latach coraz większą uwagę badaczy zwraca wykorzystanie rodników siarczanowych $SO_4^{\cdot-}$ powstających w wyniku rozpadu odpowiednich prekursorów: soli kwasów nadtlenodsiarkowego(VI) lub nadtlenomonosiarkowego(VI). Charakteryzuje je wysoki potencjał redoks wynoszący 2,437 V oraz większa trwałość niż rodników hydroksylowych. Właściwość ta sprawia, że są obiecującym reagentem do degradacji opornych zanieczyszczeń, w tym mikrocząstek polimerów środowiskowych [34]. Dodatkowo, działają efektywnie w szerokim zakresie pH. Ponieważ kinetyka homolitycznego rozpadu wiązania nadtlenkowego w nadsiarczanach jest zbyt mała aby stężenie czynnika utleniającego w środowisku reakcji było wystarczające, zastosowanie nadsiarczanów wymaga użycia aktywatorów. Nadsiarczany mogą być aktywowane poprzez dostarczenie energii (ogrzewanie, sonoliza, promieniowanie UV) lub aktywację chemiczną [34]. Sprawdzono działanie nadsiarczanów aktywowanych termicznie na cząstki polistyrenu (PS), polietylenu (PE) i polichlorek winylu (PCV). Po 10 dniach

ekspozycji zaobserwowano na powierzchni badanych granulek pojawienie się pęknięć i wgłębień, zaś po 30 dniach zwiększenie chropowatości powierzchni przy jednoczesnym znaczącym zmniejszeniu rozmiaru cząstek [34].

W przypadku PE i PS stwierdzono znaczące zwiększenie hydrofobowości, natomiast nie stwierdzono takich zmian na powierzchni PVC, który okazał się w warunkach eksperymentu odporny na działanie rodników siarczanowych [34].

Chlorowanie jest ciągle wykorzystywanym sposobem uzdatniania wody pitnej, która jest transportowana do odbiorców rurami z tworzyw sztucznych, najczęściej PVC lub HDPE. Trwałość tych materiałów pod wpływem rodników HO[•], Cl[•], OCl[•] i Cl₂^{•-} była sprawdzana pod kątem powstawania chloroformów niż ze względu na potencjalne zastosowanie chlorowania jako metody usuwania cząstek tworzyw sztucznych. Zbadano wpływ NaOCl na mikrofragmenty PP, HDPE i PS stosując różne stężenia utleniacza. Nie stwierdzono zmian widm Ramana tworzyw PP i HDPE dla stężeń używanych w uzdatnianiu wody pitnej oraz w dezynfekcji ścieków, jednak dla wysokich stężeń generowanego chloru (36000g min/L) zaobserwowano zmiany świadczące o tworzeniu na powierzchni HDPE wiązań C-Cl.

Badano wpływ chlorowanej wody (5000 ppm Cl, pH 6,5) na trwałość płytek HDPE o różnej grubości i otrzymanych w różny sposób: z dodatkiem barwnika, z wprasowaną żywicą. Zaobserwowano stopniowy spadek stężenia chloru do 245-260 ppm oraz zmianę barwy barwionego tworzywa. Wyniki te świadczą o stopniowym zachodzeniu reakcji pomiędzy badanym tworzywem sztucznym a rodnikami tworzącymi się w wodzie takich jak HO[•], Cl[•] [34]. Ze względu na ich dużą reaktywność, procesy te zachodzą na powierzchni materiału polimerowego prowadząc do powstania ugrupowań karbonylowych, inicjując proces autoutleniania HDPE, poprzez tworzenie grup wodoronadtlenkowych i ich dalszy rozkład do innych reaktywnych form [34]. PVC wykazuje znacznie wyższą odporność na działanie chlorowanej wody. Tym niemniej wykazano tworzenie grup C=O, C=C i C-Cl na powierzchni PCV po ekspozycji na chlorowaną wodę o temperaturze 70 °C.

Wnioski: Przytoczone wyniki badań pokazują, że problem obecności mikroplastików w środowisku jest bardzo złożony. Na dzień dzisiejszy nie istnieją skuteczne technologie, które pozwalałyby na całkowite usunięcie tworzyw sztucznych z oczyszczanych wód a nie tylko na ich transfer z matrycy wodnej do osadu czynnego. Przytoczony krótki przegląd wskazuje na konieczność kompleksowego podejścia do tego problemu łączącego procesy fizykochemiczne, z oczyszczaniem biologicznym w celu zmniejszenia ładunku tworzyw sztucznych zrzucanych ze ściekami oczyszczonymi do wód powierzchniowych.

Literatura:

1. PlasticsEurop Market Research Group, październik 2022.
2. E.J. Carpentier, K.L. Smith Jr., Science, 175 (1972) 1240.
3. E.J. Carpentier, S.J. Anderson, G.R. Harvey, H.P. Miklas, B.B. Peck, Science, 178 (1972) 749.
4. R.C. Thompson, The Handbook of Environmental Chemistry, Founding Ed. O. Hutzinger, Editors-in-Chief: D. Barcelo, A. G. Kostianoy; Vol. 78 Hazardous Chemicals Associated with Plastics in the Marine Environment. Vol. Eds: H. Takada, H. K. Karapanagioti; Springer International Publishing AG 2019.
5. H. Yang, G. Chen, J. Wang, Toxics, 9 (2021) 41.
6. N.B. Hartmann, T. Huffer, R.C. Thompson, M. Hasselov, A. Verschoor, A.E. Daugaard, S. Rist, T. Karlsson, N. Brennholt, M. Cole, M.P. Herrling, M. C. Hess, N. P. Ivleva, A. L. Lusher, M. Wagner, Environmental Science & Technology, 53 (2019) 1039.

7. K.N. Fotopoulou, H.K. Karapanagioti. [in]: The Handbook of Environmental Chemistry, Founding Ed. O. Hutzinger, Editors-in-Chief: D. Barcelo, A. G. Kostianoy; Vol. 78 Hazardous Chemicals Associated with Plastics in the Marine Environment. Vol. Eds: H. Takada, H. K. Karapanagioti; Springer International Publishing AG 2019.
8. J. Reineccius, M. Schönke, J.J. Waniek, Environmental Science & Technology, 57 (2023) 963.
9. A.F. Schwarz, T.N. Ligthart, E. Bourkis, T. van Harmelen, Marine Pollution Bulletin, 143 (2019) 92.
10. Soeun Eo, Sang Hee Hong, Young Kyoung Song, Gi Myung Han, Seongbong Seo, Won Joon Shim, Water Research, 200 (2021) 117238.
11. S. Sarijan, S. Azman, M. Ismid Mohd Said, M. Hidayad Jamal, Environmental Science and Pollution Research, 28 (2021) 1341.
12. E.D. Okoffo, S. O'Brien, F. Ribeiro, S.D. Burrows, T. Toapanta, C. Rauert, J.W. O'Brien, B.J. Tscharre, X. Wang, K. V. Thomas, Environmental Science: Process & Impacts Journal, 35 (2021) 240.
13. C. Serra-Goncalves, J. L. Lavers, A. L. Bond, Environmental Science & Technology, 53 (2019) 12158.
14. S. Abbasi, A. Turner, M. Hoseini, H. Amiri, Environmental Science & Technology, 55 (2021) 5993.
15. O. Mbachu, G. Jenkins, Ch. Pratt, P. Kaparaju, Water, Air Soil Pollution, 231 (2020) 85.
16. M. Bergmann, F. Collard, J. Fabres, G.W. Gabrielsen, J.F. Provencher, Ch. M. Rochman, E. van Sebille, M. B. Tekman, Nature Reviews Earth & Environment, 3 (2022) 323.
17. S. Kühn, E. L. Bravo Rebolledo, J. A. van Franeker. Chapter 4. Deleterious Effects of Litter on Marine Life [in]: Marine Anthropogenic Litter, Eds.: M. Bergmann, L. Gutow, M. Klages; Springer 2015.
18. D. Gateuille, E. Naffrechoux, WIREs Water, e1600. <https://doi.org/10.1002/wat2.1600>.
19. L. Qiang, J. Cheng, S. Mirzoyan, L.J. Kerkhof, M.M. Haggblom, Environmental Science & Technology, 55 (2021) 16402.
20. B Li, W. Liang, Q.-X. Liu, Sh. Fu, C. Ma, Q. Chen, L. Su, N.J. Craig, H. Shi, Environmental Science & Technology, 55 (2021) 10471.
21. M. Cole, P. Lindeque, E. Fileman, C. Halsband, R. Goodhead, J. Moger, T. S. Galloway, Environmental Science & Technology, 47 (2013) 6646.
22. R. Mercogliano, C.G. Avio, F. Regoli, A. Anastasio, G. Colavita, S. Santonikola, Journal of Agricultural and Food Chemistry, 68 (2020) 5296.
23. A. Kuttykattil, S. Raju, K.S. Vanka, G. Bhagwat, M. Carbery, S.G.T. Vincent, S. Raja, T. Palanisami, Environmental Science and Pollution Research, 30 (2023) 930.
24. Q. Liu, Z. Chen, Y. Chen, F. Yang, W. Yao, Y. Xie, Journal of Agricultural and Food Chemistry, 69 (2021) 10450.
25. K.D. Cox, G.A. Covernton, H.L. Davies, F. Juanes, S. E. Dudas, Environmental Science & Technology, 53 (2019) 7068.
26. R. Lehner, Ch. Weder, A. Petri-Fink, B. Rothen-Rtishauer, Environmental Science & Technology, 53 (2019) 1748.
27. F. Murphy, C. Ewins, F. Carbonnier, B. Quinn, Environmental Science & Technology, 50 (2016) 5800.
28. W. Pol, A. Żmijewska, E. Stasińska, P. Zieliński, Water, Air & Soil Pollution, 233 (2022) 140.
29. A. Abenyaka, I. Werellangma, P. Ngoc-Bao, M. Hengesbaugh, P. Gajanayake, B. Nallaperuma, S. Karkour, X.-T.Bui, N. Itsubo. Str. 311-337, Chapter 11- Microplastics in water treatment plants. [in]: Current Developments in Biotechnology and Bioengineering. Advances in Biological Wastewater Treatment Systems. Edited by: X.-T. Bui, D. Duc Nguyen, P.-D. Nguyen, H. Hao Ngo, A. Pandey. Elsevier 2022.
30. J. Sun, X. Dai, Q. Wang, M.C.M. van Loosdrecht, B.-J. Ni, Water Research, 152 (2019) 21.
31. S.-H. Na, M.-J. Kim, J.-T. Kim, S. Jeong, S. Lee, J. Chung, E.-J. Kim, Water Research, 202 (2021) 117417.
32. J. Talvitie, A. Mikola, A. Koistinen, O. Setälä, Water Research, 121 (2017) 401.
33. T.K. Dey, Md. E. Uddin, M. Jamal, Environmental Science Research, 28 (2021)16925.
34. K. Bule Mozar, M. Miloza, V. Martinjak, M. Cvetnic, H. Kusic, T. Bolanca, D. Kucic Grigić, S. Ukić, Separations, 10 (2023) 132.
35. D. Patel, J. Wu, P. Chan, S. Upreti, G. Turcotte, T. Ye, Chemical Engineering Research and Design, 90 (2012) 1800.

ZASTOSOWANIE FLUORESCENCJI RENTGENOWSKIEJ DO OZNACZANIA ZAWARTOŚCI SiO_2 W PRODUKTACH NAWAZOWYCH

J. BARAN, A. LASSAK, M. KONDRACKA, Sieć Badawcza Łukasiewicz – Instytut Nowych Syntez Chemicznych, Laboratorium Analityczne, al. Tysiąclecia Państwa Polskiego 13A, 24-110 Puławy.

Abstrakt: Opracowano przeprowadzenie procesu walidacji metody oznaczania zawartości SiO_2 w produktach nawozowych z wykorzystaniem fluorescencji rentgenowskiej. Oznaczenie analitu w próbach prowadzono metodą spektrometrii fluorescencji rentgenowskiej. Walidacja metody badawczej to jeden z elementów sterowania jakością w laboratorium. Norma PN-EN ISO/IEC 17025:2018-02 wskazuje konieczność walidacji metod nieznormalizowanych. Przeprowadzony proces walidacji pozwala na właściwą interpretację uzyskiwanych wyników.

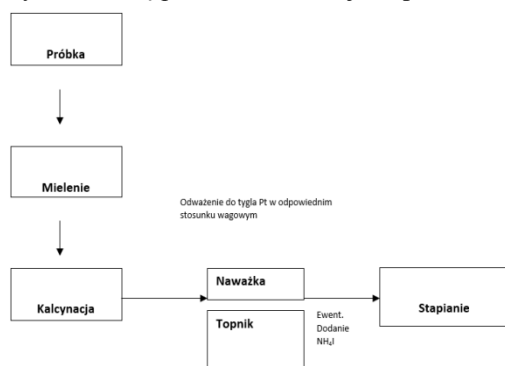
Wprowadzenie: Odpowiednio zbilansowane nawożenie upraw wpływa na zwiększenie wielkości i stabilności plonu, poprawia jego wartość biologiczną i technologiczną dodatkowo wpływając na żyzność i zasobność gleby. Wśród szeregu produktów nawozowych, które są powszechnie wykorzystywane w rolnictwie, znajdują się środki wspomagające uprawę roślin, takie jak mączki uzyskiwane m.in. z dolomitów, wapieni i innych skał węglanowych, bentonitu, gipsu, fosforytów oraz bazaltoidów. Ze względu na ich naturalne pochodzenie oraz brak kontroli nad składem, niemal wszystkie substancje tego rodzaju dostarczają glebie pojedynczych składników mineralnych. Mączki bazaltowe (klasyfikowane jako polepszacz gleby) są wyjątkiem i umożliwiają uzupełnienie większości składników pokarmowych w glebie. Charakteryzuje je złożony skład chemiczny, w którym przeważają takie pierwiastki jak wapń (ok. 7,5%), magnez (ok. 9,4%) należące do składników pokarmowych oraz krzem (ok. 24%) określany jako składnik pożyteczny, mający pozytywny wpływ na roślinę uprawną [1-3].

Krzem należy do pierwiastków występujących w największych ilościach w skorupie ziemskiej. Mimo dużej zawartości w glebie w przeważającej większości jest niedostępny dla roślin. Dokarmianie roślin krzemem pozytywnie wpływa na wiele czynników związanych z ich rozwojem. Wykazano korzystne działanie tego pierwiastka na procesy metaboliczne i fizjologiczne roślin. Krzem odpowiada głównie za tworzenie mechanizmów obronnych przed niekorzystnymi czynnikami środowiskowymi, przez co rośliny stają się bardziej odporne na stres, uszkodzenia mechaniczne, charakteryzuje je oszczędna gospodarka wodna, większa zdrowotność i produkcja biomasy. Nawożenie nalistne krzemem może prowadzić do zwiększenia zawartości chlorofilu w tkance asymilacyjnej roślin oraz intensyfikować proces syntezy cukrów a także zwiększać aktywność niektórych enzymów [4,5].

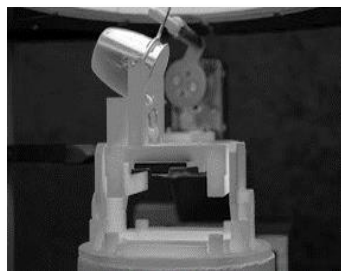
Analiza zawartości mączek bazaltowych techniką ICP-OES wymaga przygotowania próbek w postaci roztworów. Istnieje konieczność zastosowania silnie utleniających mieszanin kwasów nieorganicznych. Warunki te, w przypadku wyższych zawartości krzemu, sprzyjają powstawaniu nierozpuszczalnego tlenku tego pierwiastka. Wytrąca się on na dnie i ściankach naczyń laboratoryjnych w postaci amorficznego osadu, w efekcie czego wyniki oznaczeń krzemu są zaniżone. Ze względu na trudności w przygotowaniu

próbek do badań zdecydowano się na analizę mączek bazaltowych przy użyciu fluorescencji rentgenowskiej z dyspersją długości fali. Technika WDXRF, oprócz braku konieczności mineralizacji próbek do badań charakteryzuje się szybkością analizy oraz możliwością jednoczesnego oznaczania wielu pierwiastków (od Be do U) w dużym zakresie stężeń (do 100%) [6,7].

Część eksperymentalna: Do analizy składu pierwiastkowego mączek bazaltowych wykorzystano program analityczny FX-Raw Professional, który przeznaczony jest do analizy składu chemicznego m. in. próbek geologicznych, minerałów czy kopalni, przygotowanych uprzednio w formie tabletek stapianych. Schemat, według którego wykonywane są pastylki przedstawiono na rys.1. Na rys.2 przedstawiono moment wylewania się próbki zmieszanej z topnikiem na kokilę platynową.



Rys.1. Schemat przygotowania próbek w postaci tabletek stapianych.

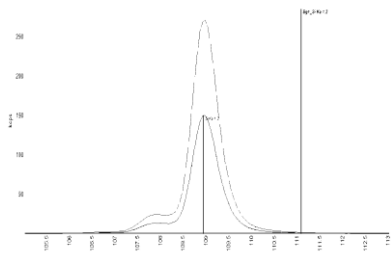


Rys.2. Proces wylewania stopionej próbki z topnikiem na kokilę platynową.

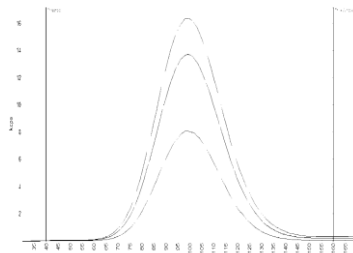
Program FX-Raw Professional opracowano na krzywych kalibracyjnych wykonanych dla poszczególnych pierwiastków na podstawie bazy wzorców przygotowanych przez firmę FLUXANA – na wyposażeniu laboratorium znajdują się certyfikowane materiały odniesienia oraz syntetycznie przygotowane wzorce. Metoda oznaczania zawartości SiO₂ w produktach nawozowych takich jak mączki bazaltowe metodą WDXRF jest nieznormalizowaną, dlatego, w celu jej zastosowania należy przeprowadzić proces walidacji [8].

Wyniki: W procesie walidacji metody analitycznej ocenie poddano następujące parametry: specyficzność i selektywność, określono zakres roboczy i charakterystykę krzywej kalibracyjnej. Dodatkowo oznaczono takie parametry jak powtarzalność, odtwarzalność wewnątrzlaboratoryjna, poprawność czy też odzysk, czyli obciążenie metody [8]. Specyficzność i selektywność potwierdzono na etapie tworzenia programu analitycznego. Określono zestaw optymalnych parametrów pomiarowych dla krzemu Si (linia: *Ka1,2*; kąt $2\theta=109^\circ$; kryształ analityczny: *PET*; detektor: *FPC*, kolimator: *0,4*) oraz znaleziono położenie kryształu analizującego w pozycji dającej maksymalną intensywność linii analitycznej w widmie danego pierwiastka. Wykonano widmo oraz profil energetyczny (rys.3 i 4). Stwierdzono, że w danych warunkach metoda XRF jest wrażliwa jedynie na analizowany pierwiastek. Ewentualne interferencje są korygowane

metodą korekcji matematycznych na etapie tworzenia krzywych kalibracyjnych. Parametry krzywej kalibracyjnej zestawiono w Tabeli 1.



Rys.3. Widmo dla kanału pomiarowego Si Kα1,2



Rys.4. Profil energetyczny dla kanału pomiarowego Si Kα1,2.

Tabela 1. Parametry krzywej kalibracyjnej.

Parametr	Wartość
Zakres roboczy krzywej	29,11 – 66,79% m/m SiO ₂
Ilość punktów	8
Równanie krzywej	$y=1,4382x+0,9312$
Resztowe odchylenie standardowe	0,8302
Współczynnik korelacji	0,9990

W przypadku określenia parametrów walidacyjnych przeprowadzono eksperymenty polegające na pomiarach próbek rzeczywistych o znanym (oznaczonym metodą odniesienia - ICP-OES) stężeniu SiO₂ (w materiale niewyprażonym): Pr. 1- zawartość SiO₂ = 31,4 ± 5,4% m/m; LOI= 6,47% m/m, Pr. 2-zawartość SiO₂ = 66,9 ± 12,2 % m/m; LOI= 3,13% m/m. Badano także zawartość SiO₂ w certyfikowanym materiale odniesienia SRM 688 Basalt Rock (wartość odniesienia $x_{odn} = 48,4 \pm 0,1$; % LOI= 0,00% m/m). Materiały do badań dobrano w taki sposób, by badana zawartość SiO₂ znajdowała się na początku, w środku i na końcu zakresu roboczego krzywej wzorcowej. Otrzymane w procesie walidacji wyniki zestawiono w Tabeli 2.

Tabela 2. Wartości parametrów walidacji metody oznaczania zawartości SiO₂ metodą WDXRF.

Parametr walidacji	Wartości	Kryteria akceptacji
Powtarzalność - parametr wyznaczany na podstawie odchylenia standardowego serii pomiarów przeprowadzonych w tych samych warunkach.		
Odchylenie standardowe powtarzalności S_{powt}	$S_{powt,min}=0,18$ % m/m $S_{powt,max}=0,33$ % m/m $F_{eksp}=3,39$ $F_{k(0,95;9)}=3,18$	Założenie $F_{eksp} < F_k$ nie spełnione; Wariancje różnią się od siebie
Względne odchylenie standardowe RSD	$RSD_{min}=0,006$ $RSD_{max}=0,005$ $F_{eksp}=1,23$ $F_{k(0,95;9)}=3,18$	Założenie $F_{eksp} < F_k$ spełnione; Wariancje nie różnią się od siebie istotnie

Granice powtarzalności $r_{powtmin}, r_{powtmax}$	$r_{powtmin} = 0,56\% \text{ m/m}$ $r_{powtmax} = 1,09\% \text{ m/m}$	Założenie – różnica pomiędzy dwoma wynikami jest mniejsza niż $r_{powtmin}/r_{powtmax}$ -spełnione
Współczynnik zmienności CV	CV<5%	Założenie CV≤5% spełnione
Odtwarzalność wewnątrzlaboratoryjna – parametr wyznaczany na podstawie odchylenia standardowego serii pomiarów, uzyskanych w danym laboratorium w dłuższym okresie czasu. Czynniki zmienne brany pod uwagę to analityki.		
Odchylenie standardowe powtarzalności $s_{powt.}$	$s_{powt.} = 0,31\% \text{ m/m}$	Wartość odchylenia standardowego odtwarzalności jest równa odchyleniu standardowemu powtarzalności; osoba wykonująca analizy nie ma wpływu na wynik
Odchylenie standardowe odtwarzalności $s_{odtw.}$	$s_{odtw.} = 0,31\% \text{ m/m}$	
Granica odtwarzalności r_{odtw}	$r_{odtw} = 0,86\% \text{ m/m}$	
Poprawność - miarą poprawności jest całkowity błąd systematyczny, czyli różnica pomiędzy wynikiem badania, a wartością odniesienia.		
Błąd względny δ_{wz}	$\delta_{wz} = 0,6\%$	Kryterium akceptacji $\delta_{wz} \leq 5\%$ spełnione
Odzysk (obciążenie metody) - wielkość i rodzaj błędów systematycznych występujących podczas badań, można określić analizując obciążenie. Badanie obciążenia pomiaru kończy się wykryciem i ewentualną korekcją błędu systematycznego podczas analizy próbek rzeczywistych. Ilościowym przedstawieniem tego składnika błędu jest odzysk.		
Odzysk R	$R_1 = 96\%$ $R_2 = 97\%$ $R_3 = 99\%$	Założenie $95\% < R < 105\%$ spełnione
Test t-Studenta dla wartości eksperymentalnych t_α, t_β	$t_\alpha = 0,9700$ $t_\beta = 0,3952$ $tk(0,95;1) = 12,7062$	Założenie $t_\alpha < t_k$ oraz $t_\beta < t_k$ spełnione; Dla zadanego poziomu ufności można przyjąć, że testowana różnica nie jest istotna ($\alpha=1, \beta=0$).

Wnioski: Metoda WDXRF znajduje zastosowanie w określaniu zawartości SiO₂ w mączkach bazaltowych. Otrzymane w procesie walidacji wartości parametrów odpowiadają kryterium akceptacji. Wykorzystanie fluorescencji rentgenowskiej do oznaczania krzemu pozwoli na uzyskanie szybszych i dokładniejszych wyników z zachowaniem zasad zielonej chemii.

Literatura:

1. H. Dittmar, M. Drach, R. Vosskamp, M. Trenkel, R. Gutser, G. Steffens: Fertilizers, 2. Types. Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, 14 (2012) 199.
2. Ustawa o nawozach i nawożeniu – Dz. U. 2007 Nr 147 poz. 1033.
3. M.P. Mierzejewski, Nawozowe mączki bazaltowe w zastosowaniu rolniczym. Polski Klub Ekologii, Okręg Dolnośląski.
4. M.V. Sorto, M. do Cormo Lana, L. Ranpin, J.S. Rosset, J.R. Wobeto, M. Ecco, D. Basegio, P. Ferreira da costa, African Journal of Agricultural Reserch, 9 (2019) 956.
5. Y-X. Zhu, H-J. Gong, J-L. Yyn, Plants, 147 (2019) 1.
6. P. Knapik, Journal of Metallic Materials, 73 (2021) 29.
7. P.J. Potts, A.T. Ellis, P. Kregsamer, C. Strel, C. Vanhoof, M. West, P. Wobranschek, Journal of Analytical Atomic Spectrometry, 20 (2005) 1124.
8. E. Bulska, Metrologia Chemiczna, MALAMUT, Warszawa 2012.

ZASTOSOWANIE ABSORPCYJNEJ SPEKTROMETRII ATOMOWEJ DO OCENY PROCESU TWORZENIA ADDUKTU MOCZNIKA Z KWASEM FOSFOROWYM(V)

J. ZIELIŃSKI, P. OWSIAK, S. PENKALA, M. BRAUN-GIWERSKA, M. KANIEWSKI, J. HOFFMANN, Politechnika Wrocławska, Wydział Chemiczny, Katedra Inżynierii i Technologii Procesów Chemicznych, Wybrzeże Stanisława Wyspiańskiego 27, 50-370 Wrocław.

Abstrakt: Przeprowadzono badania otrzymywania fosforanu mocznika z modelowych roztworów odczynnikowego kwasu fosforowego(V) zanieczyszczonych dodatkowo kadmem. Sprawdzone wpływ stosunku molowego użytych reagentów oraz temperatury i czasu krystalizacji na wydajność syntezy. Produkty analizowano na zawartość kadmu w celu określenia zależności stopnia przejścia kadmu z surowców do produktu. Do analizy wykorzystano metodę absorpcyjnej spektrometrii atomowej z atomizacją w płomieniu (FAAS). Wyniki badań pokazują, że najważniejszym parametrem decydującym o wydajności syntezy fosforanu mocznika jest stężenie użytego kwasu fosforowego(V). Fosforan mocznika najłatwiej krystalizuje z roztworów stężonych – osiągnięta wydajność wynosi 75-85%. Z roztworów rozcieńczonych fosforan mocznika krystalizuje tylko przy obniżonej temperaturze krystalizacji (10-15 °C) z wydajnością nie przekraczającą 35%. Pomniejszy wpływ na wydajność syntezy ma temperatura, czas krystalizacji oraz stosunek molowy użytych reagentów.

Wprowadzenie: W obecnych czasach stale poszukuje się nowych rozwiązań i technologii, które mają na celu poprawienie wydajności procesów nawożenia oraz zwiększenie uzyskanych plonów. Obok konwencjonalnych, mineralnych nawozów azotowych na bazie azotanu(V) amonu coraz większego znaczenia nabierają formułacje zawierające w swoim składzie mocznik. Przykładem takiej substancji jest fosforan mocznika o wzorze sumarycznym $\text{CO}(\text{NH}_2)_2 \cdot \text{H}_3\text{PO}_4$. Jest to związek chemiczny, który w swoim składzie zawiera dwa główne składniki pokarmowe – azot i fosfor w formach przyswajalnych dla roślin. Składniki te odgrywają kluczową rolę w rozwoju upraw. Dodatkowo, fosforan mocznika może być również stosowany jako dodatek do pasz zwierzęcych [1-3].

Fosforan mocznika można syntezować w wyniku bezpośredniej reakcji kwasu fosforowego z mocznikiem. Aby uzyskać zadowalającą wydajność syntezy, trzeba odpowiednio dobrać parametry procesowe, do których należą m.in.: stężenie kwasu fosforowego, stosunek molowy reagentów czy temperatura chłodzenia (krystalizacji). Istotnym problemem tego procesu są naturalne zanieczyszczenia towarzyszące surowcom fosforowym, obecne również w powstającym na ich bazie ekstrakcyjnym kwasie fosforowym [4,5].

Istotnym zanieczyszczeniem towarzyszącym surowcom fosforowym jest m.in. kadm. Jest to szkodliwa substancja powodująca wiele chorób (m.in. anemię) i zaliczana do czynników mutagennych. Rośliny przyswajają kadm stosunkowo łatwo z gleby, przez co jest on akumulowany w łańcuchu pokarmowym. Wobec zaostrzających się limitów dotyczących maksymalnej dopuszczalnej zawartości kadmu w nawozach fosforowych, poszukuje się nowych metod, które pozwolą usuwać ten składnik w zadowalającym

stopniu ze stosowanych surowców fosforowych (zarówno skał fosforytowych, jak i ekstrakcyjnego kwasu fosforowego) [1,4,5].

Dzięki zastosowaniu techniki absorpcyjnej spektrometrii atomowej możliwe jest monitorowanie zawartości kadmu i innych pierwiastków w otrzymywanych produktach. Metoda ta pozwala określić zależności pomiędzy charakterystyką użytych surowców, sposobem ich przetwarzania, a składem otrzymywanych produktów końcowych [6].

Część eksperymentalna: Do przeprowadzenia badań przygotowano modelowe roztwory kwasu fosforowego(V) o stężeniach 39% mas., 57% mas. oraz 75% mas. H_3PO_4 poprzez rozcieńczenie odczynnikowego kwasu fosforowego(V) wodą demineralizowaną. Do roztworów dodano dodatkowo wzorzec jonów kadmu (roztwór $Cd(NO_3)_2$ o stężeniu 1000 mg Cd/dm^3) tak aby otrzymać zawartości kadmu w końcowym roztworze równą 60 mg Cd/kg roztworu kwasu.

Syntezę fosforanu mocznika prowadzono z odpowiedniego modelowego roztworu kwasu fosforowego(V). W tym celu 20 g roztworu przy ciągłym mieszaniu podgrzewano do temperatury ok. $40 \text{ }^\circ\text{C}$, po czym powoli dozowano odpowiednią ilość odczynnikowego mocznika (stosunek molowy mocznika do kwasu fosforowego(V) wynoszący 1:1 lub 1,25:1). Temperaturę utrzymywano i kontynuowano mieszanie do całkowitego rozpuszczenia się mocznika i otrzymania jednorodnego roztworu. Następnie roztwór pozostawiano w określonej temperaturze ($10 \text{ }^\circ\text{C}$, $15 \text{ }^\circ\text{C}$ – próbki były chłodzone lub w temperaturze otoczenia $28 \text{ }^\circ\text{C}$ – próbki pozostawione bez chłodzenia) do wykrystalizowania produktu. Powstałą zawiesinę po określonym czasie ($0,5 \text{ h}$, 4 h lub 24 h) sączono próżniowo na lejku Büchnera na sączkach miękkich. Otrzymany produkt stały suszono w temperaturze otoczenia przez 24 h .

Po procesie analizowano zawartość kadmu w otrzymanych produktach stałych. Wykorzystano metodę absorpcyjnej spektrometrii atomowej z atomizacją w płomieniu (FAAS) wykorzystując aparat Thermo Scientific ICE 3000 Series z uniwersalnym palnikiem 50 mm . Do pomiaru zawartości kadmu w próbkach zastosowano płomień powietrze-acetylen (A/A). Absorbancję próbek mierzono przy długości fali $228,8 \text{ nm}$ stosując płomień stechiometryczny (przepływ acetylenu $1,0\text{-}1,3 \text{ dm}^3/\text{min}$) i przegrodę o szerokości $0,5 \text{ mm}$.

Wyniki: Do obliczenia wydajności syntezy fosforanu mocznika wykorzystano wzór:

$$\eta = \frac{m_{\text{rzecz}}}{m_{\text{teor}}} \cdot 100\%$$

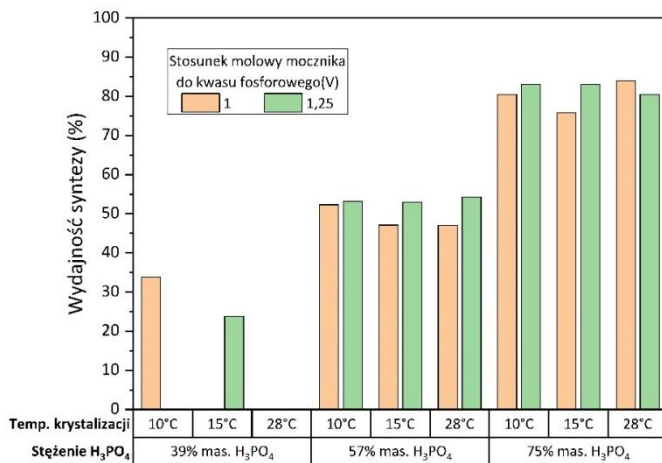
gdzie: η – wydajność syntezy [%], m_{rzecz} – masa otrzymanego produktu stałego [g], m_{teor} – masa teoretyczna fosforanu mocznika wynikająca z ilości kwasu fosforowego(V) obecnego w mieszaninie reakcyjnej [g].

Do obliczenia stopnia przejścia kadmu do produktu wykorzystano wzór:

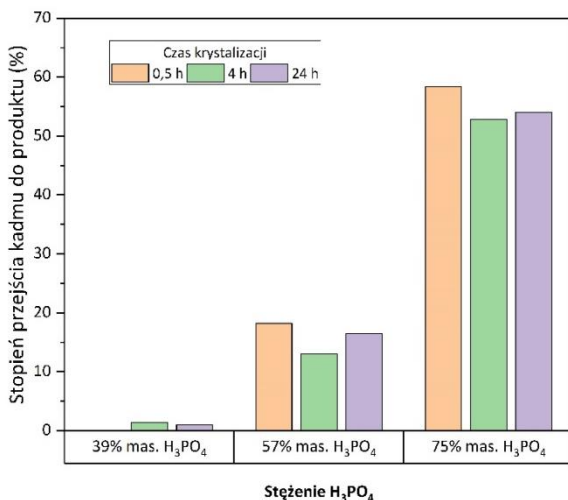
$$E = \frac{m_{\text{Cd}}^{\text{prod}}}{m_{\text{Cd}}^0} \cdot 100\% = \frac{c_{\text{Cd}}^{\text{prod}} m^{\text{prod}}}{c_{\text{Cd}}^0 m^0} \cdot 100\%$$

gdzie: E – Stopień przejścia kadmu do produktu [%], m – masa [g], c – stężenie [mg/kg], indeks dolny wskazuje pierwiastek którego dotyczy dana wielkość fizyczna, indeks górny wskazuje której fazy dotyczy dana wielkość fizyczna.

Wyniki z przeprowadzonych badań syntezy fosforanu mocznika przy zastosowaniu różnych parametrów procesowych przedstawiono na rys.1. oraz rys.2.



Rys.1. Wydajność syntezy fosforanu mocznika przy zastosowaniu różnych parametrów procesowych (czas krystalizacji – 24 h).



Rys.2. Wydajność syntezy oraz wyniki analizy zawartości kadmu dla wybranych próbek fosforanu mocznika (temperatura krystalizacji – 10 °C, stosunek molowy mocznika do kwasu fosforowego(V) – 1:1).

Przeprowadzone badania pozwalają sformułować wnioski dotyczące przebiegu syntezy fosforanu mocznika, a dodatkowo opracować metody otrzymywania tej substancji z uwzględnieniem najistotniejszych parametrów procesowych.

Wnioski: Najistotniejszym parametrem wpływającym na wydajność syntezy fosforanu mocznika jest stężenie początkowe zastosowanego roztworu kwasu fosforowego(V).

Fosforan mocznika najłatwiej krystalizuje z roztworów stężonych (75% mas. H_3PO_4) – osiągnięta wydajność wynosi 75-85%. Z roztworów rozcieńczonych (39% mas. H_3PO_4) fosforan mocznika krystalizuje tylko przy zastosowaniu chłodzenia roztworu poreakcyjnego. Otrzymywana wydajność nie jest większa niż 35%.

Temperatura krystalizacji szczególnie znacząco wpływa na wydajność procesu otrzymywania fosforanu mocznika przy stosowaniu rozcieńczonych roztworów kwasu fosforowego(V). Im niższa temperatura krystalizacji, tym wydajność procesu jest większa. Dla stężonych roztworów kwasu fosforowego(V) wpływ ten nie jest tak bardzo zauważalny.

Im wyższe stężenie kwasu fosforowego(V) tym mniejszy jest udział fazy ciekłej w końcowej mieszaninie. W takim przypadku znaczna część kadmu zawartego pierwotnie w roztworze kwasu przechodzi do produktu końcowego (nawet do 60%) pogarszając w ten sposób jego jakość i ograniczając możliwość zastosowania w rolnictwie.

Stosunek molowy użytych substratów nie wpływa zauważalnie na wydajność syntezy i zawartość kadmu w produkcie końcowym.

Literatura:

1. B. Cichy, H. Jaroszek, A. Paszek, *Chemik*, 68 (2014) 837.
2. A. Kołodziejczak, *Rozwój Regionalny i Polityka Regionalna*, 17/18 (2012) 89.
3. N. Rahman, P.J. Forrestal, *Agriculture*, 11 (2021) 1141.
4. Y.A. Mubarak, *Engineering Sciences*, 38 (2011) 1.
5. A. Cherrat, M. Bettach, Y. Ennaciri, H. El Alaoui-Belghiti, K. Benkhouja, *Moroccan Journal of Chemistry*, 8 (2020) 1024.
6. M. Długaszek, *Prace Instytutu Elektrotechniki*, 266 (2014) 87.

WYKORZYSTANIE ABSORPCYJNEJ SPEKTROMETRII ATOMOWEJ W OCENIE STOPNIA UWALNIANIA POTASU Z POLIHALITU

S. PENKALA, D. NIEWEŚ, E. KLEM-MARCINIAK, J. ZIELIŃSKI, J. HOFFMANN, Politechnika Wrocławska, Wydział chemiczny, Katedra Inżynierii i Technologii Procesów Chemicznych, Wybrzeże Wyspiańskiego 27, 50-370 Wrocław.

Abstrakt: Celem przeprowadzonych badań było określenie stopnia uwalniania potasu z polihalitu w roztworach wodnych. Badania polegały na poddaniu polihalitu działaniu wody demineralizowanej w trzech różnych wartościach temperatur 20 °C, 40 °C, 60 °C oraz zmianie czasu prowadzenia procesu. Proces prowadzono dla każdej temperatury w czasie jednej, dwóch i trzech godzin. W celu określenia stopnia uwolnienia potasu z badanego minerału, zbadano zawartość potasu każdej z próbek techniką AAS (Atomowej Spektrometrii Absorpcyjnej) i obliczono ilość uwolnionego potasu z polihalitu. Stwierdzono pozytywny wpływ zarówno czasu prowadzenia procesu i temperatury na ilość uwolnionego potasu.

Wprowadzenie: Obecność składników odżywczych roślin w glebie jest kluczowa dla ich rozwoju. Aby umożliwić roślinom prawidłowy i szybki wzrost konieczne jest dostarczanie składników w odpowiednich dawkach oraz zapobieganie ich niedoborom. Zarówno w przyrodzie jak i w uprawach rolnych suplementacja składników odżywczych nie zawsze bywa prawidłowa. We współczesnym rolnictwie nawozy odgrywają znamienne rolę w dostarczaniu do gleby składników odżywczych roślin w odpowiedniej dawce i postaci [1,2].

Potas pełni kluczowe funkcje we wzroście i rozwoju roślin. Jest obecny w glebie w stężeniach wyższych, niż inne składniki odżywcze roślin. Zawartość potasu w glebie może sięgać nawet 3% [3].

Poza obecnością potasu w glebie niezwykle istotna dla roślin jest jego dostępność. Łatwo dostępną formą potasu jest ta zawarta w roztworze glebowym. Potas wymienny stanowią także jony potasu zaadsorbowane elektrostatycznie na powierzchni minerałów glebowych i organicznych koloidów zawartych w glebie. Część potasu zawartego w glebie uwięziona jest w strukturze minerałów pomiędzy ich warstwami. Jest on dostępny w ograniczonej w czasie ilości, jednak może być udostępniany roślinom przez dłuższy okres czasu. Potas związany w strukturze minerałów ilastych, mik oraz skaleni zawarty jest najczęściej w nierozpuszczalnej w wodzie postaci, dlatego nie może być wchłonięty przez rośliny. Udostępnienie tej formy potasu zachodzi w skutek erozji minerałów, jednakże intensywność zachodzenia tego zjawiska jest niewielka [2,4,5].

Najpopularniejszymi formami potasu stosowanymi w rolnictwie są chlorek potasu (KCl) oraz siarczan potasu (K₂SO₄). Chlorek potasu stanowi ponad 90% udziału w rynku nawozów potasowych. Zaletami soli potasowej jest sięgająca 60% zawartość K w przeliczeniu na K₂O, dobra rozpuszczalność, a także niska cena w porównaniu do innych nawozów potasowych. Wysoki indeks solny chlorku potasu może przyczynić się do zasolenia gleby podczas intensywnego stosowania, a w konsekwencji zmniejszenia plonów. Niektóre rośliny cechują się wysoką wrażliwością na obecność jonów chlorkowych w glebie, z tego powodu nawożenie potasem musi być realizowane

poprzez jego aplikację w formie azotanowej lub siarczanowej. Siarczan potasu jest dobrą alternatywą do chlorku potasu. Zawiera ok. 50% potasu w przeliczeniu na K_2O , nie zawiera chloru oraz posiada niski indeks solny. Jest jednak znacząco droższy od chlorku potasu [6,7].

Potas dostarczany może być także poprzez zastosowanie innych minerałów, jako alternatywa do KCl lub K_2SO_4 . Minerale te najczęściej zawierają mniej potasu niż komercyjne nawozy, jednak dostarczają one również innych pierwiastków ważnych dla rozwoju roślin np. wapnia, magnezu czy sodu. Część minerałów charakteryzuje ograniczoną rozpuszczalnością w wodzie, czego konsekwencją jest wolniejsze uwalnianie składników odżywczych. Cechy te mogą wykazać się istotnie dla zastosowania alternatywnych źródeł potasu jako nawozów o spowolnionym uwalnianiu lub gdy występuje ryzyko nadmiernego wymywania składników odżywczych z gleby [5,7-9].

Polihalit jest minerałem ewaporytowym o wzorze chemicznym $K_2Ca_2Mg(SO_4)_4 \cdot 2H_2O$. Proces jego rozpuszczania w wodzie zachodzi znacznie wolniej niż w przypadku konwencjonalnych nawozów, ale zapewnia uwalnianie składników odżywczych przez dłuższy czas. Ze względu na korzystny skład chemiczny jest stosowany jako nawóz [8,10].

Część eksperymentalna: Eksperymenty oceny stopnia uwalniania potasu z polihalitu przeprowadzono dla różnych temperatur (20 °C, 40 °C, 60 °C) oraz różnego czasu trwania procesu (1 h, 2 h, 3 h). Do dziewięciu kolb stożkowych o pojemności 250 cm³ odważono po 20g polihalitu. Minerał ważono korzystając z wagi analitycznej (METTLER TOLEDO AB204-S) o dokładności 0,0001g. Do przygotowanych kolb zawierających polihalit wprowadzono po 200 cm³ wody demineralizowanej, przykryto szkiełkiem zegarkowym i umieszczono w termostатовanej wytrząsarce laboratoryjnej. Parametry wytrząsarki ustawiono tak, aby zapewniały mieszanie części stałych próbek. Po upływie założonego dla każdej z próbek czasu, kolbę wyciągnięto z wytrząsarki i przesączono na wcześniej przygotowanym zestawie do sączenia. Oznaczono objętość uzyskanego przesącza.

Ze względu na możliwe krystalizowanie składników uzyskanego przesącza, każdorazowo próbkę do badań pobierano natychmiastowo po przesączeniu. Do badań pobierano każdorazowo po 1 cm³ roztworu i rozcieńczano do objętości 50 cm³. Tak przygotowane roztwory poddano badaniu zawartości potasu techniką Absorpcyjnej Spektrometrii Atomowej.

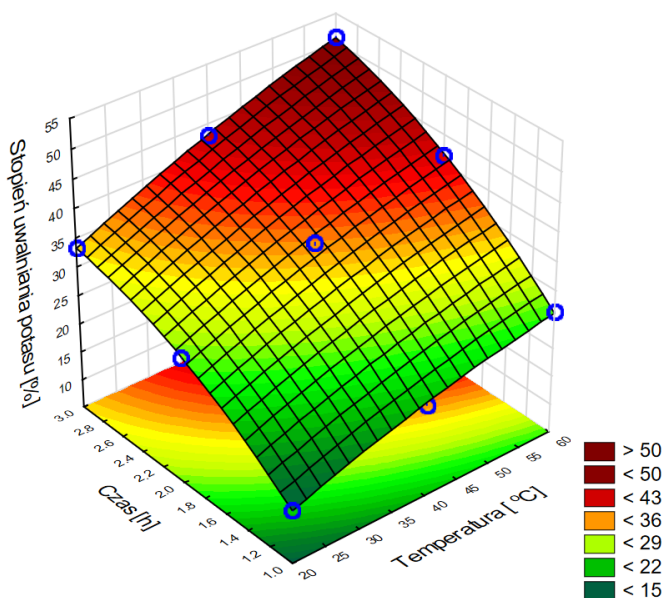
Pomiary stężenia potasu w badanych próbkach przeprowadzono na spektrometrze ASA (Thermo Scientific ICE 3000) z użyciem lampy do oznaczeń potasu, stosując długość fali o wartości 766,5 nm.

Wyniki: Wykorzystując oznaczone stężenia potasu w oraz krotność rozcieńczenia próbki obliczono zawartość potasu uwolnionego z badanych próbek. Uzyskane wyniki przeliczono na procent masy potasu uwolnionego z polihalitu w stosunku do całkowitej ilości potasu w polihalicie i przedstawiono w Tabeli 1. Wyznaczono, że zawartość całkowita potasu w badanym polihalicie wynosi 11,09% masowego potasu.

Tabela 1. Zestawienie wyników badań uwalniania potasu z polihalitu.

Temperatura [°C]	K wymyty z polihalitu po 1h [%]	K wymyty z polihalitu po 2h [%]	K wymyty z polihalitu po 3h [%]
20	14,25	27,02	33,15
40	21,00	36,16	43,03
60	26,39	41,32	51,03

Na podstawie uzyskanych danych pomiarowych wygenerowany wykres trójwymiarowy, przedstawiający wpływ temperatury oraz czasu trwania procesu na stopień uwolnienia potasu zawartego w polihalicie (rys.1.). Na jego podstawie można wnioskować, stopień uwolnienia makroskładnika z surowca wzrasta wraz ze wzrostem parametrów prowadzenia procesu.



Rys.1. Stopień uwolnienia potasu w polihalitu w zależności od czasu i temperatury prowadzenia procesu.

Na podstawie uzyskanych wyników, w oparciu o ich analizę statystyczną, dokonano opisu zależności pomiędzy zmiennymi niezależnymi, a uzyskanym wynikiem. Przedstawiono ją w formie równania (1), gdzie jako y oznaczono stopień uwolnienia potasu, w odniesieniu do jego całkowitej zawartości w polihalicie, x1 to temperatura prowadzenia procesu, natomiast x2 to czas. Przedstawione równanie odnosi się do wartości zakodowanych zmiennych niezależnych na trzech badanych poziomach, odpowiednio jako -1 dla wartości minimalnej, 0 dla wartości pośredniej oraz 1 dla wartości maksymalnej rozpatrywanych parametrów.

$$y=32,59+7,39 \cdot x_1+0,60 \cdot x_2+10,93 \cdot x_2+1,68 \cdot x_2^2+1,44 \cdot x_1 \cdot x_2 \quad (1)$$

Wnioski: Na podstawie uzyskanych wyników stopnia uwolnienia potasu z polihalitu dowiedziono że zarówno czas, jak i temperatura procesu mają istotny, korzystny wpływ na ilość wydzielonego potasu. Potwierdza to zarówno przebieg wykresu obrazującego

zależność zmiennej wyjściowej względem parametrów procesowych, jak i dodatnie wartości poszczególnych członów równania wielomianowego. Dodatkowo człon interakcji pomiędzy badanymi zmiennymi ($x_1 \cdot x_2$) również przyjmuje wartość dodatnią. Podwyższenie temperatury procesu skutkuje wydzieleniem blisko 50% większej ilości potasu z polihalitu oraz zwiększeniem szybkości uwalniania potasu. Po 3 godzinach prowadzenia procesu stopień uwolnienia potasu wyniósł 51,03% w wodzie o temperaturze 60°C. Na podstawie przeprowadzonych badań można stwierdzić, że polihalit jest surowcem, który może być wykorzystany przy komponowaniu nawozów potasowych. Jednocześnie, celem zwiększenia udziału form potasu, które są dostępne dla roślin, procesy obróbki polihalitu powinny być prowadzone w podwyższonej temperaturze, jak i w dłuższym czasie.

Praca finansowana ze środków na naukę w roku 2023 jako projekt badawczy statutowy MEiN realizowany na Wydziale Chemicznym Politechniki Wrocławskiej, w Katedrze Inżynierii i Technologii Procesów Chemicznych (Nr 8211104160-K24W03D05)

Literatura:

1. Y. Wang, X. Yan, M. Su, J. Li, T. Man, S. Wang, C. Li, S. Gao, R. Zhang, M. Zhang, P. Wang, X. Jia, L. Ren, *Biochemical Engineering Journal*, 181 (2022) 1127.
2. V. Afari-Sefa, P.K. Kwakye, D. Okae-Anti, A.Z. Imoro, M. Nyamah, Raport „Potassium availability in soils - forms and spatial distribution”, IAEA, Trieste 2004.
3. H. Etesami, S. Emami, H.A. Alikhani, *Journal of Soil Science and Plant Nutrition*, 17 (2017) 897.
4. M.R. Volf, C.A.C. Crusciol, A.C. de Azevedo, M.L. Thompson, J.L. Kovar, C.A. Rosolem, *Agronomy*, 11 (2021) 11234.
5. A. Soumare, D. Sarr, A.G. Diédhiou, *Pedosphere*, 33 (2022) 105.
6. C. Yu, D.J. Geisseler, P.H. Brown, S.D.S. Khalsa, *Soil Science Society of America Journal*, 2023.
7. A.M. Łapin, Rozprawa doktorska „Konwersja KCl do K₂SO₄ w reaktorze membranowym z wykorzystaniem destylacji membranowej”, Szczecin 2011.
8. U. Yermiyahu, I. Zipori, I. Faingold, L. Yusopov, N. Faust, A. Bar-Tal, *Israel Journal of Plant Sciences*, 64 (2017) 145.
9. P. Swoboda, T.F. Döring, M. Hamer, *Science of the Total Environment*, 807 (2022) 13698.
10. M. Barbier, Y.C. Li, G. Liu, Z. He, R. Mylavarapu, S. Zhang, *Agricultural Research & Technology*, 6 (2017) 65.

BADANIE ZAWARTOŚCI As, Cd i Pb W MINERALNYCH PRODUKTACH NAWOZOWYCH TECHNIKĄ ICP-OES

A. DROZD, J. OSTROWSKI, A. WATROS, Laboratorium Analityczne, Sieć Badawcza Łukasiewicz - Instytut Nowych Syntezy Chemicznych, al. Tysiąclecia Państwa Polskiego 13A, 24-110 Puławy.

Abstrakt: Opracowano parametry metody i wyznaczono elementy walidacji oznaczania As według normy PN-EN 16317+A1:2017-04 oraz Cd i Pb w oparciu o normę PN-EN 16319+A1:2016-02 w nawozach mineralnych, środkach wapnujących i środkach wspomagających uprawę roślin z zastosowaniem optycznej spektrometrii emisyjnej z plazmą indukcyjnie sprzężoną (ICP-OES). Na podstawie analizy próbek rzeczywistych i certyfikowanych materiałów odniesienia określono następujące parametry walidacyjne: zakres metody, liniowość, granicę wykrywalności, granicę oznaczalności, poprawność (dokładność/odzysk), precyzję oraz niepewność. Kontrolę jakości badań prowadzono w oparciu o SRM 695 (Trace elements in multi-nutrient fertilizer) oraz SRM 694 (Western Phosphate Rock), producent NIST. W celu zapewnienia spójności pomiarowej oraz sprawdzenia kompetencji Laboratorium Analityczne uczestniczyło w badaniach biegłości organizowanych przez Krajową Stację Chemiczno-Rolniczą w Warszawie obejmujących oznaczanie Cd i Pb w próbkach mineralnych produktów nawozowych.

Wprowadzenie: Nawozy mineralne stanowią podstawowe źródło składników pokarmowych niezbędnych do prawidłowego wzrostu roślin oraz zwiększenia efektywności plonowania. Dostępne na rynku produkty nawozowe charakteryzują się zróżnicowanym składem chemicznym, ze względu na zastosowanie dla poszczególnych gatunków roślin [1]. Nawozy mogą być zanieczyszczone metalami ciężkimi takimi jak arsen, kadm, ołów czy rtęć, stanowiącymi potencjalne zagrożenie dla gleb i roślin [1,2]. Producenci nawozów powinni przestrzegać odpowiednie regulacje prawne, w których określono dopuszczalne granice zawartości substancji, uznawanych za szkodliwe dla środowiska, a w konsekwencji dla ludzi. w związku z powyższym ponad 15 lat Grupa Robocza ds. Nawozów przy Komisji Europejskiej opracowywała nowe, dopuszczalne zawartości zanieczyszczeń w produktach nawozowych.

Arsen to naturalnie występujący pierwiastek, który występuje na czterech stopniach utlenienia: As(V), As(III), As(0) i As(-III). Źródłem zanieczyszczenia środowiska arsenem są erupcje wulkanów, erozja gleb i działalność antropogeniczna obejmująca spalanie paliw kopalnych oraz górnictwo i hutnictwo rud metali. Arsen może powodować wiele negatywnych skutków dla zdrowia ludzkiego. U osób przewlekle narażonych na wysokie stężenia arsenu mogą występować poważne zmiany skórne, zaburzenia sercowo-naczyniowe, moczowe, nerwowe, hormonalne, a także zwiększone ryzyko występowania nowotworów m.in. wątroby [2]. Arsen metaliczny nie jest trujący, toksyczne są jego związki. As(III) jest wielokrotnie bardziej toksyczny od As(V) [3].

Kadm jest metalem naturalnie występującym w glebie i surowcach mineralnych. Łatwo transportowany jest do roślin, a następnie do łańcucha żywieniowego i paszowego. Stosowanie nawozów fosforowych produkowanych z fosforytów, zawierających znaczące ilości kadmu, odpowiada za około 60 % kadmu wprowadzanego do gleb w Europie. Europejski Urząd ds. Bezpieczeństwa Żywności ustalił dopuszczalny

tygodniowy poziom spożycia (TWI) dla kadmu na poziomie 2,5 µg na kg masy ciała [2]. Po raz pierwszy negatywne skutki Cd na zdrowie człowieka zaobserwowano u rolników uprawiających ryż w Japonii w połowie lat pięćdziesiątych. Po dziesięcioleciach konsumowania własnego ryżu nawadnianego wodami z kopalni Cd i Zn, mieszkańcy ulegali zatruciu Cd (choroba itai-itai) [3]. Choroba powodowała zmięknienie kości i niewydolność nerek. Udowodniono, iż zwiększona ilość Zn w diecie hamuje wchłanianie Cd, podczas gdy łagodny niedobór żelaza zwiększa wchłanianie [3].

Ołów jest metalem ciężkim, szeroko rozpowszechnionym naturalnie w przyrodzie i często stosowanym w produkcji farb, kabli, akumulatorów, baterii, puszek, amunicji, osłon przed promieniowaniem przenikliwym. Znaczna część ołowiu używanego na świecie pochodzi z recyklingu. Ołów odkłada się w mózgu, płucach, nerkach, wątrobie, poważnie uszkadzając te narządy. Ponadto odkłada się w kościach, zębach, dziąsłach (tworząc charakterystyczne, ciemne linie), skórze (powodując niezdrowo wyglądającą, żółtawosinę zabarwienie) oraz we włosach [2,3]. Wśród metali niezbędnych dla organizmu, ołów wchodzi w interakcje z wapniem, żelazem i cynkiem. Wysokie stężenia wapnia i żelaza mogą zapewniać pewną ochronę przed zatruciem ołowiem, natomiast niskie ich stężenia zwiększają podatność na działanie toksyczne [3].

W związku z toksycznymi właściwościami As, Cd i Pb istnieje konieczność określenia ich zawartości w produktach nawozowych. Ocenę zgodności oraz nowe, bardziej rygorystyczne warunki dopuszczenia nawozu nieorganicznego do obrotu reguluje Rozporządzenie Parlamentu Europejskiego i Rady (UE) 2019/1009 z dnia 5 czerwca 2019 r. dotyczące udostępniania na rynku produktów nawozowych UE [4]. W przypadku gdy całkowita zawartość P w nieorganicznym nawozie makroskładnikowym w przeliczeniu na P₂O₅ jest mniejsza niż 5%, to dopuszczalna zawartość Cd wynosi 3 mg/kg suchej masy, a jeśli wartość ta jest większa lub równa 5%, to mówi się wówczas o nawozach fosforowych i dopuszczalna zawartość kadmu wynosi 60 mg/kg P₂O₅. Wymagania dotyczące poziomu zanieczyszczeń w nieorganicznych nawozach mikroskładnikowych dla As, Cd i Pb odnoszą się do całkowitej zawartości mikroskładników obecnych w nawozie i wynoszą one odpowiednio 1000, 200 oraz 600 mg/kg. W przypadku środka wapnującego określono następujące dopuszczalne zawartości dla As - 40, Cd - 2 oraz Pb - 120 mg/kg suchej masy [4]. W celu przygotowania kompleksowej oferty badawczej odpowiadającej na potrzeby producentów i importerów konieczne było przeprowadzenie procesu walidacji oznaczania As według normy PN-EN 16317+A1:2017-04 oraz Cd i Pb w oparciu o normę PN-EN 16319+A1:2016-02. Potwierdzeniem spełnienia wymagań są wyznaczone charakterystyczne cechy metody: zakres metody, liniowość, granica wykrywalności, granica oznaczalności, poprawność (dokładność/odzyk), precyzja oraz niepewność. Podczas walidacji wykorzystano certyfikowane materiały odniesienia, próby ślepe, roztwory wzorcowe, próbki powtórzone oraz wyniki z badań biegłości [5].

Oznaczenie As, Cd i Pb techniką ICP-OES w złożonej matrycy mineralnej stanowi duże wyzwanie dla analityków. Szybka, jednoczesna i precyzyjna metoda analityczna pozwala na prowadzenie rutynowych oznaczeń na poziomie śladowym [6]. Warunkiem jest jednak właściwy dobór szeregu parametrów w celu uzyskania optymalnego sygnału analitycznego. Istnieje możliwość wystąpienia interferencji spektralnych i międzypierwiastkowych mających znaczący wpływ na sygnał emisji w technice ICP-OES, np. od Fe, dlatego też zaleca się stosowanie odpowiednich sposobów korekcji, np.

użycie skandu jako wewnętrznego wzorca odniesienia, jak również zastosowanie metody dodatku wzorca.

Część eksperymentalna: Do badań zastosowano CRM (SRM 695, SRM 694) oraz mineralne produkty nawozowe dostępne w handlu. Próbkę roztworzono z wykorzystaniem energii mikrofalowej w zamkniętym systemie mikrofalowym Mars CEM, wyposażonym w kontrolę ciśnienia i temperatury. Odważki około 0,5 g próbki poddano mineralizacji z 9 mL 65% kwasu azotowego Suprapur® (Merck) + 3 mL 30% kwasu chlorowodorowego Suprapur® (Merck), przy maksymalnej temperaturze 190° C oraz ciśnieniu 19,6 bar. Mineralizaty przeniesiono ilościowo do kolb 50 ml. Zawartość As, Cd i Pb w mineralizatach nawozów oznaczono techniką ICP-OES z zastosowaniem spektrometru emisyjnego Varian 720-ES z poziomym ułożeniem plazmy argonowej, wyposażonym w rozpylacz Conikal® Glass Expansion®, komorę cyklonową szklaną Agilent®, palnik kwarcowy jednoczęściowy. Roztwory wzorcowe sporządzono przez rozcieńczanie handlowego roztworu wielopierwiastkowego firmy Inorganic Ventures. Stężenia roztworów wzorcowych do kalibracji obejmowały określone zakresy robocze dla As i Pb (0,25-10,0 mg/L), Cd (0,125-5,000 mg/L). Korekcję interferencji międzypierwiastkowych przeprowadzono z użyciem skandu jako wewnętrznego wzorca odniesienia. W celu zapewnienia spójności pomiarowej oraz sprawdzenia kompetencji Laboratorium Analityczne uczestniczyło w badaniach biegłości PT organizowanych przez Krajową Stację Chemiczno-Rolniczą w Warszawie obejmujących oznaczanie Cd i Pb w próbkach nawozów mineralnych i środków wapnujących. Określono następujące parametry walidacyjne: zakres metody, liniowość, granicę wykrywalności, granicę oznaczalności, dokładność/odzysk, precyzję oraz niepewność. Liniowość wyznaczono na podstawie analiz serii roztworów wzorcowych, granicę wykrywalności i oznaczalności obliczono w oparciu o wyniki analiz próbek ślepych, dokładność metody ustalono poprzez analizę certyfikowanych materiałów odniesienia, natomiast precyzja została wyrażona jako względne odchylenie standardowe wyników serii próbek powtórzonych i próbki kontrolnej. Niepewność rozszerzoną oszacowano wykorzystując względne odchylenie standardowe z pomiarów certyfikowanych materiałów odniesienia, próbek kontrolnych, wyników badań biegłości, jak również niepewności standardowej kalibracji.

Wyniki: Przeprowadzony proces walidacji potwierdził, że dana procedura spełnia postawione przed nią wymagania i może być stosowana w określonym celu. Parametry walidacyjne i charakterystykę metod przedstawiono w Tabeli 1.

Tabela 1. Charakterystyki metod oznaczania As, Cd i Pb metodą ICP-OES.

Cecha metody	As	Cd	Pb
Zakres metody [mg/kg]	3,00 – 250	0,50 – 50	2,00 – 200
Liniowość	r=0,99996	r = 0,99998	r=0,99995
Granica wykrywalności (LOD) [mg/kg]	0,60	0,08	0,70
Granica oznaczalności (LOQ) [mg/kg]	1,30	0,15	0,15
Dokładność/odzysk (CRM) [%]	102	97,2	92,3
Precyzja (RSD) [%]	4,58	3,45	4,47
Niepewność rozszerzona (p=0,95, k=2) [%]	22	20	20

Istotnymi parametrami charakteryzującymi procedurę analityczną są precyzja i dokładność. Metodę uważa się za odpowiednią, jeżeli względne odchylenie standardowe dla serii analiz jest mniejsze niż 12,5 %, a odzysk mieści się w granicach 80 – 110 %. Uzyskane wartości tych parametrów w procesie walidacji dla obu pierwiastków przedstawiają Tabela 1 i Tabela 2. Przeprowadzona wielokrotna analiza As, Cd i Pb w certyfikowanych materiałach odniesienia potwierdza zadowalającą precyzję i dokładność. Dodatkowo uczestnictwo w badaniach biegłości umożliwiło uzyskanie niezależnej oceny jakości i miarodajności wyników. Odzyski dla badanych pierwiastków uzyskane w próbkach nawozów mineralnych techniką ICP-OES wskazują na dobrą zgodność z wartościami przypisanymi, potwierdzając kompetencje Laboratorium w zakresie badań tej grupy nawozów.

Tabela 2. Wyniki oznaczeń As, Cd i Pb w SRM 695.

Badana cecha	As	Cd	Pb
Wartość certyfikowana [mg/kg]	200 ± 5	16,9 ± 0,2	273 ± 17
1	214	17,7	275
2	200	16,3	252
3	208	16,3	250
4	202	16,8	244
5	208	16,4	239
6	202	16,9	231
7	209	16,3	274
8	200	16,2	252
9	206	16,4	249
10	201	16,5	253
11	207	16,2	245
12	199	15,9	253
13	193	16,0	260
14	208	16,6	258
15	211	16,1	247
16	202	16,5	259
17	201	16,1	253
18	192	17,0	236
19	196	15,5	253
20	214	16,8	259
Średnia [mg/kg]	204	16,4	252
SD	6,27	0,47	10,8
RSD [%]	3,08	2,85	4,30
Odzysk [%]	102	97,2	92,3

Wnioski: Na podstawie przeprowadzonej walidacji stwierdzono, że procedura oznaczania As, Cd i Pb w mineralnych produktach nawozowych metodą ICP-OES jest odpowiednia do zamierzonego stosowania. Pozytywny wynik walidacji daje możliwość rozszerzenia zakresu akredytacji Laboratorium Analitycznego. Ponadto zastosowanie techniki ICP-OES do oznaczania zawartości zanieczyszczeń jest konkurencyjne w stosunku do stosowanych obecnie metod analiz FAAS i GFAAS oraz pozwala na efektywną kontrolę jakości. Istotnym ograniczeniem metody są potencjalne interferencje

międzypierwiastkowe i spektralne, związane z zróżnicowaną matrycą nawozów mineralnych, dlatego należy je we właściwy sposób korygować.

Literatura:

1. W. Grzebisz, Nawożenie roślin uprawnych, Nawozy i systemy nawożenia, tom 2, PWRiL, Poznań 2008.
2. A. Góralczyk, A. Dziubak, A. Krężlewicz, *Studia Ecologiae et Bioethicae*, 19 (2021) 115.
3. A. Kabata-Pendias, H. Pendias, Trace elements in soils and plants, CRC Press, 2001.
4. Rozporządzenie Parlamentu Europejskiego i Rady (UE) 2019/1009 z dnia 5 czerwca 2019 r. ustanawiające przepisy dotyczące udostępniania na rynku produktów nawozowych UE.
5. E. Bulska, *Metrologia chemiczna*, Wydawnictwo Malamut, Warszawa 2008.
6. S. de O. Souza, S.L.S. da Costa, D.M. Santos, J. dos S. Pinto, C.A.B. Garcia, J. do P.H. Alves, R.G.O. Araujo, *Spectrochimica Acta B*, 96 (2014) 1.

ZASTOSOWANIE TECHNIKI ICP-OES DO OZNACZANIA ARSENU NIEORGANICZNEGO W MORSZCZYNIE

A. DROZD, J. OSTROWSKI, A. WATROS, Laboratorium Analityczne, Sieć Badawcza Łukasiewicz - Instytut Nowych Syntezy Chemicznych, al. Tysiąclecia Państwa Polskiego 13A, 24-110 Puławy.

Abstrakt: Przeprowadzono wstępne badania zawartości arsenu nieorganicznego w próbkach morszczyku pęcherzykowatego z wykorzystaniem optycznej spektrometrii emisyjnej z plazmą indukcyjnie sprzężoną (ICP-OES). Zawartość arsenu całkowitego oznaczono w próbkach po mineralizacji mikrofalowej. Ekstrakcję arsenu nieorganicznego przeprowadzono rozcieńczonym kwasem chlorowodorowym według PN-EN 15517:2009, a zawartość arsenu oznaczono metodą ICP-OES. Kontrolę jakości badań przeprowadzono na podstawie równoległej analizy BCR 279 (Sałata morską).

Wprowadzenie: Morszczyk pęcherzykowaty jest glonem zaliczanym do gatunku brunatnic o oliwkowej barwie oraz charakterystycznych pęcherzach. Występuje głównie w chłodnych wodach oceanicznych półkuli północnej, jak również w wodach morskich, m.in. w Morzu Bałtyckim i Północnym [1]. Morszczyk pęcherzykowaty jest bogaty w wiele potrzebnych do prawidłowego funkcjonowania organizmu składników. Zawiera między innymi jod, cynk, magnez, potas, miedź, selen, chlor, witaminę C, witaminę z grupy B, beta karoten, chlorofil i naturalne antyoksydanty. Morszczyk ma szerokie zastosowanie w wielu schorzeniach i dolegliwościach dzięki bardzo dużej ilości składników aktywnych. Zawiera fukoidynę, która jest polecana w terapii wspomagającej leczenie raka odbytnicy i okrężnicy, obniża też poziom cholesterolu, zmniejsza stężenie cukru we krwi. Posiada właściwości przeciwzapalne, niweluje podrażnienia i ból, zmniejsza obrzęki, dzięki temu bywa wykorzystywany w leczeniu hemoroidów, artretyzmu czy dolegliwości skórnych. Zawarty w morszczyku kwas alginowy wspomaga proces odchudzania i regulowania rytmu wypróżnień, a tym samym do przyspiesza procesy przemiany materii. Stosowany zewnętrznie w postaci okładów, kąpeli lub jako składnik kosmetyków działa antycellulitowo oraz ujędrniająco, przyspiesza gojenie stanów zapalnych skóry oraz redukuje blizny. Dostarcza wielu związków o właściwościach antyoksydacyjnych, reguluje ciśnienie tętnicze krwi i zapobiega rozwojowi miażdżycy, działa immunostymulująco, stymuluje pracę tarczycy, ze względu na wysoką zawartość jodu [1,2].

Mimo szeregu prozdrowotnych właściwości, glon ten ma właściwości kumulujące pierwiastki, w tym metale ciężkie (As, Cd, Pb, Cr, Ni), dlatego też może służyć jako bioindykator [3-5]. Duże ilości arsenu w środowisku są konsekwencją erupcji wulkanów, naturalnych procesów erozyjnych gleb, jak również działalności antropogenicznej obejmującej spalanie paliw kopalnych, górnictwo, hutnictwo rud metali oraz stosowanie herbicydów i pestycydów. Arsen może powodować wiele negatywnych skutków dla organizmów. U osób przewlekle narażonych na wysokie stężenia arsenu mogą występować poważne zmiany skórne, zaburzenia sercowo-naczyniowe, moczowe, nerwowe, hormonalne, a także zwiększone ryzyko występowania nowotworów m.in. wątroby, zapalenia płuc [5]. Toksyczność arsenu dla organizmów silnie zależy od formy chemicznej, stopnia utlenienia oraz przede wszystkim od odporności danego organizmu

i rozpuszczalności w mediach biologicznych. Kancerogenne właściwości nieorganicznych związków arsenu w stosunku do człowieka zostały udokumentowane i zakwalifikowane przez Międzynarodową Agencję Badań nad Rakiem (IARC, ang. International Agency for Resarch on Cancer) do Grupy 1 – czynnik rakotwórczy dla człowieka. Uważa się, że arsen trójwartościowy jest bardziej szkodliwy niż pięciowartościowy, a formy nieorganiczne arsenu (kwas arsenowy(III) czy kwas arsenowy(V) są dużo bardziej toksyczne od prostych form organicznych takich jak kwas monometyloarsenowy, kwas dimetyloarsenowy i ich pochodne. Złożone formy organiczne jak arsenocholina czy arsenobetaina są uważane za nietoksyczne [6].

Obecnie na rynku coraz częściej pojawiają się innowacyjne produkty nawozowe, zawierające dodatek ekstraktów alg, które poprawiają jakość plonu oraz stymulują naturalną odporność roślin [7]. Wprowadzanie do obrotu produktów nawozowych reguluje Rozporządzenie Parlamentu Europejskiego i Rady (UE) 2019/1009 z dnia 5 czerwca 2019 r. ustanawiające przepisy dotyczące udostępniania na rynku produktów nawozowych UE, w którym określono dopuszczalne zawartości zanieczyszczeń. W przypadku nawozów organicznych, nawozów organiczno-mineralnych, polepszaczy gleby, podłoży do upraw oraz biostymulatorów limit dotyczy zawartości As nieorganicznego i wynosi 40 mg/kg s. m. [8]. Oznaczenie zawartości arsenu nieorganicznego wymaga stosowania technik sprzężonych np. HPLC lub IC sprzężone z ICP-MS, które nie są wystarczająco rozpowszechnione i dostępne. Podstawowymi ograniczeniami techniki ICP-OES są interferencje spektralne i międzypierwiastkowe mające istotny wpływ na sygnał emisji. W celu ich eliminacji zaleca się stosowanie odpowiednich sposobów korekcji, np. użycie skandu jako wewnętrznego wzorca odniesienia. Prowadzenie rutynowych oznaczeń na poziomie śladowym wymaga doboru szeregu parametrów oraz ich optymalizacji (właściwego doboru układu wprowadzania próbki do palnika plazmowego, parametrów źródła wzbudzenia, układu optycznego oraz wyboru odpowiednich linii emisyjnych analizowanych pierwiastków). W przypadku wykorzystania techniki ICP-OES istotne jest właściwe przygotowanie próbki obejmujące ekstrakcję i mineralizację.

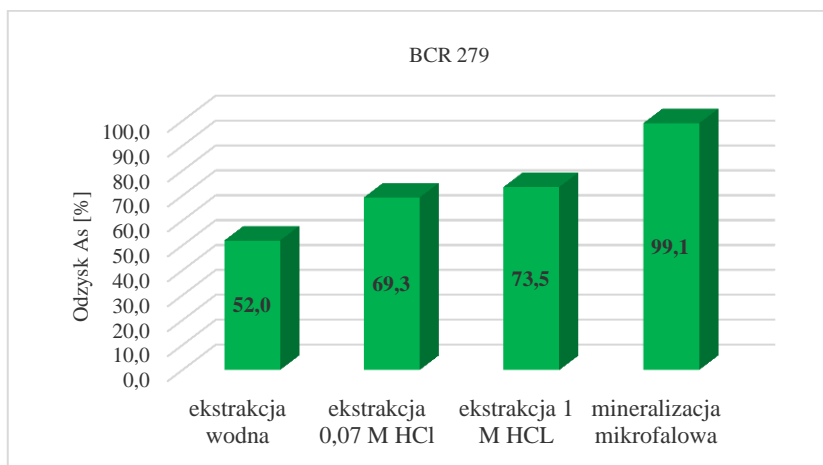
Część eksperymentalna: Próbkę morskizynu pęcherzykowatego oraz certyfikowanego materiału odniesienia o zbliżonej matrycy BCR 279 (Sałata Morska) roztworzono z wykorzystaniem energii mikrofalowej w zamkniętym systemie mikrofalowym MARS 5 firmy CEM w celu oznaczenia zawartości całkowitej arsenu. Odważono około 0,5 g próbki, dodano 9 mL 65% kwasu azotowego Suprapur® (Supelco) oraz 3 mL 30% kwasu chlorowodorowego Suprapur® (Supelco), tak, aby temperatura narastała do 190° C i była utrzymywana przez 10 minut przy ciśnieniu maksymalnym 19,6 bar. Mineralizaty przeniesiono ilościowo do kolb o pojemności 50 ml. Zawartość As w mineralizatach w/w morskizynu oznaczono techniką ICP-OES z zastosowaniem spektrometru ICP-OES Varian 720-ES z poziomym ułożeniem plazmy argonowej, wyposażonym w rozpylacz Conikal® Glass Expansion®, komorę cyklonową szklaną Agilent®, palnik kwarcowy jednoczęściowy (Tabela 1). Roztwory wzorcowe do wykonywania krzywych kalibracyjnych sporządzono przez rozcieńczanie handlowego roztworu wzorcowego firmy Inorganic Ventures o stężeniu 100 mg/l. Stężenia roztworów wzorcowych do kalibracji obejmowały następujące zakresy robocze dla As (0,125 - 10 mg/L). Korekcję interferencji międzypierwiastkowych przeprowadzono z użyciem skandu jako wewnętrznego wzorca odniesienia.

Tabela 1. Podstawowe parametry pracy jednoczesnych spektrometrów ICP-OES firmy Varian model 720-ES.

Parametr	Wartość
długość linii analitycznej As [nm]	188, 980
moc plazmy argonowej [kW]	1,20
przepływ główny Ar [dm ³ /min]	15,0
przepływ pomocniczy Ar [dm ³ /min]	1,50
przepływ Ar rozpylacza [dm ³ /min]	0,75
liczba powtórzeń	4
czas integracji [s]	15
obroty pompy perystaltycznej [rpm]	12

Dodatkowo przeprowadzono ekstrakcję w/w próbek: wodą dejonizowaną, 0,07 M kwasem HCl oraz 1 M HCl. W tym celu do szklanych kolbek stożkowych pojemności 100 ml odważono ok. 1 g próbek morskczynu oraz BCR 279, następnie dodano 50 ml roztworu ekstrahującego, w temp. 37° C mieszano w wytrząsarce z termostatowaną łaźnią wodną firmy Elpin przez 1 h, następnie odwirowano w wirówce firmy Eppendorf przez 10 min/ 7000 obrotów, dodatkowo przefiltrowano za pomocą filtra strzykawkowego odpornego na HCl o wielkości porów 0,45µm i średnicy 30 mm. Zawartość As w ekstraktach morskczynu oznaczono techniką ICP-OES z zastosowaniem spektrometru ICP-OES Varian 720-ES, wyposażonym w rozpylacz Conikal® Glass Expansion®, komorę cyklonową szklaną Agilent®, palnik kwarcowy jednoczęściowy.

Wyniki: Uzyskano znaczne zróżnicowanie zawartości As oznaczonego techniką ICP-OES w wybranych próbkach morskczynu dostępnych w handlu oraz w certyfikowanym materiale odniesienia BCR 279 w zależności od sposobu przygotowania próbki do badań (Tabela 2). Odzysk arsenu po ekstrakcji wodą dejonizowaną, 0,07 M HCl, 1 M HCl oraz mineralizacji mikrofalowej w odwróconej wodzie królewskiej w stosunku do zawartości certyfikowanej wynosił odpowiednio 52,0; 69,3; 73,5 %. Uzyskane wyniki dla certyfikowanego materiału odniesienia BCR 279 przedstawia rys.1. Deklarowana wartość arsenu całkowitego w sałacie morskiej BCR 279 wynosi 3,09±0,21 mg/kg. Uzyskano zadowalające rezultaty w odniesieniu do powtarzalności i odtwarzalności badania As całkowitego oraz As nieorganicznego w PN-EN 15517:2009 w BCR 279.



Rys.1. Porównanie odzysku As w BCR 279 wg różnych sposobów przygotowania próbki.

Tabela 2. Porównanie wyników oznaczeń As w wybranych próbkach morskich pęcherzykowatego przygotowanych różnymi sposobami oraz w BCR 279 oznaczonymi techniką ICP-OES.

Rodzaj próbki	Ekstrakcja wodna	Ekstrakcja rozcieńczonym kwasem 0,07 M HCl	Ekstrakcja rozcieńczonym kwasem 1 M HCl	Mineralizacja mikrofalowa w systemie zamkniętym
Próbka nr 1 [mg/kg]	51,7	52,4	55,3	56,0
Próbka nr 2 [mg/kg]	26,2	27,9	28,5	44,5
Próbka nr 3 [mg/kg]	48,9	51,5	58,4	61,1
BCR 279 [mg/kg]	1,61	1,96	2,27	3,02

Wnioski: Na podstawie przeprowadzonych badań stwierdzono, że wstępne rezultaty oznaczania As nieorganicznego w morskich pęcherzykowatych w odniesieniu do BCR 279 techniką ICP-OES są obiecujące. Ekstrakcja rozcieńczonym HCl próbek morskich pęcherzykowatych może stanowić selektywną metodę przygotowania próbki do oznaczania arsenu nieorganicznego. Kluczowym etapem badań jest właściwy sposób przygotowania próbki, metodyka wymaga więc optymalizacji i doboru właściwych stężeń czy rozcieńczeń roztworów ekstrakcyjnych. ICP-OES może być dobrym narzędziem do efektywnej i szybkiej kontroli jakości As nieorganicznego.

Literatura:

1. A. Pielesz, Algi i alginy – leczenie, zdrowie, uroda, Wydawnictwo e-bookowo, 2010.
2. B. Imane, B. Laila, H. Fouzia, G. Ismail, E. Ahmed, B. Kaoutar, E.M. Mohamed, E. Samira, B. Jamila, Algal Research, 68 (2022) 102887.
3. A. Skiba, J. Ostrowski, U. Ryszko, B. Górecka, Przemysł Chemiczny, 93 (2014) 1000.
4. T.A. Davis, B. Volesky, A. Mucci, Water Research, 37 (2003) 4311.
5. M.E. Merrifield, T. Ngu, M. J. Stillman, Biochemical and Biophysical Research Communication, 324 (2004) 127.
6. R. Cornelis, J. Caruso, H. Crews, K. Heumann, Handbook of elemental speciation II: Species in the environment, food, medicine and occupational health, John Wiley & Sons, Ltd, 2005.
7. M. Wang, P. Yan, X. Wang. Microbial Fermentation for Algal Fertilizer Production, Encyclopedia of Marine Biotechnology, Volume 1, John Wiley & Sons, Ltd., 2020.
8. Rozporządzenie Parlamentu Europejskiego i Rady (UE) 2019/1009 z dnia 5 czerwca 2019 r. ustanawiające przepisy dotyczące udostępniania na rynku produktów nawozowych UE.

OCENA POSTĘPU DEGRADACJI ENZYMATYCZNEJ FOLII NA BAZIE SKROBI TERMOPLASTYCZNEJ Z POLILAKTYDEM PRZY UŻYCIU METOD SPEKTROSKOPOWYCH ORAZ CHROMATOGRAFICZNYCH

J. OSTROWSKA¹, A. IULIANO², K. SOLTAN¹, ¹Sieć Badawcza Łukasiewicz – Instytut Nowych Syntez Chemicznych, Grupa Badawcza Tworzywa Biodegradowalne, al. Tysiąclecia Państwa Polskiego 13a, 24-110 Puławy, ²Politechnika Warszawska, Wydział Chemiczny, Katedra Chemii i Technologii Polimerów, ul. Noakowskiego 3, 00-664 Warszawa.

Abstrakt: Przeprowadzono badania degradacji enzymatycznej folii otrzymanych na bazie kompozycji polimerowej skrobi termoplastycznej (TPS) z polilaktydem (PLA). W tym celu zastosowano handlową α -amylazę z *Aspergillus oryzae*. Do badań wybrano folie, w których zawartość TPS względem PLA wynosi 50%, 60% oraz 70% wag. Analizując ubytek masy, zmiany w widmach w podczerwieni oraz masę molową polimerów przed i po degradacji oceniono podatność produktu na rozkład pod wpływem działania użytego enzymu.

Wprowadzenie: Degradacja polimerów pod wpływem mikroorganizmów może przebiegać w wyniku wykorzystywania materiału polimerowego jako źródła pierwiastków niezbędnych do ich wzrostu, a także na skutek aktywności enzymów lub innych substancji wydzielanych zewnątrzkomórkowo do środowiska. Enzymatyczna i hydrolityczna degradacja skrobi jest tematem szeroko opisanym w literaturze. W procesach tych wykorzystuje się amylazy, czyli enzymy należące do grupy hydrolaz, katalizujące rozkład cząsteczki skrobi w obecności wody do dekstryn i mniejszych sacharydów. Jednym z kryteriów ich podziału jest miejsce działania. Wyróżnić można endoamylazy rozkładające skrobię wewnątrz cząsteczki oraz egzoamylazy prowadzące do rozpadu wiązań glikozydowych od nieredukującego końca łańcucha polisacharydu. Ze względu na rodzaj hydrolizowanego wiązania amylazy dzielą się na α -amylazę, β -amylazę i γ -amylazę. Najszerszej stosowaną spośród nich jest α -amylaza, która naturalnie występuje u wszystkich organizmów żywych. Enzym ten hydrolizuje wiązanie α -1,4-glikozydowe wewnątrz cząsteczki skrobi prowadząc do powstania glukozy, maltozy i maltotriozy [1,2]. W przemyśle stosuje się enzymy pochodzenia mikrobiologicznego, do których produkcji wykorzystuje się bakterie, pleśnie, czy drożdże. Modyfikacja amylaz pozwala na wytworzenie biokatalizatorów o pożądanych właściwościach. Do degradacji skrobi w skali przemysłowej stosowane są bakteryjne enzymy pozyskane np. z *Bacillus amyloliquifaciens* i *Bacillus licheniformis*, a także α -amylazy, których źródłem są pleśnie z rodzaju *Aspergillus* i *Rhizopus* [3–5].

Polimer może być wykorzystywany przez mikroorganizmy jako pożywka do wzrostu. Następuje wówczas kolonizacja drobnoustrojów na powierzchni tworzywa, co wpływa na jego morfologię. Zmiany obserwowane są w obrębie warstw powierzchniowych materiału. Przyczyną degradacji polimeru może być także aktywność enzymatyczna drobnoustrojów. Mikroorganizmy wykorzystują polimer jako źródło niezbędnych dla wzrostu pierwiastków (węgiel, azot). Wydzielają wówczas do środowiska enzymy i inne metabolity, które wchodzą w interakcje z materiałem prowadząc do jego rozkładu na

drodze korozji mikrobiologicznej [6]. Degradacja polimerów może odbywać się na skutek rozkładu enzymatycznego, bądź hydrolitycznego. Ze względu na to, że drobnoustroje nie mają zdolności transportu przez błony komórkowe związków wielkocząsteczkowych, prowadzą do rozkładu polimeru za pośrednictwem wydzielanych enzymów zewnątrzkomórkowych. Proces ten odbywa się głównie na powierzchni tworzywa, dlatego jego masa molowa nie zmienia się, a postęp degradacji można ocenić na podstawie ubytku masy badanej próbki. Rozkład hydrolityczny wiąże się natomiast z działaniem czynników wewnątrz cząsteczki polimeru. Masa molowa tworzywa ulega zmniejszeniu, a właściwości mechaniczne pogarszają się [7].

Część eksperymentalna: Badaniom degradacji enzymatycznej poddano folie otrzymane metodą rozdmuchiwania z granulatów polimerowych TPS/PLA o zawartości TPS w blendzie 50% wag., 60% wag. oraz 70% wag. Skrobię termoplastyczną, a następnie blendy TPS/PLA z wykorzystaniem handlowego polilaktydu (PLA Ingeo 2003D NatureWorks) otrzymano w procesie wytłaczania, przy użyciu wytłaczarki dwuślimakowej. Do plastyfikacji natywnej skrobi ziemniaczanej zastosowano glicerynę w ilości 30% wag. Ocenę degradacji enzymatycznej folii TPS/PLA podjęto stosując następujące metody analityczne: pomiar ubytku masy, pomiar pH, spektroskopię UV-Vis i FTIR oraz chromatografię żelową (GPC).

Z folii wycięto kwadraty o wymiarach 2 cm x 2 cm oznaczając ich grubość oraz masę. Do kolb stożkowych wprowadzono kolejno zadaną ilość α -amylazy z *Aspergillus oryzae*, próbkę folii oraz bufor octanowy o pH 6 wraz z azydkiem sodu. Proces degradacji prowadzono w inkubatorze Mammert typu INE 500 z wytrząsarką GFL 3005 lub Edmund Mühler GmbH TH 30, w temperaturze 37°C. W odstępach czasu pobierano próbki, z których następnie usuwano roztwór enzymu, przemywano dwukrotnie wodą destylowaną i suszono w suszarce próżniowej w temperaturze pokojowej przez 48 godzin. Ostatecznie próbki zważono na wadze analitycznej i obliczono procentowy ubytek masy korzystając ze wzoru:

$$\Delta m = \frac{(m_0 - m_1)}{m_0} \cdot 100\%$$

gdzie: m_0 – masa próbki przed degradacją (g), m_1 – masa próbki po degradacji (g).

Pomiar pH roztworu po degradacji mierzono w temperaturze pokojowej za pomocą pH-metru SI Analytik Lab 855.

Analiza UV-Vis została przeprowadzona w celu określenia ilości cukrów redukujących w roztworze po degradacji. Pomiar spektrofotometryczny wykonano z zastosowaniem spektrofotometru UV-Vis Analytik Jena Specord 200 Plus, przy długości fali $\lambda=540$ nm. Stężenie cukrów redukujących odczytano z krzywej wzorcowej, przygotowanej w warunkach oznaczania.

W badaniach strukturalnych próbek przed i po degradacji użyto spektrometr Nicolet iS5. Pomiar przeprowadzono w temperaturze pokojowej z zastosowaniem techniki odbiciowej ATR (diament). Wykonano 16 skanów w zakresie spektralnym 400–4000 cm^{-1} , stosując automatyczną korekcję tła (powietrze).

Pomiary zmian masy cząsteczkowej przeprowadzono w temperaturze 30 °C przy użyciu chromatografu żelowego Viscotec/Malvern Instrument. Stosowanym eluentem był dichlorometan. Wyniki wyznaczono na podstawie sygnału z detektora refraktometrycz-

nego oraz PDA przy odpowiedniej długości fali w oparciu o kalibrację M_p dla czasu elucji wąskich wzorców polistyrenowych. Pomiarowi poddane zostały jedynie składniki rozpuszczalne w dichlorometanie, dla których wielkość cząstek lub cząsteczek nie przekracza 200 nm.

Wyniki: W Tabeli 1 zestawiono wartości procentowego ubytku masy próbek oraz zawartość glukozy po upływie określonego czasu od rozpoczęcia degradacji tworzyw. W przypadku folii TPS/PLA [50/50] pierwszy skok ubytku masy do wartości około 15% jest związany z degradacją skrobi oraz wymywaniem plastyfikatora z folii. Ze wzrostem udziału TPS w blendzie ubytek masy wzrasta. Zwiększona zawartość glukozy w roztworze po degradacji świadczy o postępującej w czasie degradacji wymywanej skrobi. Wartość pH buforu po degradacji wynosi 6,0, zaś po dodaniu azydki sodu, który ogranicza rozwój mikroflory bakteryjnej wzrasta do 7,0. Dalszy wzrost pH w czasie degradacji prawdopodobnie jest związany z wymywaniem gliceryny.

Tabela 1. Wyniki analiz folii poddanych degradacji enzymatycznej.

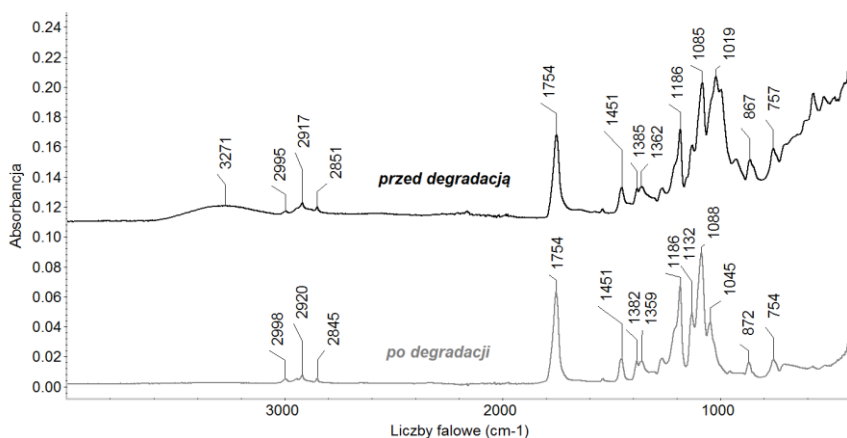
Rodzaj folii	Czas degradacji [h]	pH [-]	Ubytek masy [%]	Zawartość glukozy [mg] w 10 ml	g(glukozy)/g(próbki)
TPS/PLA [50/50]	24	7,14 ± 0,05	15,56 ± 0,44	4,6 ± 0,3	9,7 ± 1,0
	72	7,35 ± 0,08	17,46 ± 0,73	5,0 ± 0,6	8,4 ± 2,0
	168	7,40 ± 0,11	19,91 ± 0,97	6,6 ± 0,4	16,6 ± 3,0
TPS/PLA [60/40]	24	7,15 ± 0,01	22,06 ± 0,59	5,6 ± 0,2	10,1 ± 0,5
	72	7,31 ± 0,03	23,31 ± 1,94	6,8 ± 0,1	14,0 ± 0,4
	168	7,44 ± 0,01	26,08 ± 0,78	8,3 ± 0,7	16,8 ± 1,3
TPS/PLA [70/30]	24	7,17 ± 0,09	34,95 ± 2,24	10,0 ± 0,5	19,3 ± 2,7
	72	7,29 ± 0,02	40,54 ± 3,29	16,7 ± 2,3	23,9 ± 3,3
	168	7,44 ± 0,02	57,22 ± 5,74	52,7 ± 2,3	41,7 ± 6,4

W Tabeli 2 przedstawiono wyniki pomiarów masy cząsteczkowej polilaktidu wchodzącego w skład folii przed i po degradacji. Średnia wagowa masa molowa (M_w) po procesie degradacji nieznacznie obniża się, czego powodem może być tworzenie się oligomerów poli(kwasu mlekowego). Potwierdza to zwiększenie wartości polidispersyjności (DI) próbek po degradacji.

Tabela 2. Wyniki analizy GPC próbek przed i po degradacji enzymatycznej.

Rodzaj folii	przed degradacją			po degradacji		
	M_n [kg/mol]	M_w [kg/mol]	DI [-]	M_n [kg/mol]	M_w [kg/mol]	DI [-]
TPS/PLA [50/50]	53,6	140	2,61	52,0	135	2,60
TPS/PLA [60/40]	63,0	148	2,35	45,2	136	3,01
TPS/PLA [70/30]	67,5	148	2,19	50,8	130	2,56

Na rys.1 przedstawiono widma w podczerwieni (FTIR) folii TPS/PLA [50/50] przed i po procesie degradacji.



Rys.1. Widma FTIR folii TPS/PLA [50/50] przed i po procesie degradacji enzymatycznej.

W wyniku degradacji folii w widmie FTIR zanika pasmo absorpcji przy około 3270 cm^{-1} oraz pasmo w formie dubletu o maksimum przy około 1019 cm^{-1} i 998 cm^{-1} charakterystyczne dla uplastycznionej struktury skrobi. Pasma absorpcji typowe dla poliestrów przy 1754 cm^{-1} oraz 1186 cm^{-1} nie zmieniają swojego położenia.

Wnioski: Ubytek masy folii polimerowej o zawartości TPS równej 50% wag poddanej procesowi degradacji enzymatycznej po 7 dniach wynosi około 20% i wzrasta adekwatnie do zawartości TPS w próbce. Prowadzenie procesu wymaga wymiany enzymów, których aktywność wyczerpuje się po około 72 godz. Enzymy α -amylazy zastosowane do degradacji skrobi w minimalnym stopniu wpływają na zmianę masy drugiego składnika blendy – polilaktydu.

Projekt pn. „Opracowanie technologii otrzymywania nowych biodegradowalnych materiałów polimerowych na bazie skrobi termoplastycznej przeznaczonych do wytwarzania folii” (Nr LIDER/36/0198/L-10/18/ NCBR/2019) jest finansowany przez Narodowe Centrum Badań i Rozwoju w ramach programu LIDER X

Literatura:

1. R. Gupta, P. Gigras, H. Mohapatra, V. Goswami, B. Chauhan, *Process Biochemistry*, 38 (2003) 1599.
2. N. Gurung, S. Ray, S. Bose, V. Rai, *BioMed Research International*, 87 (2013) 1.
3. S. Sivaramakrishnan, D. Gangadharan, K. Nampoothiri, C. Soccol, A. Pandey, *Food Technol. Biotechnology*, 44 (2006) 173.
4. L. Słomińska, M. Garbacik, *Acta Scientiarum Polonorum. Technologia Alimentaria*, 1 (2002) 21.
5. L. Słomińska, R. Zielonka, L. Jarosławski, M. Buszka, *Biuletyn Instytutu Hodowli i Aklimatyzacji Roślin*, 266 (2012) 151.
6. Stachurek, *Zeszyty Naukowe Wyższej Szkoły Zarządzania Ochroną Pracy w Katowicach*, 1 (2012) 78.
7. K. Krasowska, A. Heimowska, M. Rutkowska, *Polimery*, 51 (2006) 21.

WPLYW NADTLANKU DIKUMYLU NA ZMIANY STRUKTURALNE BLENDY POLILAKTYDU Z POLI(BURSZTYNIANEM BUTYLENU)

J. OSTROWSKA, P. TYŃSKI, W. SADURSKI, M. PALUCH, Sieć Badawcza Łukasiewicz – Instytut Nowych Syntez Chemicznych, Grupa Badawcza Tworzywa Biodegradowalne, al. Tysiąclecia Państwa Polskiego 13a, 24-110 Puławy.

Abstrakt: W procesie wytłaczania otrzymano blendy polilaktydu (PLA) z poli(bursztynianem butylenu) (PBS) w obecności nadtlanku dikumylu (ND) jako inicjatora polimeryzacji rodnikowej. Zmiany strukturalne polimerów analizowano przy użyciu spektroskopii w podczerwieni. Stwierdzono obecność struktur rozgałęzionych w blendzie przy zastosowaniu inicjatora w ilości co najmniej 0,05% wag.

Wprowadzenie: Polilaktyd oraz poli(bursztynian butylenu) należą do grupy biodegradowalnych poliestrów o dużym potencjale aplikacyjnym w branży opakowań. Polimery te wykazują odmienne właściwości mechaniczne i termiczne (Tabela 1). Polilaktyd jest polimerem kruchym o niskiej wartości wydłużenia przy zerwaniu, natomiast PBS charakteryzuje się wysoką elastycznością, ale znacznie niższą wytrzymałością na rozzerwanie oraz temperaturą topnienia niż PLA [1].

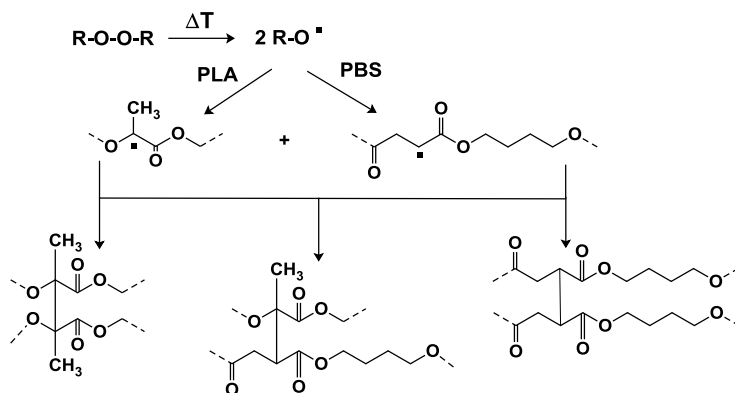
Tabela 1. Porównanie właściwości PLA i PBS [1].

	PLA	PBS
Temperatura zeszklenia [°C]	55-60	-32
Temperatura topnienia fazy krystalicznej [°C]	150-175	114
Temperatura odkształcenia cieplnego [°C]	55	97
Moduł elastyczności [MPa]	3500-4150	550-700
Wytrzymałość na rozciąganie [MPa]	50-70	34
Wydłużenie względne przy zerwaniu [%]	4-7	560
Biodegradacja w temp. 70 °C	tak	tak
Biodegradacja w temp. 30 °C	nie	tak

Aby zniwelować wady obydwu polimerów można je ze sobą łączyć w blendę o optymalnych właściwościach odpowiadających konkretnym zastosowaniom. Najprostszą formą tworzenia blendy polimerowej jest fizyczne zmieszanie polimerów w stanie stopionym, przy czym właściwości tak otrzymanych mieszanek w dużym stopniu zależą od stopnia mieszalności substratów. Dotychczasowe badania wskazują, że dodanie PBS-u do PLA w procesie wytłaczania korzystnie wpływa na właściwości termiczne i mechaniczne polilaktydu, a uzyskane blendy szybciej biodegradują [2]. Stopień mieszalności obydwu polimerów nie jest do końca wyjaśniony. Park oraz Im [3] analizowali mieszalność, morfologię i zachowanie fazowe stopionej mieszaniny PLA i PBS metodą DSC oraz obserwując zdjęcia z mikroskopu optycznego, wyznaczając przy tym współczynnik Flory'ego-Hugginsa ($X=-0,15$). Ujemna wartość parametru X wskazuje, że polimery są mieszalne, chociaż autorzy stwierdzili, że gdy zawartość PBS w blendzie PBS/PLA wynosi ponad 40% wag następuje wyraźna separacja faz

inicjowana krystalizacją. Hipotezę częściowej mieszalności obydwu polimerów potwierdziły w badaniach zespoły Bhatia [4] oraz Hassana [5] określając, że układ wykazuje kompatybilność, gdy zawartość PBS w blendzie PBS/PLA nie przekracza 10-20%. Z badań przeprowadzonych przez Yokohara i Yamaguchi [6] wynika, że PBS i PLA są niemieszalne niezależnie od stosunku wagowego, przy czym polimery w blendzie oddziałują na siebie, co wpływa na zmianę ich temperatur przejść fazowych. Dodatkowo Deng i Thomas [7] określili, że gdy w kompozycjach jest zawarte 10-40% wag PBS to tworzy on ciągłą fazę, w której jest zdyspergowany polilaktyd. Taka struktura blendy korzystnie wpływa na poprawę jej wydłużenia przy zerwaniu.

A zatem sterując zawartością danego polimeru można doprowadzić do częściowej homogenizacji układu i uzyskania lepszych właściwości mechanicznych w porównaniu do czystych polimerów. Bez wątpienia najlepsze rezultaty można osiągnąć poprzez kompatybilizację obydwu składników blendy przy użyciu czynnika wiążącego je trwale chemicznie, tak aby nie następowała separacja faz. Jednym ze sposobów jest wprowadzenie inicjatora polimeryzacji rodnikowej w procesie wytłaczania polimerów. Może wówczas dochodzić do reakcji polimeryzacji i szczipienia zestawionych na rys.1. Tego typu blendy wykazują poprawę właściwości mechanicznych oraz zwiększoną krystaliczność [8].



Rys.1. Możliwe struktury usieciowane otrzymywane podczas reakcji blendy PLA/PBS z nadtlaniem dikumylu [8].

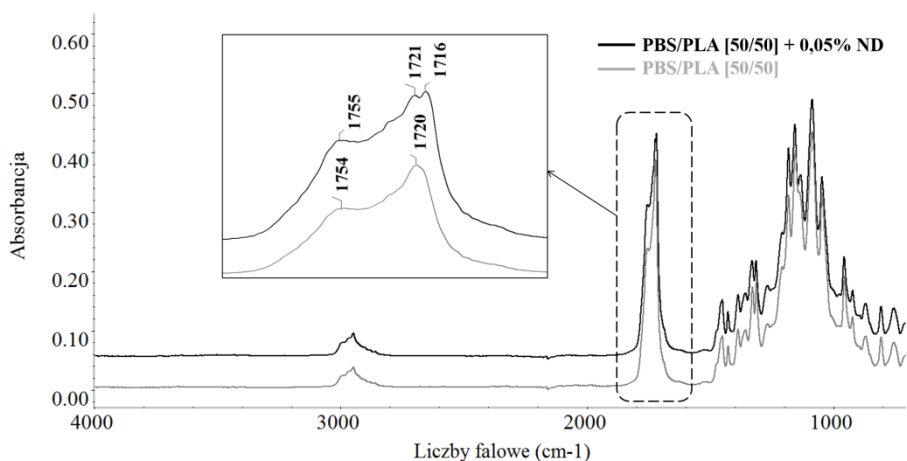
W niniejszym opracowaniu poddano analizie spektroskopowej blendy PLA/PBS otrzymane w wyniku wytłaczania z nadtlaniem dikumylu. Dobrano optymalną ilość inicjatora polimeryzacji, tak aby można było otrzymać tworzywo w ciągłym procesie ekstruzji. Dla porównania przeprowadzono wytłaczanie polilaktydu zawierającego 1% wag inicjatora oraz wytłaczanie blend bez udziału nadtlenu. Otrzymane produkty poddano charakterystyce spektroskopowej analizując zmiany strukturalne w widmach IR.

Część eksperymentalna: Blendę PLA/PBS [50% wag./50% wag.] otrzymano w procesie wytłaczania przy użyciu wytłaczarki dwuślimakowej współbieżnej o L/D=48. W tym celu granulaty PLA 2003D (Nature Works) oraz PBS 1001 MD (Showa Denko) zmielono za pomocą młyna tnącego, a następnie suszono w suszarce szufladowej przez 8 godz. W temperaturze 60 °C. Tak przygotowane poliestry

zmieszano równowagowo za pomocą mieszalnika wysokoobrotowego, dodając odpowiednią ilość nadtlenu dikumylu przed rozpoczęciem przetwórstwa. Reaktywne wytłaczanie prowadzono w zakresie temperatur 150-185 °C, przy obrotach ślimaków wytłaczarki 120 obr/min. Otrzymane nitki termoplastycznego tworzywa chłodzono powietrzem na taśmociągu.

Analizę struktury polimerów PLA, PBS oraz blend z ich udziałem przeprowadzono przy użyciu spektrofotometru Nicolet iS10 (Thermo Scientific, USA). Pomiary wykonywano stosując przystawkę ATR. Widma w podczerwieni (FTIR) zapisywano w zakresie liczb falowych 4000÷400 cm⁻¹, po wykonaniu 32 skanów i przy rozdzielczości 4 cm⁻¹.

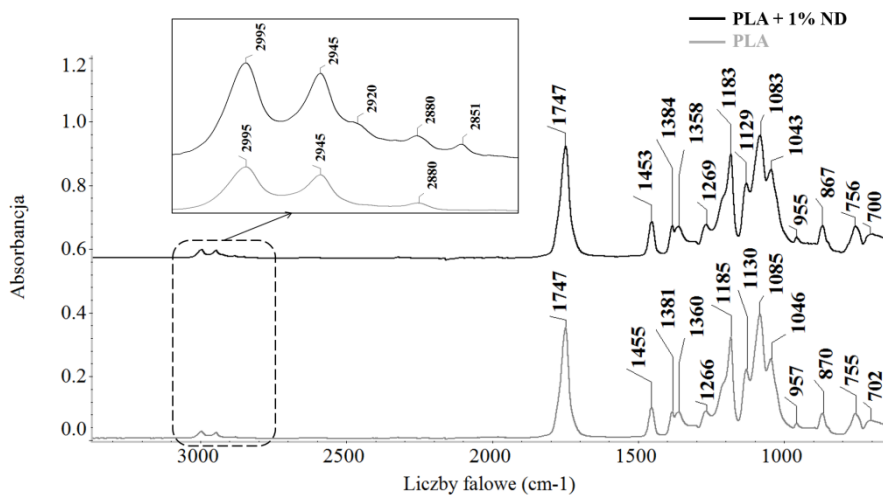
Wyniki: Na rys.2 przedstawiono porównanie widm FTIR blendy PLA/PBS [50/50] wytłaczanych w obecności nadtlenu dikumylu (ND), bądź bez jego obecności.



Rys.2. Widma FTIR blendy PLA/PBS (50/50) sieciowanej nadtleniem dikumylu oraz bez udziału inicjatora polimeryzacji.

Pasma absorpcji blendy PLA/PBS [50/50] nakładają się z pasmami absorpcji czystych polimerów PLA i PBS lub są względem nich nieznacznie przesunięte. Dodatek inicjatora w procesie wytłaczania powoduje zmiany w strukturze polimerów skutkujące tworzeniem struktur usieciowanych. W widmie PBS/PLA [50/50] z udziałem nadtlenu dikumylu pasmo absorpcji grupy karbonylowej charakterystyczne dla PBS-u jest podzielone na wyraźny dublet, którego maksima wynoszą odpowiednio 1716 cm⁻¹ oraz 1721 cm⁻¹. Tego typu zależność jest obserwowano w blendach bez udziału ND dla układów częściowo mieszalnego zawartości PBS-u rzędu 30% wag i 40% wag. Identyfikuje się je ze zmianami strukturalnymi oraz zmianą stopnia krystaliczności poliestru PBS. Według Xia [9] przesunięcie pasma absorpcji drgań rozciągających grupę C=O do wartości 1716 cm⁻¹ następuje na skutek procesu sieciowania.

Rysunek 3 przedstawia zmiany w widmie FTIR jakie zachodzą w strukturze czystego polilaktydu w wyniku wtlaczania w obecności inicjatora polimeryzacji.



Rys.3. Porównanie widm w podczerwieni PLA przed i po sieciowaniu nadtleniem dikumylu (1% wag).

W widmie próbki otrzymanej w procesie wytłaczania polilaktydu z 1%-owym udziałem nadtlenu występują nowe pasma absorpcji w zakresie drgań grupy CH_3 , co świadczy o powstawaniu wiązań C-C pomiędzy atomami węgla związanymi z grupą metylową. W zakresie drgań rozciągających wiązania C-H w grupie CH_3 w próbce z udziałem inicjatora zmniejsza się intensywność pasma przy 2880 cm^{-1} , jednocześnie pojawiają się dwa nowe pasma absorpcji przy liczbach falowych 2920 cm^{-1} (drgania rozciągające grupę CH_3 - asymetryczne) oraz 2851 cm^{-1} (drgania rozciągające grupę CH_3 – symetryczne). Analogiczne zmiany w widmie polilaktydu obserwował Katiyar wraz z zespołem [10].

Wnioski: Dodatek inicjatora polimeryzacji rodnikowej podczas procesu wytłaczania powoduje tworzenie struktur usieciowanych pomiędzy biodegradowalnymi poliestrami. W widmach FTIR obserwuje się wówczas nowe pasma absorpcji w zakresie drgań rozciągających grupy karbonylowej $\text{C}=\text{O}$, bądź wiązań C-H w zależności od tego, z którym polimerem reakcja jest bardziej uprzywilejowana.

Literatura:

1. S. Su, R. Kopitzky, S. Tolga, S. Kabasci, *Polymers*, 11 (2019) 1.
2. J. Zhou, X. Wang, K. Hua, C. Duan, W. Zhang, J. Ji, X. Yang, *Iranian Polymer Journal*, 22 (2013) 267.
3. J.W. Park, S.S. Im, *Journal of Applied Polymer Science*, 86 (2002) 647.
4. A. Bhatia, R. Gupta, S. Bhattacharya, H. Choi, *Korea-Australia Rheology Journal*, 19 (2007) 125.
5. E. Hassan, Y. Wei, H. Jiao, Y. Muho, *Journal of Fiber Bioengineering and Informatics*, 6 (2013) 85.
6. T. Yokohara, M. Yamaguchi, *European Polymer Journal*, 44 (2008) 677.
7. Y. Deng, N.L. Thomas, *European Polymer Journal*, 71 (2015) 534.
8. P. Srimalanon, B. Prapagdee, T. Markpin, N. Sombatsompop, *Polymer Testing*, 67 (2018) 331.
9. B. Xia, Y. Wang, J. Jiang, X. Zhang, T. Li, P. Ma, M. Chen, W. Dong, *Polymers Advanced technologies*, 33 (2022) 1706.
10. A.K. Pal, S.M. Bhasney, P. Bhagabati, V. Katiyar, *ACS Omega*, 3 (2018) 13298.

PRZYKŁADY ZASTOSOWANIA SPEKTROMETRII MAS DO IDENTYFIKACJI FARMACEUTYKÓW I PRODUKTÓW ICH PRZEMIAN W PRÓBKACH ŚRODOWISKOWYCH

M.A. KACZOROWSKA, Politechnika Bydgoska im. Jana i Jędrzeja Śniadeckich, Wydział Technologii i Inżynierii Chemicznej, Zakład Chemii Ogólnej i Nieorganicznej, ul. Seminaryjna 3, 85-326 Bydgoszcz.

Abstrakt: Systematyczny wzrost zużycia aktywnych biologicznie substancji chemicznych zaliczanych do grupy farmaceutyków przyczynia się do zwiększenia ilości, zarówno tych związków chemicznych, jak i produktów ich transformacji w środowisku naturalnym. Ze względu na potencjalne zagrożenie, jakie mogą stanowić te substancje dla ekosystemów wodnych i lądowych, ich identyfikacja i oznaczenie ilościowe jest obecnie jednym z priorytetowych zadań monitoringu środowiska. W pracy przedstawiono przykłady zastosowania wybranych metod opartych na wykorzystaniu wysokorozdzielczej spektrometrii mas do identyfikacji niesteroidowych leków przeciwzapalnych i antybiotyków oraz produktów ich degradacji w próbkach środowiskowych.

Wprowadzenie: Farmaceutyki stanowią dużą grupę różnorodnych związków chemicznych i są szeroko wykorzystywane w medycynie, weterynarii, w rolnictwie czy do konserwacji żywności [1]. Związki te występują obecnie zarówno w wodach powierzchniowych i gruntowych, jak i w glebach, ze względu na systematyczny wzrost ich zużycia oraz nieefektywne usuwanie większości z nich ze ścieków. Stanowią one substancje biologicznie aktywne, dlatego wprowadzone do środowiska naturalnego mogą stanowić poważne zagrożenie dla zdrowia ludzi i innych organizmów żywych. Jednak, istotny wpływ na środowisko mogą mieć również związki chemiczne powstające w wyniku przemian farmaceutyków (np. degradacji, utleniania) w określonych warunkach środowiska [2]. Podczas oceny wpływu danego farmaceutyku na środowisko istotne znaczenie ma zrozumienie procesów transportu i transformacji jakim może on ulegać, a wymaga to między innymi zidentyfikowania samego farmaceutyku, jak i produktów jego przemian w próbkach środowiskowych. Kluczową rolę w tego typu badaniach, prowadzonych w ostatnich latach, odgrywają metody spektrometrii mas (MS), które umożliwiają jednoznaczną identyfikację związków chemicznych występujących w próbkach, w bardzo małych ilościach. Ze względu na złożoność próbek środowiskowych, zazwyczaj metody MS stosuje się w połączeniu z technikami separacyjnymi (ekstrakcyjnymi i chromatograficznymi) [3]. W niniejszym opracowaniu przedstawiono przykłady zastosowania metod opartych na wykorzystaniu MS do identyfikacji farmaceutyków (i produktów ich przemian), takich jak, niesteroidowe leki przeciwzapalne i przeciwbólowe (NLPZ) oraz antybiotyki.

Zastosowanie spektrometrii mas do identyfikacji wybranych NLPZ i produktów ich transformacji

Ibuprofen, diklofenak i naproksen należą do grupy przeciwbólowych niesteroidowych leków przeciwzapalnych szeroko wykorzystywanych na całym świecie i w konsekwencji występujących w niskich stężeniach zarówno w wodach powierzchniowych, jak i gruntowych. Wiadomo, że związki te wprowadzone do środowiska stanowią zagrożenie dla organizmów wodnych, dlatego prowadzi się intensywnie badania dotyczące

przygotowania procedur pozwalających na ich szybką identyfikację i opracowania metod służących do usuwania tych substancji z wody. Na przykład Gómez-Canela i współpracownicy [4] wykazali, że można zidentyfikować ponad 70 różnych farmaceutyków, w tym ibuprofen i diklofenak w próbkach ścieków stosując techniki łączone, tj. ekstrakcję do fazy stałej (SPE), a następnie kombinację chromatografii cieczowej i tandemowej spektrometrii mas (MS/MS), wykorzystując potrójny kwadrupolowy spektrometr masowy. Stwierdzili, że właściwa optymalizacja warunków prowadzenia analiz pozwala na jednoznaczną identyfikację farmaceutyków i produktów ich przemian, a LC-MS/MS charakteryzuje się wysoką czułością i selektywnością. Christensen i współpracownicy [5] wykorzystali ekstrakcję SPE, dyspersyjną mikroekstrakcję cieczy z chromatografią gazową i spektrometrią mas (SPE-DLLME-GC-MS) do identyfikacji w próbkach wód gruntowych ibuprofenu, którego obecność może być traktowana jako wskaźnik antropogenicznego wykorzystania wód. Metody GC-MS, LC-MS i LC-MS/MS były również z powodzeniem stosowane do identyfikacji naproksenu i diklofenaku oraz produktów ich transformacji w różnych próbkach środowiskowych [6,7]. Spośród metod mogących potencjalnie służyć do usuwania farmaceutyków ze środowiska szczególnie dużym zainteresowaniem cieszą się metody oparte na zaawansowanych procesach utleniania, np. procesach fotokatalizy, które umożliwiają transformację bioaktywnych cząsteczek farmaceutyków w nietoksyczną mieszaninę produktów ubocznych [8]. Jednak, aby można było bezpiecznie stosować takie metody na szerszą skalę, konieczne jest zidentyfikowanie wszystkich produktów zastosowanego procesu i określenie ich właściwości, w tym toksyczności. Na przykład, Aziz i współpracownicy [9] stosując kombinację GC-MS oraz chromatografię jonową zidentyfikowali szereg produktów fotokatalitycznego utlenienia ibuprofenu i diklofenaku w reaktorze fotokatalitycznym i na podstawie uzyskanych wyników zaproponowali ścieżki degradacji tych związków w roztworach wodnych. Wykazali, że tylko część ibuprofenu i diklofenaku uległa degradacji, a głównymi produktami były krótkołańcuchowe kwasy karboksylowe, takie jak mrówkowy, octowy, szczawiowy, malonowy i bursztynowy. Jimanez-Salcedo i współpracownicy [10] zidentyfikowali produkty fotokatalitycznej degradacji naproksenu (stosując $g-C_3N_4$ jako fotokatalizator) w próbkach wody, w tym substancje rakotwórcze, stosując chromatografię cieczową z tandemową spektrometrią mas (UPLC-QToF-MS/MS). Ponieważ przebieg procesów degradacji NLPZ w środowisku zależy od wielu czynników (np. od pH, obecności minerałów), dlatego analizując mechanizmy tych procesów należy uwzględnić różne warunki. Ellepola i współpracownicy [11] stosując LC-MS wykazali, że mineralogia odgrywa istotną rolę w środowiskowej przemianie diklofenaku, gdyż np. obecność kaolinitu wpływa na podwojenie szybkości degradacji związku, a anatazu na zmniejszenie efektywności procesu, a niektóre związki powstające w procesie fotodegradacji mogą być bardziej cytotoksyczne niż macierzysty diklofenak.

Identyfikacja antybiotyków i produktów ich degradacji za pomocą MS Zastosowanie zaawansowanych metod wysokorozdzielczej tandemowej spektrometrii mas w połączeniu z technikami chromatograficznymi umożliwia jednoznaczną identyfikację wielu antybiotyków, ich metabolitów oraz produktów transformacji w próbkach środowiskowych. Holton i Kasprzyk-Hordern [12] dzięki wykorzystaniu techniki łączonej, tj. UPLC i tandemowej spektrometrii mas oraz trybu monitorowania reakcji wielokrotnych/następczych (MRM) zidentyfikowały 58 różnych antybiotyków i 25 metabolitów w próbkach ciekłych i stałych, po uprzednim zastosowaniu szeregu

technik ekstrakcji. Wyniki tych badań są istotne, ponieważ opracowanie metod analitycznych umożliwiających ilościowe oznaczenie antybiotyków i odpowiadających im produktów transformacji w ściekach i w próbkach środowiskowych może przyczynić się do lepszego zrozumienia zagrożeń, jakie niesie stosowanie tych substancji na szeroką skalę i w konsekwencji ich wprowadzanie do środowiska, zarówno w kontekście ich toksyczności, jak i oporności mikroorganizmów na antybiotyki. Vazquez i współpracownicy [13] wykazali, że kombinacja ekstrakcji do fazy stałej i UHPLC-QToF-MS/MS umożliwia jednoczesną identyfikację antybiotyków zaliczanych do 14 różnych grup (np. makrolidów, cefalosporyn, sulfonamidów, itd.), zarówno w modelowych roztworach wodnych, jak i w próbkach wody rzecznej i w ściekach pochodzących ze szpitali. Ponadto, zastosowali z powodzeniem opracowaną metodę do zidentyfikowania głównych produktów fotodegradacji analizowanych antybiotyków, co jest również ważnym osiągnięciem, ponieważ uzyskane wyniki pozwalają na określenie, czy fotodegradacja jest wystarczająco efektywna, aby mogła być stosowana do usuwania różnych klas antybiotyków, np. Ze ścieków. Ze względu na potencjalny, negatywny wpływ antybiotyków na środowisko glebowe opracowano również metody oparte na MS, umożliwiające oznaczenie zawartości tych substancji w próbkach gleby, np. kombinacja metod SPE-UHPLC-MS/MS została wykorzystana do oznaczenia 30 popularnych antybiotyków (np. klarytromycyny, tetracykliny, penicylin, itd.) w próbkach gleby [14], a ekstrakcja rozpuszczalnikowa i UHPLC-MS/MS do oznaczenia 21 różnych antybiotyków w próbkach gleby rolnej [15]. Metody te pozwalają nie tylko na określenie wielkości skażenia środowiska glebowego antybiotykami, ale również na zdobycie informacji na temat jakości gleby i oceny ryzyka jej rolniczego wykorzystania. Wyniki zastosowania metod opartych na spektrometrii mas dostarczają również pewnych wskazówek, odnośnie pochodzenia antybiotyków w glebach, np. Shi i współpracownicy [16] po zastosowaniu UHPLC-MS/MS (po procesie ekstrakcji) do oznaczenia 58 antybiotyków w różnych próbkach gleb wykazali, że stosunkowo wysokie stężenia niektórych z nich występują w glebach nawożonych obornikiem. Metody oparte na kombinacji technik separacyjnych (np. ekstrakcji rozpuszczalnikowej, SPE) i LC-MS/MS są bardzo dobrym narzędziem do identyfikacji produktów przemiany różnych antybiotyków w próbkach gleby. Wykazano, że można je wykorzystywać, na przykład, do oznaczenia produktów przemiany erytromycyny [17], czy ciprofloksacyny [18]. Zhong i współpracownicy [19] zastosowali UPLC-QToF-MS do identyfikacji tetracykliny, chlorotetracykliny, oksytetracykliny i doksycykliny i produktów ich przemiany hydrolytycznej w różnych warunkach środowiskowych oraz w oczyszczalni ścieków i wykazali, że część produktów (16 związków chemicznych) charakteryzowało się wyższą toksycznością od substancji macierzystych, co potwierdza konieczność monitorowania środowiska również w odniesieniu do produktów transformacji antybiotyków. Techniki oparte na wykorzystaniu metod MS i MS/MS pełnią również istotną rolę w ocenie pracy niekonwencjonalnych oczyszczalni ścieków opartych na wykorzystaniu roślin, ich zastosowanie pozwala określić stopień redukcji zanieczyszczenia antybiotykami wody i gleby po przeprowadzonym procesie oczyszczania [20]. Metody wysokorozdzielczej spektrometrii mas stosowane zarówno samodzielnie, jak i w połączeniu z technikami separacyjnymi są obecnie jednym z podstawowych narzędzi wykorzystywanych do identyfikacji różnych substancji zaliczanych do zanieczyszczeń z grupy „emerging contaminants”, do której zalicza się również farmaceutyki, takie jak NLPZ, antybiotyki i produkty ich transformacji [21].

Wnioski: Zastosowanie metod spektrometrii mas i tandemowej spektrometrii mas, charakteryzujących się dużą dokładnością pomiaru masy (a dokładniej stosunku masy do ładunku jonów w fazie gazowej) i czułością, w połączeniu z różnymi technikami separacyjnymi umożliwia jednoznaczną identyfikację, zarówno farmaceutyków, jak i produktów ich transformacji w różnych próbkach środowiskowych. Uzyskane wyniki dostarczają szerszych informacji, np. na temat jakości wód i gleb oraz w konsekwencji możliwości ich wykorzystania, oceny efektywności pracy oczyszczalni ścieków, czy oceny potencjalnego negatywnego wpływu na środowisko różnych metod przeznaczonych do degradacji/usuwania farmaceutyków.

Literatura:

1. A. Olasupo, F. B. M. Suah, *Journal of Hazardous Materials*, 406 (2021) 124317.
2. R. Meffe, A. de Santiago-Martín, G. Tejjón, V.M. Hernández, I. López-Heras, L. Nozal, I. de Bustamante, *Environment International*, 157 (2021) 106835.
3. Y. Meng, W. Liu, X. Liu, J. Zhang, M. Peng, T. Zhang, *Journal of Environmental Sciences*, 101 (2021) 260.
4. C. Gómez-Canela, S. Edo, N. Rodríguez, G. Gotor, S. Lacorte, *Chemosensors*, 9 (2021) 273.
5. P. Christensen, M. Kristensen, H. C. B. Hansen, O. K. Borggaard, J. H. Christensen, *Environmental Advances*, 7 (2022) 100180.
6. A. L. M. Ríos, K. Gutierrez-Suarez, Z. Carmona, C. G. Ramos, L. F. S. Oliveira, *Chemosphere*, 291 (2022) 132822.
7. S. Schmidt, H. Hoffmann, L.-A. Garbe, R. J. Schneider, *Journal of Chromatography A*, 1538 (2018) 112.
8. Y. Wang, B. Jing, F. Wang, S. Wang, X. Liu, Z. Ao, C. Li, *Water Research*, 180 (2020) 115925.
9. K. H. H. Aziz, K. M. Omer, A. Mahyar, H. Miessner, S. Mueller, D. Moeller, *Coatings*, 9 (2019) 465.
10. M. Jiménez-Salcedo, M. Monge, M. T. Tena, *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 10 (2022) 106964.
11. N. Ellepola, T. Viera, P. L. Patidar, G. Rubasinghege, *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 246 (2022) 114138.
12. E. Holton, B. Kasprzyk-Hordern, *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, 413 (2021) 5901.
13. L. Vazquez, M. Llompant, T. Dagnac, *Environmental Science and Pollution Research*, 30 (2023) 1871.
14. Y. Hu, Q.Q. Zhu, L. G. Hu, C. Y. Liao, *Chinese Journal of Chromatography*, 39 (2021) 878.
15. Y. Zhang, Y. Li, X.X Liu, Y. Sun, *Journal of Separation Science*, 45 (2022) 602.
16. X. M. Shi, S. Zhang, Y. W. Zhang, Y. Geng, L. Wang, Y. Peng, Z. Y. He, *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, 414 (2022) 6497.
17. H. Feng, M. Tang, Z. Han, X. Luan, C. Ma, M. Yang, J. Li, Y. Zhang, *Chemosphere*, 313 (2023) 137414.
18. K. Stando, E. Korzeniewska, E. Felis, M. Harnisz, M. Buta-Hubeny, S. Bajkacz, *Scientific Reports*, 12 (2022), 17529.
19. S. F. Zhong, B. Yang, Q. Xiong, W.W. Cai, Z. G. Lan, G. G. Ying, *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 229 (2022) 113063.
20. B. Huidobro-López, I. López-Heras, C. Alonso-Alonso, V. Martínez-Hernández, L. Nozal, I. de Bustamante, *Journal of Chromatography A*, 1671 (2022) 463006.
21. S.P.M. Menacherry, U. K. Aravind, C. T. Aravindakumar, *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 10 (2022) 108155.

BADANIE SPECJACJI METALI I METALOIDÓW ZA POMOCĄ WYBRANYCH METOD SPEKTROSKOPOWYCH – MINI PRZEGLĄD

M.A. KACZOROWSKA, Politechnika Bydgoska im. Jana i Jędrzeja Śniadeckich, Wydział Technologii i Inżynierii Chemicznej, Zakład Chemii Ogólnej i Nieorganicznej, ul. Seminaryjna 3, 85-326 Bydgoszcz.

Abstrakt: Analiza specjacyjna metali i metaloidów odgrywa istotną rolę w wielu badaniach, np. dotyczących toksyczności pierwiastków i ich wpływu na środowisko przyrodnicze, w tym na jakość wód, gleby i powietrza atmosferycznego oraz w kontroli jakości żywności. Podstawowymi narzędziami umożliwiającymi analizę specjacyjną są techniki łączone, stanowiące kombinację różnych metod separacyjnych i spektroskopowych, takich jak atomowa spektrometria absorpcyjna (AAS) i spektrometria mas sprzężona z plazmą wzbudzaną indukcyjnie (ICP-MS). W pracy przedstawiono wybrane przykłady zastosowania nowych metod opartych na AAS lub ICP-MS do analizy specjacji metali i metaloidów w próbkach środowiskowych i w żywności.

Wprowadzenie: Wpływ metali ciężkich obecnych w wodzie, czy w glebie na organizmy żywe zależy od wielu czynników, między innymi od rodzaju metalu i jego ilości oraz od specjacji, czyli formy występowania. Metale w środowisku mogą występować na różnych stopniach utlenienia, zazwyczaj w postaci różnego rodzaju kompleksów z ligandami organicznymi i nieorganicznymi lub w postaci jonów metali. Toksyczność i eko-toksyczność metali jest ściśle związana z ich specjacją, która ma wpływ na mobilność i biodostępność [1]. Przykładem metalu, którego toksyczność uzależniona jest od stopnia utlenienia jest chrom, którego stabilnymi i rozpowszechnionymi formami w roztworach wodnych i środowisku glebowym są jony Cr(III) i Cr(VI). Jony chromu(III) są uważane za znacznie mniej niebezpieczne niż jony chromu (VI), które charakteryzują się wysoką toksycznością dla organizmów roślinnych i zwierzęcych, a ponadto wykazują działanie rakotwórcze i mutagenne w stosunku do ludzi [2, 3]. Wykazano, jednak, że jony Cr(III) stanowią również potencjalne zagrożenie dla środowiska, ponieważ w określonych warunkach, w wodach gruntowych i w glebie mogą stosunkowo łatwo ulegać utlenieniu prowadzącemu do powstania toksycznych jonów Cr(VI) [4]. Na formę chemiczną, w jakiej występują metale i metaloidy wpływają różne, często złożone procesy zachodzące w środowisku. Na przykład, procesy glebowe znacząco wpływają na specjację metali, a w konsekwencji na ich aktywność biochemiczną i geochemiczną [5, 6]. Formy występowania metali i metaloidów są istotne w odniesieniu do procesów transferu tych składników, zarówno z gleby do korzeni roślin, jak i z wody do alg i innych organizmów wodnych i mają wpływ na skład i jakość żywności wytwarzanej z tych surowców, a co za tym idzie na zdrowie konsumentów [7]. Analiza specjacji metali i metaloidów jest istotna nie tylko w kontekście potencjalnych zagrożeń dla zdrowia człowieka, w odniesieniu do zanieczyszczenia wody, gleby i żywności, ale również powietrza atmosferycznego, w którym metale i metaloidy mogą występować w różnych formach, jako składniki cząstek stałych [8]. W ostatnich latach, analiza specjacyjna jest również wykorzystywana intensywnie w badaniach związanych z medycyną [9, 10].

Ze względu na to, że specjację jonów metali i metaloidów analizuje się głównie w złożonych matrycach, jakimi są próbki wody/ścieków, gleby, czy materiału biologicznego, zazwyczaj w badaniach stosuje się kombinację różnych metod separacyjnych i spektroskopowych [11]. W niniejszym artykule przedstawiono wybrane przykłady nowych metod, wykorzystanych w ciągu ostatnich lat, do badania specjacji metali i metaloidów w różnych rodzajach próbek, oparte na zastosowaniu atomowej spektrometrii absorpcyjnej (AAS) i spektrometrii mas sprzężonej z plazmą wzbudzaną indukcyjnie (ICP-MS).

Badanie specjacji za pomocą technik atomowej spektrometrii absorpcyjnej: Techniki atomowej spektrometrii absorpcyjnej są szeroko stosowane do oznaczania zawartości metali i metaloidów oraz badania ich specjacji w różnych rodzajach próbek, przede wszystkim ze względu na czułość, łatwość użycia, stosunkowo krótki czas analizy i niskie koszty [12]. Zazwyczaj, przed właściwym oznaczeniem wykonanym za pomocą AAS konieczne jest rozdzielenie mieszaniny zawierającej różne formy metali/metaloidów, za pomocą technik separacyjnych (chromatograficznych i ekstrakcyjnych). Badania dotyczące analizy specjacyjnej, prowadzone w ostatnich latach opierały się, między innymi na wykorzystaniu kombinacji atomowej spektrometrii absorpcyjnej z atomizacją elektrotermiczną (ETAAS) z ekstrakcją za pomocą cieczy jonowych (IL) oraz rozpuszczalników głęboko eutektycznych (DES). Stosowanie IL i DES w procesach mikro-ekstrakcji wpisuje się w nurt tzw. „zielonej chemii”, ze względu na ograniczenie zużycia toksycznych rozpuszczalników. Na przykład, Oviedo i współpracownicy [13] opracowali metodę oznaczania związków nieorganicznych As (III) i As (V) w próbkach wody, gleby i osadów za pomocą ETAAS, opartą na zastosowaniu dwuetapowej separacji przy użyciu dwóch różnych magnetycznych cieczy jonowych (MIL) w dyspersyjnej mikro-ekstrakcji ciecz-ciecz (LLME). W pierwszym etapie oddzielono formy As (III) (chelatowanie ditiokarbaminianem pirolidyno amonu i ekstrakcja za pomocą MIL-1 ($[P_{6,6,6,14}]_3DyCl_6$)), w drugim etapie pozostałe w fazie wodnej formy As (V) ekstrahowano za pomocą MIL-2 ($[P_{6,6,6,14}]FeCl_4$). Uzyskane wyniki potwierdziły, że technika MIL-LLME-ETAAS umożliwia zbadanie specjacji i oznaczenie As występującego w próbkach środowiskowych na różnych stopniach utlenienia. Wykazano, że metoda ETAAS może być również wykorzystywana w połączeniu z mikro-ekstrakcją prowadzoną w różnych warunkach za pomocą różnych DES, np. do badania specjacji chromu w próbkach wody [14] oraz rtęci w wodzie i próbkach biologicznych [15]. Metody oparte na wykorzystaniu AAS i różnych metod mikro-ekstrakcji (np. wspomaganą ultradźwiękami) przy użyciu DES stosuje się z powodzeniem do analizy specjacji metali i metaloidów w próbkach ciekłych i stałych, jednak poszczególne etapy analizy mogą się różnić, w zależności od złożoności badanej próbki i właściwości zastosowanych DES [16, 17]. W analizie specjacyjnej metali występujących w badanych próbkach w niskich stężeniach stosuje się również atomową spektrometrię absorpcyjną z piecem grafitowym (GFAAS). Graf i współpracownicy [18] opracowali metodę umożliwiającą separację i oznaczenie miedzi nanocząsteczkowej (nanocząstek tlenku miedzi CuONPs) i jonów miedzi w roztworach wodnych, opartą na wykorzystaniu GFAAS i wstępnej separacji za pomocą ultrafiltracji, przy użyciu membran polieterosulfonowych poddanych działaniu soli w celu ograniczenia retencji analitu. Ze względu na intensywny rozwój nanotechnologii, możliwość uwalniania do środowiska nanomateriałów wytworzonych na bazie metali i związane z tym zagrożenia, konieczne jest opracowanie wydajnych metod, które pozwalają na określenie ilości

metali uwalnianych z nanomateriałów. GFAAS odgrywa w tych badaniach istotną rolę, a technikę tą zastosowano z powodzeniem również w celu wykrycia form specjacyjnych metali szlachetnych (nanocząstek i jonów) w roztworach wodnych, z wykorzystaniem różnych technik ekstrakcyjnych [19, 20]. Obecnie dąży się do opracowania metod pozwalających na oznaczenie nanocząstek metali, o różnych rozmiarach, w próbkach o niewielkich objętościach (rzędu mililitrów), a jedną z nich jest kombinacja GFAAS z ekstrakcją w punkcie zmętnienia [20].

Analiza specjacyjna za pomocą spektrometrii mas sprzężonej z plazmą wzbudzaną indukcyjnie: Połączenie ICP-MS z różnymi technikami chromatograficznymi jest jednym z podstawowych narzędzi analitycznych wykorzystywanych obecnie do badania specjacji metali i półmetali w surowcach i produktach przemysłu spożywczego. Na przykład, zastosowanie chromatografii jonowej (IC) z ICP-MS umożliwiło zbadanie specjacji arsenu w próbkach tłuszczu w oleju i w solance i stwierdzenie, że mimo znacznej zawartości As, jego dominującą formą była nietoksyczna arsenobetaina, która nie stanowi zagrożenia dla zdrowia konsumentów [21]. Wykorzystanie techniki łączonej HPLC i ICP-MS pozwoliło na określenie zawartości szeregu metali i półmetali (As, Cd, Ni, Hg, Pb, Se) w wodorostach, zbadanie ich biodostępności oraz specjacji As i wykazanie, że dokładne mycie wodorostów znacznie zmniejsza stężenie i biodostępność pierwiastków śladowych, wpływając na poprawę jakości surowca [22]. ICP-MS stosuje się również w kombinacji z różnymi technikami do szerszej analizy specjacyjnej w badaniach środowiskowych. Na przykład do badania specjacji żelaza występującego w pyłach PM 2,5 pochodzących z różnych środowisk (miejskich, wiejskich, mieszanych) [23], czy metali ciężkich występujących w osadach rzecznych [24]. Obecnie, ICP-MS odgrywa często kluczową rolę w badaniach dotyczących specjacji pierwiastków o krytycznym znaczeniu dla technologii (np. metali ziem rzadkich, galu, germanu, indu, telluru, itp.), które są wprowadzane do środowiska w niewielkich ilościach, ale nie wszystkie ich właściwości (np. toksyczność związana z przemianami różnych form) zostały dobrze poznane [25]. Kombinację IC i ICP-MS wykorzystano na przykład do analizy specjacji telluru w próbkach gleby pobranych z obszaru związanego z przechowywaniem, przetwarzaniem i odzyskiem elektroodpadów [26], a niezwykle czułą, zautomatyzowaną metodę HG ICP-MS/MS, opartą na generowaniu wodorków i wykorzystaniu tandemowej spektrometrii mas, do oznaczania głównych form telluru (Te(IV), Te(VI)) w wodach rzecznych i morskich [27]. Analiza specjacyjna takich pierwiastków jest szczególnym wyzwaniem, ze względu na ich niewielkie ilości w próbkach środowiskowych (często rzędu ng/L), dlatego zazwyczaj konieczne jest wykorzystanie bardziej złożonych metod i kilkuetapowego procesu separacji [27].

Wnioski: Techniki łączone, stanowiące kombinację różnych metod separacyjnych i AAS lub ICP-MS, charakteryzujące się dużą czułością są intensywnie wykorzystywane w analizie specjacyjnej metali i metaloidów, zarówno w próbkach środowiskowych, jak i w żywności. Umożliwiają one oznaczenie (jakościowe i ilościowe) tych samych pierwiastków występujących na różnych stopniach utlenienia i analizę procesów transformacji różnych form tego samego metalu/metaloidu, a w konsekwencji określenie potencjalnego zagrożenia jakie stanowi on dla środowiska naturalnego i zdrowia człowieka. W ostatnich latach techniki te wykorzystywano z powodzeniem, między innymi, do badań związanych z możliwościami określenia ilości metali uwalnianych z nanomateriałów, czy do analizy specjacji pierwiastków o krytycznym znaczeniu dla

technologii. Kombinacja technik AAS i ICP-MS z mikro-ekstrakcją opartą na wykorzystaniu DES i IL wpisuje się w nurt tzw. „zielonej chemii”.

Literatura:

1. A. Verma, S. Yadav, Archives of Environmental Contamination and Toxicology, 84 (2023) 267.
2. A.M. Gezahegn, F.F. Feyessa, E.A. Tekeste, E.M. Beyene, Journal of Chemistry, 2023 (2021) 5531349.
3. F. Younas, I. Bibi, M. Afzal, F. Al-Misned, N.K. Niazi, K. Hussain, M. Shahid, Q. Shakil, F. Ali, H. Wang, Water, 15 (2023) 391.
4. J. Liang, X. Huang, J. Yan, Y. Li, Z. Zhao, Y. Liu, J. Ye, Y. Wei, Science of The Total Environment 774 (2021) 145762.
5. S. Hu, L. Zheng, H. Zhang, G. Chen, Y. Yang, Z. Ouyang, S. Chen, K. Gao, C. Liu, Q. Wang, T. Liu, Journal of Colloid and Interface Science, 636 (2023) 267.
6. S. Khalid, M. Shahid, Z.A. Alotman, A.A. Al-Kahtani, B. Murtaza, C. Dumat, Soil Ecology Letters, 5 (2023) 220162.
7. E. C. D. Junior, M. Babaahmadifooladi, K. Folens, A. R. D. Reis, L. R. D. Guilherme, T. Van de Wiele, L. Jacxsens, G. Du Laing, Journal of Food Composition and Analysis, 118 (2023) 105162.
8. A. N. He, J. J. Xie, C. G. Yuan, Progress in Chemistry, 33 (2021) 1627.
9. W.Y. Chen, Y.C. Yang, K. Fu, D.W. Zhang, Z. Wang, Frontiers in Pharmacology, 13 (2022) 891273.
10. S.M. Asiri, A. Levina, E.J. New, P.A. Lay, Journal of Biological Inorganic Chemistry, 28 (2023) 43.
11. R. Clough, C. F. Harrington, S. J. Hill, Y. Madrid, J.F. Tyson, Journal of Analytical Atomic Spectrometry, 37 (2022) 1387.
12. L. Hang, Z.Y. Xu, W. Hang, Spectroscopy and Spectral Analysis, 39 (2019) 1329.
13. M.N. Oviedo, E.F. Fiorentini, A.A. Lemos, M.B. Botella, R.G. Wuilloud, Microchemical Journal, 159 (2020), 105386.
14. S. Fouladlou, H. Faraji, H. Shahbaazi, A. Moghimi, F. Azizinezhad, Microchemical Journal, 162 (2021), 105834.
15. A. Thongsaw, Y. Udnan, G.M. Ross, W.C. Chaiyasith, Talanta, 197 (2019), 310-318.
16. V. Andruch, R. Halko, J. Tuček, J. Plotka-Wasyłka, Trends in Analytical Chemistry, 147 (2022) 116510.
17. R. Halko, T. Tuček, K. Chovancova, V. Andruch, Applied Spectroscopy Reviews, 2022, doi.org/10.1080/05704928.2022.2148685.
18. T. Gräf, K. Gummi, J. Filser, J. Thöming, J. Köser, ACS Omega, 8 (2023), 5742-5751.
19. A. Garcia-Figueroa, F. Pena-Pereira, I. Lavilla, C. Bendicho, Talanta, 193 (2019), 176-183.
20. I. Hagarová, L. Nemček, M. Šebesta, O. Zvěřina, P. Kasak, M. Urík, International Journal of Molecular Sciences, 23 (2022), 11465.
21. T.F. M. Hoyne, L.V. Vieira, O.A. Heringer, G.P. Brandão, J. R. de Souza, M.T.W.D. Carneiro, Journal of Food Composition and Analysis, 116 (2023) 105051.
22. E.C. da Silva, Junior, M. Babaahmadifooladi, K. Folens, A.R. dos Reis, L.R.G. Guilherme, T. Van de Wiele, L. Jacxsens, G.D. Laing, Journal of Food Composition and Analysis, 118 (2023) 105162.
23. J.R. Salazar, D.J. Pfothhauer, F. Leresche, F.L. Rosario-Ortiz, M.P. Hannigan, S.C. Fakra, B.J. Majestic, Earth and Space Science, 7 (2020) e2020EA001262.
24. S.Y. Ashayeri, B. Keshavarzi, F. Moore, A. Ahmadi, P.S. Hooda, Marine Pollution Bulletin, 186 (2023) 114389.
25. G.E. Batley, P.G.C. Campbell, Environmental Chemistry, 19 (2022) 23.
26. K. Grygoyć, M. Jabłońska-Czapla, Molecules, 26 (2021) 2651.
27. A. Garcia-Figueroa, S. Musil, T. Matoušek, Analytical Chemistry, 94 (2022) 13995.

ZASTOSOWANIE SPEKTROSKOPII W PODCZERWIENI DO ANALIZY WPLYWU TERMOOKSYDACJI NA ZMIANĘ STRUKTURY BIO-SMARÓW

J. DRABIK, B. KAŹMIERCZAK, R. KOZDRACH, Sieć Badawcza Łukasiewicz – Instytut Technologii Eksploatacji, Centrum Biogospodarki i Ekoinnowacji, ul. K. Pułaskiego 6/10, 26-600 Radom.

Abstrakt: Przeanalizowano zmianę jakości bio-smarów, które poddano laboratoryjnym testom, w warunkach jednoczesnego działania tlenu i temperatury (test Petrooxy). Do oceny zachodzących zmian w strukturze chemicznej badanych bio-smarów zastosowano spektroskopię w podczerwieni. Wykonano widma IR roślinnych smarów przed i po termooksydacji. Oceniono wpływ czynników utleniających (tlen O_2 i temperatura 80 °C i 120 °C) na postępujący proces utleniania bio-smarów.

Wprowadzenie: Środki smarowe stanowią nieodłączny element systemu tribologicznego, a głównym ich zadaniem jest zapewnienie łagodniejszego przebiegu procesu tarcia, odprowadzanie ciepła wytworzonego w węzle tarcia, a także pełnienie funkcji ochronnej i zmniejszenia zagrożenia uszkodzenia materiałów elementów trących na skutek korozji. Stanowiąc jeden z elementów skojarzenia trącego muszą zabezpieczać układ przed niekontrolowanymi awariami i zapewniać długotrwałą eksploatację. Obecnie rozwój nowych technologii implikuje opracowywanie smarów w oparciu o oleje roślinne, które z powodzeniem zapewniają wymagane zastosowaniem właściwości eksploatacyjne i ekologiczne [1-3]. Wytwarzanie nowej generacji środków smarowych na bazie odnawialnych biokomponentów przyczynia się do opracowywania nowych środków smarowych, które muszą oprócz kryteriów ekologicznych spełniać kryteria funkcjonalne zapewniając odpowiednie smarowanie węzła tarcia [4-7].

Jednym z najważniejszych kryteriów oceny przydatność smarów roślinnych do zastosowań eksploatacyjnych jest ich odporność na proces utlenianie. Podczas eksploatacji w większej mierze są one narażone na degradację ze względu na ich strukturę chemiczną. Szybciej ulegają utlenianiu według rodnikowej reakcji łańcuchowej, co skutkuje przekształceniem węglowodorów w kwasy karboksylowe, ketony i alkohole. Produkty utleniania w początkowej fazie poprawiają właściwości smarne jednak z czasem ulegają kondensacji powodując wzrost lepkości i obniżenie właściwości smarnych. W przypadku roślinnych smarów istotna jest ocena zachodzących zmian w strukturze chemicznej pod wpływem działania takich czynników jak: temperatura i tlen. Procesy zachodzące podczas działania tych czynników mogą wpływać na zużycie elementów węzła tarcia, czego skutkiem może być eliminacja układu z dalszej eksploatacji. Kluczowa jest ocena zmian jakości roślinnych środków pod wpływem kontrolowanego procesu utleniania i działania podwyższonej temperatury, przed aplikacją smarów w rzeczywistych warunkach eksploatacji.

Niniejsza praca ma na celu wyjaśnienie zmian zachodzących w strukturze chemicznej roślinnych smarów po termooksydacji prowadzonej w modelowych testach, w podwyższonej temperaturze i w obecności tlenu, a mających wpływ na zmianę odporności na proces utleniania. W pracy wykorzystano spektroskopię absorpcyjną

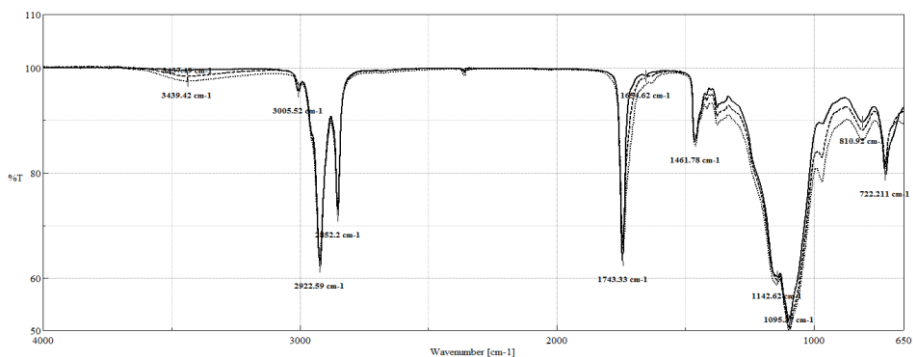
w poczerwieni do monitorowania zmian zachodzących w smarach roślinnych pod wpływem termooksydacji.

Część eksperymentalna: Materiał do badań stanowiły smary opracowane na bazie niejadalnego oleju roślinnego *Crambe abyssinica*. Smar roślinny (smar A) zmodyfikowano dodając do składu podstawowego 1,5% m/m wielofunkcyjny dodatek Brad-Chem 351 (BCH) zawierającego w składzie przeciwutleniacz, inhibitor korozji oraz dodatek EP/AW (smar B). Opracowane smary poddano testom termooksydacyjnym, które prowadzono za pomocą aparatu Petrooxy. Testy wykonano w temperaturze 80 °C i 120 °C w atmosferze tlenu. Oceniono wpływ termooksydacji na zmianę struktury biosmarów z zastosowaniem spektrometrii FT-IR. Materiał badawczy stanowiły próbki smarów po testach termooksydacyjnych, które oznaczono: smar A_80, smar A_120 oraz smar B_80 i smar B_120.

Badania przemian chemicznych zachodzące podczas termooksydacji prowadzono za pomocą spektrofotometru *PE System 2000 FT-IR*. Widma IR wykonano metodą ATR (TT/IR6200). Próbki smaru nakładano na ogniwo wyposażone w monokryształ ZnSe. Widma rejestrowano w zakresie fal 4000-650 cm^{-1} z rozdzielczością 4 cm^{-1} , dla tła i pomiarów wykonano 30 skanów.

Wyniki: Przemiany chemiczne zachodzące w roślinnych smarach pod wpływem termooksydacji analizowano w oparciu o porównanie widma IR smaru wyjściowego oraz po procesie utleniania. W widmach (rys.1 i 2) zaobserwowano obecność węglowodorów o rozgałęzionych łańcuchach C-H (2922, 2852, 1461, 1370, 722 cm^{-1}), wiązania chemiczne estrów czyli wiązania karbonyłowe C=O (1743, 1142 cm^{-1}).

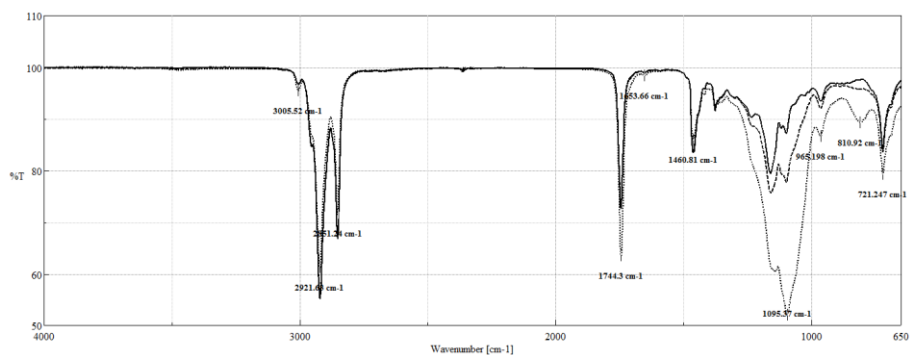
Otrzymane widma ATR-FTIR smaru a i smaru A_80, A_120 różnią się od siebie (rys.1). Porównanie widm w zakresie 3800-2400 cm^{-1} wykazuje nieznaczny wzrost absorbancji przy 3439 cm^{-1} , co wiąże się z powstaniem pierwotnych produktów utleniania, nietrwałych łatwo ulegający rozkładowi wodoronadtlenków. Po termooksydacji nastąpiło zmniejszenie intensywności pasm przy 3005 cm^{-1} , związane ze zmianą wiązań nienasyconych ugrupowania *cis* -C=C. Przesunięcie podwójnego wiązania prowadzi do zaniku pasma przy 3005 cm^{-1} i pojawienie się pasma przy 967 cm^{-1} , co świadczy o przemianie ugrupowania *cis* w *trans* (rys.1). Zmiany udziału ugrupowań zawierających grupy karbonyłowe obserwowano w zakresie 1800-1700 cm^{-1} . Zmiany dotyczą spadku intensywności pasma przy 1743 cm^{-1} oraz pojawienie się ugrupowań zawierających w składzie grupy karbonyłowe przy 1654 cm^{-1} . Spadek intensywności pasma przy 1743 cm^{-1} związany jest z hydrolizą wiązania estrowego spowodowane przez chemiczne oddziaływanie tlenu na smar roślinny. Równocześnie obserwuje się niewielki spadek intensywności pasma przy 722 cm^{-1} związane ze zmniejszeniem udziału grup metylenowych w wyniku rozpadu wiązania C-C występującego w łańcuch kwasu tłuszczowego. W konsekwencji powstają krótkołańcuchowe aldehydy.



Rys.1. Widma ATR FTIR smaru wyjściowego smar a (linia ciągłą) oraz po utlenieniu: w temperaturze 80 °C – smar A_80 (linia przerywana) oraz w temperaturze 120 °C – smar A_120 (linia kropkowana).

W otrzymanych widmach smaru roślinnego a po teście termooksydacji prowadzonym w temperaturze 80 i 120°C występują nieznaczne zmiany w zakresie charakterystycznym dla grup hydroksylowych OH ($3600-3200\text{ cm}^{-1}$) a także obserwowane są niewielkie zmiany intensywności pasm w zakresie $750-700\text{ cm}^{-1}$, co świadczy o stabilności długołańcuchowych grup metylenowych i ich odporności na działanie temperatury.

Identyfikacja przemian chemicznych pod wpływem termooksydacji smaru roślinnego zawierającego wielofunkcyjny dodatek (smar B) wykazywał zdecydowanie inne zmiany niż smar A. Otrzymane widma ATR-FTIR smaru B oraz smaru B_80, B_120 przedstawiono poniżej (rys.2).



Rys.2. Widma ATR FTIR smaru wyjściowego smar B (linia ciągłą) oraz po utlenieniu: w temperaturze 80 °C – smar B_80 (linia przerywana) oraz w temperaturze 120 °C – smar B_120 (linia kropkowana).

Dodatek modyfikatora BCH do smaru roślinnego sprawił, że nie zaobserwowano zmian przy 3439 cm^{-1} związanych z powstaniem pierwotnych produktów utleniania. W zależności od temperatury procesu utleniania obserwowano różnice w zakresie pasm $1800-1700$ oraz w zakresie $1500-650\text{ cm}^{-1}$. W niższej temperaturze 80 °C po utleniania w paśmie 1743 cm^{-1} nie zaobserwowano rozszerzenie pasma karbonylowego, zmiana nastąpiła dopiero w temperaturze 120 °C. Wyższa temperatura procesu utleniania smaru B spowodowała zwiększenie intensywności pasma $1744, 1286, 1158, 964, 721\text{ cm}^{-1}$, co świadczy o zachodzących przemianach chemicznych smaru i że składniki dodatku

aktywnie uczestniczą w procesie chemicznym prowadząc do zwiększeniu ugrupowań O-C=O, C=O, C=C.

Przeprowadzone badania wykazały, że w wyniku termooksydacji zachodzą istotne zmiany w składzie chemicznym smarów roślinnych. Spektroskopia w podczerwieni może stanowić szybką metodę oceny zmian jakościowych zachodzących w smarach pod wpływem utleniania.

Wnioski: Zaobserwowano niewielkie zmiany zachodzące w strukturze chemicznej roślinnych smarów pod wpływem termooksydacji prowadzonej w temperaturze 80 °C, co świadczy o znacznej odporności badanych smarów na działanie czynników destrukcyjnych. Analiza widm FTIR umożliwia zatem wykrycie degradacji bazy estrowej smaru roślinnego poprzez proste porównanie widm smaru utlenionego, jak i wyjściowego. Opracowane smary mogą stanowić zamiennik ropopochodnych środków smarowych, gdyż charakteryzują się odpornością na czynniki cieplne. Uzyskane rezultaty stanowią podstawę do scharakteryzowania stabilności oksydacyjnej smarów przeznaczonych do stosowania w skojarzeniach trących celem zmniejszenia tarcia, ograniczenia zużycia i utrzymania odpowiedniej temperatury węzła tarcia. Pozyskana wiedza na temat sposobu identyfikacji kluczowych właściwości dotyczących odporności na proces utleniania smarów roślinnych jest niezbędna by zapewnić odpowiednie smarowanie i trwałość użytkową elementów maszyn i urządzeń.

Projekt realizowany w ramach dotacji celowej Centrum Łukasiewicz - Doskonałość Naukowa 3/Ł-ITEE/CL/2021

Literatura:

1. P. Nagendramma, P. Kumar, *Lubricants*, 3 (2015) 628.
2. A. Philippidis, E. Poulakis, A. Papadaki, M. Velegrakis, *Analytic Letters*, 50 (2017) 1182.
3. G. Zhu, X. Zhu, Q. Fan, X. Wan, *Spectrochimica Acta A*, 78 (2011) 1187.
4. P. Nagendramma, S. Kaul, *Renewable & Sustainable Energy Reviews*, 16 (2012) 764.
5. J. Drabik, R. Kozdrach, M. Wolszczak, M. Wrona, *Przemysł Chemiczny*, 97 (2018) 538.
6. M. Szmatoła, J. Chrobak, R. Grabowski, J. Iłowska, J. Woch, I. Szwach, I. Semeniuk, J. Drabik, M. Wrona, R. Kozdrach, B. Orlińska, M. Grymel, *Molecules*, 23 (2018) 3243.
7. J. Drabik, B. Kaźmierczak, R. Kozdrach, E. Rogoś, *Molecules*, 28 (2023) 3033.

BADANIA WYBRANYCH WŁAŚCIWOŚCI FIZYKOCHEMICZNYCH OLEJU RZEPAKOWEGO Z DODATKIEM n-HEKSANU

P. SANDER¹, M. KLEPKA¹, M. WAWRZKIEWICZ², ¹Politechnika Lubelska, Wydział Mechaniczny, Katedra Pojazdów Samochodowych, ul. Nadbystrzycka 36, 20-618 Lublin, ²Uniwersytet Marii Curie-Skłodowskiej, Wydział Chemii, Instytut Nauk Chemicznych, Katedra Chemii Nieorganicznej, pl. Marii Curie Skłodowskiej 2, 20-031 Lublin.

Abstrakt: Zaostrzenie norm dotyczących emisji związków toksycznych spalin oraz niestabilna sytuacja na rynku paliw ropopochodnych zmuszają producentów pojazdów do prowadzenia prac badawczych nad udoskonalaniem układów zasilania oraz konstrukcji silnika spalinowego. Kolejnym kierunkiem badań prowadzącym do spełnienia rygorystycznych norm emisji spalin jest poprawa właściwości paliw stosowanych w silnikach spalinowych. Olej rzepakowy jako paliwo do silników o zapłonie samoczynnym powinno posiadać właściwości fizykochemiczne zbliżone do tych, które posiada olej napędowy. Poprzez dodatek n-heksanu, podjęto próbę zmiany właściwości fizycznych w oleju rzepakowym. W artykule omówiono wyniki badań wybranych właściwości fizykochemicznych oleju rzepakowego oraz oleju rzepakowego z dodatkiem n-heksanu. Dodatek n-heksanu istotnie, (proporcjonalnie do ilości) zmieniał parametry fizykochemiczne rafinowanego oleju rzepakowego umożliwiając jego stosowanie w silnikach o zapłonie samoczynnym.

Wprowadzenie: Obecnie najbardziej powszechnym środkiem transportu jest pojazd silnikowy spalinowy zasilany paliwami ciekłymi, najczęściej węglowodorowymi (olej napędowy, benzyna) [1,2]. W najbliższych latach nie należy oczekiwać żywiołowego rozwoju ilościowego samochodów elektrycznych w Polsce, choć niezaprzeczalnie istnieje taka potrzeba, w zakresie wzrostu liczby tego typu pojazdów. Zasadność promowania w Polsce rozwoju stosowania pojazdów elektrycznych zależy m.in. od źródeł energii elektrycznej, którą będą zasilane akumulatory tych pojazdów. Jak długo produkowana będzie ona głównie z paliw stałych (kopalnych), jak to ma miejsce w Polsce, ciągniona emisja gazów cieplarnianych z samochodów z napędem elektrycznym będzie większa, niż emisja generowana przez nowoczesne niskoemisyjne silniki spalinowe. Najczęściej stosowanymi paliwami do zasilania silników o zapłonie samoczynnym, są pochodne ropy naftowej tj. oleje napędowe będące mieszaninami węglowodorów od C_1H_{24} do $C_{18}H_{36}$ (przy czym uśredniony wzór sumaryczny oleju napędowego to $C_{13}H_{24}$) [3]. Zaostrzenie norm dotyczących emisji związków toksycznych spalin oraz niestabilna sytuacja na rynku paliw ropopochodnych zmuszają producentów do prowadzenia prac badawczych nad udoskonalaniem układów zasilania oraz konstrukcji silnika spalinowego. Czyni się to z oczywistych względów, gdyż taka poprawa parametrów technicznych silników może wpływać korzystnie na przebieg procesu wtrysku i spalania, może mieć wpływ na zmniejszenie zużycia paliwa i pośrednio na zmniejszenie emisji spalin. Kolejnym kierunkiem badań prowadzącym do spełnienia rygorystycznych norm emisji spalin jest poprawa właściwości paliw stosowanych w silnikach spalinowych. Właściwości fizykochemiczne paliw mają

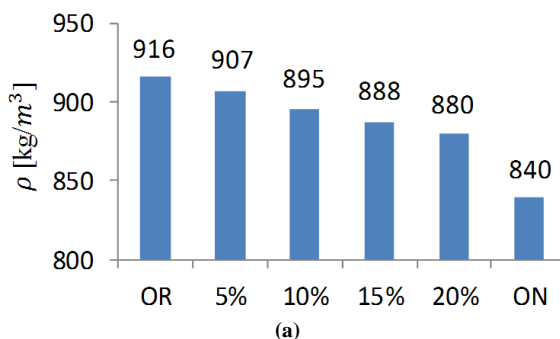
bowiem bezpośredni wpływ na przebieg procesu wtrysku oraz spalania. Zatem coraz większy udział w rynku paliw do silników o zapłonie samoczynnym mają węglowodorowe paliwa niekonwencjonalne, nie pochodzące z przeróbki ropy naftowej, dlatego do zasilania pojazdów silnikowych stosuje się również szereg paliw alternatywnych. W odniesieniu do silników o zapłonie samoczynnym prace te prowadzone są głównie w zakresie pozyskiwania paliw nie pochodzących z rafinacji ropy naftowej, które można by stosować samodzielnie lub jako mieszaniny objętościowe z olejem napędowym oraz innymi dodatkami. Na szczególną uwagę zasługują paliwa pochodzące z roślin oleistych. W warunkach polskich jest to olej rzepakowy [4,5], (przybliżony wzór sumaryczny $C_{57}H_{101}+6O_6$), oraz ester metylowy oleju rzepakowego ($C_{19}H_{35}+2O_2$) [6]. Olej rzepakowy jako paliwo jest całkowicie bezpieczny w zakresie transportu i magazynowania, a zastosowanie paliw roślinnych, w tym oleju rzepakowego niesie ze sobą wady i zalety w wybranych aspektach użytkowania. Do korzyści ekologicznych zalicza się fakt zamkniętego obiegu dwutlenku węgla w atmosferze i związane z tym ograniczenie efektu cieplarnianego, małą zawartość siarki - rzędu do 0,05%, oraz dużą zawartość tlenu związanego w oleju rzepakowym. Dodatkowymi zaletami oleju rzepakowego jako paliwa jest całkowite bezpieczeństwo w zakresie transportu i magazynowania oraz jego biodegradowalność. W aspektach ekonomicznych można wyróżnić możliwość produkcji na własne potrzeby, co jest istotne w rolnictwie i małych zakładach produkcyjnych. Należy jednak pamiętać, że zasilanie silnika o zapłonie samoczynnym czystym olejem rzepakowym jest mocno utrudnione z uwagi na znaczne różnice we właściwościach fizykochemicznych tego paliwa w odniesieniu do oleju napędowego [7-9]. Największe trudności dotyczą lepkości, która jest jednym z głównych parametrów fizykochemicznych paliwa, oddziałujących na proces wtrysku, a zatem i pośrednio na proces spalania. Problemem wytwarzania estrów metylowych oleju rzepakowego (FAME) jest ich wysokoenergetyczny proces produkcji oraz wymóg zabezpieczenia surowca do ciągłych dostaw. Spalanie w silniku o zapłonie samoczynnym oleju rzepakowego może powodować tworzenie się nadmiernych ilości osadów (nagaru) w komorze spalania, głównie wokół otworów wtryskowych rozpylaczy, olej rzepakowy może być agresywny w stosunku do elementów wykonanych z gumy i niektórych tworzyw sztucznych silnika. Z analizy procesu estryfikacji oleju rzepakowego wynika, że pozostałością jest zawsze faza glicerynowa, która składa się z 80% gliceryny, 10% wody, nieprzereagowanej części kwasów tłuszczowych, metanolu, mydeł i zanieczyszczeń stałych.

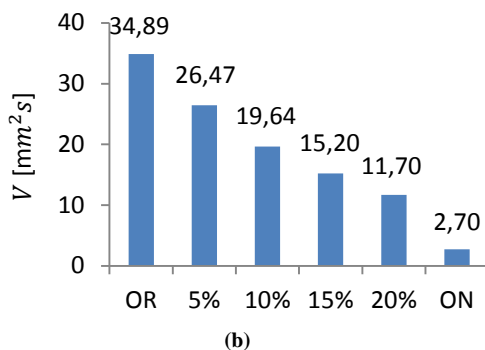
W pracy przedstawiono wyniki badań właściwości fizykochemicznych oleju rzepakowego z niewielkim dodatkiem n-heksanu w tym zachowanie się mieszanin w niskich temperaturach [9-11]. Właściwości niskotemperaturowe paliw różnią się w zależności od sezonu i strefy klimatycznej (regionu), w którym jest on użytkowany. Wydzielanie się węglowodorów parafinowych jest źródłem wielu problemów eksploatacyjnych, przez co właściwości niskotemperaturowe oleju napędowego są określane w normach przedmiotowych. Właściwości te określa się, podając wartości temperatury: zablokowania zimnego filtra (Cold Filter Plugging Point – CFPP), testu przepływowego (Low Temperature Flow Test – LTFT) oznaczającej najniższą temperaturę, w której olej napędowy może przepływać przez filtr, mętnienia (Cloud Point – CP). W efekcie uzyskuje się najniższą temperaturę, w której w oleju napędowym zaczynają pojawiać się drobne kryształki odrębnej fazy (węglowodorów parafinowych), powodując jego zmętnienie [12]. W pracy odniesiono się także do wytypowania właściwości fizykoche-

micznych mieszanin n-heksanu z olejem rzepakowym do właściwości fizykochemicznych rafinowanego oleju rzepakowego i oleju napędowego.

Część eksperymentalna: Olej rzepakowy jako paliwo do silników o zapłonie samoczynnym powinno posiadać właściwości fizykochemiczne zbliżone do tych, które posiada olej napędowy. Poprzez dodatek n-heksanu, podjęto próbę zmiany właściwości fizycznych w oleju rzepakowym. Dodanie n-heksanu do oleju rzepakowego w stosunkowo małej objętości korzystnie wpływało na parametry fizykochemiczne oleju rzepakowego. Związek chemiczny n-heksan posiada specyficzne właściwości tj. napięcie powierzchniowe, gęstość i lepkość znacznie mniejsze niż olej napędowy. Badaniom poddano olej napędowy oraz olej rzepakowy z niewielkim dodatkiem chemicznym n-heksanu w wartościach 5; 10; 15% 20% (V/V). Właściwości fizykochemiczne i metody badań użytego do badań oleju napędowego były zgodne z polską normą PN EN 590:2013 [13]. W badaniach wykorzystano ogólnodostępny w handlu detalicznym rafinowany olej rzepakowy. Głównymi składnikami oleju rzepakowego są nienasycone kwasy tłuszczowe, takie jak kwas oleinowy, linolowy i linolenowy. Ich zawartość w oleju rzepakowym przekracza 90%. N-heksan (C_6H_{14}) zaś to to organiczny związek chemiczny z grupy alkanów. Izomery heksanu są bardzo niereaktywne oraz są często stosowane jako rozpuszczalniki w reakcjach organicznych, ponieważ są wysoce niepolarne. Wchodzą również w skład benzyny. N-heksan jest produkowany w wyniku rafinacji ropy naftowej. Przemysłowy produkt jest frakcją wrzącą w temperaturze 65-70 °C [14].

Wyniki: Dodatek n-heksanu do oleju rzepakowego wpłynął nieznacznie na zmniejszenie gęstości utworzonych mieszanin, co przedstawiono poniżej na rys.1(a). Stwierdzono, że dodatek 5% V/V n-heksanu do oleju rzepakowego powodował zmniejszenie gęstości o ok. 1% natomiast przy 20% V/V dodatku n-heksanu zmniejszenie gęstości wynosiło ok. 4%, a gęstość była nieznacznie większa od gęstości oleju napędowego do ok. 4,5%.





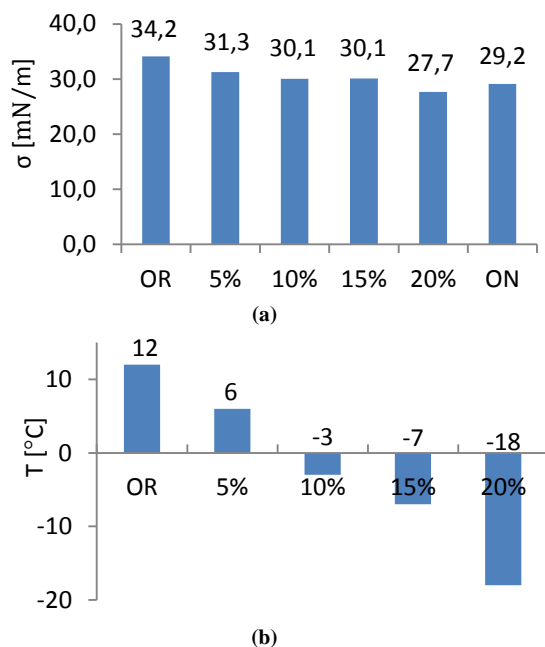
Rys.1. Wyznaczona gęstość (a) oraz wskaźnik lepkości kinematycznej (b) badanych paliw.

Jednym z głównych parametrów fizykochemicznych paliwa oddziałujących na proces wtrysku, a zatem i pośrednio na proces spalania, jest jego lepkość.

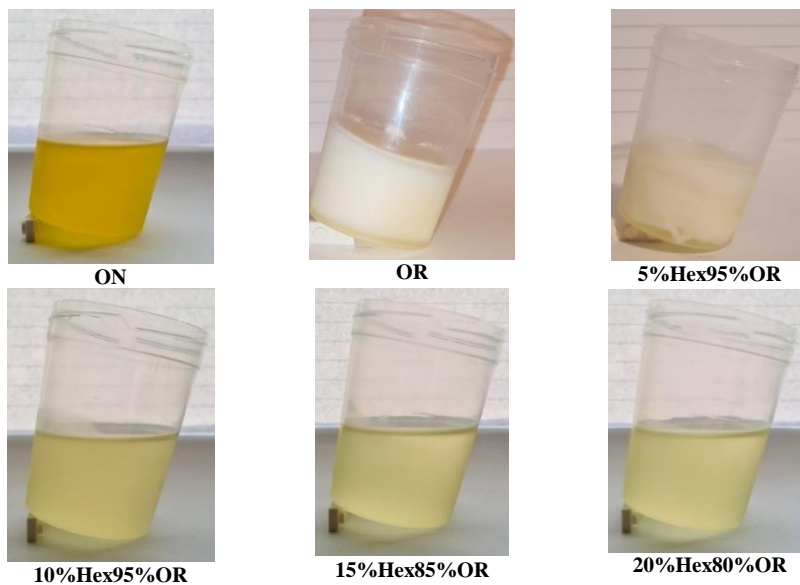
Zastosowanie paliwa o większej lepkości będzie się wiązać ze zwiększeniem oporów ruchu (tarcia) poruszających się wzajemnie elementów aparatury wtryskowej (tłoczek pompy wtryskowej, zawór odciągający, iglica rozpylacza). Duża lepkość oleju rzepakowego skutkuje również pogorszeniem procesu przygotowania mieszaniny palnej, a w rezultacie wpływa na inny niż w przypadku oleju napędowego proces spalania. Wraz ze zwiększeniem udziału n-heksanu w mieszaninie z olejem rzepakowym zaobserwowano zmniejszenie wskaźnika lepkości kinematycznej, gdzie już dla 10% V/V dodatku było wyraźne zmniejszenie o ok. 56%. Dla 20% V/V dodatku n-heksanu zmniejszenie lepkości było największe i wynosiło ok. 66%. Zauważalny był jednak dużo większy poziom wskaźnika lepkości badanych mieszanin oleju rzepakowego z n-heksanem w porównaniu do oleju napędowego. Wyniki badań wskaźnika lepkości kinematycznej paliw pokazano na rys.1(b).

Napięcie powierzchniowe jest wielkością fizyczną, która wykorzystana jest w analizie procesu wtrysku paliwa do komory spalania. Większe wartości napięcia powierzchniowego dla oleju rzepakowego w odniesieniu do oleju napędowego będą wpływać na zmniejszenie średnicy kropli formowanych u ujścia wtryskiwacza oraz na zmniejszenie krytycznej średnicy kropli. Poprawia to jakość ich rozpylenia i oddziałuje w kierunku skrócenia okresu fizycznego przygotowania do samozapłonu. Dodatek n-heksanu do oleju rzepakowego spowodował zmniejszenie napięcia powierzchniowego. Zmniejszenie napięcia powierzchniowego mieszaniny oleju rzepakowego i n-heksanu w funkcji stężenia objętościowego n-heksanu wpływa na zmniejszenie objętości kropli mieszanki wypływających z końcówki wtryskiwacza, co może mieć istotny wpływ na proces wtrysku. Dla mieszaniny oleju rzepakowego z 5% V/V dodatkiem n-heksanu zmniejszenie wartości napięcia powierzchniowego względem oleju rzepakowego wynosiło ok. 9,5%, dla 10% V/V dodatek n-heksanu wyniósł 12%. Najmniejsze wartości napięcia powierzchniowego względem oleju rzepakowego stwierdzono dla 20% V/V wartość ta wynosiła 19%. Wyznaczone wartości napięcia powierzchniowego przedstawiono na rys.2(a) oraz 2(b).

Wykonano również badania wyznaczenia wartości temperatury zablokowania zimnego filtra, CFPP °C, próbki badawcze przedstawiono na rys.3.



Rys.2. Wyznaczanie wskaźników charakterystycznych badanych paliw: wskaźnik lepkości kinematycznej (a) badanych paliw, temperatury zablokowania (b) zimnego filtra (CFPP).



Rys.3. Widok mieszanin oleju rzepakowego z n-heksanem (w ustalonych proporcjach) w temperaturze ok. -20 °C.

W wyniku badań stwierdzono także, że n-heksan z olejem rzepakowym ma bardzo dobrą mieszalność – również w niskich temperaturach. Podczas badań porównawczych nie

stwierdzono rozwarstwienia n-heksanu od OR (mieszanki jednorodne), mieszanki nie mętniały oraz były stabilne do temperatur otoczenia -20 °C, co pokazano na rys.3. Temperatury mętnienia, zablokowania zimnego filtra i krzepnięcia są zasadniczymi wskaźnikami określającymi zdolności przepływowe paliwa silnikowego w niskich temperaturach.

Wnioski: Podsumowując, właściwości fizykochemiczne oleju rzepakowego, które są odmienne względem właściwości oleju napędowego powodują pewne trudności w jego stosowaniu do zasilania silników o zapłonie samoczynnym. Dotyczy to zwłaszcza lepkości, szczególnie w niskich temperaturach otoczenia. W związku z tym zasilanie takim paliwem silników bez istotnych modyfikacji konstrukcyjnych praktycznie nie jest możliwe. Zastosowanie jako dodatku do oleju rzepakowego rozpuszczalnika niereaktywnego – n-heksanu powodowało pozytywną zmianę właściwości fizykochemicznych mieszanki, szczególnie w zakresie gęstości i lepkości. Dodatek n-heksanu istotnie, (proporcjonalnie do ilości) zmieniał parametry fizykochemiczne rafinowanego oleju rzepakowego umożliwiając jego stosowanie w silnikach o zapłonie samoczynnym. Obniżenie lepkości oleju rzepakowego poprzez dodatek n-heksanu powinno wpływać korzystnie na proces spalania. Zmiany napięcia powierzchniowego oleju rzepakowego z dodatkiem n-heksanu w funkcji składu nie były liniowe i zaobserwowano synergizm w zmniejszeniu napięcia powierzchniowego. Zmniejszenie napięcia powierzchniowego mieszanki oleju rzepakowego i n-heksanu w funkcji stężenia objętościowego n-heksanu powinno wpływać na zmniejszenie objętości kropeł mieszanki wypływających z końcówki wtryskiwacza, co powinno mieć istotny wpływ na proces wtrysku. Stwierdzono bardzo dobrą mieszalność n-heksanu z olejem rzepakowym – również w niskich temperaturach. W wyniku prowadzonych badań stwierdzono, że stworzone mieszanki oleju rzepakowego z n-heksanem można zastosować w dalszych badaniach silnikowych.

Literatura:

1. K. Baczewski, T. Kałdoński, Paliwa do silników o zapłonie samoczynnym. Wydawnictwo Komunikacji i Łączności, Warszawa, 2008.
2. E. Klimiuk, M. Pawłowska, T. Pokój, Biopaliwa. Technologie dla zrównoważonego rozwoju, Państwowe Wydawnictwo Naukowe, Warszawa 2012.
3. W. Lotko, Studium zastosowań paliw alternatywnych do silników o zapłonie samoczynnym, Wydawnictwo Instytutu Technologii Eksploatacji, Radom 1999.
4. C. Bocheński, A. Bocheńska, Olej rzepakowy paliwem do silników Diesla. Czasopismo Techniczne. Mechanika, 8 (2008) 133.
5. J. Jakóbiec, A. Bocheńska, Inżynieria Rolnicza, 4 (2011) 85.
6. A.E. Atabani, A.S. Silitonga, I.A. Badruddin, T.M.I. Mahlia, H.H. Masjuki, S. Mekhilef, Renewable and Sustainable Energy Reviews, 16 (2012) 2070.
7. B.S. Chauhan, R.K. Singh, H.M. Cho, H.C. Lim, Renewable and Sustainable Energy Reviews, 59 (2016) 1358.
8. G. Dzieniszewski, Inżynieria Rolnicza, 9 (2007) 49.
9. R. Longwic, Przemysł Chemiczny, 99 (2020) 206.
10. R. Longwic, P. Sander, A. Zdziennicka, K. Szymczyk, B. Jańczuk, Applied Science, 10 (2020) 80.
11. P. Sander, R. Longwic, B. Jańczuk, A. Zdziennicka, K. Szymczyk, Journal of Fuels and Lubricants, 14 (2021) 123.
12. Polska norma PN-EN 116:2015-09, Oznaczenie temperatury zablokowania zimnego filtra (CFPP).
13. Polska norma PN-EN 590:2013, Paliwa do pojazdów samochodowych - Oleje napędowe -Wymagania i metody badań.
14. Karta Charakterystyki Substancji Preparatu. POCH Sp. Z o.o., data aktualizacji 01.06.2008 r.

CHARAKTERYSTYKA PRZYROSTOWYCH TECHNOLOGII WARSTWOWYCH DO TWORZENIA PROTOTYPÓW

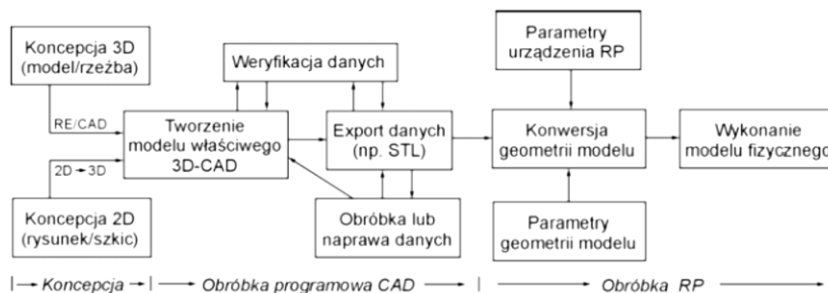
M. KLEPKA¹, T. PAWLAK², M. WAWRZKIEWICZ³, ¹Politechnika Lubelska, Wydział Mechaniczny, ul. Nadbystrzycka 36, 20-618 Lublin, ²3D Phoenix, ul. Jeziorna 1, 05-092 Łomianki, ³Uniwersytet Marii Curie-Skłodowskiej, Wydział Chemii, Instytut Nauk Chemicznych, Katedra Chemii Nieorganicznej, pl. Marii Curie Skłodowskiej 2, 20-031 Lublin.

Abstrakt: Tworzenie przestrzennych, fizycznych przedmiotów na podstawie cyfrowego modelu CAD jest możliwe w wyniku tzw. druku przestrzennego. Oznacza to, że przedmiot jest tworzony warstwa po warstwie wzdłuż osi „z”. W zależności od rodzaju wybranej technologii druk może być wykonywany w kierunku narastania poszczególnych warstw od dołu do góry oraz od góry do dołu. Materiałem wejściowym, z którego wytwarzane się wyroby, są głównie tworzywa polimerowe, niekiedy z dodatkowymi składnikami naturalnymi (drewno), mineralnymi (kreda, talk). Istnieją również metody, w których materiałem spajającym są proszki metalu lub filament metal-wosk. Technologia wytwarzania tego rodzaju wytworów jest ściśle związana z technikami rapid prototyping, rapid tooling oraz rapid manufacturing. Wraz z rozwojem nowych materiałów polimerowych i optymalizacją komputerowego podziału modelu CAD, prowadzenie ścieżek lub naświetlania warstwa po warstwie prowadzi do wykonania określonego wyrobu, a wymaganą dokładności wydruków uzyskuje się w ramach doboru określonej technologii.

Wprowadzenie: Istotą wyrobów wykonywanych technologią druku 3D jest zmniejszenie czasu i kosztów przy wytwarzaniu przedmiotów pojedynczych, których otrzymanie klasycznymi metodami z wykorzystaniem maszyn do produkcji masowej i wielkoseryjnej jest zbyt kosztowna. Obecnie znajduje ona zastosowania w wielu różnych dziedzinach przemysłu, od medycyny poprzez motoryzacje i lotnictwo po wydruki na potrzeby osób prywatnych. Dodatkowo technologia 3D zapewnia możliwość tworzenia elementów o skomplikowanych geometrycznie kształtach, których produkcja klasyczna musiałaby zostać rozłożona na wyprodukowanie kilku elementów a następnie ich połączenie w gotowy wyrób, w dodatkowej operacji lub byłaby technicznie niemożliwa do wykonania. Procedura przygotowania modelu do druku ma charakter uniwersalny, niezależny od określonej technologii druku. Różnice w sposobie przygotowania modelu zachodzą głównie w przygotowaniu struktur pomocniczych, które zależne są od wybranego rodzaju tworzenia warstw. Niezależnie od wybranej metody formowania oraz wymagań początkowych, czy to przedstawiając go na rysunku, czy przechodząc od razu do modelowania przestrzennego, pliki do wydruku wykonywane w programie działającym w środowisku CAD nie nadają się bezpośrednio do wydruku 3D. Potrzebny jest ich eksport do formatu plików obsługiwane przez sterowniki maszyny nazywane ogólnie drukarkami.

Projektując elementy lub całe moduły prototypu przy użyciu metody szybkiego prototypowania (rys.1) trzeba wziąć pod uwagę nie tylko sposób formatowania i eksportowania modelu cyfrowego CAD ale nawet to, że materiał, który pochodzi od

tego samego producenta może zachowywać się inaczej w zależności od koloru lub może dawać inne efekty końcowe [1].



Rys.1. Schemat procesu szybkiego prototypowania [1].

Obecnie dostępnych jest wiele metod druku 3D (spis wybranych metod zamieszczono w Tabeli 1), uzależnionych od wykorzystywanych materiałów, czy sposobu ich przetwarzania. Rozwiązania z zakresu przyrostowych technologii warstwowych wykorzystują trzy główne sposoby spajania materiałów. Pierwsza grupa to drukarki wykorzystujące proces wiązania chemicznego, a dokładniej osadzania (np. FDM, FFF, SMM, DMD, BPM, TSF, SDM) oraz fotoutwardzanie (np. SLA, STEREOS, SGC). Druga grupa to drukarki wykorzystujące zjawisko spiekania materiału (np. SLS, CAM-LEM, EOSNIT, FPM), a drukarki działające na zasadzie klejenia materiału (np. 3DP, SOLID CENTER, LOM, JP5) są zaliczane do grupy trzeciej [2].

Tabela 1. Zestawienie wybranych, najpopularniejszych metod druku 3D.

Modelowanie poprzez osadzanie topionego materiału	Fused Deposition Modeling	FDM
Modelowanie za pomocą topionego drutu polimerowego	Fused Filament Fabrication	FFF
Drukowanie spoiwem łączącym proszek	3D Printing	3DP
Drukowanie żywicą utrwaloną promieniami UV	Film Transfer Imaging	FTI
Wytwarzanie prototypów przez natryskiwanie kropeł materiału	Ballistic Particle Manufacturing	BPM
Stereolitografia	Stereolithography	STL
Powierzchniowe naświetlanie i zestalanie ciekłego materiału za pomocą lampy UV	Solid Ground Curing	SGC
Laserowe spiekanie	Direct Laser Forming	DLF
Wytwarzania przez kształtowanie osadzeniem	Shape Deposition Manufacturing	SDM
Selektywne spiekanie proszków	Selective Laser Sintering	SLS
Wykonywanie wyrobu z wycinanych na ploterze tnącym arkuszy	JP5 System	JP5

Każda technologia druku 3D, oprócz swoich oczywistych zalet posiada również ograniczenia, z których należy zdawać sobie sprawę, projektując modelu w technologii przyrostowej. Aby uzyskać zamierzone efekty podczas projektowania elementów należy pamiętać o odpowiednim doborze następujących wielkości charakterystycznych.

Grubość ścianek

Pomimo, że o druku 3D jest technologią, która pozwala na tworzenie elementów i geometrii niedostępnych dla innych metod wytwórczych, ma jednak pewne ograniczenia. Jednym z nich jest minimalna i maksymalna grubość ścianki.

Otwory

Technologia druku 3D daje możliwość wytwarzania elementów z otworami wewnętrznymi. Taka cecha może okazać się szczególnie istotna przy tworzeniu wewnętrznych struktur np. elementów form wtryskowych z wewnętrznymi kanałami do chłodzenia wodnego.

Podpory

Każda z technologii wymaga innego rodzaju podpór. W technologii FDM, każda powierzchnia ułożona pod kątem większym niż 45° w stosunku do platformy roboczej wymaga struktur podporowych. W przypadku technologii SLA podpory są zawsze wymagane i mają one formę cienkich, rozgałęzionych struktur. W technologii DMLS również konieczne jest wykonanie struktur podporowych a ich usunięcie wymaga dodatkowej obróbki w ramach post-processingu. Natomiast w przypadku technologii MJF generowanie struktur podporowych, co do zasady, jest niewymagane, bo podpory stanowi niespieczony proszek [3].

Mosty

Stanowią specyficzne struktury do druku 3D, które w przypadku niektórych technologii mogą zostać zbudowane bez konieczności używania struktur podporowych. W przypadku technologii SLA oraz MJF wykonanie nawet niewielkiej długości mostów bez struktur podporowych jest obarczone wysokim ryzykiem niepowodzenia procesu druku 3D (w technologii MJF, co do zasady, generuje się struktury podporowe - podparcie stanowi niespieczony proszek)

W przypadku technologii FDM, aby mieć pewność, że most zostanie wydrukowany prawidłowo powinien mieć on długość maksymalnie 10 mm. Mosty o większej długości powinny zostać wyposażone w podpory. W przypadku druku 3D z metalu analogiczna wartość dla mostu wynosi minimum 2mm [4].

Wklęsłości i wytłoczenia

Niektóre projekty wymagają zaprojektowania wklęsłości lub wypukłości – wytłoczenia w ściance nośnej. Aby wielkość ta była widoczna i spełniała swoją funkcję użytkową lub dekoracyjną, dla każdej technologii druku 3D przyjmuje się różne wartości, zestawiono je w Tabeli 2.

Tabela 2. Różnice wymiarów w zależności od stosowanej technologii.

FDM	0,6 mm szerokości, 2,0 mm wysokości
SLA	0,4 mm szerokości, 0,4 mm wysokości
MJF	1,0 mm szerokości, 1,0 mm wysokości
DMLS	0,1 mm szerokości, 0,1 mm wysokości

Ruchome części

Niektóre technologie druku 3D pozwalają również na tworzenie ruchomych części. Wtedy, w projekcie uwzględnić należy odległości pomiędzy częściami złożenia, które będą na tyle niewielkie, aby można było z łatwością wyłamać z nich ewentualne

podpory i na tyle duże aby nie doszło do scalenia materiału w miejscu, gdzie zaprojektowano dodatkową szczelinę.

Piny oraz wystające elementy

W przypadku wystających elementów o kształcie walca o niewielkiej średnicy i ważne jest, aby nie była ona zbyt mała. Zbyt mała średnica doprowadzi do tworzenia się artefaktów, a w przypadku zbyt wysokiej części - nieprawidłowego druku całego elementu.

Szczeliny przeznaczone do usunięcia niescalonego materiału

O ile w technologii FDM jest to aspekt, który nie jest istotny o tyle w przypadku technologii spajania innych materiałów jest konieczne. Minimalny rozmiar szczeliny lub otworu zależy od wybranej technologii druku i pozwala na usunięcie materiału, który nie został utrwalony. Jest to istotna kwestia, np. w przypadku technologii SLA, gdzie brak otworu, w którym ujęcie może znaleźć niezestawiona żywica, znacznie zwiększa masę wydruku 3D. Równie ważne jest stworzenie odpowiednich szczelin i otworów dla modeli 3D wykonywanych w technologiach proszkowych (MJF oraz DMLS).

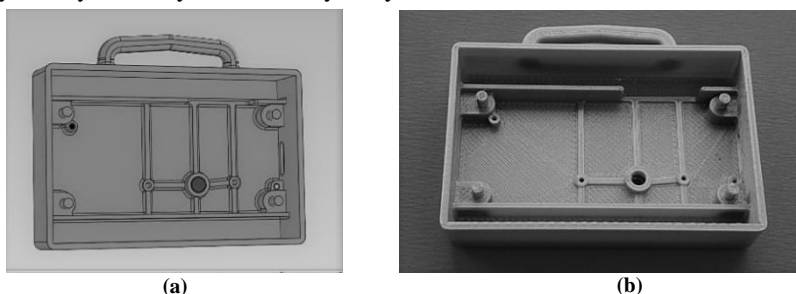
Tolerancja wymiarowa

Każda z technologii rekomendowana jest do innego rodzaju zastosowań, różniących się m.in. precyzją wykonania. Szacowaną tolerancję wymiarową dla określonych technologii druku 3D zamieszczono w Tabeli 3.

Tabela 3. Szacowana tolerancja wymiarowa w zależności od rodzaju technologii druku 3D.

FDM	± 0,5 %
SLA	± 0,5 %
MJF	± 0,3 %
DMLS	± 0,1 mm

Poniżej jako przykład, przedstawiono model 3D osłony elementów elektronicznych zaprojektowanego w środowisku CAD (rys.2a) jak i gotowy, rzeczywisty wydruk wykonany z tworzywa ABS z wykorzystaniem drukarki FDM Ultimaker 5S (rys.2b).



Rys.2. Model CAD 3D zaprojektowanego wydruku (a) oraz rzeczywisty wydruk 3D z drukarki FDM (b).

Wnioski: Praktycznie wszystkie wydruki to konstrukcje, które mogą zostać dostosowane w każdym szczególe. Druk 3D pozwala na projektowanie i drukowanie bardziej złożonych projektów, bez względu na ograniczenia konstrukcyjne, istniejące w przypadku tradycyjnych procesów produkcyjnych (wtryskiwanie lub frezowania). Druk 3D nie wymaga skomplikowanego, długiego planowania i prototypowania. Maszyny - drukarki 3D umożliwiają wytwarzanie części w ciągu kilku godzin, bez

potrzeby zakupu innych urządzeń. Pozwala to na szybsze ukończenie każdego następnego etapu i znacznie szybsze wykonanie każdej ewentualnej modyfikacji. W porównaniu do obróbki mechanicznej prototypów druk 3D jest tańszy i szybszy do tworzenia elementów konstrukcyjnych, a nawet całych zespołów w tym także z elementami ruchomymi. Kolejną zaletą druku 3D jest to, że w przeciwieństwie do tradycyjnych procesów produkcyjnych, nie wymaga dużej ilości miejsca na zapasy magazynowe. Powstające wyroby wykonywane są na bieżące potrzeby. Oszczędza to miejsce oraz koszty- ponieważ nie ma potrzeby drukowania dużej liczby wyrobów na tzw. magazyn. Ponadto wszystkie pliki projektów 3D są przechowywane w wirtualnej bibliotece, gdyż są drukowane z wykorzystaniem postaci pliku cyfrowego CAD czy STL. Dzięki dobrze zorganizowanej bibliotece każdy model można łatwo zlokalizować i ponownie wydrukować. Zmiany w projektach można wprowadzać bardzo niskim nakładem kosztów, poprzez edycję poszczególnych plików.

Literatura:

1. G. Budzik, W. Budzik, M. Cygnar, K. Janisz, Problemy Eksploatacji, 1 (2009) 7.
2. K. Cichoń, A. Brykalski, Przegląd Elektrotechniczny, 93 (2017) 156.
3. P. Siemiński, G. Budzik, Techniki przyrostowe. Druk 3D. Drukarki 3D, Oficyna Wydawnicza Politechniki Warszawskiej, Warszawa 2015.
4. M. Wójcik, Przegląd Biblioteczny, 2 (2017) 157.

BADANIA ZMNIEJSZENIA OBJĘTOŚCI ODPADÓW NA PRZYKŁADZIE URZĄDZENIA DO ZGNIATANIA PUSZEK ORAZ BUTELEK PET PRZEZNACZONYCH DO RECYKLINGU

M. KLEPKA, Politechnika Lubelska, Wydział Mechaniczny, Koło Naukowe Zastosowań Mechatroniki ELMECH, ul. Nadbystrzycka 36, 20-618 Lublin.

Abstrakt: Recykling odpadów na przykład puszek aluminiowych oraz butelek z tworzywa PET stanowi największy volumen odpadów opakowań. W aspektach logistyki zarządzania odpadami istotnym zagadnieniem w obecnym czasie jest selektywny recykling. Proces recyklingu można efektywnie zintensyfikować poprzez zastosowanie dodatkowych specjalistycznych maszyn lub automatyzacji poszczególnych operacji i zabiegów. Jednym z takich przykładów są urządzenia zgniatające, posiadające dodatkowe funkcje, dzięki którym odpady opakowaniowe w postaci aluminiowych puszek czy plastikowych butelek PET, można zgniatać, a w wyniku tego zmniejszać wydatnie objętość. W przypadku pojemników można bezpiecznie opróżnić z nich pozostałości płynów. Podstawowym zastosowaniem zgniatarek jest zmniejszenie objętości przedmiotu o około 70% (rys.1), co niesie za sobą wiele korzyści, głównie z uwagi na koszty składowania lub transportu. Tak uformowane wyroby, po rozdrobieniu mogą być materiałem wejściowym do tworzenia nowych produktów.



Rys.1. Objętość butelki przed i po zgnieceniu.

Wprowadzenie: Ochrona środowiska naturalnego w dzisiejszych czasach jest bardzo ważnym aspektem uznawanym powszechnie na całym świecie. Życie w środowisku bez niekorzystnych zanieczyszczeń wód czy powietrza, zwiększonej emisji gazów cieplarnianych oraz zanieczyszczenia gleby, różnego rodzaju odpadami niekorzystnie wpływa na zwierzęta, rośliny oraz ludzi. Jednym z doskonałych przykładów dbania o środowisko naturalne jest dobrze znane pojęcie recyklingu. Dzięki recyklingowi możliwe jest zminimalizowanie ilości odpadów wytwarzanych w różnych procesach technologicznych, a ponowne przetworzenie materiałów odpadowych, pozwala na wytworzenia wyrobów o wtórnym lub innym, ponownym przeznaczeniu. Selektywne zbieranie odpadów pozwala na zgromadzenie określonego typ wyrobów użytkowych,

które charakteryzują się takimi samymi właściwościami i cechami. Ma to na celu ułatwienie i przygotowania ich do ponownego przetwarzania [1]. W Polsce proces recyklingu opakowań aluminiowych znajduje się na bardzo wysokim poziomie. Wykorzystanie odpadów aluminiowych niesie za sobą korzyści ekologiczne, ponieważ produkcja aluminium ze złóż boksytu, może wiązać się ze skażeniem gleby, powietrza oraz wód. Poprzez recykling oraz odzysk odpadów aluminiowych aż o 95% zmniejsza się poziom zanieczyszczenie powietrza, zanieczyszczenie wód o 97%, a zużycie energii można zredukować nawet do 95% [2]. Odpady aluminiowe w całości nadają się do recyklingu, a dodatkowo proces ten można przeprowadzić kilkakrotnie, bez pogorszenia jakości materiału. Kolejnym ważnym aspektem jest fakt, że złoża boksytu z którego powstaje aluminium nie odnawiają się.

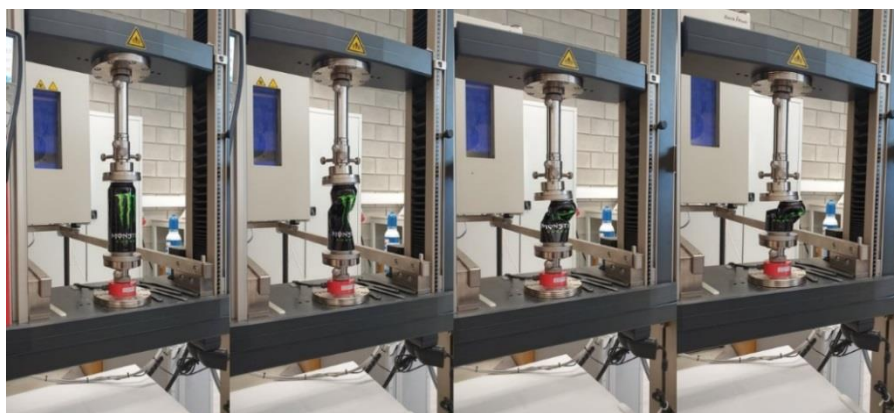
W przypadku recyklingu wyrobów z tworzyw, najpopularniejszym rodzajem opakowania, stosowanych na przykład w konfekcjonowaniu mleka lub napojów są różnego rodzaju pojemniki (głównie z takich tworzyw jak: PET, PE, PP lub PS). Podczas procesu recyklingu w pierwszym etapie należy pamiętać o segregacji według różnorodności kształtu i rodzaju materiałów pojemnika. W kolejnym etapie istotny staje się podział, ze względu na barwę [3]. W efekcie segregacji i rozdrobnienia butelek za pomocą specjalistycznych urządzeń, młynów oraz linii do granulacji, powstały w wyniku recyklingu regranulat stanowi bazę do wytworzenia kolejnych nowych wyrobów [4]. Regranulat PE i PP jest wykorzystywany do produkcji np. folii, wiader, kanistrów czy nawet mebli ogrodowych. Przetworzony surowiec PET może być z kolei zastosowany jako dodatek do tworzywa pierwotnego przy bezpośrednim formowaniu kolejnych butelek lub pojemników. Mogą być one stosowane do pakowania produktów pitnych i jadalnych, takich jak napoje, soki, woda, mleko oraz do innych produktów spożywczych. Można go przetworzyć na nowe produkty, co zmniejsza ilość odpadów opakowaniowych [5]. W celu wstępnego przygotowania odpadu do dalszych procesów oraz zmniejszenia objętości dokonuje się operacji jego zgniatania. Wśród zgniatarek wyróżniamy wiele typów urządzeń, np. z obsługą ręczną czy z obsługą automatyczną. Każdą zgniatarkę cechuje różnorodna budowa, zasadą działania czy nawet metodą zgniatania. Najpopularniejsze metody zgniatania oparte są na działaniu siłą, skierowaną wzdłużnie (rys.2), poprzecznią lub śrubowo na całą puszkę lub butelkę, która znajduje się w odpowiednim położeniu, w specjalnym uchwycie.



Rys.2. Przykłady odpadów zgniatanych siłą skierowaną w układzie pionowym do osi pojemnika.

Część eksperymentalna: W ramach testów wykonano badania doświadczalne określenia wartości siły potrzebnej do zgniecenia pojemnika - butelki. W badaniach

użyto dwóch pojemników, jednego wykonanego z tworzywa oraz drugiego w postaci puszki z aluminium. Badania oprócz określenia siły potrzebnej do ściśnięcia pojemnika w kierunku pionowym, miały także na celu sprawdzenie czy otwory w ścianie bocznej (przekłucie w celu usunięcia nadmiaru płynu) spowodują zmniejszenie wartości siły potrzebnej do całkowitego zgniecenia pojemnika. Do badań dobrano pojemniki o różnej grubości ścianki. Badania przeprowadzono z wykorzystaniem maszyny wytrzymałościowej. Pojemniki poddawano ścisaniu, pomiędzy dwoma płaskimi płytami. Określano wartość siły początkową oraz wartość siły powodującej odkształcenie o wartość 50% odniesione do wysokości pojemnika. Poniżej zostały zamieszczone zdjęcia wykonane podczas badania (rys. 3 i 4), które przedstawiają etapy zgniatania pojemników oraz charakterystykę przebiegu zgniatania.



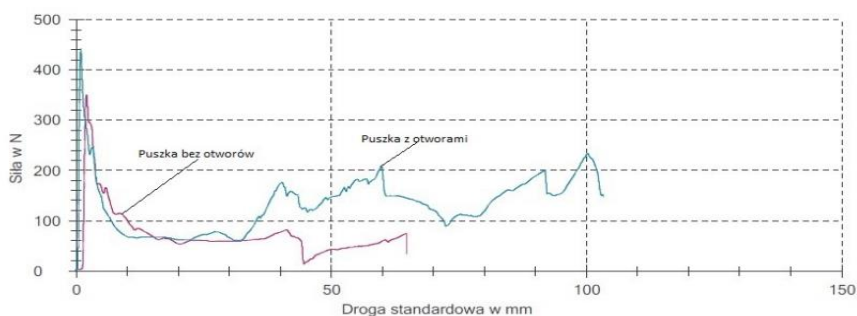
Rys.3. Etapy zgniatania puszki aluminiowej o pojemności 0,5 l.



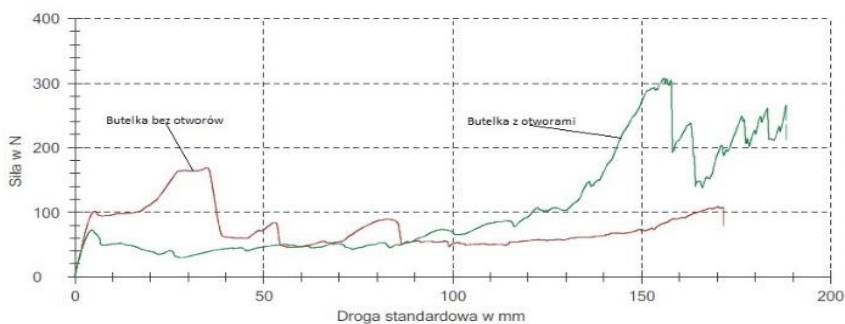
Rys.4. Etapy zgniatania butelki PET o pojemności 1 l.

W odniesieniu do powyższych badań można zauważyć, że przy próbach zgniatania puszki aluminiowej o pojemności 0,5l bez otworów początkowa siła wynosiła 400 N, następnie po krótkim czasie zmniejszyła się do wartości poniżej 100 N. Siła zgniatania puszki z otworami w początkowej fazie miała wartość niewiele mniejsze, około 350 N i również w końcowej fazie zaobserwowano zmianę wartości do poziomu ok. 100 N. Z poniżej przedstawionej charakterystyki (rys.5) można odczytać, że w tym przypadku

wykonanie otworów w ścianie lub ich brak nie wpływa na wartość siły końcowego zgniatania, ponieważ różnica wartości sił wynosi ok. 2 N, na korzyść pojemnika z otworami. Z kolei przy badaniu wytrzymałości dla innego typu pojemnika - w postaci butelki na mleko, różnica wartości sił końcowych jest znacznie większa. Przy próbach zgniatania butelki PET o pojemności 1 l, siła początkowa dla pojemnika bez otworów wynosiła niewiele poniżej 200 N, zaś siła zgniatania pojemnika z otworami nieznacznie więcej niż 100 N. W ostatniej fazie zgniatania na wykresie (rys.6) widoczny jest znaczny skok wartości siły, przy pojemniku bez otworów w ścianie. Można stwierdzić w tym przypadku wykonanie otworów w celu odprowadzenia nadmiaru płynu jest istotne, ponieważ różnica wartości sił końcowych pomiędzy butelką z otworami, a butelką bez otworów wynosi około 100 N, na korzyść pojemnika z otworami.



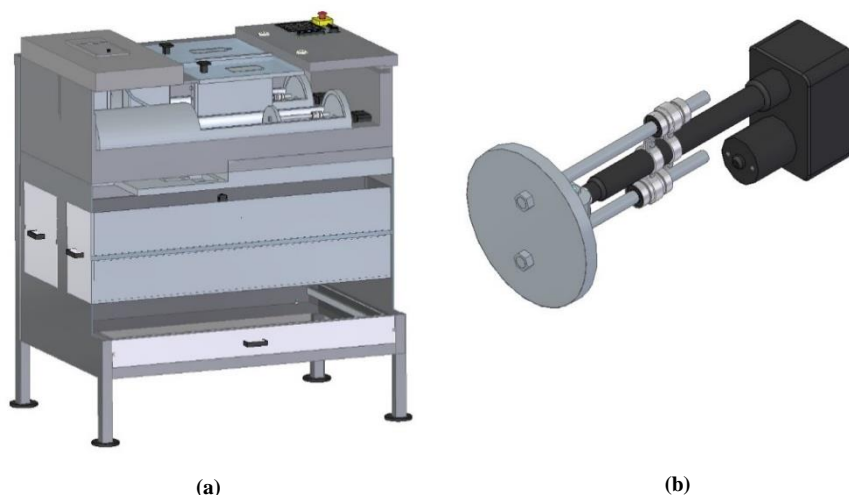
Rys.5. Charakterystyka przebiegu zgniatania puszek aluminiowych o pojemności 0,5 l z otworami oraz bez otworów.



Rys.6. Charakterystyka przebiegu zgniatania butelek PET o pojemności 1 l z otworami oraz bez otworów.

Wyniki: W wyniku przeprowadzonych badań eksperymentalnych zaprojektowano model elektrycznej uniwersalnej zgniatarki do butelek oraz puszek. Projekt zgniatarki różni się od rozwiązań istniejących na rynku, tym, że ma rozszerzoną funkcjonalność. Urządzenie jest zaprojektowane tak, aby użytkownik mógł zgnieść puszkę lub butelkę bez większych trudności, ponieważ cały proces od analizy oraz umieszczenia pojemnika puszki lub butelki w odpowiedniej komorze uchwytu urządzenia aż do usunięcia zgniecionego wyrobu, odbywał się w pełni automatycznie. Jest to możliwe dzięki odpowiednio zaprojektowanemu sterownikowi i podzespołom funkcyjnym. W projekcie

zgniatarki uwzględniono możliwość usunięcia pozostających wewnątrz pojemnika resztek płynów, bezpośrednio przed procesem zgniatania. Model CAD projektu zgniatarki wykonanej w środowisku Solid Edge 2020 został przedstawiony na rysunku poniżej (rys.7).



Rys.7. Widok modelu zgniatarki przeznaczonej do recyklingu butelek oraz puszek (a), mechanizm (siłownik elektryczny) odpowiadający za zgniatanie pojemnika (b) [opracowanie własne].

Wnioski: Artykuł powstał jako potrzeba wspomaganie procesu modelowania nowoczesnych maszyn i urządzeń do przetwarzania zużytych pojemników z tworzyw lub puszek wykonanych z aluminium przydatnych do procesu recyklingu. Prace te oprócz podniesienia efektywności procesu składowania odpadów poprzez zmniejszenie objętości, może prowadzić to do poprawę wskaźników ekonomicznych, takich jak między innymi zmniejszenie kosztów składowania czy transportu, a zgniecione odpady po rozdrobnieniu i ponownym przetwórstwie, mogą stanowić materiał wejściowy do tworzenia nowych produktów. Wykonanie modelu projektu urządzenia z wykorzystaniem oprogramowania CAD/Solid Edge, pozwala na wizualizację konstrukcji oraz wyglądu maszyny. Pozwala również na stosunkowo łatwe modyfikowanie elementów roboczych urządzenia i przystosowywanie ich do wymiarów i różnorodnych kształtów zgniatanych pojemników.

Literatura:

1. A. Generowicz, R. Iwanek, *Możliwości i prowadzenia selektywnej zbiórki odpadów komunalnych przy częściowo niepewnej sytuacji rynkowej – podstawy techniczne i możliwości rozwiązań segregacji*, Wydział Inżynierii Środowiska Politechniki Krakowskiej, Kraków 2017.
2. J. Bies, D. Bochenek, M. Dzik, J. Hejne, *Ochrona środowiska 2019*, Główny Urząd Statystyczny, Departament Badań Przestrzennych i Środowiska, Warszawa 2019.
3. J. Czapplewicz, *Zasada 4R w odniesieniu głównie do tworzyw sztucznych, na podstawie <http://www.urbanwind.pl/zasada-4-r/>* (dostęp z dn. 14.04.2023).
4. Y.V. Song, M.J. Sobkowicz, D. Xie, *Bioengineering*, 9 (2022) 98.
5. P. Benyathiar, P. Kumar, G. Carpenter, *Polymers* 14 (2022) 2366.

TECHNIKI SPEKTROSKOPOWE OZNACZANIA DROBIN MIKRO- I NANOPLASTIKU UWALNIANYCH DO WODY W WYNIKU JEJ KONTAKTU Z MATERIAŁAMI TWORZYWOWYMI

**M. SZYBOWICZ¹, T. RUNKA¹, E. NOWAK¹, A. SZUSTER-JANIACZYK²,
A. PRUSS², M. KOMOROWSKA-KAUFMAN², Z. SAMBOR¹,** ¹Politechnika
Poznańska, Wydział Inżynierii Materiałowej i Fizyki Technicznej, Instytut Badań
Materiałowych i Inżynierii Kwantowej, ul. Piotrowo 3, 60-965 Poznań, ²Politechnika
Poznańska, Wydział Inżynierii Środowiska i Energetyki, Instytut Inżynierii Środowiska
i Instalacji Budowlanych, ul. Berdychowo 4, 60-965 Poznań.

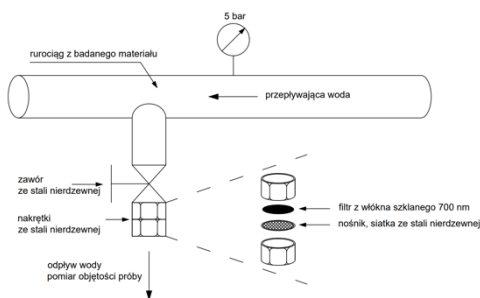
Abstrakt: Praca przedstawia zagadnienia związane z detekcją i identyfikacją mikroplastików na przykładzie instalacji z wodą wodociągową. Omówiono metodykę filtracji wody, selekcjonowanie próbek oraz ich detekcję i identyfikację z wykorzystaniem spektroskopii ramanowskiej, na przykładzie typowych związków polimerowych występujących w wodzie w wyniku kontaktu wody z materiałami tworzywowymi.

Wprowadzenie: Tworzywa sztuczne wykorzystywane są powszechnie w opakowaniach w różnych gałęziach przemysłu. Liczne publikacje wskazują, iż mikroplastik oraz związki z niego uwalniane, nie są obojętne dla zdrowia ludzkiego. Najważniejszym zadaniem jest identyfikacja mikro- i nanoplastiku znajdującego się w środowisku naturalnym, w tym w systemach zaopatrzenia w wodę.

Mikroplastiki (MPs) to fragmenty plastiku o wielkości mniejszej niż 100 μm , podczas, gdy nanoplastiki (NPs) to fragmenty plastiku o wielkości mniejszej niż 100 nm. Powstają one na skutek rozkładu dużych cząstek plastiku, takich jak opakowania, odpady i produkty do pielęgnacji skóry. Mikro- i nanoplastik są wykonane z tworzyw sztucznych, takich jak polietylen, polipropylen, polistyren i inne. Mogą one dostawać się za pomocą wody wodociągowej do ludzkiego łańcucha pokarmowego. Stąd też wykrywanie mikro- i nanoplastików w wodzie wodociągowej i innych środowiskach wodnych jest istotnym wyzwaniem ze względu na ich negatywny wpływ na środowisko i zdrowie ludzi. Szacuje się, że mikroplastik może występować w około 70% próbek wody wodociągowej. Szacowanie i kontrola stopnia uwalniania mikroplastików z materiałów tworzywowych, stanowiących np. Zasadnicze elementy systemu zaopatrzenia w wodę, w warunkach statycznych i dynamicznych, pozwala na lepszą ocenę stopnia wtórnego zanieczyszczenia wody i jakości wody spożywanej przez konsumentów. Analiza zawartości drobin mikroplastiku w wodzie, wymaga odpowiedniego pobrania oraz przygotowania próbki wody. Warunkiem koniecznym jest oddzielenie mikroplastików od badanej wody, co uzyskuje się za pomocą właściwie prowadzonego procesu filtracji. Stąd zasadność zastosowania metod spektroskopowych jako metod nieinwazyjnych i jednocześnie czułych na wykrywanie mikroplastików do badania i analizy mikroplastiku o różnej wielkości cząstek. Zastosowanie metod spektroskopowych, w tym mikroskopii Ramana jako jednej z najodpowiedniejszych metod do identyfikacji mikroplastiku, pozwala na detekcję cząstek/włókien o rozmiarach mikronowych i submikronowych, występujących w wodzie wskutek jej kontaktu

z materiałami tworzywowymi jakimi są m.in. rury wodociągowe i przyłącza wodociągowe.

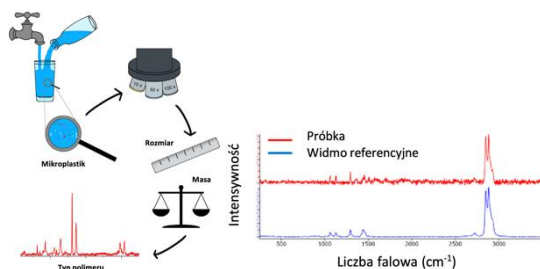
Część eksperymentalna: Zastosowanie metod spektroskopowych, zwłaszcza metod spektroskopii wibracyjnej, pozwala na bardziej precyzyjne oznaczanie i identyfikację mikroplastików, w porównaniu z metodami kalorymetrycznymi czy morfologicznymi np. mikroskopią optyczną i elektronową. Metody te często nie wymagają zaawansowanej techniki analitycznej przygotowania próbek i obróbki chemicznej [1]. Spektroskopia Ramana i spektroskopia w podczerwieni z transformacją Fouriera (FTIR) są nieniszczącymi technikami stosowanymi do wykrywania drgań atomowych, które pozwalają na szybką identyfikację materiałów. Mikroskopia ramanowska (μ -Raman) pozwala na identyfikację śladowych ilości materiału, dzięki swojej czułości oraz wysokiej rozdzielczości przestrzennej i osiowej rzędu mikrometrów lub mniejszej. Metoda ta stała się jedną z najpopularniejszych technik analitycznych w ostatnich dwóch dekadach. Techniki spektroskopii wibracyjnej są najczęściej stosowane do analizy składu mikroplastików (MPs). W pracy, ze względu na szybkość pomiaru, łatwość przygotowania próbek, dużą powtarzalność pomiarów i dokładność, skupiono się na technice ramanowskiego rozpraszania światła.



Rys.1. Układ filtracyjny do pozyskania mikroplastików z instalacji wodociągowej.

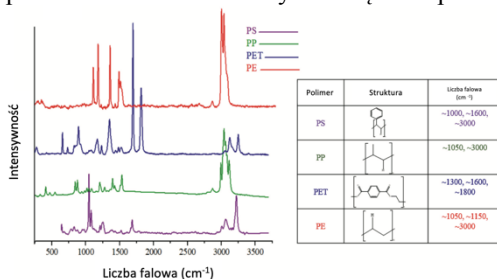
Procedura badawcza pozwalająca na analizowanie mikroplastików w wodzie polega w pierwszym etapie na odpowiedniej procedurze filtracji wody, bez udziału elementów polimerowych w układzie filtrującym, jak również otoczeniu oraz całym układzie eksperymentalnym. Zastosowany w badaniach układ filtracyjny przedstawiono na rys.1. Po wyodrębnieniu elementów z wody następuje etap detekcji, analizy mikrocząstek, pomiaru spektroskopowego i identyfikacji danego materiału. Schematycznie przygotowanie i kroki analizy spektroskopowej przedstawiono na rys.2.

Do badań mikroplastików, pozyskanych z instalacji wodociągowych, zastosowano spektrometr ramanowski inVia Renishaw, wyposażony w konfokalny mikroskop optyczny pozwalający dokonywać analizy z dużą rozdzielczością przestrzenną rzędu $1\mu\text{m}$, co jest istotne do detekcji układów mikroskopowych. Układ eksperymentalny pozwala na obrazowanie cząstek mikroplastików a tym samym rozróżnianiu jakiego typu polimery zostały zarejestrowane w wodzie wodociągowej i ich precyzyjne rozróżnienie w badanej próbce, wyselekcjonowanej w wyniku wcześniejszego procesu filtracji.



Rys.2. Metodologia pozyskania i identyfikacji cząstek mikroplastików z wody i ich analiza widmowa na bazie widm referencyjnych [2].

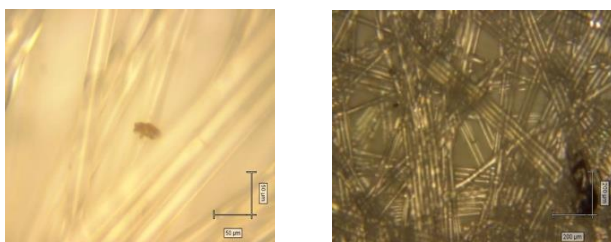
Rozróżnienie i identyfikacja polegają na porównaniu otrzymanych widm eksperymentalnych z widmami referencyjnymi pochodzącymi od czystych polimerów a stanowiących wzorcową bazę widm identyfikacyjnych danych związków polimerowych [2]. Przykładowe widma wzorcowe typowych polimerów wraz z opisem charakterystycznych pasm ramanowskich dla tych związków przedstawiono na rys.3 [3].



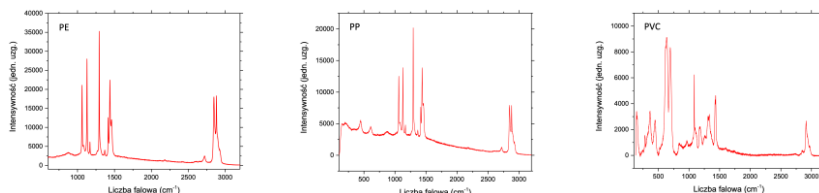
PS – polistyren, PE – polietylen, PET – politereftalan etylu, PP – polipropylen

Rys.3. Widma ramanowskie typowych polimerów wraz z opisem charakterystycznych pasm ramanowskich [3].

Wyniki: Obraz mikroskopowy wyselekcjonowanych (rys.4) cząstek mikroplastiku pozyskanych w procesie filtracji obrazuje włókna polimerowe uwalniające się z typowych rur wodociągowych w wyniku mechanicznego oddziaływania przepływającej wody i uwalniania się włókien polimerowych. Analiza występujących mikroplastików w wodzie wodociągowej pozwoliła na wyodrębnienie w wyniku filtracji a następnie analizy spektroskopowej występowanie następujących związków polimerowych takich jak: polietylen (PE), polipropylen (PP), polichlorek winylu (PVC) – rys. 5.



Rys.4. Obraz mikroskopowy włókien mikroplastików pozyskanych w wyniku filtracji wody.



Rys.5. Widma ramanowskie otrzymane z badanych włókien mikroplastików, PE-polietylen, PP-polipropylen, PVC-polichlorek winylu.

Na podstawie analizy pasm ramanowskich wyselekcjonowane specyficzne pasma występujące w typowych polimerach wchodzących w skład materiałów, z których wykonane są rury wodociągowe. Dla potwierdzenia konkretnych mikrocząstek polimerowych, występujących w materiale będącym efektem filtracji, wykorzystano do porównania widma wzorcowe związków polimerowych [4]. Na tej podstawie wyselekcjonowano konkretne związki polimerowe uwalniające się do wody w wyniku jej oddziaływania z rurami wodociągowymi, głównie wynikające z przepływu i oddziaływań mechanicznych. Zaproponowana procedura identyfikacyjna pozwala również na szersze badania, takie jak mapowanie całych obszarów zbiorów mikrowłókien i wprowadzenie do całej procedury analizy map ramanowskich metod chemometrycznych w celu badania rozkładu cząstek polimerów w badanym materiale oraz ich ilościowe oszacowanie, poza samą identyfikacją mikrocząstek.

Wnioski: Mikroskopia ramanowska jest użyteczną techniką do detekcji mikro- i submikronowych cząstek plastiku występujących w instalacjach wodociągowych i pozwala na jej szybką identyfikację oraz wydzielenie w badanej próbce rodzaju występujących związków polimerowych. Zastosowanie odpowiedniej techniki filtracji, wydzielenia mikrowłókien i procedury badawczej z zastosowaniem spektrometru pozwala na szybką i rzetelną kontrolę próbek wodociągowych w celu ustalenia zwiększonego wydzielenia się mikrocząstek i nadzór nad instalacją dostarczania wody.

Badania zostały wykonane w ramach Grantu Rektorskiego 0511/SIGR/2252 realizowanego na Politechnice Poznańskiej

Literatura:

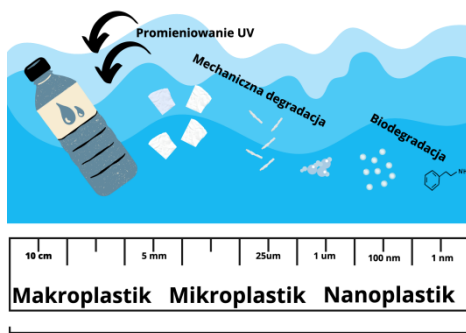
1. S. Karbalaei, P. Hanachi, T.R. Walker, M. Cole, Environmental Science and Pollution Research, 25 (2018) 36046.
2. B.E. Oßmann, Current Opinion in Food Science, 41 (2021) 44.
3. N. Kokilathanan, M. Dittrich, Science of Total Environment, 849 (2022) 157872.
4. D. Schymanski, B.E. Oßmann, N. Benismail, K. Boukerma, G. Dallmann, E. von der Esch, D. Fischer, F. Fischer, D. Gilliland, K. Glas, T. Hofmann, A. Käßler, S. Lacorte, J. Marco, M.E.L. Rakwe, J. Weisser, C. Witzig, N. Zumbülte, N.P. Ivleva, Analytical and Bioanalytical Chemistry, 413 (2021) 5969.

BADANIE I IDENTYFIKACJA WŁÓKIEN MIKROPLASTIKU POCHODZĄCEGO ZE ŚRODOWISKA NATURALNEGO

**Z. SAMBOR¹, K. OLSZEWSKA¹, A. KALISZEWICZ², K. KARABAN²,
T. RUNKA¹,** ¹Politechnika Poznańska, Instytut Badań Materiałowych i Inżynierii
Kwantowej, ul. Piotrowo 3, 60-965 Poznań, ²Uniwersytet Kardynała Stefana Wyszyń-
skiego, Instytut Nauk Biologicznych, ul. Wóycickiego 1/3, 01-938 Warszawa.

Abstrakt: Materiały polimerowe znajdują zastosowanie w prawie każdej gałęzi przemysłu między innymi: produkcji leków, przemyśle motoryzacyjnym oraz wytwarzaniu opakowań na żywność czy napoje. Ze względu na wszechobecność tych materiałów, wzrasta zanieczyszczenie środowiska, zwłaszcza małymi fragmentami powstającymi w wyniku rozpadu dużych materiałów polimerowych, co przyczynia się do powstawania drobin zwanych mikroplastikiem. Mikroplastik, szczególnie mikrowłókna, charakteryzują się lotnością dzięki czemu jest w stanie łatwo przemieszczać się za pośrednictwem opadów atmosferycznych i wiatru w środowisku naturalnym, ale także łatwo rozkłada się w środowisku wodnym bogatym w tlen i działanie promieniowania słonecznego [1]. Dokonano badań próbek mikroplastiku pochodzącego z Pojezierza Mazurskiego i Suwalskiego Parku Krajobrazowego, dzięki czemu zidentyfikowano materiał budulcowy włókien pozyskanych z jeziora, a także ich potencjalne źródła transportu.

Wprowadzenie: Jako mikroplastik definiuje się fragmenty dowolnego tworzywa sztucznego o rozmiarach poniżej 5 mm (rys.1). Współcześnie wyróżnia się dwa rodzaje mikroplastiku: pierwotny i wtórny [2]. Pierwotne drobinny mikroplastiku to takie, które zostały wyprodukowane w sposób celowy do zastosowań przemysłowych jako składniki kosmetyków czy peeling do oczyszczania powierzchni metalowych z rdzy i innych materiałów osadowych. Natomiast proces powstawania mikroplastiku wtórnego jest odwrotny do pierwotnego. Wtórny mikroplastik powstaje na skutek rozpadu większych materiałów wykonanych z tworzyw sztucznych takich jak na przykład: butelki po wodzie z politereftalanu etylenu znanego powszechnie jako PET. Proces ten zachodzi zarówno w środowisku wodnym jak i na lądzie. Z biegiem czasu procesy fizyczne, chemiczne oraz biologiczne wpływają na zmniejszenie integralności strukturalnej, co powoduje fragmentację materiału [2, 3]. Tworzywa sztuczne, wystawione na długą działalność słońca, łatwo ulegają fotodegradacji. Światło ultrafioletowe (UV), będące częścią widma promieniowania słonecznego, powoduje utlenianie matrycy polimerowej, w rezultacie dochodzi do rozerwania wiązań chemicznych. Taki proces niszczenia prowadzi do wyłukiwania z plastiku składników, między innymi utwardzaczy czy plastyfikatorów, których zadaniem jest zwiększenie trwałości i odporności na korozję. Należy nadmienić, że fragmentacja jest procesem ciągłym, drobinny rozpadają się na coraz mniejsze, formując mikroplastik, aż w końcu osiągają rozmiary nanoplastiku (poniżej 100 nm). Stanowi on jeszcze większe zagrożenie dla całego ekosystemu niż mikroplastik, ponieważ jest niewidoczny gołym okiem, a jego ilość w ekosystemie stale rośnie [2].



Rys.1. Fragmentacja tworzywa sztucznego.

Obieg mikroplastiku w przyrodzie można podzielić na kilka szlaków transportu. Szacuje się, że największy udział w dostarczaniu drobin plastiku do środowiska wodnego mają: połów ryb, ścieki komunalne oraz śmieci, które zostały wyrzucone do zbiorników wodnych (opis rozpadu podano powyżej). Ścieki komunalne należy rozumieć jako wodę użytkową, czyli stosowaną do mycia i prania [4]. To właśnie stąd pochodzi największy odsetek utrwalanych chemicznie włókien celulozy (aż 98% bawełny), akrylu oraz kopolimerów znajdujących się w kosmetykach. Warto również wspomnieć, że źródłem dostarczającym zanieczyszczenia do wód w postaci mikro- i nanoplastiku są również rury kanalizacyjne, które w przeważającej części są wykonane z PVC. Na skutek ciągłego przepływu wody, dochodzi do degradacji powierzchni rur, w rezultacie czego uwalniane są z nich drobiny z powyżej wspomnianego polimeru [2,5].

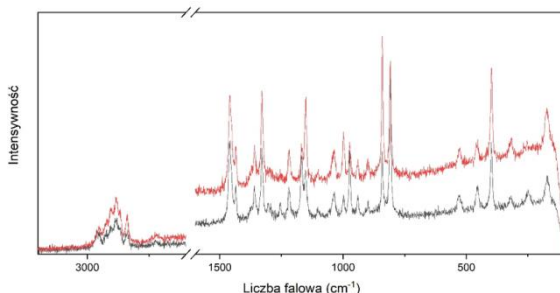
Część eksperymentalna: Badanym materiałem były włókna mikroplastiku pozyskane z jezior Suwalszczyzny, które zostały wyłowione za pomocą siatki planktonowej o średnicy wlotu 23 cm i o średnicy oczek 20 μm . Następnie włókna zostały oczyszczone z materii organicznej i zliczone przy wykorzystaniu mikroskopu Keyence VHX-7000 (powiększenie 500–1000 \times). W kolejnym kroku poddano je pomiarom spektroskopowym w celu identyfikacji materiału z którego wykonane jest włókno. Zastosowano w tym celu mikroskop Ramana InVia firmy Renishaw. Widma Ramana zarejestrowano wykorzystując linię wzbudzającą 785 nm, a moc wiązki wynosiła 2mW. Taki dobór nastawień podyktowany był ryzykiem dekompozycji termicznej włókien i wysokim poziomem fluorescencji.

Wyniki: Badania spektroskopowe zdepolaryzowanych widm Ramana wykonano dla jednego z jezior Suwalszczyzny, czyli jeziora Mikołajskiego. Do analizy wybrano 30 włókien, ale tylko część z nich dawała mierzalny sygnał. Pomiar rozpraszania ramanowskiego przeprowadzono w zakresie od 100–3200 cm^{-1} . Analiza uzyskanych wyników pozwoliła zidentyfikować odpowiedni materiał budulcowy włókna, dzięki charakterystycznym dla polimeru pasmom w widmie Ramana.

Materiały, które przypisano do poszczególnych włókien to: politereftalan etylenu (PET) (5 włókien), Politereftalan etylenu z dodatkiem barwników (2 włókna), polipropylen

(PP) (2 włókna), celuloza (bawelna) z barwnikami (3 włókna). Pozostałe włókna posiadały wysoki poziom tła i słabe pasma, w konsekwencji czego nie dokonano identyfikacji pozostałego materiału.

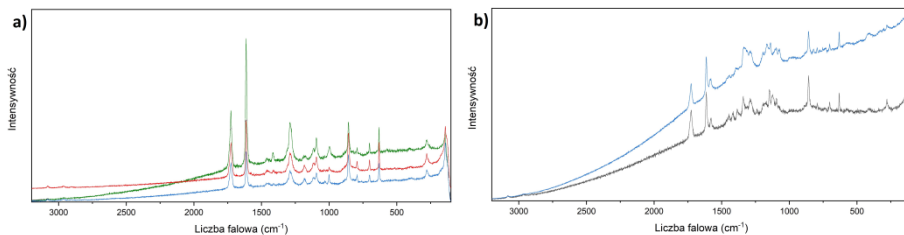
Włókno z polipropylenu było jednym z najlepiej mierzalnych włókien w całym zbiorze włókien z jeziora Mikołajskiego. Na polipropylen (rys.2) wskazuje grupa pasm od 750 cm^{-1} do 1500 cm^{-1} oraz pasma odpowiadające za rozciąganie wiązań C-H w grupach CH_2 w obszarze 2750 cm^{-1} do 3000 cm^{-1} .



Rys.2. Widma polipropylenu (PP).

Różnice w intensywności pasm w poszczególnych widmach PP, mogą wynikać z różnych dodatków lub odmiany, ale nadal w pełni zachowany jest układ pasm widma typowego dla polipropylenu.

W przypadku włókien z czystego PET-u widoczny jest charakterystyczny dublet występujący w okolicach pomiędzy 1580 cm^{-1} a 1750 cm^{-1} (drżania grup karbonylowych C=O) oraz grupa pasm, która występuje w zakresie od 500 cm^{-1} do 1000 cm^{-1} (rys.3a).



Rys.3. Widma: a) politereftalanu etylenu (PET) i b) politereftalanu etylenu (PET) z barwnikami

Natomiast włókna wykonane z PET-u z dodatkiem barwników (rys.3b), odznaczają się wysokim poziomem fluorescencji, co wpływa na przekrycie sygnału Ramana, w wyniku czego pasma posiadają słabszą intensywność i ulegają deformacji w porównaniu do czystego PET-u. Zakres od 1100 cm^{-1} do 1450 cm^{-1} odpowiada barwnikowi.

Wnioski: Dzięki zarejestrowanym zdepolaryzowanym widmom Ramana udało się ustalić materiał z jakiego wykonane zostały włókna pozyskane z jeziora Mikołajskiego. Największe zanieczyszczenie stanowiły włókna z materiałów polimerowych takich jak: politereftalan etylenu (PET) i polipropylen (PP). Prawie wszystkim włóknom można

przypisać pochodzenie antropogeniczne. Biorąc pod uwagę położenie jeziora Mikołajskiego i środowisko otaczające je, każdemu z materiałów można przyporządkować dokładny rodzaj sektora gospodarki, który stanowi jego źródło. W przypadku PET-u znajduje on szereg zastosowań jak: w produkcji butelek do napojów gazowanych i wód mineralnych. Idealnie sprawdza się również w przemyśle włókienniczym, na przykład jako włókna izolacyjne ubrań zimowych, wypełnienia śpiworów oraz w budownictwie. Z kolei PP dodawany jest do mas bitumicznych, opon samochodowych w celu uplastycznienia ich, a także jest stosowany jako dodatek do rur, izolacji przewodów elektrycznych, foli oraz produktów gospodarstwa domowego, czy materiału do pokrycia dachów domów. Dlatego właśnie z względu na sąsiedztwo dużej aglomeracji w postaci miasta Mikołajki, bazę hotelową zlokalizowaną nad samym brzegiem jeziora, a także park wodny oraz duże natężenie transportu wodnego i rekreacji w postaci sportów wodnych jak wioślarstwo, włókna polimerowe stanowią największy procent zanieczyszczenia w jeziorze. Trudnością jaką napotkano przy pomiarach była wysoka fluorescencja niektórych włókien, wynikająca prawdopodobnie z zanieczyszczeń, których nie udało się usunąć w procesie oczyszczania lub ze względu na dodatki zawarte w materiale. Z względu na to, czasami trudno było przypisać pasma do konkretnego materiału, ponieważ fluorescencja przykrywała aktywne pasma w widmie Ramana. Ponadto niektóre włókna ulegały przepaleniu nawet przy małych mocach wiązki lasera, co może świadczyć o organicznym pochodzeniu włókna.

Pracę współfinansowano w ramach projektu 0511/SBAD/2351

Literatura:

1. S.K.P. Hanachi, T.R. Walker, M. Cole, Environmental Science and Pollution Research. Occurrence, sources, human health impacts and mitigation of microplastic pollution. Springer-Verlag GmbH Germany, part of Springer Nature, 2018.
2. Z. Sambor, Badanie i identyfikacja mikroplastiku metodą spektroskopii Ramana, Praca magisterska, Politechnika Poznańska, 2022.
3. M.C.P. Lindeque, C. Halsband, T.S. Galloway, Marine Pollution Bulletin, 62 (2011) 2588.
4. R.G.G. Balakrishnan, Q. Deshoules, M. Tardivel, A. Magazzù, M.G. Donato, O.M. Maragò, M. Lamy de La Chapelle, F. Colas, F. Lagarde, P.G. Gucciardi, Environmental Science and Technology, 53 (2019) 9003.
5. J.S.J. Zhao, L. Liu, Y. Zhang, X. Wang, F. Wu, Environmental Pollution, 238 (2018) 121.

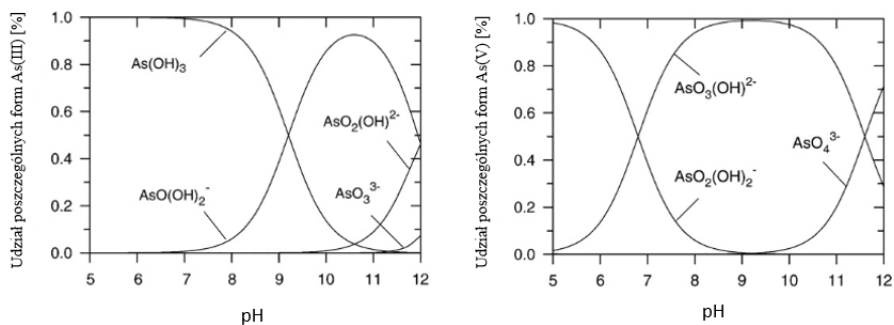
ZASTOSOWANIE NANOTLENKU CERU W ADSORPCJI JONÓW As(III) I As(V) Z ROZTWORÓW WODNYCH

K. MORLO¹, J. LUPA², R. OLCHOWSKI³, R. DOBROWOLSKI¹, ¹Uniwersytet Marii Curie-Skłodowskiej, Wydział Chemii, Instytut Nauk Chemicznych, Katedra Chemii Analitycznej, pl. Marii Skłodowskiej-Curie 2, 20-031 Lublin, ²Uniwersytet Marii Curie-Skłodowskiej, Wydział Chemii, Instytut Nauk Chemicznych, Katedra Chemii Fizycznej, pl. Marii Skłodowskiej-Curie 2, 20-031 Lublin, ³Uniwersytet Przyrodniczy, Wydział Medycyny Weterynaryjnej, Katedra Farmakologii, Toksykologii i Ochrony Środowiska, ul. Akademicka 12, 20-950 Lublin.

Abstrakt: W pracy zaprezentowano procedurę syntezy nanotlenku ceru. Omówiono także optymalizację adsorpcji jonów As(III) i As(V) na otrzymanym nieorganicznym materiale z roztworów wodnych. W tym celu zbadano wpływ pH oraz czas kontaktu faz na zdolności adsorpcyjne jonów As(III) i As(V) na otrzymanym tlenku ceru. Dodatkowo wyznaczono maksymalne pojemności adsorpcyjne badanego materiału względem jonów As(III) i As(V).

Wprowadzenie: Arsen jest jednym z najbardziej niebezpiecznych zanieczyszczeń z powodu jego wysokiej toksyczności już przy niewielkich stężeniach, a także trudności jego wykrywaniu. U osób narażonych na nadmierne dawki arsenu rozwijają się choroby układu oddechowego, żołądkowo – jelitowe, hematologiczne, wątrobowe, nerkowe, skórne, neurologiczne i immunologiczne. Arsen dobrze rozpuszcza się w wodzie, więc także w płynach ustrojowych, mogąc gromadzić się w tkankach organizmów żywych i powodować zmiany w strukturze DNA. Zanieczyszczenie wód gruntowych arsenem jest poważnym problemem środowiskowym i zdrowotnym na skalę światową. Światowa Organizacja Zdrowia (WHO) zaleca, aby maksymalne stężenie arsenu w wodzie pitnej nie przekraczało 10 µg/L. Do regionów skażonych arsenem należą Bangladesz, Indie, Mongolia, Chiny, a także wschodnia Chorwacja. W 2003 roku szacowano, że ponad 50 milionów ludzi w Bangladeszu piło wodę o stężeniu arsenu przekraczającym krajową normę 50 µg/L. Kraje takie jak Tajwan i Tajlandia zgłosiły duży odsetek wód gruntowych zanieczyszczonych arsenem na poziomie od 100 do 2000 µg/L. Najczęstszymi źródłami arsenu nienaturalnie wprowadzonego do środowiska są ścieki przemysłowe pochodzące z elektrowni węglowych, hutnictwo, spalanie odpadów, górnictwo, ale również rolnictwa. Obecnie dominującymi formami arsenu w środowisku są As(V), najczęściej występujący w wodach powierzchniowych oraz As(III) – najczęściej obecny w beztlenowych wodach gruntowych. Formy specjacyjne arsenu różnią się w zależności od warunków redoks, pH, obecności innych substancji oraz materii organicznej w środowisku. Charakterystyczne formy specjacyjne As(III) i As(V) obecne w warunkach tlenowych to mono- i diwartościowe formy oksyanionowe (rys.1). Toksyczność i mobilność arsenu zależy od jego specjacji. As(V) jest mniej toksyczny dla ludzi i łatwiejszy do usunięcia niż As(III). Różnica w toksyczności została przypisana podwójnemu wiązaniu arsenu z tlenem w cząsteczce kwasu arsenowego(V), co wpływa na jego zdolność do dysocjacji. Dodatkowo nieorganiczne formy arsenu są bardziej mobilne

od organoarsenowych. Trudności w zidentyfikowaniu źródeł arsenu i zrozumieniu jego mobilności w wodach gruntowych oraz zdolności do chronicznego zatruwania środowiska odnowiły zainteresowanie tym toksycznym pierwiastkiem na całym świecie [1,2].



Rys.1. Formy specjacyjne As(III) i As(V) w funkcji pH w temperaturze 25 °C.

W ostatnich latach zostały przeprowadzone liczne badania dotyczące ogólnego występowania, toksyczności i remediacji arsenu. Technologie oczyszczania środowiska z arsenu można podzielić na trzy główne grupy: technologie konwencjonalne, technologie ulepszone i technologie wschodzące. Do metod konwencjonalnych należą strącanie, koagulacja, flokulacja, adsorpcja wymiana jonowa oraz filtracja membranowa. Jedną z powszechnie stosowanych metod usuwania arsenu jest adsorpcja, która może być stosowana jako proces końcowy w uzdatnianiu wody pitnej do spożycia. W procesie adsorpcji adsorbat jest przenoszony z fazy ciekłej na powierzchnię ciała stałego, gdzie zostaje wiązany fizycznie lub chemicznie. Adsorbenty obejmują szeroką skalę materiałów wśród nich znajdują się tlenki metali, do których należy tlenek ceru. Jest to jeden z najczęściej wykorzystywanych i najtańszych tlenków metali ziem rzadkich. Ze względu na swoje specyficzne właściwości fizykochemiczne jest powszechnie wykorzystywany jako katalizator, materiał elektrolitowy dla ogniw paliwowych, materiał chroniący przed promieniowaniem UV. Spośród tlenków metali ziem rzadkich tlenek ceru posiada najniższą rozpuszczalność w kwasach, a także nie ulega elucji podczas usuwania szkodliwych jonów z wody. Dlatego uważa się, że jest to jeden z obiecujących alternatywnych adsorbentów w usuwaniu niebezpiecznych substancji. Tlenek ceru wykazał wysoką zdolność adsorpcyjną względem anionów takich jak fluorki, chromiany(VI) i arseniany(III) i (V). Posiada on dużą powierzchnię właściwą, łatwo dostępną strukturę porów, jest stabilny chemicznie i fizycznie, wykazuje specyficzne powinowactwo do zanieczyszczeń, a także wyróżnia się odpowiednimi rozmiarami cząstek wymaganymi do projektowania metod oczyszczania wody zanieczyszczonej arsenem. Działanie tego adsorbentu wynika z reakcji chemicznych zachodzących na powierzchni, a ich reaktywność jest skorelowana z defektami powierzchniowymi. Zazwyczaj dostosowanie morfologii i rozmiarów cząstek tlenku generuje dużą powierzchnię i niezliczoną ilość miejsc adsorpcyjnych, które mogą skutecznie zaadsorbować różne formy specjacyjne arsenu z roztworów wodnych. Oprócz grup hydroksylowych na powierzchni tlenku ceru znajduje się także Ce(IV), który jest zdolny do utlenienia As(III) w wodzie ze względu na wysoki potencjał redoks.

Aktywność tlenku ceru jest zależna od stosunku Ce(III)/Ce(IV), na powierzchni adsorbentu, na co duży wpływ mają temperatura i pH w trakcie syntezy. Obecnie nie są dostępne żadne systematyczne badania na temat usuwania As(III) i jego mechanizm adsorpcji [3,4].

Część eksperymentalna: Badania adsorpcji jonów As(III) i As(V) przeprowadzono na tlenku ceru otrzymanym w wyniku jednoetapowej syntezy metodą „twardego” odwzorowania. Jako szablon wykorzystano porowatą żywicę, do której dodano prekursora ceru(III) w postaci 30% roztworu sześciowodnego azotanu(V) ceru(III) ($\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \times 6\text{H}_2\text{O}$). Następnie przygotowaną mieszaninę poddano kalcynacji w temperaturze 300 °C. Powstały materiał oznaczono symbolem CeO_2 . W celu zoptymalizowania warunków procesu adsorpcji jonów As(III) i As(V) na tlenku ceru zbadano wpływ pH wyjściowego na wielkość adsorpcji, a także określono czas ustalania się równowagi w układzie adsorbent – roztwór jonów As(III) lub As(V). Ponadto wyznaczono izotermę adsorpcji jonów As(III) i As(V) na badanym materiale. Adsorpcję jonów As(III) i As(V) na tlenku ceru prowadzono w sposób statyczny, wytrząsając w kolbie Erlenmajera ok. 2,5 mg adsorbentu z 5 mL wodnych roztworów jonów As(III) lub As(V) o określonym pH i stężeniu początkowym adsorbatów. Do oznaczenia stężenia jonów arsenu użyto roztworów wyjściowych i odwirowanych supernatantów, wykorzystując technikę absorpcyjnej spektrometrii atomowej z atomizacją w piecu grafitowym (GF AAS). W Tabeli 1 przedstawiono podstawowe parametry pracy spektrometru SpectrAA 880 z firmy Varian. Zdolność adsorpcyjną jonów arsenu ($A_{\text{jonów arsenu}}$ [mg/g]) obliczono z następującego równania:

$$A_{\text{jonów arsenu}} = ((C_1 - C_2)V_r / m_s)$$

gdzie: C_1 – stężenie początkowe jonów As(III) lub As(V) [mg/L], C_2 – stężenie równowagowe jonów As(III) lub As(V) [mg/L], V_r – objętość wodnych roztworów jonów As(III) lub As(V) [mL], m_s – masa nanotlenku ceru [mg].

Tabela 1. Podstawowe parametry pracy spektrometru podczas oznaczania arsenu.

Długość fali [nm]	193
Szerokość szczeliny [nm]	1
Prąd lampy [mA]	10
Temperatura pirolizy [°C]	300
Temperatura atomizacji [°C]	2400
Modyfikator	0,05% Ni(NO ₃) ₂
Objętość próbki [μL]	20
Objętość modyfikatora [μL]	5

Wyniki: Zdolności adsorpcyjne jonów As(III) i As(V) na materiale CeO_2 badano w zakresie pH początkowego od 2 do 11. Zaobserwowano, że adsorpcja jonów arsenu zależy od ich formy specjacyjnej i ładunku powierzchniowego tlenku ceru. W przypadku wodnego roztworu jonów As(III) najniższa wartość adsorpcji na CeO_2 ma miejsce przy pH 2 i 3, ponieważ As(III) występuje w postaci niejonowej. Efektywność adsorpcji wzrasta po przekroczeniu pH=4 i nie zmienia się znacząco do pH=8. Ten obszar pH charakteryzuje się największą zdolnością adsorpcyjną. Po przekroczeniu punktu ładunku zerowego sorbentu (pH≈8,9) wartość adsorpcji

nieznacznie maleje, na skutek odpychania elektrostatycznego. Dla wodnych roztworów jonów As(V) największa wartość adsorpcji występuje przy niskim pH tj. 2, 3. Podobnie jak w przypadku jonów As(III) również dla jonów As(V) efektywność adsorpcji jest prawie stała w zakresie pH od 4 do 8. We wskazanym obszarze zarówno As(III) jak i As(V) występują odpowiednio w postaci arsenianów(III) i arsenianów(V), a powierzchnia tlenku ceru jest naładowana dodatnio, dlatego też można wnioskować, że główny mechanizm adsorpcji jest warunkowany przyciąganiem elektrostatycznym. Podobnie jak w przypadku adsorpcji jonów As(III) również w wypadku jonów As(V) zdolność adsorpcyjna adsorbentu maleje dla $\text{pH} > 7$. Badania kinetyki adsorpcji jonów As(III) i As(V) na nanotlenku ceru prowadzono przy $\text{pH} \approx 7$. Dla obydwu roztworów adsorbentu proces adsorpcji przebiegał dość szybko w dwóch etapach, dla roztworu jonów As(III) równowaga adsorpcyjna została osiągnięta po godzinie, zaś dla roztworu jonów As(V) potrzeba dwukrotnie więcej czasu. W Tabeli 2 przedstawiono maksymalne pojemności adsorpcyjne względem jonów As(III) i As(V) na nanotlenku ceru.

Tabela 2. Maksymalne pojemności adsorpcyjne względem jonów As(III) i As(V) na nanotlenku ceru.

Rodzaj adsorbentu	Pojemność adsorpcyjna [mg/g]
As(III)	230
As(V)	111

Wnioski: Z przeprowadzonych badań warunków syntezy nanotlenku ceru wynika, że jego morfologia charakteryzuje się wysokim uporządkowaniem struktury. Na podstawie uzyskanych wyników można stwierdzić, że badany tlenek ceru charakteryzuje bardzo dobrymi zdolnościami adsorpcyjnymi w stosunku do jonów As(III), w porównaniu do wcześniej proponowanych technologii jego wytwarzania. Krzywe kinetyki adsorpcji jonów As(III) i As(V) wykazują podobny przebieg. Równowaga adsorpcyjna ustala się po ok. godzinie i dwóch godzinach, odpowiednio dla jonów As(III) i As(V). Otrzymany tlenek ceru może być z powodzeniem zastosowany w procesach oczyszczania wód i ścieków zawierających jony As(III) i As(V).

Literatura:

1. V.K. Sharma, M. Sohn, *Environment International*, 35(2009) 743.
2. I. Komorowicz, D. Barańkiewicz, *Talanta*, 84 (2011) 247.
3. S. Alka, S. Shahir, N. Ibrahim, M.J. Ndejiko, D.V.N. Vo, F. Manan, *Journal of Cleaner Production*, 278 (2021) 123805.
4. Y. Yu, L. Yu, K.Y. Koh, C Wang, J.P. Chen, *Critical Reviews in Environmental Science and Technology*, 48 (2018) 1127.

USUWANIE WYBRANYCH FORM SPECJACYJNYCH ARSENU ZE ŚRODOWISKA

R. DOBROWOLSKI¹, K. MORLO¹, R. OLCHOWSKI², ¹Uniwersytet Marii Curie-Skłodowskiej, Wydział Chemii, Instytut Nauk Chemicznych, Katedra Chemii Analitycznej, pl. Marii Skłodowskiej-Curie 2, 20-031 Lublin, ²Uniwersytet Przyrodniczy, Wydział Medycyny Weterynaryjnej, Katedra Farmakologii, Toksykologii i Ochrony Środowiska, ul. Akademicka 12, 20-950 Lublin.

Abstrakt: Porównano zdolności adsorpcyjne węgla CMK-3 zmodyfikowanego dicyjanodiamidem wobec dwóch syntetycznych form specjacyjnych arsenu: roksarsonu i arsenazo III. W tym celu zbadano wpływ pH oraz czasu kontaktu faz stałej i ciekłej na wielkość adsorpcji tych form arsenu na badanym materiale węglowym. Ponadto, oszacowano pojemności adsorpcyjne badanego materiału węglowego wobec roksarsonu i arsenazo III.

Wprowadzenie: Szacuje się, że na skutek działalności człowieka oraz naturalnych procesów zachodzących w środowisku (wietrzenie skał i minerałów, erupcje wulkaniczne, pożary lasów) ponad 100 tys. ton arsenu rocznie przedostaje się do atmosfery, hydrosfery i gleb. Procesy antropogeniczne stanowią największe źródło zanieczyszczeń arsenem, przewyższając trzykrotnie źródła naturalne. Większość powszechnego skażenia tym metaloidem wynika z emisji ścieków przemysłowych do środowiska. Źródłem zanieczyszczeń przemysłowych na terenach rozwijających się są zazwyczaj elektrownie węglowe, hutnictwo, górnictwo, impregnacja drewna, spalanie odpadów, a także rolnictwo. W przyrodzie arsen występuje w ponad 30 formach specjacyjnych, w których przyjmuje głównie dwa stopnie utlenienia As(V) i As(III), a jego związki można podzielić na organiczne i nieorganiczne. Inny podział związków arsenu klasyfikuje je na naturalne i syntetyczne. W wodach środowiskowych arsen jest obecny zazwyczaj w postaci As(III) (kwas arsenowy(III)), As(V) (kwas arsenowy(V)), a także w formie anionów tych kwasów. Warto zaznaczyć, że na stabilność arsenianów(III) i arsenianów(V) w środowisku wpływa wiele czynników m.in. pH, potencjał redoks, aktywność mikroorganizmów, a także obecność innych substancji. W wyniku metylacji nieorganicznych form arsenu z udziałem bakterii mogą powstać metylowe organiczne połączenia, tworząc związki takie jak MMA (kwas monometyloarsenowy(V)), DMA (kwas dimetyloarsenowy(V)). Inne związki arsenu o znacznie rozbudowanej strukturze są syntezowane w tkankach organizmów morskich podczas złożonych cykli metabolicznych. Należą do nich AsB (arsenobetaina), AsC (arsenocholina), arsenocukry oraz arsenolipidy. Głównym źródłem arsenu w glebie są agrochemikalia, tj. insektycydy, herbicydy oraz nawozy sztuczne. Do końca XX wieku w rolnictwie wykorzystywano nieorganiczne związki arsenu, np. arsenian(V) ołowiu (PbAsO₄). W 1994 roku produkcja agrochemikaliów opartych na arsenie osiągnęła maksimum, co stanowiło 90% całkowitej światowej produkcji tego metaloidu. Z czasem nastąpił stopniowy spadek produkcji nieorganicznych związków arsenu, zaś wzrosło zainteresowanie organicznymi związkami tego metaloidu, a zwłaszcza solami sodowymi kwasów MMA i DMA. Środki te stosowano głównie jako herbicydy wraz z często wspomnianym w literaturze kwasem kakodylowym (tzw. Agent'em Blue), wykorzystywanym podczas wojny wietnamskiej.

Niektóre związki arsenoorganiczne, takie jak roksarson (kwas 4-hydroksy-3-nitrobenzenoarsenowy (V)) oraz kwas arsanilowy były wykorzystywane na szeroką skalę podczas hodowli drobiu oraz trzody chlewnej. Roksarson należy do aromatycznych związków arsenu, który przez dziesięciolecia był jednym z najszerzej stosowanych farmaceutyków dodawanych do paszy. W Unii Europejskiej został on zakazany w 1998 roku, a w Stanach Zjednoczonych dopiero w 2013 roku po tym, jak okazało się, że jest on częściowo przekształcany przez organizmy żywe do formy nieorganicznej i w takiej formie ulega akumulacji w tkance mięśniowej i tłuszczowej zwierząt (3,1 µg/kg (suchej masy)). Do tego czasu w samych Stanach Zjednoczonych produkowano około 900 ton roksarsonu rocznie, a w nawozie organicznym jego zawartość odnotowano na poziomie 40 mg/kg. Niestety jest on nadal wykorzystywany w krajach rozwijających się takich jak Indie i Pakistan. Wśród pozarolniczych obszarów działalności człowieka, prowadzących do zanieczyszczenia środowiska znajduje się medycyna, w której wykorzystywany jest arsenazo III. Jest to syntetyczny organiczny związek arsenu używany jako czynnik kompleksujący podczas spektrofotometrycznego oznaczania Ca(II) w surowicy i osoczu krwi oraz moczu, a także aktynowców i lantanowców w ściekach radioaktywnych. Kompleks arsenazo III – Ca(II) może przedostawać się ze ścieków laboratoriów diagnostycznych do wód gruntowych. Zarówno roksarson, jak i arsenazo III mogą w środowisku ulegać różnego typu transformacjom do bardziej toksycznych nieorganicznych związków arsenu [1-3].

Ocena skażenia środowiska związkami arsenu

Zawartość arsenu w środowisku zależy od uwarunkowań geologicznych, hydrologii, geochemicznych właściwości minerałów, warunków oksydacyjno – redukujących, ale także w dużej mierze od procesów biologicznych i uprzemysłowienia terenu. W glebach zawartość tego pierwiastka wynosi około 5 – 10 mg/kg, jednak wartość ta może różnić się w zależności regionu. Obszarami najbardziej dotkniętymi problemem podwyższonej zawartości arsenu w glebie są kraje Azji południowo – wschodniej (Indie, Bangladesz, Nepal, Myanmar Chiny, Tajwan, Wietnam), Ameryki Północnej (Stany Zjednoczone, Kanada), Ameryki Łacińskiej (Meksyk, Argentyna, Chile), a także Węgry. Największą zawartość arsenu (do 45 mg/kg) odnotowano dla kwaśnych gleb siarczanowych(VI) pochodzących z wietrzenia skał bogatych w arsenopiryt (FeAsS). W jeziorach i rzekach arsen występuje zazwyczaj w niskich stężeniach (< 10 µg/L). Niebezpieczeństwo skażenia tym metaloidem jest większe w przypadku wód gruntowych, które wynika prawdopodobnie z utleniania arsenu. Stężenie arsenu w niezanieczyszczonych wodach słodkich wynosi 1 – 10 µg/L, ale może sięgać nawet do 5000 µg/L na terenach eksploatowanych górnictwo. W wielu rejonach świata ok. 150 mln ludzi zmaga się z problemem występowania dużych stężeń arsenu w wodach gruntowych, często znacznie przekraczających normy Światowej Organizacji Zdrowia (10 µg/L). Człowiek jako ostatnie ogniwo łańcucha pokarmowego jest najbardziej narażony na przyjmowanie wysokich dawek arsenu [1,2].

Toksyczność arsenu

Toksyczność związków arsenu zależy od ich formy specyficjnej, najbardziej toksyczne są związki nieorganiczne. Wśród nich najbardziej niebezpieczny jest arsenowodor (AsH₃), jego dawka śmiertelna (LD₅₀) wynosi 250 ppm/m³/30min. Toksyczność związków arsenu maleje w następującej kolejności arseniany(III) > organiczne związki As(III) > arseniany(V) > organiczne związki As(V) > As elementarny > AsB/AsC. Mechanizm toksycznego działania związków arsenu na organizmy żywe jest oparty na

cyto- i genotoksyczności. Związki As(III) mogą powodować dezaktywację enzymów poprzez silnie wiązanie się z grupami -SH białek, budujących centra aktywne. Zaś As(V) w formie arsenianu konkuruje z nieorganicznym fosforanem, zakłócając mitochondrialną fosforylację oksydacyjną. Międzynarodowa Agencja Badań nad Rakiem (IARC) zaklasyfikowała arsen do I grupy, co oznacza, że jest to substancja rakotwórcza dla człowieka. Arsen jest dobrze rozpuszczalny w krwioobieg, niewielka dawka tego metaloidu może powodować choroby skóry, kości, a także nowotwory płuc, wątroby, nerek, woreczka żółciowego i jelit. Arsen zazwyczaj kumuluje się w miejscach bogatych w kreatynę, tj. włosy, paznokcie, nabłonek skóry, dlatego może być również odpowiedzialny za wady wrodzone. Konieczne jest przyjęcie wysoce skutecznej technologii oczyszczania środowiska ze wszelkich form specyjalnych tego metaloidu [1,2].

Technologie usuwania arsenu ze środowiska

Wybór dostępnych sposobów usuwania arsenu zależy od systemów oczyszczania wody i gleby, a także od dopuszczalnych poziomów stężeń arsenu w środowisku. Do głównych metod usuwania arsenu można zaliczyć wymianę jonową, strącanie chemiczne, adsorpcję, procesy elektrokinetyczne oraz elektrokoagulację. Do niewątpliwych zalet procesu adsorpcji można zaliczyć wysoką skuteczność usuwania arsenu występującego w różnych formach chemicznych, sięgającą nawet do 95%. Na efektywność usuwania tego metaloidu wpływa masa adsorbentu, początkowe stężenie arsenu, jego forma specyjalna, obecność innych związków w roztworze, temperatura, pH oraz czas kontaktu adsorbenta z adsorbentem. Adsorbenty to porowate ciała stałe o silnie rozwiniętej powierzchni, nierozpuszczalne w wodzie i rozpuszczalnikach organicznych. Można wśród nich wyróżnić węgle aktywne, w tym mezoporowate węgle typu CMK-3. Uporządkowana mezoporowata struktura materiałów CMK-3 może zapewnić szybką dyfuzję adsorbentu do powierzchniowych miejsc aktywnych. Ponadto, uporządkowane mezoporowate materiały węglowe posiadają wysoką powierzchnię właściwą (do 1500 m²/g). Ta cecha umożliwia posyntezyową modyfikację, w wyniku której zostaje wprowadzonych wiele miejsc aktywnych, pozwalających na selektywną adsorpcję arsenu z roztworów wodnych. Dodatkowo materiały CMK-3 cechuje duża stabilność, termiczna, mechaniczna oraz chemiczna [4,5].

Część eksperymentalna: Do adsorpcji roksarsonu oraz arsenazo III wykorzystano uporządkowany mezoporowaty materiał węglowy otrzymany metoda „twardego” odwzorowania. Do syntezy materiału wykorzystano mieszaninę porowatego wzornika krzemionkowego SBA-15 i prekursora węglowego, którym był roztwór sacharozy. Układ poddano podwójnej impregnacji w obecności stężonego H₂SO₄, jako katalizatora. Następnie przeprowadzono pirolizę powstałego kompozytu Si/C, a potem w wyniku kilkukrotnej ekstrakcji wodno – etanolowym roztworem wodorotlenku sodu usunięto szablony krzemionkowy. Powstały materiał, oznaczono symbolem CMK-3, który jest odwrotną repliką mezoporowatej krzemionki. Następnie mezoporowaty węgiel aktywny zmodyfikowano dicyjanodiamidem i oznaczono symbolem N800. Adsorpcję roksarsonu i arsenazo III na uzyskanym materiale węglowym prowadzono w sposób statyczny, wytrząsając 20 mg sorbentu i 5 mL roztworu o odpowiednich stężeniach początkowych adsorbatów i zadanej wartości pH. Zdolność adsorpcyjną określono z różnicy stężeń adsorbatów w roztworze wyjściowym i w stanie równowagi adsorpcyjnej. Stężenie roksarsonu i arsenazo III w fazie ciekłej oznaczono poprzez pomiar sygnału pochodzącego od arsenu, wykorzystując technikę GF AAS. W celu zoptymalizowania procesu

adsorpcji roksarsonu i arsenazo III na badanym materiale węglowym z roztworów wodnych określono wpływ pH na wielkość adsorpcji, wyznaczono kinetykę adsorpcji oraz pojemności adsorpcyjne względem badanych związków.

Wyniki: Maksymalną wielkość adsorpcji arsenazo III i roksarsonu na węglu N800 zaobserwowano w zakresie pH równowagowego odpowiednio 1,0 – 4,7 oraz 1,0 – 4,0. Dalszy wzrost pH równowagowego do 7,0 wiązał się ze spadkiem wielkości adsorpcji o 50% (arsenazo III) lub 27% (roksarson). Do przeprowadzenia pozostałych badań adsorpcyjnych na węglu N800 wybrano pH równowagowe równe 4,7 (arsenazo III) lub 4,0 (roksarson). Kinetyka adsorpcji roksarsonu na węglu zmodyfikowanym dicyjanodiamidem przebiegała jednoetapowo, a w przypadku arsenazo III – dwuetapowo. Ponadto, stan równowagi adsorpcyjnej roksarsonu na węglu N800 ustalił się po 1 min, a arsenazo III – po 60 min. Dwuetapowa kinetyka adsorpcji w przypadku arsenazo III mogła się wiązać z szybką dyfuzją tak dużych cząsteczek tego związku przez mezopory i wolną ich dyfuzją przez mikropory do powierzchniowych centrów aktywnych adsorbenta węglowego N800. Z kolei transport o połowę mniejszych cząsteczek roksarsonu do powierzchniowych centrów aktywnych węgla N800 nie był hamowany w żaden sposób. Największa statyczna pojemność adsorpcyjna dla materiału węglowego N800 wyniosła 110 mg/g dla arsenazo III oraz 100 mg/g dla roksarsonu.

Wnioski: Stan równowagi adsorpcyjnej arsenazo III oraz roksarsonu z roztworów wodnych na badanym materiale węglowym osiągnięto odpowiednio po 60 min. i 1 min. Maksymalna statyczna pojemność adsorpcyjna materiału węglowego zmodyfikowanego dicyjanodiamidem względem arsenazo III i roksarsonu wyniosła odpowiednio 110 mg/g oraz 100 mg/g. Badany materiał węglowy może być potencjalnie wykorzystany do usuwania antropogenicznych form arsenu z wód zanieczyszczonych tym pierwiastkiem.

Literatura:

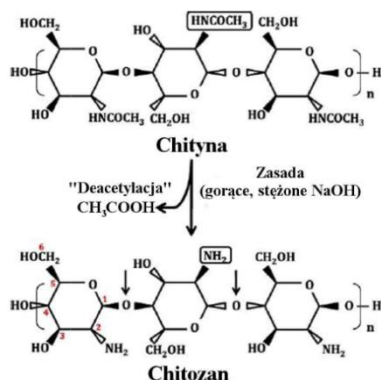
1. K.F. Akter, G. Owens, D.E. Davey, R. Naidu, *Reviews of Environmental Contamination and Toxicology*, Springer, New York, 2005.
2. P. Wiśniewska, *Farmacja Polska*, 77 (2021) 97.
3. J.C. Han, F. Zhang, L. Cheng, Y. Mu, D.F. Liu, W.W. Li, H.Q. Yu, *Environmental Science and Technology Letters*, 4 (2017) 350.
4. S. Alka, S. Shahir, N. Ibrahim, M.J. Ndejiko, D.V.N. Vo, F. Manan, *Journal of Cleaner Production*, 278 (2021) 123805.
5. W. Xin, Y.H. Song, *RSC Advances*, 5 (2015) 83239.

SORPCJA JONÓW CERU(III) NA SORBENTACH CHITOZANOWYCH

J. BĄK, M. KWAŚNIK, D. KOŁODYŃSKA, Uniwersytet Marii Curie-Skłodowskiej, Wydział Chemii, Instytut Nauk Chemicznych, Katedra Chemii Nieorganicznej, pl. Marii Skłodowskiej-Curie 2, 20-031 Lublin.

Abstrakt: Aby określić skuteczność zastosowania chitozanu o różnej masie cząsteczkowej (CS-HW, CS-MW, CS-LW) w procesie sorpcji jonów ceru(III) wykonano badania wpływu: pH, czasu kontaktu faz, stężenia początkowego roztworu i temperatury. Wyniki badań posłużyły do określenia optymalnych warunków procesu sorpcji, dla których usuwanie jonów Ce(III) zachodziło z najwyższą wydajnością.

Wprowadzenie: Chitozan, jako jeden z najczęściej spotykanych polimerów w środowisku naturalnym, powstaje w wyniku częściowej deacetylacji chityny, pozyskiwanej głównie z egzoszkieletu skorupiaków. Jest to liniowy polisacharyd zbudowany z losowo rozłożonych podjednostek D-glukozaminy i N-acetylo-D-glukozaminy połączonych wiązaniami $\beta(1\rightarrow4)$ [1] (rys.1).



Rys.1. Chemiczna struktura chityny i chitozanu otrzymana w wyniku procesu częściowej deacetylacji [2].

Obecność wewnątrz- i międzycząsteczkowych wiązań wodorowych w sieci determinuje uporządkowaną strukturę chitozanu. Dodatkowo występowanie grupy aminowej oraz grup hydroksylowych wpływa na reaktywność tego związku i jego zdolność do sorbowania różnego typu zanieczyszczeń, jak również podatność na modyfikacje mające na celu poprawę właściwości polimeru w odniesieniu m.in. do rozpuszczalności, hydrofilowości, czy powinowactwa do cząstek bioaktywnych [3,4]. Te cechy sprawiają, że chitozan charakteryzuje się biodegradowalnością, nietoksycznością, niską ceną i szeroką dostępnością [5].

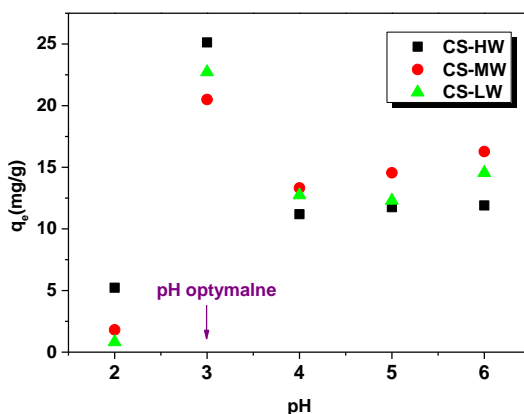
Część eksperymentalna: Badania sorpcji metodą statyczną prowadzono z zastosowaniem chitozanu o różnej masie cząsteczkowej (CS-HW, CS-MW, CS-LW). W kolbkach stożkowych nważono próbki chitozanu o masie 0,04 g i wprowadzono 20 mL roztworu Ce(III) o stężeniu 50 mg/L (badania wpływu pH). W kolejnym kroku

zbadano wpływ czasu kontaktu faz i stężenia początkowego roztworu (t 1-240 min., C 10-100 mg/L). Określono optymalną temperaturę, dla której proces sorpcji zachodzi z najwyższą wydajnością (T 293-333 K dla C 200 mg/L). Każdorazowo po procesie sorpcji próbki przefiltrowano, a stężenie jonów Ce(III) w przesączu określono z użyciem optycznego spektrometru emisyjnego ze wzbudzeniem w plazmie indukcyjnie sprzężonej (ICP-OES 720 ES, Varian). Ilość jonów zaadsorbowanych (q_t) obliczono ze wzoru:

$$q_t = \frac{(C_0 - C_t)V}{m}$$

gdzie: C_0 - początkowe stężenie roztworu [mg/L], C_t - stężenie roztworu po czasie t [mg/L], V - objętość roztworu [L], m - masa sorbentu [g].

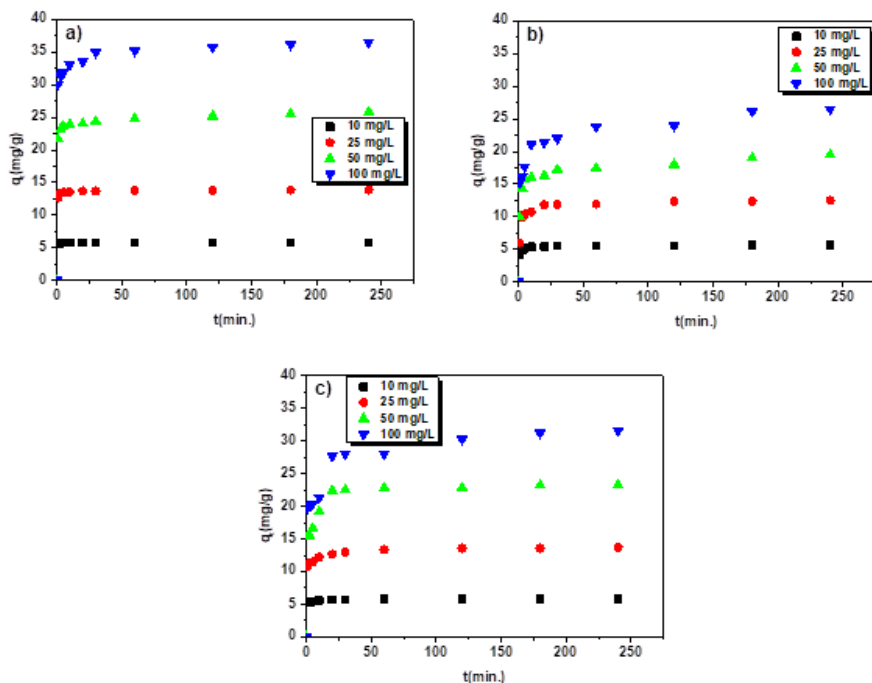
Wyniki: Wartość pH roztworu wpływa na właściwości powierzchniowe sorbentu, jak również ma wpływ na formę chemiczną jonu metalu. Rysunek 2 przedstawia wpływ pH na efektywność procesu sorpcji jonów Ce(III) na chitozanach o różnej masie cząsteczkowej (CS-HW, CS-MW, CS-LW).



Rys.2. Wpływ wartości pH roztworu na proces sorpcji jonów Ce(III) (t 240 min., C 50 mg/L, T 293 K).

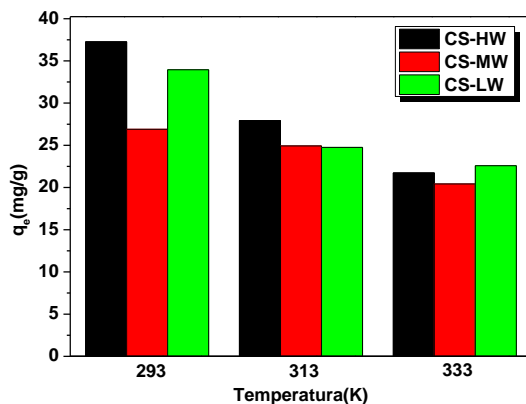
Dla wszystkich sorbentów najlepszą skuteczność uzyskano dla pH 3. Pojemności sorpcyjne wynosiły 25,13 mg/g, 20,50 mg/g i 22,72 mg/g odpowiednio dla CS-HW, CS-MW oraz CS-LW, stąd badania wpływu czasu kontaktu faz, stężenia początkowego roztworu i temperatury były prowadzone przy tym pH.

Czas kontaktu faz jest głównym parametrem dla wszystkich procesów wymiany masy w procesie adsorpcji. Wyznaczenie w jaki sposób czas kontaktu faz wpływa na proces adsorpcji zanieczyszczeń jest bardzo ważnym parametrem układu, który ponadto informuje o rodzaju interakcji adsorbent-adsorbat. Na rys.3 przedstawiono rezultaty badań wpływu czasu kontaktu faz i stężenia początkowego roztworu na proces sorpcji jonów Ce(III) na trzech chitozanach o różnej masie cząsteczkowej.



Rys.3. Wpływ czasu kontaktu faz i stężenia początkowego roztworu na proces sorpcji jonów Ce(III) na a) CS-HW, b) CS-MW, c) CS-LW (pH 3, T 293 K).

Skuteczność procesu sorpcji jonów Ce(III) rośnie ze wzrostem czasu kontaktu faz i stężenia początkowego roztworu, aż do ustalenia się stanu równowagi. Stan równowagi ustalany jest szybciej w przypadku niższych stężeń i wolniej w przypadku stężeń wyższych, ale czas 240 min. jest wystarczający dla każdego stężenia CS-HW, CS-MW i CS-LW. Najbardziej skutecznym sorbentem jest CS-HW dla którego uzyskano najwyższe wartości pojemności sorpcyjnych. Po czasie 240 minut dla stężenia 100 mg/L wartości q_t wynoszą: 36,54 mg/g, 26,50 mg/g i 31,54 mg/g odpowiednio dla CS-HW, CS-MW oraz CS-LW. Kolejnym parametrem odgrywającym istotną rolę jest temperatura, przy której proces zachodzi z najwyższą wydajnością. Rysunek 4 przedstawia wyniki badań wpływu temperatury na proces sorpcji jonów Ce(III) na CS-HW, CS-MW oraz CS-LW. Wykazano, że pojemność równowagowa sorpcji jonów Ce(III) maleje ze wzrostem temperatury, stąd optymalną temperaturą dla najwyższej skuteczności procesu jest 293 K.



Rys.4. Wpływ temperatury na proces sorpcji jonów Ce(III) (t 240 min., pH 3, C 200 mg/L).

Wnioski: Wyznaczono optymalne wartości pH (3), czasu kontaktu faz (240 min.) i stężenia początkowego roztworu (100 mg/L) oraz temperatury (293 K) dla procesu usuwania jonów Ce(III) z udziałem chitozanu (CS-HW, CS-MW, CS-LW) o różnej masie cząsteczkowej. Badania wykazały, że sorbenty te mogą być z powodzeniem stosowane do usuwania jonów Ce(III) z roztworów wodnych.

Literatura:

1. R. Jayakumar, M. Prabaharan, S.V. Nair, S. Tokura, H. Tamura, N. Selvamurugan, Progress in Materials Science, 55 (2010) 675.
2. N. Varan, Journal of Textile Science & Engineering, 7 (2017) 1.
3. W. Argüelles-Monal, J. Lizardi-Mendoza, D. Fernández-Quiroz, M. Recillas-Mota, M. Montiel-Herrera, Polymers, 10 (2018) 342.
4. M.J. Ahmed, B.H. Hameed, E.H. Hummadi, Carbohydrate Polymers, 247 (2020) 116690.
5. B. Pascu, C. Ardean, C.M. Davidescu, A. Negrea, M. Ciopec, N. Duțeanu, P. Negrea, G. Rusu, Materials, 13 (2020) 657.

SEPIOLIT – PERSPEKTYWICZNY MATERIAŁ SORPCYJNY ZANIECZYSZCZEŃ RÓŻNEGO TYPU

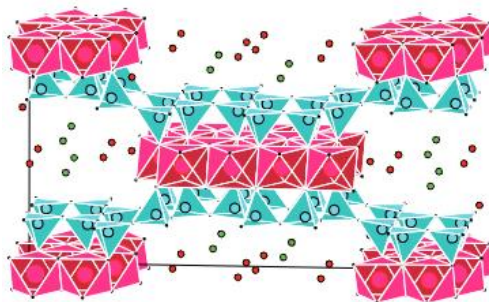
J. BĄK¹, M. SMYK¹, Z. HUBICKI¹, D. KOŁODYŃSKA¹, R. PANEK², J. MADEJ²,

¹Uniwersytet Marii Curie-Skłodowskiej, Wydział Chemii, Instytut Nauk Chemicznych, Katedra Chemii Nieorganicznej, pl. Marii Skłodowskiej-Curie 2, 20-031 Lublin,

²Politechnika Lubelska, Wydział Budownictwa i Architektury, Katedra Inżynierii Materiałów Budowlanych i Geoinżynierii, ul. Nadbystrzycka 40, 20-680 Lublin.

Abstrakt: W celu wyznaczenia morfologii powierzchni i składu pierwiastkowego wykonano analizę SEM-EDS sepiolitu. Analiza XRD pozwoliła na wyznaczenie składu krystalicznego. Dodatkowo, w celu potwierdzenia obecności centrów adsorpcyjnych wykonano analizę FTIR.

Wprowadzenie: Sepiolit (pianka morska) jest naturalnym uwodnionym glinokrzemianem magnezu o wzorze sumarycznym: $\text{Si}_{12}\text{Mg}_8\text{O}_{30}(\text{OH})_4(\text{OH}_2)_4 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$. Sepiolit jest minerałem z grupy pirofyllitu. Jego struktura składa się z wydłużonych w osi pasków oktaedrycznych (O) i arkuszy czworościennych (T), w których wierzchołkowe atomy tlenu naprzemiennie łączą się z górnymi lub dolnymi paskami oktaedrycznymi. Taki układ powoduje, że struktura jest przecinana przez mikrotunele wypełnione słabo związanym zeolitem i ewentualnie wymiennymi kationami [1]. Na rys.1 przedstawiono schemat widoku superkomórki $1 \times 1 \times 2$ idealnego sepiolitu.



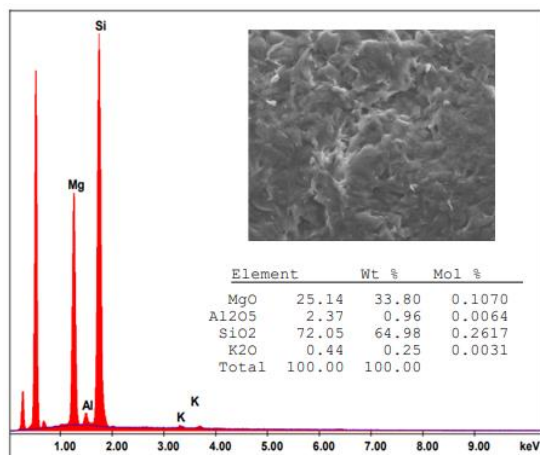
Rys.1. Schemat widoku superkomórki $1 \times 1 \times 2$ idealnego sepiolitu [2].

Sepiolit znalazł zastosowanie w wielu dziedzinach, w tym w przemyśle kosmetycznym, medycznym i ceramicznym. Charakteryzuje się wysoką absorpcją wody, co sprawia, że jest on stosowany jako adsorbent w przemyśle kosmetycznym i medycznym. Posiada dobrą stabilność termiczną, co pozwala na stosowanie go w przemyśle ceramicznym. Jest stosunkowo łatwy w obróbce, co umożliwia produkcję różnych produktów, takich jak m.in. kosmetyki, leki, materiały izolacyjne oraz elementy ceramiczne. Cechuje go dobra zdolność filtracyjna - może być stosowany jako materiał filtracyjny w przemyśle spożywczym i chemicznym. Posiada właściwości antibakteryjne. Badania wykazują, że sepiolit ma właściwości antibakteryjne, co czyni go cennym składnikiem w produkcji kosmetyków i leków. Posiada także właściwości antystatyczne, co umożliwia jego stosowanie w przemyśle elektronicznym. Nie bez znaczenia są właściwości jonowymienne - sepiolit ma zdolność do wymiany jonów, co pozwala na jego stosowanie w procesach oczyszczania wód i ścieków. Wśród najważniejszych parametrów

charakteryzujących sepiolit jest jego powierzchnia właściwa. Jest ona konsekwencją występowania licznych porów i kanałów w strukturze minerału. Duża powierzchnia właściwa nadaje sepiolitowi znakomite właściwości sorpcyjne i katalityczne. Wykazuje on także zdolność do wymiany jonowej, dzięki czemu może być wykorzystywany do oczyszczania wody i gleby. Ponadto sepiolit jest stabilny chemicznie i wytrzymały mechanicznie. Jego struktura i trwałość pozwalają na wykorzystywanie go jako nośnika katalizatorów. Co więcej, na podstawie badań dotyczących zastosowania sepiolitu jako matrycy do przenoszenia środków bakteriobójczych, odkryto, że jego iglasta struktura może uszkadzać błonę komórkową bakterii, co nadaje czystemu minerałowi właściwości przeciwbakteryjne [3,4].

Część eksperymentalna: Morfologię struktury i skład pierwiastkowy sepiolitu zbadano za pomocą skaningowego mikroskopu elektronowego (SEM) Quanta 250 FEG firmy FEI (USA) wyposażonego w spektrometr dyspersji energii promieniowania rentgenowskiego (EDS). Do określenia składu mineralnego wykorzystano metodę dyfrakcji rentgenowskiej XRD. Analizę wykonano metodą proszkową na dyfraktometrze rentgenowskim Panalytical X'pert PROMPD z goniometrem PW 3050/60 w zakresie kątów 2θ 5-65 (Malvern Panalytical, Wielka Brytania). Jako źródło promieniowania rentgenowskiego zastosowano miedzianą lampę Cu ($\text{CuK} = 0,154178 \text{ nm}$). Oprogramowanie X'Pert High Score przetwarzało dane dyfrakcyjne. Za pomocą spektrometru Agilent Cary 630 FT-IR (Agilent Technologies, USA) zarejestrowano widma FTIR sepiolitu przy użyciu techniki ATR w zakresie długości fal $500\text{-}4000 \text{ cm}^{-1}$. Do rejestracji widm próbki użyto programu Micro Lab FTIR. Dodatkowo przeprowadzono analizę widm po zbiorze przy użyciu oprogramowania Agilent Resolutions Pro.

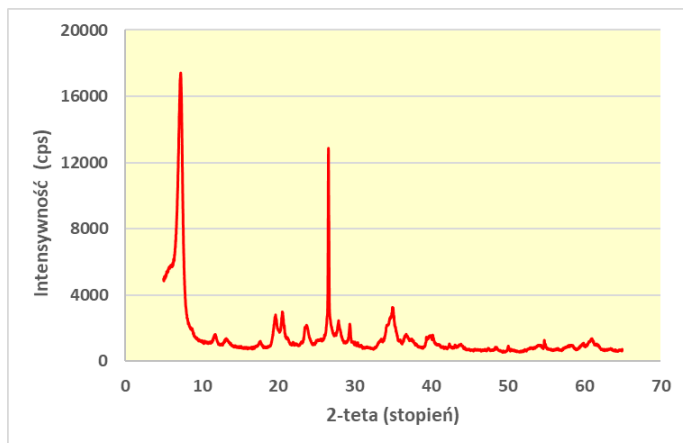
Wyniki: Morfologię powierzchni wraz ze składem elementarnym sepiolitu przedstawiono na rys.2.



Rys.2. Morfologia powierzchni wraz ze składem pierwiastkowym sepiolitu wykonane metodą SEM-EDS.

Mikrofotografia SEM sepiolitu wykazała, że ma on włóknistą strukturę i istnieje duże prawdopodobieństwo, że sorbat zostanie uwięziony i zaadsorbowany wewnątrz

struktury materiału. Analiza EDS potwierdza skład pierwiastkowy sepiolitu o najwyższej zawartości krzemionki. W celu zidentyfikowania faz krystalicznych sepiolitu wykonano dyfrakcję rentgenowską przedstawioną na rys.3.



Rys.3. Widmo dyfrakcji rentgenowskiej sepiolitu.

Wszystkie pojawiające się piki pochodzą od hydratu wodorotlenku krzemianu magnezu i są charakterystycznymi pikami sepiolitu, zgodnymi z danymi literaturowymi. Na rys.4 przedstawiono widmo w podczerwieni (FTIR) sepiolitu.



Rys.4. Widmo w podczerwieni sepiolitu.

Na widmie sepiolitu zarejestrowano charakterystyczne pasmo przy 3635 cm⁻¹ odpowiadające za drgania rozciągające grup hydroksylowych przyłączonych do jonów magnezu znajdujących się w blokach wewnętrznych. Pasma przy 3581 cm⁻¹ należy przypisać do drganiom rozciągającym H–O–H cząsteczek wody i wiązań wodorowych na powierzchni Si–O. Wysokie pasmo przy 3388 cm⁻¹ pochodzi od drgań rozciągających -OH cząsteczek wody. Pasma o niewielkiej intensywności przy 1645 cm⁻¹ związane z drganiem zginającym wynika z obecności grup hydroksylowych. Ponadto na widmie

sepiolitu można zaobserwować charakterystyczne pasma związane z drganiami sieciowe przy 1199 cm^{-1} i 984 cm^{-1} . Są to pasma drgań wiązania Si–O. Pasma przy 650 cm^{-1} odpowiada za drgania zginające Mg_3OH [5-7].

Wnioski: Duża powierzchnia właściwa, struktura włóknista oraz obecność powierzchniowych grup funkcyjnych sprawiają, że sepiolit jest perspektywicznym materiałem pod kątem sorpcji różnego typu zanieczyszczeń z roztworów wodnych.

Literatura:

1. A. Ongen, H.K. Ozcan, E.E. Ozbas, N. Balkaya, Desalination and Water Treatment, 40 (2012) 129.
2. M.S. del Rio, E.G. Romero, M. Suarez, I. da Silva, L. Fuentes-Montero, G. Martinez-Criado, American Mineralogist, 96 (2011) 1443.
3. N. Li, X. Yan, W. Dai, B. Lv, W. Wang, Arabian Journal of Chemistry, 16 (2023) 104595.
4. N.U. Ain, F. Masood, M. Noor, M. Farooq, Applied Clay Science, 229 (2022) 106663.
5. A. Tabak, E. Eren, B. Afsin, B. Caglar, Journal of Hazardous Materials, 161 (2009) 1087.
6. A. Ozcan, A.S. Ozcan, Journal of Hazardous Materials B, 125 (2005) 252.
7. M. Ugurlu, Microporous and Mesoporous Materials, 119 (2009) 276.

BADANIA POTENCJOMETRYCZNE KOMPLEKSÓW LANTANOWCÓW Z KWASEM GLUTAMINODIOCTOWYM (GLDA)

K. BURDZY, D. KOŁODYŃSKA, Uniwersytet Marii Curie-Skłodowskiej, Wydział Chemii, Instytut Nauk Chemicznych, Katedra Chemii Nieorganicznej, pl. Marii Skłodowskiej-Curie 2, 20-031 Lublin.

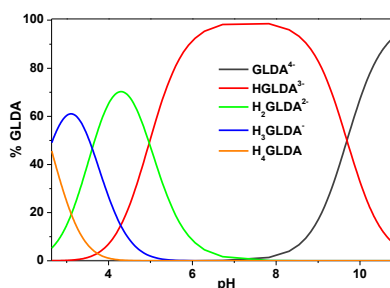
Abstrakt: W pracy przedstawiono wyniki badań potencjometrycznych nad kompleksami La(III), Nd(III) i Ho(III) z biodegradowalnym czynnikiem kompleksującym GLDA. Wyznaczone zostały stałe protonacji czynnika kompleksującego oraz stałe trwałości jego kompleksów z jonami lantanowców przy stosunku molowym metal:GLDA równym 1:1. Określono także formy kompleksów obecne w roztworze w zależności od pH.

Wprowadzenie: GLDA to czynnik kompleksujący nowej generacji należący do grupy kwasów aminopolikarboksylowych (APCA), zbudowany z dwóch grup karboksymetylowych połączonych z atomem azotu L-glutaminianu [1]. Jego wyjątkową zaletą, w porównaniu z innymi popularnymi ligandami, jest biodegradowalność. Na podstawie testów Organizacji Współpracy Gospodarczej i Rozwoju (OECD), będących oficjalnie uznanymi testami do oceny podatności na biodegradację, stwierdzono, że GLDA w ponad 60% ulega biodegradacji w czasie krótszym niż 60 dni, a jego rozkład do wody, ditlenku węgla, amoniaku i biomasy jest katalizowany przez szczep *Rhizobium radiobacter BG-1* [2]. GLDA charakteryzuje się wysoką rozpuszczalnością zarówno w roztworach silnie kwaśnych, jak i silnie zasadowych. Ponadto jest nietoksyczny i bezpieczny, przez co uznaje się go za związek o korzystnym profilu ekologicznym. Obecność atomu azotu oraz czterech grup karboksylowych w cząsteczce GLDA sprawia, że jako ligand pentadentny, tworzy on bardzo stabilne i rozpuszczalne kompleksy z wieloma jonami metali [3,4]. W przedstawionej pracy zbadano możliwości kompleksotwórcze GLDA w stosunku do jonów lantanowców, stosując w tym celu La(III), Nd(III) i Ho(III), jako przedstawiciele zarówno lantanowców lekkich, jak i ciężkich. Wyznaczono także stałe protonacji GLDA oraz stałe trwałości kompleksów.

Część eksperymentalna: W badaniach zastosowano biodegradowalny czynnik kompleksujący GLDA (sól tetrasodowa kwasu N,N-bis(karboksymetylo)-L-glutaminowego) w procesie kompleksowania jonów La(III), Nd(III) i Ho(III). Roztwory lantanowców otrzymano poprzez rozpuszczenie odpowiedniej ilości uwodnionych soli azotanowych(V) ($\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{Nd}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{Ho}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$) w wodzie demineralizowanej. Badania potencjometryczne przeprowadzono za pomocą titratora 907 Titrando wyposażonego w system dozowania typu 800 Dosino z zespoloną elektrodą pH (Metrohm), miesządem magnetycznym typu 801 i czujnikiem temperatury Pt 1000 (Metrohm). Przed każdą serią pomiarową pH-metr kalibrowano za pomocą dwóch roztworów buforowych o pH 4,00 i 9,00. Miareczkowanie prowadzono w zakresie pH od 2,5 do 11,0 w temperaturze 293 ± 1 K w środowisku gazu obojętnego (hel 5.0) i przy stałej sile jonowej ($\mu=0,1$ M KNO_3). Jako titrant zastosowano wolny od CO_2 roztwór NaOH o stężeniu 0,1945 M. Stężenie jonów metalu w próbce wynosiło $1,0 \times 10^{-3}$ M. Badania przeprowadzono przy stosunku molowym metal:ligand 1:1. Stałe

protonacji czynnika kompleksującego (GLDA), stałe hydrolizy jonów metali oraz stałe trwałości kompleksów lantanowców z GLDA obliczono przy użyciu programu HYPERQUAD2008 uwzględniając 150-350 punktów z każdego zestawu danych. Iloczyn jonowy wody (pK_w) wyniósł 13,78.

Wyniki: Cząsteczka GLDA zbudowana jest z atomu azotu oraz czterech grup karboksylowych, przez co, w zależności od pH roztworu, ulega dysocjacji, której etapom odpowiadają stałe protonacji. W celu wyznaczenia ich wartości przeprowadzono pomiary potencjometryczne, a uzyskane dane przeanalizowano za pomocą programu HYPERQUAD2008. Procentowy rozkład poszczególnych form GLDA przedstawiono na rys.1, a obliczone wartości stałych protonacji w Tabeli 1.



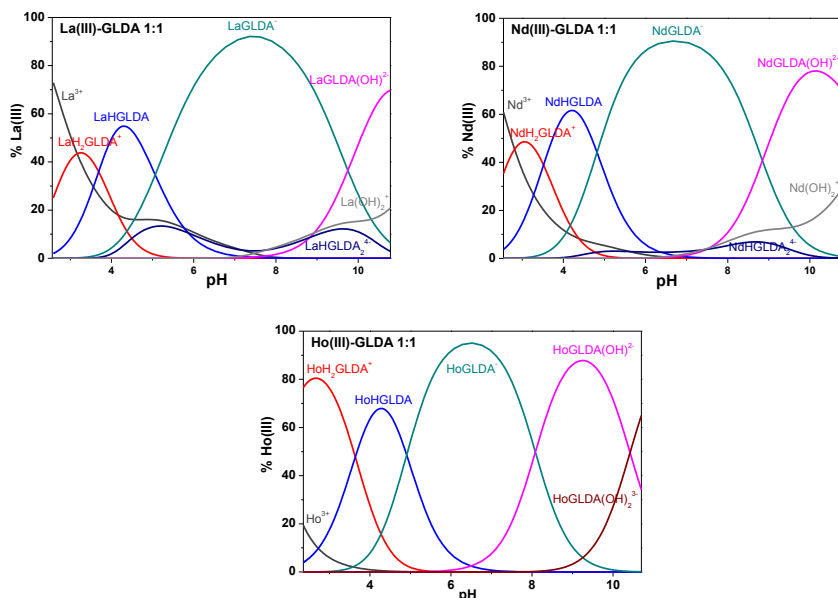
Rys.1. Procentowy rozkład poszczególnych form GLDA w zależności od wartości pH roztworu.

Tabela 1. Stałe protonacji dla GLDA.

Ogólne stałe protonacji ($\log\beta$)	Odchylenie standardowe	Równania reakcji protonacji	Stopniowe stałe protonacji ($\log K$)
9,69	0,01	$GLDA^{4-} + H^+ \rightleftharpoons HGLDA^{3-}$	9,69
14,66	0,01	$HGLDA^{3-} + H^+ \rightleftharpoons H_2GLDA^{2-}$	4,97
18,27	0,01	$H_2GLDA^{2-} + H^+ \rightleftharpoons H_3GLDA^-$	3,61
20,88	0,02	$H_3GLDA^- + H^+ \rightleftharpoons H_4GLDA$	2,61

Pomiary potencjometryczne, przeprowadzone w zakresie pH od 2,5 do 11,0, wykazały, że w roztworach silnie kwaśnych (pH=2) GLDA istnieje jako cząsteczka w pełni protonowana (H_4GLDA). Wraz ze wzrostem pH roztworu protony zaczynają dysocjować od atomów tlenu w grupach karboksylowych, co odpowiada kolejnym wartościom $\log K$ (2,61, 3,61, 4,97), następuje deprotonacja. Gdy pH wynosi 2,6, dominującą formą w roztworze staje się H_3GLDA^- , której udział procentowy osiąga 61% przy pH 3,1. Dysocjacja protonu z kolejnej grupy karboksylowej w cząsteczce H_3GLDA^- prowadzi do powstania formy H_2GLDA^{2-} , która dominuje w zakresie pH od 3,6 do 5,0. $HGLDA^{3-}$ jest formą występującą w najszerszym zakresie badanego pH (od 5,0 do 9,6) i osiąga 98,5%. W warunkach silnie zasadowych jako ostatni dysocjuje proton z aminowego atomu azotu, tworząc całkowicie zdeprotonowaną formę $GLDA^{4-}$ ($\log K=9,69$).

W celu analizy kompleksów GLDA z jonami lantanowców poddano pomiarom potencjometrycznym układy dwuskładnikowe (GLDA z La(III), Nd(III) lub Ho(III)) przy stosunku molowym metal:ligand 1:1. Wykresy dystrybucji form kompleksów przedstawiono na rys.2. Wyznaczone wartości stałych trwałości zestawiono w Tabeli 2.

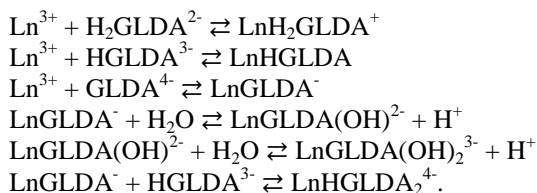


Rys.2. Wykresy dystrybucji form kompleksów dla układów Ln(III)-GLDA (gdzie Ln=La(III), Nd(III), Ho(III)) przy stosunku Ln(III):GLDA 1:1.

Tabela 1. Wyznaczone wartości stałych trwałości kompleksów dla układów Ln(III)-GLDA (gdzie Ln=La(III), Nd(III), Ho(III)) przy stosunku Ln(III):GLDA 1:1.

Forma kompleksu	La(III)-GLDA			Nd(III)-GLDA			Ho(III)-GLDA		
	log β	Odchylenie standardowe	log K_e	log β	Odchylenie standardowe	log K_e	log β	Odchylenie standardowe	log K_e
LnH_2GLDA	18,70	0,02	4,04	19,08	0,01	4,42	20,60	0,03	5,94
$LnHGLDA$	15,01	0,01	5,33	15,56	0,01	5,87	16,96	0,03	7,27
$LnGLDA$	9,95	0,02	9,95	10,74	0,01	10,74	12,06	0,03	12,06
$LnGLDA(OH)$	0,20	0,02	4,02	1,90	0,02	4,92	3,97	0,03	5,69
$LnGLDA(OH)_2$	-	-	-	-	-	-	-6,45	0,03	3,35
$LnHGLDA_2$	24,21	0,04	4,57	24,21	0,09	3,78	-	-	-

Wyniki pomiarów wskazały na obecność trzech podstawowych form kompleksów w badanych układach. Były to kompleksy typu $LnGLDA$, kompleksy protonowane (LnH_xGLDA) oraz hydroksokompleksy ($LnGLDA(OH)_x$). Kompleksowanie rozpoczyna się od utworzenia protonowanej formy LnH_2GLDA . Na podstawie rys.2 można stwierdzić, że prawie cała ilość wprowadzonych do układu jonów Ln(III) była koordynowana przez GLDA. Dominującą formą kompleksu w najszerszym zakresie pH jest $LnGLDA$, która osiągała 92% przy pH 7,4 dla układu La(III)-GLDA, 91% przy pH 6,7 dla układu Nd(III)-GLDA oraz 95% przy pH 6,5 dla układu Ho(III)-GLDA. Obecność nadmiarowych cząsteczek liganda, wprowadzonych w celu zapewnienia całkowitego skompleksowania jonów Ln(III) przejawiała się utworzeniem kompleksów typu $LnHGLDA_2$. Wykryte w roztworze formy kompleksów GLDA z jonami lantanowców mogą powstawać w wyniku następujących reakcji:



Wnioski: Niniejsze badania, przeprowadzone metodą potencjometryczną, pozwoliły przeanalizować proces kompleksowania jonów lantanowców, na przykładzie La(III), Nd(III) i Ho(III) przez czynnik kompleksujący GLDA. Wykazano, że w zależności od pH roztworu GLDA tworzy z jonami lantanowców kompleksy typu LnGLDA, kompleksy protonowane (LnH_xGLDA) oraz hydroksokompleksy ($\text{LnGLDA}(\text{OH})_x$), a proces zachodzi z bardzo wysoką wydajnością, przekraczającą 90%. Na podstawie przedstawionych badań można stwierdzić, że biodegradowalny czynnik kompleksujący GLDA posiada bardzo dobre właściwości kompleksujące względem jonów lantanowców i jest alternatywą do często stosowanych słabo biodegradowalnych ligandów.

Badania zostały sfinansowane ze środków NCBiR zgodnie z decyzją nr POIR.04.01.01-00-0040/17-00

Literatura:

1. F. Mechachti, S. Lakehal, A. Lakehal, C. Morell, L. Merzoud, H. Chermette, *New Journal of Chemistry*, 45 (2021) 18366.
2. C.G. van Ginkel, R. Geerts, *Toxicological & Environmental Chemistry*, 98 (2016) 26.
3. Z.A. Begum, I.M.M. Rahman, Y. Tate, Y. Egawa, T. Maki, H. Hasegawa, *Journal of Solution Chemistry*, 41 (2012) 1713.
4. Z.A. Begum, I.M.M. Rahman, H. Sawai, Y. Tate, T. Maki, H. Hasegawa, *Journal of Chemical & Engineering Data*, 57 (2012) 2723.

OCENA WŁAŚCIWOŚCI SORPCYJNYCH ANIONITU LEWATIT S5428 WZGLĘDEM JONÓW WANADU(V)

A. WOŁOWICZ, Z. HUBICKI, Uniwersytet Marii Curie-Skłodowskiej, Wydział Chemii, Instytut Nauk Chemicznych, Katedra Chemii Nieorganicznej, pl. Marii Skłodowskiej-Curie 2, 20-031 Lublin.

Abstrakt: Dokonano oceny właściwości sorpcyjnych anionitu mocno zasadowego Lewatit S5428 względem jonów wanadu(V) z roztworów wodnych. W badaniach prowadzonych metodą statyczną uwzględniono wpływ początkowego stężenia jonów wanadu(V) oraz czasu kontaktu faz na efektywność jego usuwania.

Wprowadzenie: Wanad(V) jest pierwiastkiem przejściowym wykorzystywanym w różnych dziedzinach życia i przemysłu (rys.1), szczególnie w produkcji stali (92,9%), stopów metali nieżelaznych (4,0%), produkcji chemicznej (3,0%) i bateriach (0,1%) [1]. Związki wanadu są również szeroko stosowane w katalizie, w produkcji ceramiki czy pigmentów [2]. W ostatnich latach obserwuje się wzrost globalnego zużycia wanadu (o około 45% od 2011 roku) oraz przewagę popytu nad podażą. Zgodnie z prognozą zużycie wanadu pod koniec 2024 roku wyniesie 130,1 kiloton.



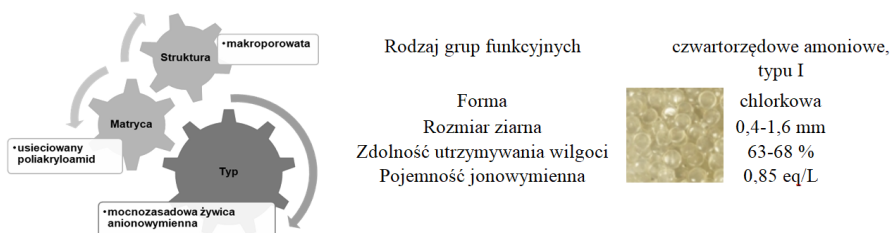
Rys.1. Dziedziny zastosowania wanadu.

Wanad obficie występuje w skorupie ziemskiej i środowisku naturalnym (ropa naftowa, rudy uranu, złoża fosforytów, magnetyt wanadowo-tytanowy), a średnie jego stężenia w glebie, oceanie i atmosferze wynoszą 150 mg/kg, 1,8 $\mu\text{g/L}$ oraz 1000 ng/m^3 [3]. Wietrzenie skał i osadów bogatych w wanad spowodowało jego wysokie stężenie w wodach gruntowych, a jego zawartość w wodach powierzchniowych jest niska i wynosi zwykle do kilkuset $\mu\text{g/L}$. Działalność człowieka, taka jak górnictwo, produkcja przemysłowa, spalanie paliw kopalnych, stosowanie nawozów i pestycydów, recykling odpadów z gospodarstw domowych oraz zrzut przemysłowych ścieków wanadonośnych przyczyniają się do wzrostu jego stężenia w środowisku [4]. W związku ze szkodliwym wpływem wysokich poziomów wanadu na zdrowie człowieka, rządy krajowe i regionalne podjęły odpowiednie środki w celu ograniczenia zanieczyszczenia wanadu (limit wanadu w pitnych wodach powierzchniowych w Chinach wynosi 50 $\mu\text{g/L}$, a we

Włoszech został ustalony na 140 $\mu\text{g/L}$ dla wód gruntowych). Ponadto zgodnie z zaleceniami Programu Ochrony Środowiska Narodów Zjednoczonych (UNEP) wanad powinien znaleźć się na liście priorytetowych zanieczyszczeń środowiska, które należy kontrolować [1]. Stąd celem jest poszukiwanie efektywnych metod oraz materiałów sorpcyjnych zdolnych do ilościowego usuwania wanadu z wód i ścieków. W ostatnich latach szybkim tempem rozwoju oraz dużym potencjałem zastosowania w oczyszczaniu ścieków przemysłowych wykazała się metoda adsorpcyjna z uwagi na jej wysoką skuteczność oczyszczania, niskie zużycie energii oraz przyjazność dla środowiska [6]. Wśród licznych doniesień literaturowych można doszukać się wielu przykładów badania zdolności sorpcyjnych różnego rodzaju materiałów względem jonów wanadu, które uwzględniają wpływ szeregu parametrów tj. pH, obecność innych jonów, czas kontaktu faz, dawki sorbentu czy temperatury na efektywność jego usuwania [1]. Aniony o różnej zasadowości grup funkcyjnych czy jonity chelatujące wydają się być obiecującymi materiałami do w/w celu, których wysoką skuteczność usuwania wanadu potwierdzono niejednokrotnie w literaturze [7,8].

Celem pracy było zbadanie właściwości sorpcyjnych anionitu mocno zasadowego Lewatit S5428 względem jonów wanadu(V) z roztworów wodnych z uwzględnieniem wpływu jego początkowego stężenia oraz czasu kontaktu faz na proces sorpcji.

Część eksperymentalna: Anionit mocno zasadowy Lewatit S5428 (rys.2) zastosowano do usuwania jonów wanadu(V) z roztworów wodnych. Badania prowadzono metoda statyczną polegającą na kontaktowaniu określonej naważki anionitu z roztworem zawierającym jony wanadu o początkowym stężeniu odpowiednio 50, 100 i 200 mg V(V)/L.



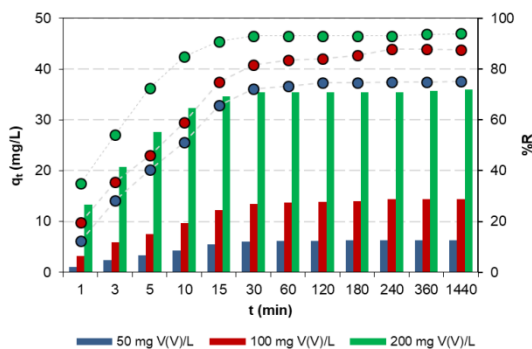
Rys.2. Właściwości fizykochemiczne anionitu Lewatit S5428.

Próbki wytrząsano przy użyciu wytrząsarki mechanicznej Elpin+, typ 357 przy zachowaniu następujących parametrów eksperymentalnych: amplituda drgań $A=8$, prędkość wytrząsania 170 obrotów/min, temperatura pokojowa, objętość roztworu 0,02 L, naważka anionitu 0,1 g, czas kontaktu faz 1-1440 min. Zawartość V(V) po procesie sorpcji oznaczano metodą Absorpcyjnej Spektrometrii Atomowej z atomizacją w piecu grafitowym (*Graphite furnace atomic absorption spectroscopy* (GFAAS)) przy użyciu spektrometru Varian AA240Z z grafitową kuetwą GTA120 i z automatycznym dozownikiem PSD120 pracującego zgodnie z określonym programem czasowo-temperaturowym przy długości fali 318,5 nm. Na podstawie badań metodą statyczną określono właściwości sorpcyjne anionitu Lewatit S5428 względem jonów wanadu(V) wyznaczając parametry takie jak ilość jonów V(V) zaadsorbowanych po czasie t w warunkach nierównowagowych, procent usuwania oraz pojemność sorpcyjną (Tabela 1).

Tabela 1. Parametry sorpcyjne wyznaczone w układzie anionit Lewatit S5428 – jony wanadu(V).

pojemność sorpcyjna (q_e) (mg/g)	$q_e = \frac{(C_o - C_e)V}{W}$	C_o, C_e – początkowe i równowagowe stężenie jonów V(V) w fazie wodnej (mg/L), V – objętość roztworu – 0,02 L, W – masa suchego jonitu	(1)
procent sorpcji, usuwania (%R)	$\%R = \frac{C_o - C_t}{C_o} \cdot 100\%$	C_o – początkowe stężenie jonów V(V) w fazie wodnej (mg/L), C_t – stężenie jonów V(V) w fazie wodnej po czasie t (mg/L)	(2)
ilość jonów V(V) zaadsorbowanych po czasie t	$q_t = \frac{(C_o - C_t)V}{W}$	C_o – początkowe stężenie jonów V(V) w fazie wodnej (mg/L), C_t – stężenie jonów V(V) w fazie wodnej po czasie t (mg/L), V – objętość roztworu – 0,02 L W – masa suchego jonitu	(3)

Wyniki: Badania wpływu czasu kontaktu faz oraz początkowego stężenia na usuwanie jonów wanadu(V) na anionicie Lewatit S5428 badano metodą statyczną. Wstępna optymalizacja procesu sorpcji pozwoliła na wybór odpowiedniej prędkości wytrząsania, masy nawózki jak i pH. Jako optymalne pH wybrano pH 6. Rezultaty badań przedstawiono na rys.3.



Rys.3. Wpływ czasu kontaktu faz oraz początkowego stężenia na efektywność usuwania V(V) na jonicie Lewatit S5428.

Jak wynika z przedstawionych badań wraz ze wzrostem czasu kontaktu faz ilość zaadsorbowanych na anionicie jonów V(V) rośnie. Im wyższe stężenie początkowe tym układ potrzebuje nieznacznie więcej czasu do osiągnięcia stanu równowagi. Pojemność sorpcyjna jest najwyższa dla układu 200 mg V(V)/L (pH 6) i wynosi 35,93 mg/g i maleje wraz ze spadkiem początkowego stężenia V(V) (100 mg/L – 14,40 mg/g; 50 mg/L – 6,30 mg/g). Procent usunięcia jonów wanadu(V) mieści się w granicach 12,50-75,20% dla układu o stężeniu początkowym $C_o=50$ mg/L; 19,78-87,61% dla układu o $C_o=100$ mg/L oraz 34,96-94,00% dla układu o $C_o=200$ mg/L. Kinetykę sorpcji jonów wanadu na anionicie Lewatit S5428 analizowano przy użyciu powszechnie znanych modeli kinetycznych stosując równanie Lagergrena – model pseudo-pierwszego rzędu, oznaczanego skrótowo PFO (z ang. *pseudo-first order equation*), równanie Blancharda oraz jego liniową postać zaproponowaną przez Ho - model pseudo-drugiego rzędu, skrót

PSO (z ang. *pseudo-second order equation*) oraz model dyfuzji międzycząstkowej, skrót IPD (z ang. *intraparticle diffusion kinetic model*).

Równanie Lagergrena w formie różniczkowej (4) oraz w postaci liniowej (5) ma postać:

$$\frac{dq_t}{dt} = k_1(q_e - q_t) \quad (4)$$

$$\log(q_e - q_t) = \log q_e - \frac{k_1}{2,303} t \quad (5)$$

gdzie: q_t (mg/g) – ilość jonów V(V) zaadsorbowanych po czasie t w przeliczeniu na jednostkę masy sorbenta w warunkach nierównowagowych; q_e (mg/g) – pojemność sorpcyjna tj. ilość jonów wanadu(V) zaadsorbowanych w stanie równowagi, k_1 (1/min) – stała Lagergrena, stała PFO. Stałą szybkości PFO k_1 wyznaczono z zależności $k_1=2,303 \cdot \text{slope}$ (z ang. *slope* - współczynnik kierunkowy wykresu $\log(q_e - q_t)$ od t), a pojemność sorpcyjną z zależności $q_e=10^{\text{intercept}}$ (z ang. *intercept* - punkt przecięcia wykresu z osią y).

Równanie pseudo-drugiego rzędu zaproponowane przez Ho i współpracowników w postaci różniczkowej (6) oraz liniowej (7) przedstawia się następująco:

$$\frac{dq_t}{dt} = k_2(q_e - q_t)^2 \quad (6)$$

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{1}{q_e} t \quad (7)$$

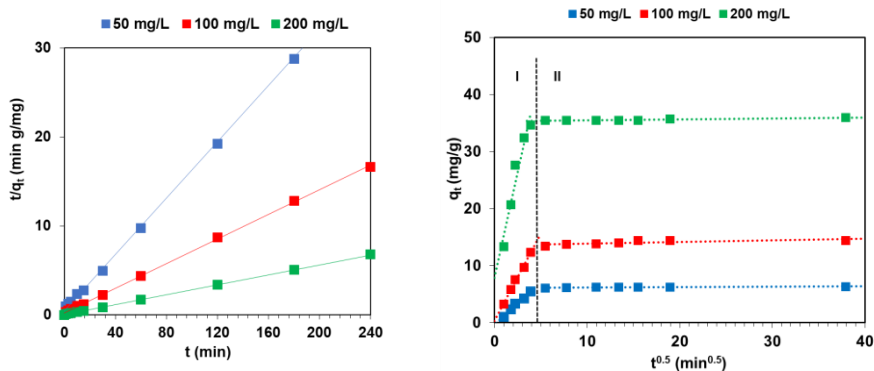
gdzie: k_2 (g/mg min) – stała szybkości równania PSO wyznaczona z zależności $k_2 = \text{slope}^2 / \text{intercept}$ (*slope* – współczynnik kierunkowy wykresu t/q_t od t ; *intercept* – punkt przecięcia wykresu z osią y). Pojemność sorpcyjną q_e (mg/g) oraz początkową szybkość sorpcji h (mg/g min) wyznaczono odpowiednio z zależności: $q_e = 1/\text{slope}$ oraz $h = k_2 q_e^2$.

Model dyfuzji międzycząstkowej Webera Morrissa opisuje wzór (8):

$$q_t = k_i t^{0,5} \quad (8)$$

gdzie: k_i (mg/g min^{0,5}) – stała dyfuzji wewnątrzcząsteczkowej.

Na podstawie w/w równań obliczono parametry kinetyczne, które zestawiono w Tabeli 2 oraz przedstawiono wykres zależności wyznaczony na podstawie modelu PSO oraz IPD (rys.4). Jak wskazują parametry kinetyczne proces sorpcji jonów V(V) na anionicie Lewatit S5428 najlepiej opisuje model PSO. Współczynnik determinacji jest najwyższy w przypadku zastosowania regresji liniowej jak i nieliniowej do obliczeń, a pojemność sorpcyjna eksperymentalna i obliczona na podstawie modelu wykazuje dużą zgodność.



Rys.4. Wykres zależności wyznaczony na podstawie modeli PSO oraz IPD.

Tabela 2. Parametry kinetyczne uzyskane w układzie anionit Lewatit S5428 – jony wanadu(V).

C_0 (mg/L)		50 mg/L	100 mg/L	200 mg/L
$q_{e, exp}$ (mg/g)		6,30	14,40	35,93
PFO	$q_{e, cal}$ (mg/g)	1,32	4,81	3,65
	k_1 (1/min)	0,014	0,017	0,010
	R^2	0,708	0,705	0,499
PSO	$q_{e, cal}$ (mg/g)	6,32	14,44	35,96
	k_2 (g/mg min)	0,054	0,021	0,017
	R^2	1,000	1,000	1,000
h		2,14	4,28	21,66
IPD	$q_{e, cal}$ (mg/g)	56,43	62,52	54,58
	k_i (mg/g min ^{0.5})	1,49	1,55	0,78
	R^2	0,986	0,816	0,406

Wnioski: Jak wskazują uzyskane rezultaty badań anionit Lewatit S5428 wykazuje nieilościową sorpcję jonów wanadu(V) z roztworów wodnych, a maksymalny stopień usunięcia V(V) dla układów o różnym początkowym stężeniu C_0 mieści się w granicach 75,2-94%.

Literatura:

1. J. Liu, Y. Huang, H. Li, H. Duan, Chemosphere, 287 (2022) 132021.
2. M. Imtiaz, M.S. Rizwan, S. Xiong, H. Li, M. Ashraf, S.M. Shahzad, M. Shahzad, M. Rizwan, S. Tu, Environment International, 80 (2015) 79.
3. M.J. Ahmed, B.H. Hameed, E.H. Hummadi, Carbohydrate Polymers, 247 (2020) 116690.
4. P. Roccaro, F.G.A. Vagliasindi, Desalination and Water Treatment, 55 (2015) 799.
5. D. Fang, X. Liao, X.F. Zhang, A.J. Teng, X.X. Xue, Journal of Hazardous Materials, 342 (2018) 436.
6. J.C. Lee, E.Y. Kurniawan Kim, K.W. Chung, R. Kim, H.S. Jeon, Journal of Materials Research and Technology, 12 (2021) 343.
7. A. Wołowicz, Z. Hubicki, Hydrometallurgy, 211 (2022) 105871.
8. A. Wołowicz, Z. Hubicki, Molecules, 27 (2022) 5432.

BADANIA PROCESU SORPCJI JONÓW CHROMU(VI) ZA POMOCĄ PUROLITU FERRIX A33E

G. WÓJCIK, Z. HUBICKI, K. ZINKOWSKA, Uniwersytet Marii Curie-Skłodowskiej, Wydział Chemii, Instytut Nauk Chemicznych, Katedra Chemii Nieorganicznej, pl. Marii Skłodowskiej-Curie 2, 20-031 Lublin.

Abstrakt: Związki chromu(VI) stosowane są w wielu gałęziach przemysłowych takich jak: produkcja różnych gatunków stali, materiałów ognioodpornych, pigmenty, galwanotechnika oraz garbarstwo. Szerokie zastosowanie powoduje jego emisję do środowiska naturalnego. Jednym ze sposobów usuwania jonów chromu(VI) z roztworów wodnych są metody adsorpcyjne. W niniejszej pracy zbadano możliwość usuwania jonów chromu(VI) z roztworów wodnych za pomocą sorbenta Purolite Ferrix A33E. Wyznaczono pojemność sorpcyjną sorbenta Purolite Ferrix A33E dla jonów chromu(VI), która wyniosła 103,73 mg/g przy wartości pH 5. Największą wartość współczynników wydzielenia uzyskano dla zakresu pH 5-6.

Wprowadzenie: Ze względu na toksyczne działanie związków chromu(VI) konieczne jest ich kontrolowanie i usuwanie z wód, z kolei jony chromu(III) są składnikiem koniecznym do prawidłowego funkcjonowania organizmów żywych [1]. Chociaż jest dobrze udokumentowane, że narażenie na chrom w środowisku jest wszechobecne i że chrom(VI) jest silnym czynnikiem rakotwórczym, istnieje kilka mechanizmów, dzięki którym związki chromu wywołują uszkodzenia komórek i niekorzystne skutki zdrowotne. Antropogeniczne uwolnienie chromu do środowiska powoduje narażenie ludności poprzez wdychanie skażonego powietrza lub spożycie skażonej wody pitnej. Metody adsorpcyjne, a szczególnie wymiana jonowa są szeroko stosowane w procesach oczyszczania wód i ścieków. Dlatego do badania sorpcji jonów chromu(VI) z roztworów wodnych w zakresie pH 2-12 zastosowano sorbent Purolite Ferrix A33E.

Część eksperymentalna: W przeprowadzonych badaniach zastosowano sorbent Purolite Ferrix A33E produkowany przez firmę Lenntech. Jonit ten jest makroporowaty, posiada szkielet polistyrenowy usieciowany diwinylobenzenem. Charakteryzuje się rozmiarem ziaren 0,3-1,2 mm i współczynnikiem niejednorodności 1,7. Gęstość złoża wynosi 790-820 g/dm³, stabilność pracy mieści się w zakresie pH 4,5-8,5, maksymalna temperatura pracy to 353 K. Purolit Ferrix A33E jest dostarczony przez producenta w formie chlorkowej. Sorbent Purolite Ferrix A33E jest polecany przez producenta do usuwania jonów arsenianowych(V) [2]. W literaturze wykazano, że sorbenty tlenkowe mogą być skuteczne w usuwaniu jonów arsenu(V) [3].

Do przygotowania roztworu podstawowego zastosowano K₂CrO₄ cz.d.a, pH ustalano za pomocą roztworów NaOH oraz H₂SO₄ o czystości cz.d.a. Badania kinetyki sorpcji jonów Cr(VI) prowadzono przy stężeniu wyjściowym 50 ppm i pH 5. Stosunek objętości roztworu do masy jonitu wynosił 250:1.

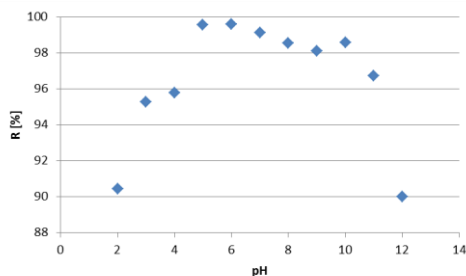
Stężenia jonów chromu(VI+III) oznaczano techniką ICP-OES (Varian 720ES) a Cr(VI) metodą spektrofotometryczną za pomocą aparatu Biobase BK-UV 1900PC.

Wyniki: W celu określenia wpływu wartości pH na proces sorpcji jonów chromu(VI) dokonano określenia wartości współczynników wydzielania w zależności od wartości pH roztworu (rys.1).

Współczynniki wydzielania jonów Cr(VI) obliczono z wzoru:

$$\%R = \frac{C_e}{C_0} \cdot 100\%$$

gdzie: C_e – stężenie jonów Cr(VI) w fazie jonitu (obliczone z różnicy stężenia jonów chromu(VI) przed i po procesie sorpcji), C_0 - początkowe stężenie jonów Cr(VI) w fazie wodnej.

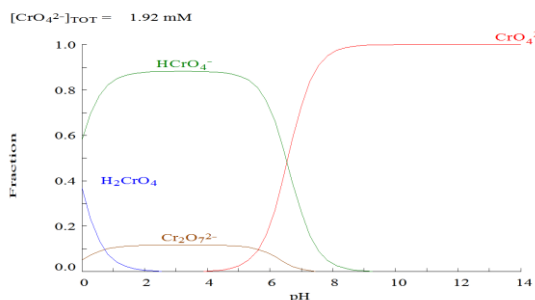


Rys.1. Wpływ wartości pH na współczynniki wydzielania jonów chromu(VI) na sorbencie Purolite Ferrix A33E (C_0 Cr(VI) – 50ppm).

Wykazano, że wartość pH ma decydujący wpływ na usuwanie jonów chromu(VI) z roztworów wodnych. Przy pH 2 współczynnik wydzielania wyniósł 90,4% i wzrasta aż do wartości pH 5. Przy wartościach pH 5 i 6 współczynniki wydzielania osiągają wartość 99,6%. Od pH 7 następuje powolne obniżenie %R aż do wartości pH 12 przy której %R wyniósł 90%.

Najwyższe wartości współczynników wydzielania dla jonów chromu(VI) pokrywają się z zakresem wartości pH od 4,5 do 8,5 podanej w karcie charakterystyki sorbenta.

Ponadto w tak szerokim zakresie wartości pH zmieniają się formy specjacyjne jonów chromu(VI). Analizę form specjacyjnych jonów Cr(VI) zaprezentowano na rys.2, wskazuje ona na istnienie anionów o zmiennym ładunku. W zakresie wartości pH 2-6 dominuje forma HCrO_4^- podczas gdy w pH od 8 dominuje forma CrO_4^{2-} . Ostatecznie obecność różnych form jonów chromu(VI) wpływa na współczynniki wydzielania.



Rys.2. Wpływ wartości pH na formy jonów chromu(VI).

W celu określenia kinetyki sorpcji jonów chromu(VI) na sorbencie Purolite Ferrix A33E zastosowano dwa modele pseudo-pierwszego oraz pseudo-drugiego rzędu zgodnie z następującymi równaniami:

$$\frac{dq_t}{dt} = k_1(q_1 - q_t)$$

gdzie: k_1 - stała szybkości pseudo-pierwszego rzędu ($l \cdot \text{min}^{-1}$), q_1 - ilość jonów Cr(VI) zasorbowanych w stanie równowagi ($\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$), q_t - ilość jonów Cr(VI) zasorbowanych po czasie t ($\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$).

$$\frac{dq_t}{dt} = k_2(q_2 - q_t)^2$$

gdzie: k_2 - stała szybkości pseudo-drugiego rzędu ($\text{g} \cdot (\text{mg} \cdot \text{min})^{-1}$), q_2 - ilość jonów Cr(VI) zasorbowanych w stanie równowagi ($\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$), q_t - ilość jonów Cr(VI) zasorbowanych po czasie t ($\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$).

Szybkość początkową reakcji wyznaczono z następującego równania:

$$h = k \cdot q_e^2$$

gdzie: h - początkowa szybkość reakcji ($\text{mg} \cdot (\text{g} \cdot \text{min})^{-1}$).

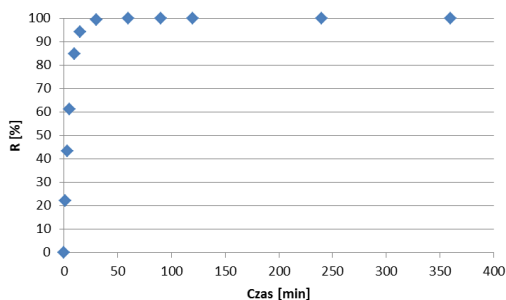
Tabela 1. Parametry kinetyczne sorpcji jonów chromu(VI) dla Purolite Ferrix A33E obliczone na podstawie modelu pseudo-pierwszego rzędu.

pH	k_1	q_1	R^2	SD
5	0,01576	1,21	0,4522	2,066

Tabela 2. Parametry kinetyczne sorpcji jonów chromu(VI) dla sorbentu Purolite Ferrix A33E obliczone na podstawie modelu pseudo-drugiego rzędu.

pH	k_2	q_2	R^2	SD	h
5	0,04810	12,55	0,9998	0,113	7,58

W Tabelach 1 i 2 przedstawiono wartości parametrów kinetycznych wyliczonych w oparciu o modele pseudo-pierwszego i pseudo-drugiego rzędu. Uzyskane wyniki wskazują, że model pseudo-drugiego rzędu znacznie lepiej opisuje kinetykę sorpcji jonów chromu(VI) niż model pseudo-pierwszego rzędu. Na podstawie obliczonych wartości k_2 oraz h można zauważyć, że proces sorpcji jonów chromu(VI) zachodzi z dużą szybkością. Jak widać z rys.3 współczynniki wydzielenia osiągają wartość 99,4% po czasie kontaktu faz wynoszącym 30 minut, od tego momentu ustala się stan równowagi sorpcji jonów chromu(VI). Ustalenie równowagi zachodzi szybciej niż w przypadku anionitu zawierającego silnie i słabo zasadowe grupy funkcyjne [4].



Rys.3. Wpływ czasu kontaktu faz i pH na sorpcję jonów chromu (VI) na sorbencie Purolite Ferrix A33E (C_0 Cr(VI) – 50ppm).

Przeprowadzono badania procesu desorpcji jonów chromu(VI) z sorbenta Purolite Ferrix A33E za pomocą następujących roztworów: 0,1M HCl, 0,1M NaCl, 0,1M NaNO₃ oraz 0,1M NaOH. Najlepsze rezultaty desorpcji uzyskano dla 0,1M NaNO₃, procent desorpcji wyniósł 74,08%.

Wnioski: Przeprowadzone badania dowiodły, że sorpcja jonów Cr(VI) w roztworach o pH 2-12 zachodzi efektywnie. Najwyższe wartości współczynników wydzielenia uzyskano w zakresie pH 5-6. Zbadany sorbent Purolite Ferrix A33E charakteryzuje się wysoką szybkością sorpcji jonów chromu(VI) a proces sorpcji jest zgodny z modelem kinetyki pseudo-drugiego rzędu. Wykazano, że proces desorpcji może zachodzić za pomocą 0,1 M NaNO₃. Badania potwierdziły, że sorbent Purolite Ferrix A33E może być stosowany usuwania jonów Cr(VI) oraz jonów As(V) [2].

Składamy podziękowania Pani mgr Agnieszce Lipke za pomoc w wykonaniu pomiarów sorpcji jonów chromu(VI)

Literatura:

1. T.L. DesMarais, M. Costa, Current Opinion in Toxicology, 14 (2019) 1.
2. Karta informacyjna sorbentu Purolite Ferrix A33E (2023).
3. M.A. Inam, R. Khan, K.H. Lee, M. Akram, Z. Ahmed, K.G. Lee, Y.M. Wie, Molecules, 26 (2021) 7046.
4. G. Wójcik, V. Neagu, I. Bunia, Journal of Hazardous Materials, 190 (2011) 544.

BIOWĘGLE OTRZYMANE Z ODPADÓW POCHODZĄCYCH Z ZAKŁADÓW ZIELARSKICH JAKO POTENCJALNE ADSORBENTY I MATERIAŁY ENERGETYCZNE

M. GEÇA¹, M. WIŚNIEWSKA¹, P. NOWICKI², ¹Uniwersytet Marii Curie-Skłodowskiej, Wydział Chemii, Instytut Nauk Chemicznych, Katedra Radiochemii i Chemii Środowiskowej, pl. Marii Skłodowskiej-Curie 3, 20-031 Lublin, ²Uniwersytet im. Adama Mickiewicza w Poznaniu, Wydział Chemii, Zakład Chemii Stosowanej, ul. Uniwersytetu Poznańskiego 8, 61-614 Poznań.

Abstrakt: W pracy przedstawiono wyniki badań dotyczących otrzymywania biowęgla z biomasy roślinnej, tj. ziela melisy, mięty pieprzowej, pokrzywy oraz szalwii. Zbadano wpływ rodzaju prekursora na właściwości teksturalne i elektrokinetyczne otrzymanych ciał stałych. Dodatkowo określono ciepło spalania prekursorów oraz biowęgla, a także oceniono możliwość wykorzystania materiałów otrzymanych na drodze pirolizy do adsorpcji polimerów jonowych.

Wprowadzenie: Biowęgle to bogate w węgiel pierwiastkowy materiały, powstałe na drodze pirolizy, torfikacji lub konwersji hydrotermalnej biomasy, takiej jak np. trociny, słoma, łodygi i liście ziół, czy też pestki owoców oraz łupiny orzechów [1]. Materiały te charakteryzują się dobrze rozwiniętą powierzchnią właściwą, wysoką aktywnością powierzchniową oraz stosunkowo dobrą odpornością termiczną. Ponadto, ich produkcja jest jedną z metod zagospodarowania biomasy odpadowej, która zalegając na wysypiskach przyczynia się do emisji gazów cieplarnianych, powstających w procesach gnicia. Naturalne pochodzenie, dobrze rozwinięta powierzchnia właściwa oraz struktura porowata sprawiają, że biowęgle są szeroko wykorzystywane między innymi jako dodatek do gleb. Wysoka porowatość materiałów węglowych powoduje wzrost zawartości wody w glebie na skutek jej dłuższej retencji, a także lepszą dostępność mikro- oraz makroelementów, które adsorbują się na powierzchni biowęgla, a następnie są stopniowo uwalniane [2]. Właściwości adsorpcyjne biowęgla są również wykorzystywane w procesach oczyszczania wody i ścieków. Jony metali ciężkich i barwniki organiczne są efektywnie adsorbowane na powierzchni tych materiałów, jednakże wyniki badań dotyczące adsorpcji polimerów nie są dostępne w literaturze przedmiotu. Ciągłe zwiększające się zastosowanie związków wielkocząsteczkowych powoduje wzrost ich stężenia w ściekach, co z kolei sprawia, że konieczne jest poszukiwanie skutecznych i jednocześnie przyjaznych środowisku metod usuwania polimerów z roztworów wodnych. Adsorpcja na powierzchni biowęgla może być dobrym rozwiązaniem powyższego problemu [3].

W związku z wyczerpującymi się zasobami paliw kopalnych intensywnie poszukiwane są nowe, szeroko dostępne surowce energetyczne. Z uwagi na wysoką zawartość węgla pierwiastkowego, biowęgle mogą znaleźć zastosowanie również w tym obszarze [4]. Pozyskiwane z biomasy materiały węglowe stanowią bowiem odnawialne źródło energii, którego produkcja może mieć pozytywny wpływ na środowisko naturalne.

W przedstawionych poniżej badaniach, biowęgle otrzymane z ziela melisy, mięty, pokrzywy oraz szalwii zostały zastosowane do usuwania poli(kwasu akrylowego) oraz polietylenoiminy z roztworów wodnych, zawierających jeden lub oba polimery

jednocześnie. Ponadto, przeprowadzono analizę mającą na celu ocenę możliwości wykorzystania otrzymanych biowęgla do celów energetycznych.

Część eksperymentalna: Łodygi melisy (ML), mięty (MT), pokrzywy (PO) oraz szałwii (SZ) wykorzystane jako prekursorzy do otrzymania biowęgla (B) pocięto na kawałki o długości 1,5-2,0 cm i wysuszono w temperaturze 110 °C do stałej masy. W kolejnym etapie około 15 g każdego z prekursorów umieszczono w niklowej łódce i poddano dwuetapowemu ogrzewaniu w konwencjonalnym piecu oporowym (model jednostrefowy PRW75/LM, firmy Czylok), wyposażonym w kwarcowy reaktor rurowy. W pierwszym etapie obróbki termochemicznej próbki ogrzewano z szybkością 5 °C/min, aż do osiągnięcia temperatury 400 °C. Drugi etap pirolizy obejmował wygrzewanie prekursorów w stałej temperaturze przez okres 60 minut. Po tym czasie następowało chłodzenie produktów pirolizy do temperatury pokojowej, przy zachowaniu przepływu gazu obojętnego. Proces pirolizy przebiegał w atmosferze azotu (azot techniczny N 4,0 Linde Gaz Polska), którego przepływ wynosił 170 cm³/min.

Charakterystykę struktury porowatej otrzymanych biowęgla przeprowadzono metodą adsorpcji/desorpcji azotu w temperaturze -196 °C, wykorzystując aparat ASAP 2420 (Micromeritics). Zawartość tlenowych grup funkcyjnych występujących na powierzchni badanych materiałów węglowych wyznaczono metodą alkacymetryczną, zaproponowaną przez Boehma [5]. Punkt ładunku zerowego (pH_{pzc}) otrzymanych biowęgla określono na podstawie pomiarów gęstości ładunku powierzchniowego, przeprowadzonych z wykorzystaniem miareczkowania potencjometrycznego, natomiast punkt izoelektryczny (pH_{iep}) wyznaczono z użyciem metody dopplerowskiej elektroforezy laserowej umożliwiającej pomiar ruchliwości elektroforetycznej, a następnie obliczenie potencjału dzeta cząstek biowęgla rozproszonych w fazie wodnej.

Ciepło spalania (HHV) prekursorów oraz otrzymanych z nich biowęgla określono zgodnie z normą ISO 1928:2009, stosując kalorymetr KL-12Mn firmy PRECYZJA-BIT. Przed pomiarami wszystkie materiały suszono przez 12 h w temperaturze 110 °C do całkowitego odparowania zaadsorbowanej wody. Próbki w postaci tabletek o masie 0,5-1,0 g (z wprasowanym kawałkiem żelaznego drutu oporowego) zostały podpięte do elektrod, a następnie umieszczone w bombie kalorymetrycznej. W celu dostarczenia wystarczającej ilości gazu do spalania, naczynie pomiarowe napełniono czystym tlenem do ciśnienia 2,5 MPa. Następnie bombę umieszczono w naczyniu kalorymetrycznym wypełnionym wodą destylowaną, podłączano przewody elektryczne i wywoływano zapłon próbki za pomocą impulsu elektrycznego. Ciepło wydzielane podczas spalania próbki zostało przekazane do wody otaczającej bombę kalorymetryczną. Rejestrując różnicę temperatury wody podczas całego procesu, system obliczył ciepło spalania na podstawie następującej zależności: $HHV = (C \times \Delta T - Q) / m$, gdzie: *HHV* - ciepło spalania prekursora lub biowęgla [J/g]; *C* - pojemność cieplna bomby kalorymetrycznej [J/°C]; ΔT - zmiana temperatury wody [°C]; *Q* - ilość ciepła wydzielonego w wyniku spalania drutu oporowego [J]; *m* - masa próbki [g].

W celu określenia zdolności adsorpcyjnych otrzymanych biowęgla jako adsorbaty wykorzystano poli(kwas akrylowy) (PAA) oraz polietylenoiminę (PEI). Testy adsorpcyjne prowadzono w temperaturze 25 °C przez okres 24 h, w pH 3. Wielkość adsorpcji polimerów wyznaczono na podstawie różnicy ich stężeń w roztworach przed i po procesie adsorpcji. Zawartość polimerów w roztworach po adsorpcji wyznaczono z wykorzystaniem spektrofotometrii UV-VIS. Z uwagi na fakt, że poli(kwas akrylowy)

oraz polietylenoimina nie absorbują promieniowania, konieczne było wykorzystanie reakcji kompleksowania w celu wyznaczenia ich stężeń (PAA - reakcja z hyaminą 1662, PEI - reakcja z CuCl_2) [6,7].

Wyniki: Z danych zestawionych w Tabeli 1 wynika, że biowęgle uzyskane na drodze pirolizy prekursorów roślinnych prezentują się niezbyt korzystnie pod względem parametrów teksturalnych. Ich powierzchnie właściwe mieszczą się w przedziale od 2,182 do 3,100 m^2/g , co może mieć negatywny wpływ na zdolności adsorpcyjne. Niemniej jednak znaczny rozmiar porów, przekraczający 8 nm, może umożliwiać wnikanie dużych makrocząsteczek polimerowych do ich wnętrza.

Tabela 1. Parametry struktury porowatej biowęgli.

Biowęgiel	Powierzchnia właściwa [m^2/g]	Objętość całkowita porów [cm^3/g]	Średni rozmiar porów [nm]
ML_B	2,224	0,005	9,397
MT_B	3,100	0,007	8,403
PO_B	2,527	0,006	9,594
SZ_B	2,182	0,006	10,555

Biowęgle otrzymane na drodze pirolizy odpadów pochodzących z zakładów zielarskich charakteryzują się wysoką zawartością powierzchniowych grup funkcyjnych (Tabela 2). Punkt ładunku zerowego otrzymanych biowęgli mieści się w zakresie pH od 7,4 do 8,6, natomiast wartości odpowiadające punktowi izoelektrycznemu są wyraźnie przesunięte w stronę niższych pH (5,1-6,3). Różnice pomiędzy wartościami pH_{pzc} i pH_{iep} mogą wynikać z częściowego nakładania się podwójnych warstw elektrycznych utworzonych na przeciwnych ściankach porów, a także z obecności zanieczyszczeń (niezwiązanej substancji mineralnej) w strukturze otrzymanych biowęgli.

Tabela 2. Właściwości kwasowo-zasadowe otrzymanych biowęgli.

Biowęgiel	Zawartość grup kwasowych [mmol/g]	Zawartość grup zasadowych [mmol/g]	Sumaryczna zawartość grup [mmol/g]	pH_{pzc}	pH_{iep}
ML_B	0,82	0,80	1,62	8,03	5,12
MT_B	1,37	0,65	2,02	7,63	6,34
PO_B	1,04	1,75	2,79	7,39	6,09
SZ_B	1,11	1,01	2,12	8,56	5,22

Z danych zestawionych w Tabeli 3 wynika jednoznacznie, że kationowa polietylenoimina jest gorzej adsorbowanym polimerem na powierzchni wszystkich badanych biowęgli. Jest to związane z rozwiniętą konformacją polimeru i dużym rozmiarem makrocząsteczek w pH 3 (całkowita dysocjacja grup aminowych PEI). Z kolei anionowy poli(kwas akrylowy) w tych warunkach występuje w postaci zwiniętych kłębków (minimalna dysocjacja grup karboksylowych PAA), co umożliwia mu efektywne wnikanie w pory adsorbentów węglowych i w konsekwencji znacząco zwiększa ilość zaadsorbowanego polikwasu. Oba polimery wykazują pozytywny wpływ na ich wzajemną adsorpcję, poprzez tworzenie kompleksów PAA-PEI między różnoimiennie naładowanymi polimerami.

Tabela 3. Wielkość adsorpcji polimerów na powierzchni otrzymanych biowęgeli.

Biowęgiel	Wielkość adsorpcji [mg/g]			
	PAA	PEI	PAA+PEI	
			PAA	PEI
ML_B	11,41	4,49	17,58	9,86
MT_B	11,12	3,35	19,03	12,60
PO_B	7,56	0,58	9,63	2,45
SZ_B	5,24	1,47	9,66	7,07

Z danych przedstawionych w Tabeli 4 wynika, że ciepło spalania otrzymanych biowęgeli jest porównywalne z typowymi wartościami tego parametru uzyskiwanymi dla brykietów z węgla brunatnego, drewna oraz pelletu drzewnego (~18-25 tys. J/g) [8]. Należy zauważyć, że pomimo zastosowania takich samych warunków pirolizy dla każdego z odpadów zielarskich, zmiana wartości ciepła spalania biowęgeli w porównaniu do odpowiednich prekursorów nie jest wprost proporcjonalna. Pozwala więc to stwierdzić, że rodzaj użytego prekursora ma istotny wpływ na parametry energetyczne otrzymanych biowęgeli. Spośród wszystkich badanych materiałów najwyższe ciepło spalania wykazuje biowęgiel wytworzony na drodze pirolizy konwencjonalnej z ziela melisy.

Tabela 4. Ciepło spalania dla prekursorów roślinnych oraz otrzymanych biowęgeli.

Próbka	Ciepło spalania prekursora [J/g]	Ciepło spalania biowęgla [J/g]
Ziele melisy	13406	20362
Ziele mięty	13007	18175
Ziele pokrzywy	11732	18182
Ziele szalwii	14445	19697

Wnioski: Wykorzystany w trakcie badań materiał rośliny może być z powodzeniem zastosowany jako prekursor do otrzymania biowęgeli na drodze pirolizy. Uzyskane w ten sposób materiały węglowe charakteryzują się słabo rozwiniętą powierzchnią właściwą, znacznym rozmiarem porów i wysoką zawartością powierzchniowych grup funkcyjnych. Otrzymane biowęgłe wykazują co prawda niezbyt wysokie powinowactwo adsorpcyjne w stosunku do polimerów jonowych, jednak charakteryzują się zadowalającymi parametrami energetycznymi. Biowęgiel wytworzony z ziela melisy posiada najbardziej satysfakcjonujące parametry, zarówno pod kątem zastosowania adsorpcyjnego, jak i do celów energetycznych.

Literatura:

1. M. Gęca, M. Wiśniewska, P. Nowicki, *Advances in Colloid and Interface Science*, 305 (2022) 102687.
2. Y. Ding, Y. Liu, S. Liu, Z. Li, X. Tan, X. Huang, G. Zeng, L. Zhou, B. Zheng, *Agronomy for Sustainable Development*, 36 (2016) 36.
3. M. Wiśniewska, P. Nowicki, K. Szewczuk-Karpisz, M. Gęca, K. Jędruchiewicz, P. Oleszczuk, *Separation and Purification Technology*, 276 (2021) 1192697.
4. W. Yuan, M.D. Boyette, D. Wang, A. Kumar, *Transactions of the ASABE*, 59 (2016) 749.
5. H.P. Boehm, E. Dielh, W. Heck, R. Sappok, *Angewandte Chemie*, 3 (1964) 669.
6. W.B. Crummett, R.A. Hummel, *Journal of American Water Works Association*, 68 (1994) 1871.
7. J. Patkowski, D. Myśliwiec, S. Chibowski, *International Journal of Polymer Analysis and Characterization*, 21 (2016) 486.
8. M. Wiśniewska, K. Rejer, R. Pietrzak, P. Nowicki, *Molecules*, 27 (2022) 8597.

AKTYWACJA FIZYCZNA ODPADÓW ZIELARSKICH JAKO SKUTECZNA METODA OTRZYMYWANIA BIOADSORBENTÓW

D. PALUCH, A. BAZAN-WOŹNIAK, R. PIETRZAK, Uniwersytet im. Adama Mickiewicza w Poznaniu, Wydział Chemii, Zakład Chemii Stosowanej, ul. Uniwersytetu Poznańskiego 8, 61-614 Poznań.

Abstrakt: Prezentowana praca przedstawia wyniki badań nad otrzymywaniem bioadsorbentów z nasion kopru włoskiego metodą dwuetapowej aktywacji fizycznej. Dla otrzymanych materiałów węglowych wyznaczono powierzchnię właściwą, liczbę jodową oraz całkowitą zawartość powierzchniowych tlenowych grup funkcyjnych o charakterze kwasowym i zasadowym. W kolejnym etapie badań przeprowadzono testy adsorpcyjne z wykorzystaniem wodnego roztworu czerwieni metylowej. Dane eksperymentalne pozwoliły na wyznaczenie parametrów charakterystycznych dla dwóch modeli kinetycznych: Langmuira i Freundlicha. Dodatkowo zbadano wpływ pH roztworu barwnika i temperatury procesu na właściwości sorpcyjne otrzymanych bioadsorbentów.

Wprowadzenie: Rośliny zielarskie charakteryzują się zróżnicowaną zawartością substancji biologicznie czynnych, co sprawia, że mają one szerokie zastosowanie w różnych gałęziach przemysłu. Dawniej zioła stosowane były w medycynie ludowej, a obecnie znajdują szerokie zastosowanie w przemyśle zielarskim, farmaceutycznym, spożywczym, kosmetycznym i perfumeryjnym. Substancjami biologicznie czynnymi w roślinach zielarskich są między innymi: antocyjany, flawonoidy, glikozydy, alkaloidy, saponiny, garbniki. W grupie surowców zielarskich możemy wyróżnić nasiona (*semen*), kłącza (*rhizoma*), liście (*folium*), korzenie (*radix*), kwiaty (*flos*), owoce (*fructus*) i korę (*cortex*) [1]. Koper włoski pochodzi z obszarów basenu Morza Śródziemnego i Azji Zachodniej. Obecnie jest uprawiany na całym świecie, szczególnie w krajach śródziemnomorskich. Produkcja kopru włoskiego w skali roku wynosi około 600 tysięcy ton [2] i wiąże się z generowaniem dużej ilości odpadów zielarskich w tym partii nasion które nie przeszły kontroli jakości. Dlatego nasiona kopru włoskiego mogą zostać wykorzystane jako roślinny prekursor do produkcji adsorbentów biowęglowych.

W związku z powyższym celem pracy było otrzymanie biowęgli na drodze aktywacji fizycznej nasion kopru włoskiego oraz zbadanie ich zdolności sorpcyjnych wobec wodnego roztworu czerwieni metylowej.

Część eksperymentalna: Materiałem wyjściowym użytym do badań były nasiona kopru włoskiego o zawartości wilgoci w stanie powietrzno-suchym ~5,27% wag. Prekursor podzielono na dwie części z których jedną poddano karbonizacji w temperaturze 500 °C (AF5), a drugą w 600 °C (AF6). W obu przypadkach proces prowadzono przez 60 minut w atmosferze azotu, którego przepływ wynosił 170 ml/min. Otrzymane karbonizaty aktywowano za pomocą CO₂ (250 ml/min) w temperaturze 800 °C przez 30 minut. Procesy karbonizacji i aktywacji prowadzono w piecu konwencjonalnym. Przygotowane biowęgle przemywano na gorąco 5% HCl oraz wodą destylowaną do otrzymania przesączu o odczynie obojętnym. Bioadsorbenty suszono w temperaturze 110 °C do

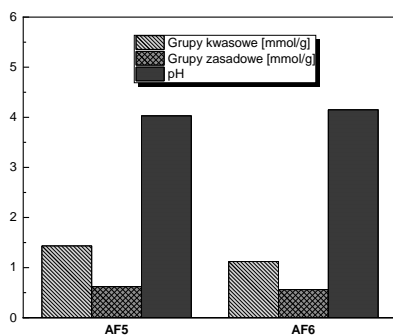
stałej masy. Określono ilość kwasowych i zasadowych grup tlenowych występujących na ich powierzchni (metoda Boehma) otrzymanych biowęgli oraz na podstawie izoterm niskotemperaturowej adsorpcji/desorpcji azotu wyznaczono ich parametry teksturalne. W kolejnym etapie zbadano zdolności adsorbentów do usuwania zanieczyszczeń ciekłych na przykładzie wodnego roztworu czerwieni metylowej i jodu. Określono wpływ pH (wartości pH 3 - 11) wodnego roztworu barwnika oraz temperatury procesu (25 - 65 °C) na zdolności sorpcyjne otrzymanych próbek. Pomiary przeprowadzono dla biowęgli o masie 25 mg. Próbkę zalewano 50 ml roztworu barwnika o danym stężeniu. Proces adsorpcji prowadzono przez 24 godziny. Pojemność sorpcyjną adsorbentów wobec czerwieni metylowej wyznaczono w oparciu o pomiary spektrofotometryczne z wykorzystaniem spektrofotometru UV-Vis Varian Cary 100 Bio. Absorbancję roztworów barwnika po procesie adsorpcji zmierzono przy długości fali 430 nm.

Wyniki: Dla otrzymanych bioadsorbentów wyznaczono parametry teksturalne. Analizując dane przedstawione w Tabeli 1 można stwierdzić że powierzchnia biowęgla AF6 (89 m²/g) jest ponad czterokrotnie większa niż próbki AF5 (21 m²/g). Z kolei liczba jodowa wyznaczona dla adsorbentu AF6 (465 mg/g) jest ponad półtorakrotnie większa niż dla próbki AF5 (297 mg/g). Na podstawie średniego rozmiaru porów można stwierdzić, że otrzymane materiały są adsorbentami mezoporowatymi. Dane zestawione w Tabeli 1 sugerują, że aktywacja fizyczna nasion kopru włoskiego nie pozwala na efektywne rozwinięcie powierzchni właściwej otrzymanych bioadsorbentów.

Tabela 1. Parametry teksturalne otrzymanych bioadsorbentów.

Próbka	Powierzchnia właściwa [m ² /g]	Objętość porów [cm ³ /g]	Średni rozmiar porów [nm]	Liczba jodowa [mg/g]
AF5	21	0,150	15,78	297
AF6	89	0,139	6,27	465

Właściwości kwasowo-zasadowe otrzymanych adsorbentów przedstawiono na rys. 1. W tym celu wykonano pomiary pH ich wyciągów wodnych oraz określono ilość powierzchniowych tlenowych grup funkcyjnych za pomocą metody Boehma. Oba węgle charakteryzowały się zbliżoną wartością pH na poziomie 4. Na powierzchni każdej z próbek zaobserwowano przewagę ugrupowań kwasowych nad zasadowymi. Pomimo gorszych parametrów teksturalnych biowęgiel AF5 posiada na swojej powierzchni większą ilość tlenowych grup funkcyjnych (2,05 mmol/g) w porównaniu z próbką AF6 (1,68 mmol/g).



Rys.1. Właściwości kwasowo-zasadowe biowęgli.

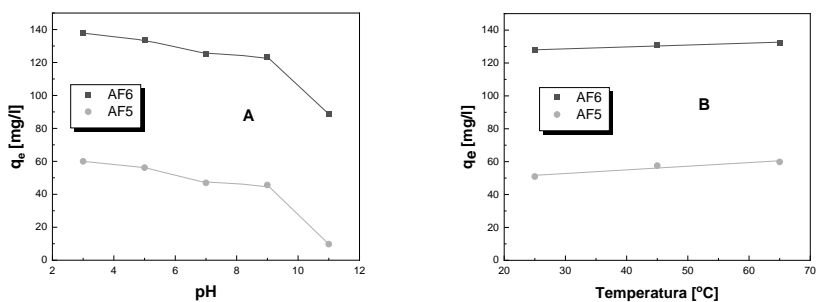
Wyniki testów adsorpcyjnych przedstawione w Tabeli 2 wskazują, że próbka AF6 posiada ponad 2,5 krotnie większą pojemność sorpcyjną wobec wodnego roztworu czerwieni metylowej w porównaniu z adsorbentem AF5. Biowęgiel AF6 jest w stanie zaadsorbować 135 mg barwnika. Na podstawie wyznaczonych pojemności sorpcyjnych wyznaczono parametry kinetyczne dla modelu Langmuira i Freundlicha. W równaniu izotermy Langmuira stała K_L określa maksymalną ilość substancji, która może być związana z jednostką powierzchni adsorbentu w stanie równowagi. Im wyższa wartość stałej K_L , tym silniejsza jest siła adsorpcji [3]. Wartość $1/n$ w modelu Freundlicha reprezentuje niejednorodność układu, przy czym niższa wartość wskazuje na większą niejednorodność [4]. Stała K_F wyznaczona dla izotermy Freundlicha odnosi się do siły oddziaływań między adsorbentem a adsorbentem w fazie ciekłej. Opisuje ona zdolność adsorbentu do adsorpcji substancji chemicznej z roztworu wodnego. Im wyższa wartość stałej K_F , tym większa zdolność adsorpcyjna adsorbentu [5]. Analizując dane zestawione w Tabeli 2 można stwierdzić, że w przypadku obu bioadsorbentów lepsze dopasowanie danych eksperymentalnych uzyskano dla modelu Freundlicha, co wskazuje na tworzenie się wielowarstwy adsorpcyjnej na ich powierzchni.

Tabela 2. Wartości stałych wyznaczone z izoterm Langmuira i Freundlicha dla czerwieni metylowej.

Próbka	q_e [mg/g]	Model Langmuira			Model Freundlicha		
		q_{max} [mg/g]	R^2	K_L [l/mg]	$1/n$	R^2	K_F [mg/g(l/mg) ^{1/n}]
AF5	53	52,4	0,772	3,133	0,047	0,997	45,04
AF6	135	130,2	0,887	1,261	0,087	0,989	107,24

Rysunek 2 przedstawia wpływ pH roztworu barwnika i temperatury procesu na efektywność usuwania wodnego roztworu czerwieni metylowej przez otrzymane bioadsorbenty. Na podstawie otrzymanych danych możemy stwierdzić, że wraz ze spadkiem pH roztworu barwnika wzrasta pojemność sorpcyjna biowęgli. Zmiana pH roztworu barwnika z 11 do 3 powoduje wzrost pojemności sorpcyjnej biowęgli o 50 mg/g. Różnica ta wynika z faktu, że przy niskich wartościach pH barwnika grupy kwasowe czerwieni metylowej są protonowane, co zwiększa elektrostatyczne oddziały-

wania między anionem barwnika a powierzchnią adsorbentu. Ponadto zaobserwowano, że wraz ze wzrostem temperatury procesu pojemność sorpcyjna biowęgli nie ulega znaczącemu wzrostowi. Zaobserwowana zależność jest korzystna z ekonomicznego punktu widzenia, ponieważ proces adsorpcji zachodzi efektywnie w temperaturze pokojowej i nie wymaga dodatkowego nakładu energii.



Rys.2. Wpływ pH roztworu barwnika (A) i temperatury procesu (B) na efektywność usuwania czerwieni metylowej przez otrzymane biowęgle (masa adsorbentu: 25 mg; objętość roztworu barwnika: 50 mg/l; stężenie barwnika dla próbki AF5: 30 mg/l; stężenie barwnika dla próbki AF6: 70 mg/l).

Wnioski: W pracy przedstawiono wyniki badań nad otrzymywaniem biowęgli pozyskanych na drodze aktywacji fizycznej nasion kopru włoskiego w piecu konwencjonalnym. Otrzymane materiały są adsorbentami mezoporowatymi o słabo rozwiniętej powierzchni właściwej i wyraźnie kwasowym charakterze powierzchni. Wykazano, że proces adsorpcji wodnego roztworu czerwieni metylowej na powierzchni badanych materiałów zachodzi zgodnie z modelem Freundlicha, co świadczy o tworzeniu się wielowarstwy adsorpcyjnej. Adsorbent AF6 charakteryzował się wyższą pojemnością sorpcyjną (135 mg/g) w porównaniu z próbką AF5 (53 mg/g). Wykazano również, że wraz ze wzrostem pH roztworu barwnika maleje zdolność sorpcyjna otrzymanych bioadsorbentów. Z kolei wzrost temperatury procesu w niewielkim stopniu wpływa na poprawę pojemności sorpcyjnych badanych biowęgli. Uzyskane wyniki wykazały jednak, iż niezbędna jest optymalizacja procesu wytwarzania adsorbentów, obejmująca dobór odpowiednich parametrów karbonizacji i aktywacji w celu uzyskania biowęgli o bardziej korzystnych parametrach teksturalnych.

Literatura:

1. M.S.A. Khan, I. Ahmad, *New Look to Phytomedicine*, Academic Press 2019.
2. L. Schurr, V. Masotti, B. Geslin, S. Gachet, P. Mahé, L. Jeannerod, L. Affre, *Agriculture, Ecosystems & Environment*, 338 (2022) 108047.
3. O. Fo, E.O. Odebumi, *Advances in Natural and Applied Sciences*, 4 (2010) 281.
4. M.A. Al-Ghouti, D.A. Da'ana, *Journal of Hazardous Materials*, 393 (2020) 122383.
5. Á. Villabona-Ortiz, K.J. Figueroa-Lopez, R. Ortega-Toro, *Sustainability*, 14 (2022) 3640.

SORPCJA JONÓW FOSFORANOWYCH ZA POMOCĄ MODYFIKOWANYCH WĘGLI MEZOPOROWATYCH

G. FITA, R. WOLSKI, R. PIETRZAK, Uniwersytet im. Adama Mickiewicza w Poznaniu, Wydział Chemii, Zakład Chemii Stosowanej, ul. Uniwersytetu Poznańskiego 8, 61-614 Poznań.

Abstrakt: Praca prezentuje wyniki badań nad modyfikacją metody otrzymywania mezoporowatego węgla wzbogaconego żelazem w celu opracowania sorbentu zdolnego do adsorpcji jonów fosforanowych z fazy ciekłej. Opisano modyfikację metody twardego odwzorowania na szkielecie mezoporowatej krzemionki KIT-6. Dla otrzymanego materiału wykonano analizę powierzchni właściwej, zbadano średnicę i objętość mezoporów. Przeprowadzono badanie XRD oraz XPS w celu potwierdzenia uzyskania uporządkowanej struktury oraz wykazania obecności żelaza w strukturze sorbentu. Zbadano zdolność sorpcyjną otrzymanego modyfikowanego żelazem węgla jaki i węgla bez modyfikacji względem jonów fosforanowych.

Wprowadzenie: Powszechne stosowanie fosforanów w przemyśle, rolnictwie czy gospodarstwach domowych prowadzi do wzrostu stężenia jonów fosforanowych w wodach powierzchniowych. Powoduje to zakwity glonów, a szczególnie cyjanobakterii, które stanowią poważne zagrożenie dla zasobów wody pitnej i trwałości ekosystemów wodnych [1]. Największą uwagę skupiają na sobie metody sorpcyjne ze względu na możliwość osiągnięcia wysokiej wydajności, selektywności, a także możliwości odzyskania wysokiej czystości produktów zawierających jony fosforanowe. W metodach sorpcyjnych stosuje się szeroką gamę sorbentów m.in. tlenki metali, materiały porowate oraz materiały powstałe na bazie mineralnej [2]. Przykładem materiałów porowatych mogących stanowić podstawę do opracowania sorbentów jonów fosforanowych są mezoporowate węgle (OMC – ordered mesoporous carbon). OMC to uporządkowany mezoporowaty syntetyczny materiał węglowy (średnica porów od 2 do 50 nm) o określonym rozmiarze, a także objętości porów, dużej powierzchni właściwej, dobrej termostabilności, obojętności chemicznej oraz znacznej liczbie różnych grup funkcyjnych zawierających tlen [3]. Okazuje się, że w uporządkowanych mezoporowatych kanałach OMC cząsteczki adsorbowanych zanieczyszczeń łatwiej dyfundują niż przez kręte mezopory konwencjonalnie otrzymanych materiałów węglowych. Mezoporowate węgle mogą być syntezowane różnymi metodami, przy czym rozmiar porów jak i powierzchnia otrzymanych materiałów węglowych może być projektowana na etapie syntezy.

Co istotne, tak otrzymane materiały węglowe mogą być łatwo modyfikowane, co umożliwi projektowanie sorbentów pod konkretne zastosowanie. Znane są dwie metody syntezy OMC. Metoda twardego odwzorowania oraz metoda miękkiego odwzorowania. W metodzie twardego odwzorowania stosujemy mezoporowatą krzemionkę jako stały szkielet struktury przestrzennej węgla. Wprowadzamy związki stanowiące źródło węgla do wnętrza porów matrycy krzemionkowej. Jako matrycę można zastosować mezoporowate krzemionki: MCM-48, SBA-15, SBA-16, KIT-6 [4]. Natomiast do najczęściej stosowanych prekursorów węglowych zaliczamy: sacharozę, glukozę, ksylozę, alkohol furfurylowy [5].

Celem pracy było otrzymanie uporządkowanego mezoporowatego węgla modyfikowanego żelazem oraz ocena jego zdolności sorpcyjnych względem jonów fosforanowych z roztworu wodnego.

Część eksperymentalna: Syntezę mezoporowatej krzemionki (KIT-6) przeprowadzono metodą hydrotermalną [6]. Butelkę z odmierzoną ilością wody (720 g) wstawiono do zlewki z wodą. Do intensywnie mieszanej wody destylowanej dodano 20 g kopolimeru blokowego Pluronic P-123. Po rozpuszczeniu kopolimeru włączono funkcje grzania i temperaturę ustawiono na 35 °C. Dodano następnie 39,5 g roztworu kwasu solnego (35%, w/w) a następnie 20 g n-butanolu. Po upływie 1 h dodano 43,5 g TEOS (tetraethyl orthosilicate). Całość mieszano przez 24 h utrzymując temperaturę 35 °C. Po tym czasie butelkę umieszczono w temperaturze 100 °C na kolejne 24 h. Otrzymaną w ten sposób krzemionkę odsączono i przemyto kilkukrotnie wodą destylowaną. W celu usunięcia kopolimeru krzemionkę umieszczono w piecu rurowym w atmosferze powietrza i ogrzewano przez 10 h.

Synteza mezoporowatego węgla modyfikowanego żelazem. Przygotowano 250 ml roztworu który zawierał 144 g sacharozy, 7 g kwasu siarkowego(VI) oraz 15,14 g chlorku żelaza(III). Odważono 12 g krzemionki KIT-6 a następnie impregnowano przygotowanym roztworem. Zaimpregnowaną krzemionkę wysuszone w temperaturze 100 °C przez 6 h a następnie w temperaturze 160 °C przez 6 h. Po wysuszeniu uzyskany kompozyt wypalono w atmosferze azotu. Przepływ gazu wynosił 90 ml/min a temperatura procesu 900 °C. Czas wypalania wynosił 6 h. W celu usunięcia krzemionki preparat umieszczono w 200 ml 1M roztworu wodorotlenku sodu. Otrzymany modyfikowany węgiel przemyto kilkukrotnie wodą destylowaną i wysuszone w temperaturze 90 °C.

Badanie powierzchni właściwej oraz rozmiaru porów wykonano za pomocą urządzenia AutosorbiQ, firmy Quantachrome. Powierzchnia właściwa krzemionki oraz węgla aktywnych została wyznaczona metodą BET. Obliczenia oparto na gałęzi adsorpcyjnej i desorpcyjnej izoterm.

Do badania XRD struktury otrzymanej krzemionki oraz sorbentu wykorzystano dyfraktometr Bruker AXS D8 Advance. Wykonano skan niskokątowy w celu potwierdzenia struktury otrzymanego sorbentu oraz skan wysokokątowy w celu potwierdzenia obecności żelaza w badanej próbce.

Wykonano również badanie XPS powierzchni modyfikowanego żelazem mezoporowatego węgla za pomocą urządzenia SPECS XPS-UHV w celu potwierdzenia obecności żelaza na powierzchni próbki.

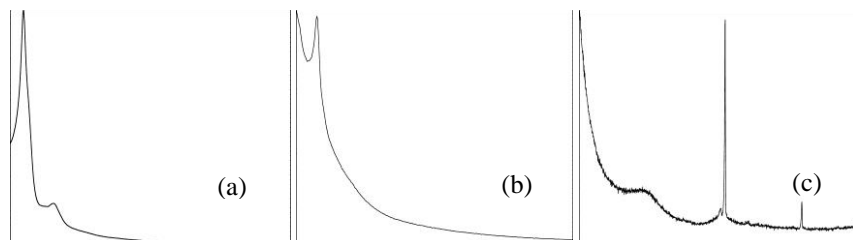
W kolejnym etapie zbadano zdolności modyfikowanego żelazem węgla do usuwania jonów fosforanowych w środowisku wodnym. Pomiary przeprowadzono dla biowęgla o masie 20 mg. Próbkę zalewano 50 ml roztworu barwnika o określonym stężeniu jonów fosforanowych. Proces adsorpcji prowadzono przez 24 godziny. Pojemność sorpcyjną adsorbentów wobec jonów fosforanowych wyznaczono w oparciu o pomiary wykonane za pomocą chromatografu jonowego 883 Basic IC Plus Metrohm.

Wyniki: Wykorzystanie metody hydrotermalnej pozwoliło na uzyskanie krzemionki o ściśle określonej strukturze. Wykonane badanie powierzchni właściwej dla krzemionki oraz modyfikowanego żelazem węgla potwierdziło obecność mezoporów. Tabela 1 przedstawia uzyskane wyniki teksturalne.

Zarówno krzemionka jak i bazujący na niej modyfikowany węgiel mają jeden rozmiar mezoporów o podobnej objętości. Otrzymany węgiel charakteryzuje się dużą powierzchnią właściwą wynoszącą 1194 m²/g.

Tabela 1. Parametry teksturalne badanych materiałów.

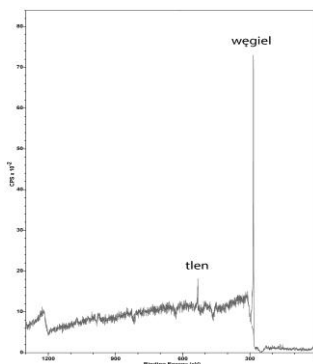
Próbka	Powierzchnia właściwa [m ² /g]	Rozmiar mezoporów [nm]	Objętość mezoporów [cm ³ /g]
krzemionka	875	6,4	1,4
modyfikowany węgiel	1194	4,5	1,3



Rys.1. Dyfraktogramy proszkowe: (a) krzemionka mezoporwata KIT-6, (b) mezoporowaty węgiel modyfikowany żelazem – skan niskokątowy, (c) mezoporowaty węgiel modyfikowany żelazem – skan wysokokątowy.

Wykonane niskokątowe dyfraktogramy proszkowe (rys.1a i 1b) potwierdziły, że otrzymane materiały mają uporządkowaną strukturę dla krzemionki KIT-6 jak i otrzymanego na jej podstawie węgla modyfikowanego żelazem. Natomiast dyfraktogram wysokokątowy przedstawiony na rys. 1c potwierdził obecność żelaza w strukturze mezoporowatego węgla.

Wykonano dodatkowo analizę XPS aby stwierdzić czy na powierzchni mezoporowatego węgla znajduje się żelazo. Wyniki wykazały obecność węgla oraz tlenu (rys.2). Odpowiednio na powierzchni było 96% węgla i 4% tlenu. Natomiast na powierzchni nie zaobserwowano atomów żelaza. Żelazo z powierzchni sorbentu najprawdopodobniej zostać wymyte w trakcie usuwania matrycy krzemionkowej.



Rys.2. Wykres skanu XPS dla próbki mezoporowatego węgla modyfikowanego żelazem.

W Tabeli 2 przedstawiono wyniki adsorpcji jonów fosforanowych wykonanych dla węgla mezoporowatego i odpowiednio dla modyfikowanego jonami żelaza. Obydwie badane próbki wykazały podobne właściwości sorpcyjne. Wartości adsorpcji nie są wysokie i wynoszą około 23 mg na gram adsorbentu. Biorąc pod uwagę wyniki badania XPS, wskazujące brak obecności żelaza na powierzchni modyfikowanego węgla, wytłumaczyć można zbliżone właściwości sorpcyjne obu próbek. Korzystając z modelu nieliniowego wyznaczono stałe K_L oraz R_L . Niskie wartości współczynnik K_L świadczą o niewielkiej sile adsorpcji. Oznacza to słabe oddziaływania jonów fosforanowych z centrami adsorpcji na powierzchni próbek. Natomiast R_L przyjmuje wartości między 0, a 1 co oznacza, że proces adsorpcji jest korzystny. Wartość współczynnika R^2 wskazuje na dobry dobór modelu nieliniowego.

Tabela 2. Wartości stałych wyznaczone z nieliniowego modelu izotermy Langmuira.

Próbka	q_e [mg/g]	Model Langmuira			
		q_{max} [mg/g]	R^2	K_L [l/mg]	R_L
węgiel	23,1	21,4	0,985	0,421	0,624 - 0,021
modyfikowany węgiel	22,6	20,2	0,995	0,347	0,591 - 0,019

Wnioski: Zaproponowana metoda otrzymywania mezoporowatego węgla modyfikowanego żelazem w części przyniosła pożądane rezultaty. Modyfikacja sposobu otrzymywania mezowęgla metodą twardego odwzorowania poprzez dodatek związków żelaza umożliwiła jego umieszczenie w strukturze węgla. Jednak końcowy proces otrzymywania, czyli usuwanie matrycy krzemionkowej, spowodowało usunięcie żelaza z powierzchni modyfikowanego węgla. Z tego powodu adsorbent ma małą zdolność do adsorpcji jonów fosforanowych. Praktycznie otrzymujemy podobne rezultaty adsorpcji jak dla węgla bez modyfikacji. Potrzebne są dalsze badania nad modyfikacją sposobu otrzymywania mezoporowatego węgla tak aby na jego powierzchni pozostało żelazo co powinno skutkować wyższą skutecznością adsorpcji jonów fosforanowych.

Literatura:

1. D.J. Conley, H.W. Paerl, R.W. Howarth, D.F. Boesch, S.P. Seitzinger, K.E. Havens, C. Lancelot, G.E. Likens, *Science* 323 (2009) 1014.
2. L.A. Wendling, P. Blomberg, T. Sarlin, O. Priha, M. Arnold, *Applied Geochemistry*, 37 (2013) 157.
3. W. Xin, Y. Song, *Mesoporous carbons: recent advances in synthesis and typical applications*, RSC Advances, 5 (2015) 83239.
4. J. Goscianska, A. Olejnik, R. Pietrzak, *Materials Chemistry and Physics*, 142 (2013) 586.
12. S. Jun, S.H. Joo, R. Ryoo, M. Kruk, M. Jaroniec, Z. Liu, T. Ohsuna, O. Terasaki, *Journal of American Chemical Society*, 122 (2000) 10712.
5. K. Tae-Wan, F. Kleitz, P. Blain, J. Ryong Ryoo, *American Chemical Society*, 127 (2005) 7601.

ODPADOWY MAKUCH RZEPAKOWY JAKO SUROWIEC DO OTRZYMYWANIA MODYFIKOWANYCH SORBENTÓW WĘGLOWYCH

A. JAWORSKA¹, S. DRUŻYŃSKI¹, U. KIELKOWSKA¹, K. MAZUREK¹,
A. JAREBSKA¹, A. WRÓBEL-KASZANEK¹, M. CICHOSZ¹, M. KURZAWA²,
B. IGLIŃSKI¹, ¹Uniwersytet Mikołaja Kopernika w Toruniu, Wydział Chemii, Katedra
Technologii Chemicznej, ul. Gagarina 7, 87-100 Toruń, ²Uniwersytet Mikołaja
Kopernika w Toruniu, Katedra Chemii Analitycznej i Spektroskopii Stosowanej,
ul. Gagarina 7, 87-100 Toruń.

Abstrakt: W pracy zaprezentowano otrzymywanie sorbentu węglowego z tanich i łatwo dostępnych źródeł surowcowych. Określono morfologię i właściwości sorpcyjne zsyntezowanego materiału. Biowęgiel otrzymano z modyfikowanego chemicznie, odtłuszczonego makuchu rzepakowego poprzez pirolizę. Ponadto przeprowadzono badania, które miały na celu wyznaczenie optymalnych parametrów oraz kinetyki sorpcji jonów miedzi(II) z roztworów wodnych.

Wprowadzenie: Szybki rozwój przemysłu oraz potrzeba ochrony środowiska spowodowały wzrost zapotrzebowania na nowe technologie i nowe materiały. Jest to widoczne w wielu obszarach techniki, w tym w produkcji organicznej i nieorganicznej [1,2].

Wśród wielu różnych typów takich materiałów wymienić można sorbenty monotenkowe, hybrydowe oraz układy wieloskładnikowe. W każdym przypadku sposób otrzymywania adsorbentu wpływa na jego aktywność powierzchniową i morfologię, kwaśny lub zasadowy charakter (wynikający z nadmiaru ładunku ujemnego lub dodatniego na powierzchni) oraz defekty sieci krystalicznej [3]. Poszukiwane są również nowe materiały sorpcyjne, charakteryzujące się dużą pojemnością sorpcyjną oraz wysoką selektywnością. W ostatnich latach sorbenty pochodzące z odpadów rolniczych i przemysłowych zyskały duże zainteresowanie ze względu na ich powszechną dostępność i niski koszt. Biowęgle są uważane za obiecujący adsorbent metali ze względu na obecność na ich powierzchni polarnych grup funkcyjnych.

Perspektywicznym surowcem do produkcji biowęgli jest makuch rzepakowy. Powstaje on jako produkt uboczny przy produkcji oleju, podczas tłoczenia na zimno odpowiednio przygotowanych nasion rzepaku. Najczęściej znajduje zastosowanie jako wysokoproteinowa karma dla zwierząt [4]. Makuch cechuje się wysoką zawartością protein i oleju oraz azotu i innych makroskładników - fosforu potasu, wapnia i magnezu [5]. Z uwagi na wysoką wartość energetyczną, zawartość nienasyconych kwasów tłuszczowych oraz makro i mikroelementów stanowi doskonały surowiec do dalszego wykorzystania.

Celem pracy było opracowanie metodyki otrzymywania nowego materiału węglowego z makuchu rzepakowego oraz jego charakterystyka fizykochemiczna. Nowy materiał może znaleźć zastosowanie w adsorpcji i separacji jonów miedzi(II) z roztworów wodnych.

Część eksperymentalna: Surowy makuch rzepakowy przed pirolizą został aimpregnowany 20% roztworem kwasu sulfosalicylowego w stosunku wagowym 1:1 przez 24 h. Surowiec następnie wysuszone w temperaturze 105 °C i homogenizowano ze stałym

EDTA w stosunku wagowym 2:1. Otrzymaną mieszaninę poddano pirolizie w temperaturze 700 °C przez 1 h. Szybkość wzrostu temperatury wynosiła 10 °C min⁻¹. Otrzymany pirolizat rozdrobniono i przemywano 0,1M roztworem kwasu solnego, a następnie wodą dejonizowaną do zaniku pozytywnej reakcji na jony chlorkowe. Otrzymany biowęgiel wysuszono w temperaturze 105 °C i scharakteryzowano pod względem właściwości fizykochemicznych i sorpcyjnych [6].

Biowęgiel wykorzystano do sorpcji jonów Cu(II) z roztworów wodnych. Przeprowadzono badania, które polegały na ustaleniu optymalnego pH oraz stosunku fazy stałej do ciekłej. Przeprowadzono również badania kinetyki sorpcji miedzi(II).

Do kolb stożkowych Erlenmeyera o pojemności 100 cm³ odważano na wadze analitycznej odpowiednie ilości sorbentu. Następnie do kolb dodawano odpowiednią objętość roztworu jonów miedzi(II) o określonym stężeniu. Kolby zamykano korkiem, umieszczano w termostacie i mieszano przez 120 minut w temperaturze 20 °C. Po upływie 120 minut roztwory przesączano pod zmniejszonym ciśnieniem. Klarowny przesącz pobierano do kolb miarowych o objętości 50 cm³ i uzupełniano do kreski wodą destylowaną. W tak przygotowanych roztworach oznaczano stężenie jonów miedzi(II) metodą FAAS.

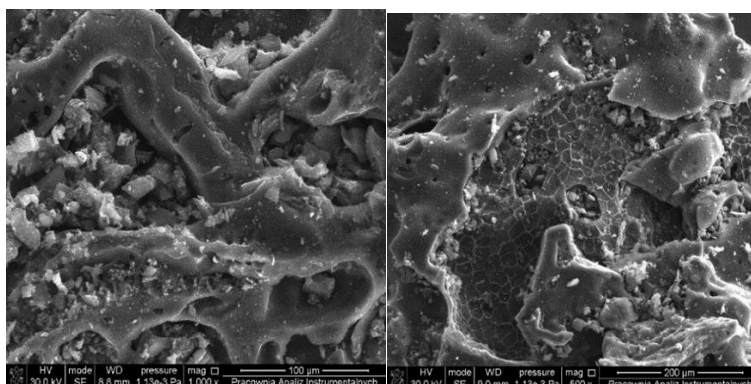
Wydajność procesu adsorpcji w stosunku do badanych kationów obliczono na podstawie równania:

$$A [\%] = \frac{C_0 - C_e}{C_0} \cdot 100 \%$$

gdzie: C_0 i C_e - odpowiednio początkowe i równowagowe stężenie jonu Cu²⁺ [mg·dm⁻³].

Wyniki: Otrzymany biowęgiel scharakteryzowano pod względem właściwości fizykochemicznych: wykonano zdjęcia SEM oraz określono porowatość i powierzchnię właściwą. Na rys.1 przedstawiono obrazy SEM materiału sorpcyjnego. Przygotowany sorbent węglowy składa się z cząstek o nieregularnym kształcie i różnej wielkości ziaren, które mają tendencję do aglomeracji. Zewnętrzna powierzchnia otrzymanego biowęgla posiada również głębokie szczeliny, które mogą powstawać po usunięciu lotnej materii organicznej podczas pirolizy.

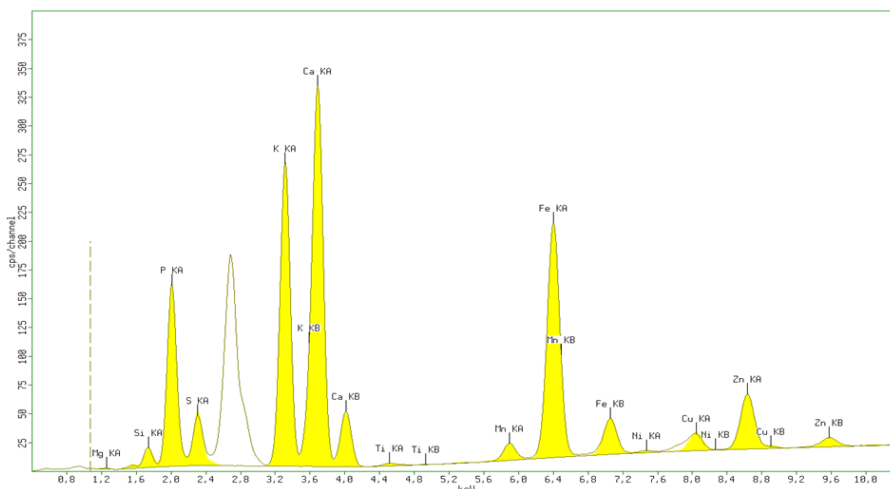
Zarówno powierzchnia właściwa jak i objętość porów otrzymanych biowęgli charakteryzuje się stosunkowo niską wartością (Tabela 1). Przyczyną tych mało korzystnych parametrów mogą być: zbyt krótki czas pirolizy i zaniechanie etapu aktywacji po pirolizie. Analiza XRF (rys.2) wykazała w badanym materiale porowatym znaczne ilości potasu, wapnia, fosforu i żelaza. Obecność tych metali w biowęglu jest korzystna dla procesu adsorpcji. Wysoka zawartość żelaza może świadczyć o kontaminacji sorbentu materiałem aparatury stosowanej podczas pirolizy. Przedstawione wyniki kinetyki adsorpcji wskazują, że adsorpcja metali ciężkich na drodze wymiany kationowej w biowęglu zachodzi najbardziej dynamicznie we wczesnym etapie kontaktu sorbentu z roztworem. W literaturze (Park i in. oraz Lu i in.) można znaleźć informacje, że wpływ wymiany kationowej na adsorpcję metali ciężkich dla biowęgla jest znaczący [14,15].



Rys.1. Zdjęcia SEM powierzchni biowęgla.

Tabela 1. Porowatość i powierzchnia właściwa biowęgla.

Powierzchnia właściwa	120,92 m ² ·g ⁻¹
Średnica porów	1,533 nm
Objętość porów	0,046 cm ³ ·g ⁻¹
Szerokość porów	1,901 nm

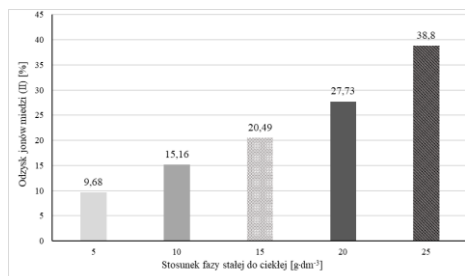


Rys.2. Widmo XRF otrzymanego biowęgla.

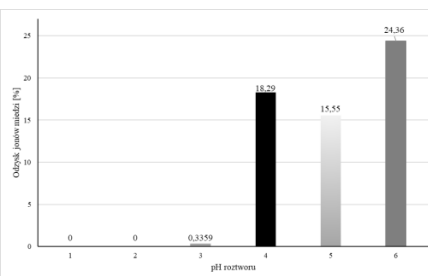
Na podstawie uzyskanych wyników wyznaczono optymalną masę sorbentu oraz optymalną objętość roztworu, przy której sorpcja jonów miedzi(II) zachodzi efektywnie przy jak najmniejszym zużyciu sorbentu. Rysunek 3 przedstawia zależność odzysku jonów miedzi(II) w funkcji stosunku masy sorbentu do objętości roztworu. Zauważyć należy ciągły wzrost wartości odzysku jonów miedzi wraz ze wzrastającą masą sorbentu. Biorąc pod uwagę fakt nieznacznej zależności pojemności sorpcyjnej badanego materiału od stosunku S:L, należy stwierdzić, że najkorzystniej jest prowadzić proces

odzysku jonów miedzi(II) dla stosunkowo niskiej zawartości sorbentu w roztworze. W tym przypadku wybrano stosunek 10:1 $\text{mg}:\text{cm}^3$.

Jednym z najistotniejszych parametrów wpływających na sorpcję jonów jest pH roztworu. Stężenie jonów hydroniowych i hydroksylowych w roztworze i rodzaj grup funkcyjnych na powierzchni sorbentu decyduje o jego właściwościach. Grupy funkcyjne tlenowe, azotowe i siarkowe w środowisku kwaśnym ulegają protonowaniu i tracą swoje właściwości kompleksotwórcze. W związku z tym nie są w stanie związać jonów metali z roztworu. Rysunek 4 obrazuje zależność odzysku jonów miedzi(II) z roztworu w zależności od pH roztworu. Zauważyć należy, że dla wartości pH mniejszych od 4 sorpcja praktycznie nie zachodzi. Grupy funkcyjne obecne na powierzchni otrzymanego materiału są w tych warunkach niedysocjowane i niezdolne do wiązania kationów metali. Efektywna sorpcja występuje w przedziale pH 4-6 z tendencją wzrastającą. Podwyższenie wartości pH roztworów powyżej 6 nie jest możliwe ze względu na hydrolizę kationów miedzi(II) - wytrąca się $\text{Cu}(\text{OH})_2$. Najkorzystniej jest prowadzić sorpcję z roztworu o możliwie wysokim pH. W przypadku badanego sorbentu i jonów Cu^{2+} optymalne pH roztworu wynosi 5,5.



Rys.3. Wydajność sorpcji Cu(II) w zależności od stosunku S:L (Cu = 50 $\text{mg}:\text{dm}^{-1}$, T = 20 °C, czas kontaktu 120 min, pH = 6).



Rys.4. Wydajność sorpcji Cu(II) w zależności od pH roztworu (Cu = 50 $\text{mg}:\text{dm}^{-1}$, T = 20 °C, S:L = 10 $\text{mg}:\text{cm}^3$, czas kontaktu 130 min).

Wnioski: W pracy zaprezentowano wyniki badań modyfikowanego materiału węglowego, który przetestowano w celu odzysku jonów Cu^{2+} z roztworów wodnych. Analiza elementarna otrzymanego biowęgla wskazuje, że cechuje się on wysokim stopniem karbonizacji (zawartość węgla 78,9%), w strukturze sorbentu obecny jest także azot (3,98%). Wskazuje to, że adsorbent zawiera na powierzchni stabilne termicznie grupy funkcyjne tego pierwiastka. W otrzymanym materiale obecne są również pierwiastki wchodzące naturalnie w skład stosowanego w badaniach surowca tj.: Na, K, Mg, Ca i Cu.

Badania dotyczące morfologii i porowatości wskazują, że otrzymany materiał charakteryzuje się średnią powierzchnią właściwą wynoszącą 120,9 $\text{m}^2:\text{g}^{-1}$.

Dane eksperymentalne dotyczące wpływu czasu kontaktu, pH roztworu i stosunku S:L wskazują, że sorpcję jonów miedzi(II) na otrzymanym materiale najkorzystniej jest prowadzić w czasie co najmniej 2 godzin dla stosunku S:L 10 $\text{mg}:\text{cm}^3$ z roztworów o pH = 5,5.

Badania zostały częściowo sfinansowane przez Uniwersytet Mikołaja Kopernika w Toruniu w ramach konkursu „Inicjatywa Doskonałości – Debiuty – III edycja”, numer projektu 4101.00000066

Literatura:

1. J.N. Armor, *Catalysis Today*, 163 (2011) 3.
2. C. Sanchez, P. Belleville, M. Popall, L. Nicole, *Chemical Society Review*, 40 (2011) 696.
3. I. Rypińska, M. Biegańska, *Proceedings of ECOpole*, 7 (2013) 703.
4. A. Angelovičová, M. Angelovič, *Scientific Papers Animal Science and Biotechnologies*, 46 (2013) 335.
5. S. Kalembasa, E. Adamiak, *Acta Agrophysica*, 15 (2010) 323.
6. K. Mazurek, S. Drużyński, U. Kielkowska, E. Szlyk, *Materials*, 14 (2021) 2566.
4. S. Drużyński, K. Mazurek, U. Kielkowska, A. Wróbel-Kaszanek, B. Igliński, *Materials*, 16 (2023) 2794.

CHARAKTERYSTYKA WĘGLA AKTYWNEGO OTRZYMANEGO Z ODPADÓW PET

K. JEDYNAK¹, B. CHARMAS², ¹Uniwersytet Jana Kochanowskiego, Wydział Nauk Ścisłych i Przyrodniczych, Instytut Chemii, ul. Uniwersytecka 7, 25-406 Kielce, ²Uniwersytet Marii Curie-Skłodowskiej, Wydział Chemii, Instytut Nauk Chemicznych, Katedra Chromatografii, pl. Marii Skłodowskiej-Curie 3, 20-031 Lublin.

Abstrakt: W pracy przedstawiono sposób syntezy i charakterystykę węgla aktywnego otrzymanego z odpadów PET, o porowatości rozwiniętej w wyniku aktywacji za pomocą CO₂. Właściwości powierzchniowe tego materiału scharakteryzowano za pomocą adsorpcji azotu, skaningowej mikroskopii elektronowej (SEM/EDS), analizy elementarnej (CHNS), metody miareczkowania Boehma oraz badania punktu zerowego ładunku (pH_{pzc}). Otrzymany materiał węglowy charakteryzował się dużą powierzchnią właściwą (1554 m²/g) i całkowitą objętością porów (0,67 cm³/g) oraz dobrze rozwiniętą strukturą mikroporowatą. Na powierzchni węgla stwierdzono obecność zasadowych i fenolowych grup funkcyjnych. Z uwagi na bardzo dobrze rozwiniętą porowatość badany węgiel może być z powodzeniem wykorzystywany w procesach adsorpcyjnego oczyszczania powietrza i wody.

Wprowadzenie: Produkcja i użycie materiałów syntetycznych (polimerów) rośnie na całym świecie. Są one wykorzystywane w tworzeniu wielu artykułów jednorazowego użytku, odzieży, sprzętu, elementów konstrukcyjnych, opakowań na żywność, środków czystości itp. Ich użytkowanie prowadzi do zmian struktury polimerów, które stają się bezużyteczne, a usunięte na wysypisko tworzą ogromne ilości odpadów polimerowych, stanowiąc poważne zagrożenie dla środowiska [1,2]. Otrzymywanie węgla aktywnych z tego typu materiałów stanowi alternatywę ich ponownego wykorzystania. Jako prekursorzy węglowe stosowane są różne polimery, m. in. poli(tereftalan etylenu) PET [3], poliakrylonitryl (PAN) [4], poli(chlorek winylu) (PVC) [5], polistyren (PS) [6], polietylen o dużej gęstości (HDPE) [7] czy poliwęglany (PC) [8].

W celu otrzymania węgla aktywnych o bardzo dobrych parametrach strukturalnych i odpowiednich właściwościach (np. adsorpcyjnych) należy uzyskać odpowiedzi na pytania dotyczące: (i) wyboru odpowiedniego polimeru; (ii) optymalizacji warunków karbonizacji i aktywacji; (iii) wyboru czynnika aktywującego; (iv) konieczności zastosowania modyfikacji post-syntetycznej, wyboru odpowiedniego aktywatora i optymalizacji warunków procesu.

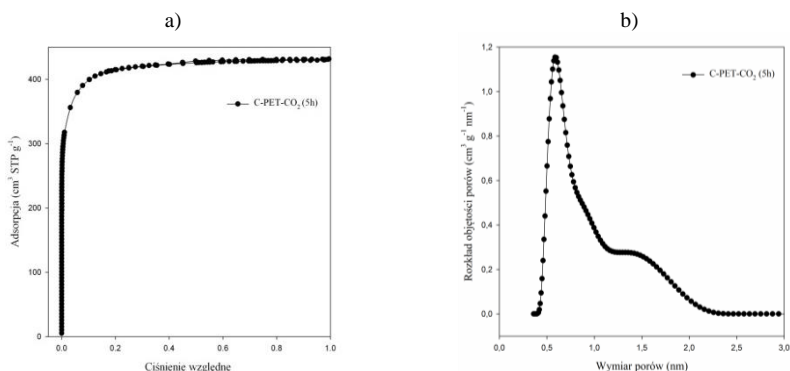
W celu rozwinięcia struktury porowatej węgla stosowane są procesy fizycznej lub chemicznej aktywacji. Podczas aktywacji fizycznej zwęglony surowiec poddawany jest obróbce cieplnej w wysokich temperaturach w obecności środków utleniających, takich jak dwutlenek węgla, para wodna lub ich mieszanina. Z kolei aktywacja chemiczna polega na karbonizacji prekursora w obecności środków chemicznych. Wykorzystanie polimerów do produkcji węgla umożliwia otrzymanie materiałów o bardzo dobrze rozwiniętej strukturze porowatej, dużej twardości oraz małej zawartości popiołu [9].

Celem pracy było otrzymanie węgla aktywnego o rozwiniętej porowatości i jego charakterystyka pod kątem potencjalnego zastosowania w procesach adsorpcyjnych prowadzonych w celu oczyszczania wód i powietrza.

Część eksperymentalna: Do otrzymania węgla aktywnego wykorzystano odpady polimerowe: poli(tereftalan etylenu) w postaci plastikowych butelek. Na wstępie butelki zostały pocięte na małe kawałki. Zastosowano dwuetapowy proces pirolizy: 1 etap – wygrzewanie od temperatury pokojowej do 400 °C z szybkością 3 °C/min i utrzymywanie w tej temperaturze 2 h; 2 etap – wygrzewanie od temperatury 400 °C do 900 °C z szybkością 4 °C/min i utrzymywanie w tej temperaturze 2 godziny. Pirolizę prowadzono w atmosferze azotu (20 dm³/h). W celu rozwinięcia powierzchni przeprowadzono aktywację otrzymanego węgla aktywnego. Materiał ogrzewano od temp. pokojowej do 940 °C (atmosfera N₂, 15°C/min, 20 dm³/h) a następnie prowadzono aktywację za pomocą CO₂ w temperaturze 940 °C przez 5 h (10 dm³/h). Materiał ochłodzono do temperatury pokojowej w atmosferze azotu. Otrzymany węgiel aktywny oznaczono symbolem C-PET-CO₂ (5 h).

Charakterystykę właściwości powierzchniowych syntezowanego materiału przeprowadzono za pomocą niskotemperaturowej adsorpcji azotu (ASAP 2020, Micromeritics), skaningowej mikroskopii elektronowej (SEM/EDS), analizy elementarnej (CHNS), metody miareczkowania Boehma oraz badania punktu zerowego ładunku (pH_{pzc}).

Wyniki: Na rys.1 zaprezentowano niskotemperaturową izotermę adsorpcji-desorpcji azotu (-196 °C) oraz funkcję rozkładu objętości porów - PSD (wyznaczoną za pomocą programu SAIEUS, model NLDFT) dla badanego węgla. Izoterma (rys.1a) jest typu I i zgodnie z klasyfikacją IUPAC [10]. Duże wartości adsorpcji przy niskich ciśnieniach względnych wskazują na silnie rozwiniętą strukturę mikroporów. Prawie równoległy przebieg izoterm do osi ciśnień względnych w zakresie ciśnień średnich i wysokich (p/p₀ ~ 0,2 - 0,9) potwierdza bardzo mały udział mezoporów. Analizując PSD (rys. 1b) obserwujemy, że przedstawiona krzywa zawiera jedno maksimum świadczące o obecności mikroporów o promieniu dominującym R_{dom} ~ 0,6 nm.



Rys.1. Izoterma adsorpcji azotu oraz funkcja rozkładu objętości porów dla badanego węgla aktywnego.

W Tabeli 1 przedstawiono podstawowe parametry strukturalne charakteryzujące porowatość badanego węgla, wyznaczone na podstawie doświadczalnych izoterm adsorpcji azotu.

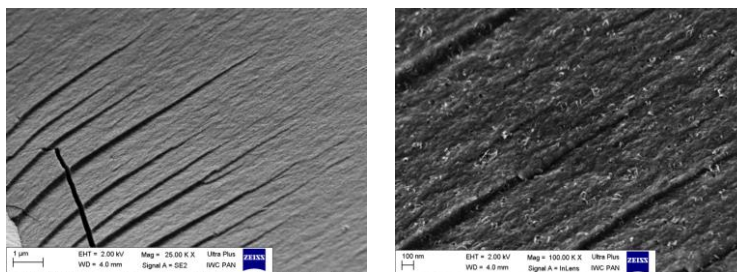
Tabela 1. Parametry struktury porowatej dla badanego węgla aktywnego.

Węgiel aktywny	S_{BET} (m^2/g)	V_t (cm^3/g)	V_{ultra}^{DFT} (cm^3/g)	V_{mikro}^{DFT} (cm^3/g)	w_{mikro}^{DFT} (nm)
C-PET-CO ₂ (5h)	1554	0,67	0,22	0,61	0,59

gdzie: S_{BET} – powierzchnia właściwa wyznaczona metodą BET, V_t – całkowita objętość porów dla $p/p_0 = 0,99$, V_{ultra} – objętość ultramikroporów wyznaczona za pomocą metody DFT, V_{mi} – objętość mikroporów wyznaczona za pomocą metody DFT, w_{mi} – wymiar mikroporów dla maksimum funkcji rozkładu (w zakresie mikroporów) wyznaczonej metodą DFT

Zaobserwowano, że badany węgiel aktywny charakteryzował się silnie rozwiniętą strukturą porowatą, co można skorelować z dużą powierzchnią właściwą oraz objętością porów ze znacznym udziałem mikroporów.

W celu zobrazowania topografii powierzchni oraz struktury porowatej otrzymanego węgla aktywnego wykorzystano skaningową mikroskopię elektronową (SEM) (rys.2). Obrazy potwierdzają silnie rozwiniętą strukturę porowatą badanego węgla, ponadto obserwujemy strukturę warstwową, co może świadczyć o jego uporządkowaniu. Analizując wyniki analizy EDS (Tabela 2) można zauważyć, że badany materiał składa się głównie z węgla oraz niewielkiej ilości tlenu.



Rys.2. Zdjęcia SEM dla badanego węgla aktywnego.

Tabela 2. Mikroanaliza składu chemicznego (EDS).

Węgiel aktywny	C (% wag.)	O (% wag.)
C-PET-CO ₂ (5h)	94,27	5,73

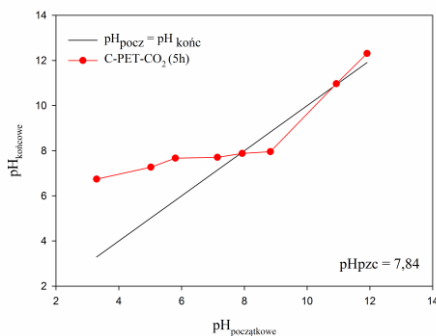
Analiza elementarna CHNS, podobnie jak analiza EDS (Tabela 2), potwierdziła znaczną zawartość procentową węgla w badanym materiale. Stwierdzono, że badany materiał zawiera 96,66% węgla, 0,315% wodoru, 0,08% azotu, 0,195% siarki oraz 2,75% tlenu. Do scharakteryzowania chemicznego charakteru powierzchni badanego węgla wykorzystano metodę miareczkowania Boehma (Tabela 3).

Tabela 3. Stężenie tlenowych grup funkcyjnych na powierzchni badanego węgla.

Węgiel aktywny	Zasadowe (mmol/g)	Kwasowe (mmol/g)	Fenolowe (mmol/g)	Laktonowe (mmol/g)	Karboksyłowe (mmol/g)	Karbonyłowe (mmol/g)
C-PET-CO ₂ (5h)	0,567	0,425	0,425	brak	brak	brak

Badany węgiel wykazuje kwasowo-zasadowy charakter powierzchni z nieznaczną przewagą grup zasadowych (0,567 mmol/g) nad kwasowymi (0,425 mmol/g).

Punkt zerowego ładunku (pH_{pzc}) określa wartość pH , przy której ładunek powierzchniowy netto adsorbentu wynosi zero [11]. Wartość pH_{pzc} dla badanego węgla wyznaczona na podstawie wykresu (rys.3) wynosi 7,84. W roztworze o $\text{pH} > \text{pH}_{\text{pzc}}$ powierzchnia węgla ma ładunek ujemny, natomiast dla $\text{pH} < \text{pH}_{\text{pzc}}$ powierzchnia ma ładunek dodatni [11].



Rys. 3. Punkt zerowego ładunku węgla (pH_{pzc}).

Wnioski: Wykorzystany w trakcie badań odpadowy PET może być z powodzeniem stosowany jako prekursor do otrzymania materiałów węglowych o znacznej porowatości. Badany węgiel aktywny charakteryzuje się silnie rozwiniętą powierzchnią właściwą, wykazuje mikroporowaty charakter a na jego powierzchni obecne są zasadowe i kwasowe (szczególnie fenolowe) grupy funkcyjne. Dzięki tym cechom może on być potencjalnym i skutecznym adsorbentem zanieczyszczeń środowiska.

Badania zostały sfinansowane finansowane ze środków Ministerstwa Edukacji i Nauki – projekt badawczy SUPB.RN.23.254

Literatura:

1. F. Lian, B. Xing, L. Zhu, Journal of Colloid and Interface Science, 360 (2011) 725.
2. S.M. Al-Salem, P. Lettieri, J. Baeyens, Waste Management, 29 (2009) 2625.
3. B. Kaur, J. Singh, R.K. Gupta, H. Bhunia, Journal of Environmental Management, 242 (2019) 68.
4. H. Liu, L. Shi, P. Han, S. Ullah, J. Yu, B. Yang, C. Li, C. Zhu, J. Xu, Chemical Engineering Journal, 346 (2018) 143.
5. W.M. Qiao, Y. Song, S.H. Yoon, Y. Korai, I. Mochida, S. Yoshiga, H. Fukuda, A. Yamazaki, Waste Management, 26 (2006) 592.
6. F.G.F. de Paula, M.C.M. de Castro, P.F.R. Ortega, C. Blanco, R.L. Lavall, R. Santamaria, Microporous and Mesoporous Materials, 267 (2018) 181.
7. J. Jamradloedluk, C. Lertsatitthanakorn, Procedia Engineering, 69 (2014) 1437.
8. J. Choma, M. Marszewski, L. Osuchowski, J. Jagiello, A. Dziura, M. Jaroniec, ACS Sustainable Chemistry & Engineering, 3 (2015) 733.
9. J. Choma, Ł. Osuchowski, M. Jaroniec, Ochrona Środowiska, 36 (2014) 3.
10. K. Jedynak, B. Charmas, Materials, 14 (2021) 3859.
11. K. Jedynak, M. Repelewicz, K. Kurdziel, D. Wideł, Desalination and Water Treatment, 190 (2020) 294.

SYNTEZA I BADANIE FIZYKOCHEMICZNYCH WŁAŚCIWOŚCI MATERIAŁÓW METALOORGANICZNYCH

K. JEDYNAK¹, B. CHARMAS², ¹Uniwersytet Jana Kochanowskiego, Wydział Nauk Ścisłych i Przyrodniczych, Instytut Chemii, ul. Uniwersytecka 7, 25-406 Kielce, ²Uniwersytet Marii Curie-Skłodowskiej, Wydział Chemii, Katedra Chromatografii, Pl. Marii Skłodowskiej-Curie 3, 20-031 Lublin.

Abstrakt: W pracy przedstawiono dwa materiały metaloorganiczne (MOF): MOF-5(Zn), nazwa systematyczna: 1,4-benzenodikarboksylan cynku oraz ZIF-8 (ZnO–Zn), nazwa systematyczna: cynk-2-metyloimidazol syntetyzowane solwotermicznie. Właściwości fizykochemiczne otrzymanych materiałów MOF porównano z komercyjnym materiałem Basolite Z377(Zn) (nazwa systematyczna: 1,3,5-tri(4-karboksyfenilo)benzoesan cynku). Właściwości materiałów scharakteryzowano za pomocą adsorpcji N₂, skaningowej mikroskopii elektronowej (SEM), analizy termicznej (TG, DTG i DTA), oraz dyfrakcji promieniowania rentgenowskiego (XRD). Dodatkowo przeprowadzono wstępne testy chemisorpcji na zsyntetyzowanych materiałach MOF i materiale komercyjnym. Badane materiały charakteryzują się dużą powierzchnią właściwą (1489 do 3717 m²/g) i całkowitą objętością porów (0,97 do 1,76 cm³/g) oraz dobrze rozwiniętą strukturą mikroporowatą w związku z tym mogą być potencjalnymi adsorbentami zanieczyszczeń z fazy gazowej.

Wprowadzenie: Materiały MOF (sieci metaloorganiczne) z ang. metal-organic frameworks – to związki cieszące się ogromnym zainteresowaniem środowiska naukowego z uwagi na ich unikalne właściwości fizykochemiczne: dużą powierzchnię właściwą, rozwiniętą strukturę porowatą oraz bardzo dobre właściwości adsorpcyjne [1]. Charakteryzują się budową modułową, która oferuje ogromną różnorodność strukturalną i szerokie możliwości do tworzenia materiałów o dostosowanych właściwościach [2]. Związki typu MOF to połączenia jonu metalu (węzła metalicznego) z ligandami organicznymi (łącznikami/mostkami) za pomocą wiązania koordynacyjnego, wskutek czego powstają struktury krystaliczne o uporządkowanym układzie porów [1,3]. Znane są różne metody otrzymywania tych materiałów, min. metoda solwotermalna, synteza elektrochemiczna oraz trybochemiczna, reakcje wspomagane promieniowaniem mikrofalowym czy ultradźwiękami [4]. MOF wykazują obiecujący potencjał w dziedzinie magazynowania i separacji gazów [5], magazynowaniu energii [6], katalizie [7], w medycynie (nośniki leków) [8] lub w luminescencji [9].

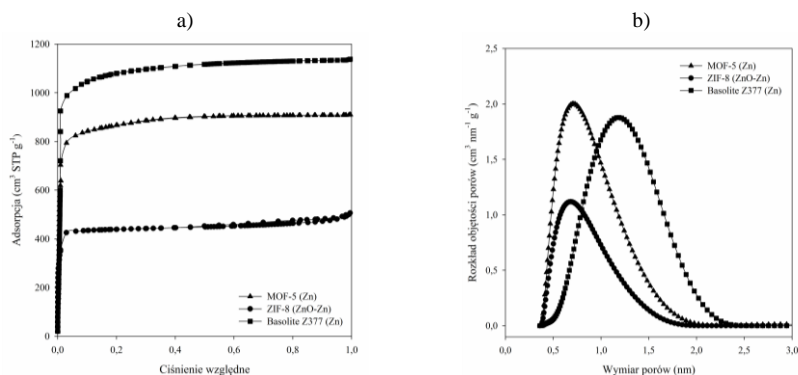
Część eksperymentalna: Dwa materiały MOF zsyntezowano zgodnie ze zmodyfikowaną procedurą przedstawioną w pracy [10]. Odczynniki użyte do syntez oraz komercyjny MOF ZIF-8 zakupiono w Sigma-Aldrich.

Przebieg syntezy MOF-5: 0,5065 g kwasu 1,4-dibenzenokarboksylowego (H₂BDC) rozpuszczono w 40 ml dimetyloformamidu (DMF). Mieszaninę mieszano przez 15 minut, 400 obr./min. W tym czasie dodano mieszając trietyloaminę: 0,85 ml. Następnie rozpuszczono 1,699 g octanu cynku w 50 ml DMF – mieszano (15 min.). Otrzymany roztwór octanu cynku w DMF dodano do roztworu głównego. Całość mieszano w temperaturze pokojowej przez 2,5 godziny. Po tym czasie, mieszaninę przesączono,

zebrano biały osad, który kolejno przemyto na leжку 60 ml DMF i przeniesiono do suchej zlewki. Osad zanurzono na noc w 60 ml DMF. Po upływie 24 godzin DMF zlane i biały osad zalano 60 ml chloroformu. Porcję chloroformu wymieniano na nową przez kolejne trzy dni. Kolejnym etapem syntezy było suszenie otrzymanego związku w suszarce próżniowej w 120 °C przez 6 godzin.

Przebieg syntezy ZIF-8: 0,407g ZnO dodano do 5 ml wody dejonizowanej (powstaje zawiesina). W tym samym czasie 1,1 g octanu cynku rozpuszczono w 5 ml wody dejonizowanej. Zawiesinę i roztwór zmieszano razem, a następnie dodano 5 ml DMF i mieszano w temperaturze pokojowej przez 24 godziny. Po tym czasie 3 ml powyższej zawiesiny dodano do 0,493 g 2-metyloimidazolu rozpuszczonego w 9 ml DMF przy energicznym mieszanii i dalej mieszano przez 10 minut. Osad odsączono i przemyto 20 ml DMF oraz porcją 20 ml metanolu 3 razy. Kolejnym etapem syntezy było suszenie otrzymanego związku w suszarce próżniowej w 80 °C przez 12 godzin.

Wyniki: Doświadczalne niskotemperaturowe izotermi adsorpcji azotu oraz funkcje rozkładu objętości porów (obliczone z izotermi adsorpcji z N₂ za pomocą programu SAIEUS i modelu NLDFT) przedstawiono na rys.1. Powołując się na klasyfikację IUPAC, otrzymane izotermi adsorpcji azotu (rys.1a) należą do izoterm typu I, który jest charakterystyczny dla adsorbentów mikroporowatych [11]. Analizując funkcje rozkładu objętości porów (rys.1b) dla badanych MOF zaobserwowano, że każda z przedstawionych krzywych zawiera jedno maksimum, które odpowiada mikroporom. Wysokości poszczególnych pików i ich dyspersja są różne dla badanych materiałów, wskazują one na znaczny udział mikroporów w całkowitej porowatości badanych materiałów.



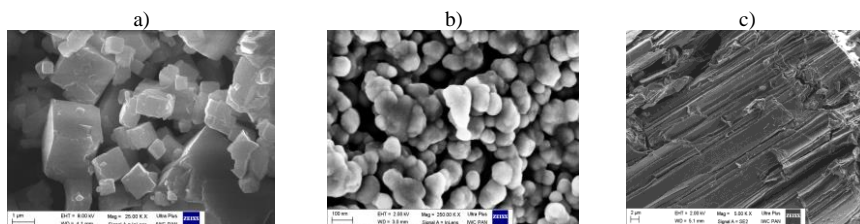
Rys.1. Izotermi adsorpcji N₂ oraz funkcje rozkładu objętości porów dla badanych materiałów MOF.

W Tabeli 1 przedstawiono parametry strukturalne wyznaczone na podstawie izoterm adsorpcji. Badane materiały MOF charakteryzują się dużymi powierzchniami właściwymi (S_{BET}) od 1489 do 3717 m²/g, ponadto wykazują znaczny udział mikroporów w swojej strukturze od 79% (ZIF-8) do 99% (Basolite Z377).

Tabela 1. Parametry struktury porowatej dla badanych materiałów MOF.

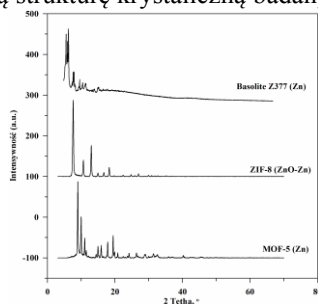
Material MOF	S_{BET} (m ² /g)	V_t (cm ³ /g)	V_{ultra}^{DFT} (cm ³ /g)	V_{mikro}^{DFT} (cm ³ /g)	W_{mikro}^{DFT} (nm)
MOF-5(Zn)	2962	1,43	0,42	1,40	0,72
ZIF-8(ZnO-Zn)	1489	0,97	0,25	0,75	0,68
Basolite Z377 (Zn)	3717	1,76	0,06	1,74	1,19

Do scharakteryzowania morfologii materiałów MOF wykorzystano skaningową mikroskopię elektronową (SEM) (rys.2a-c). W materiale MOF-5(Zn) (rys.2a) można zaobserwować dużą regularność jego kryształów. Kryształy te mają sześcienny kształt i wymiary w zakresie od 1 do 2 μm. Kryształy ZIF-8(ZnO-Zn) (rys.2b) to w większości wielościany o gładkiej powierzchni. W przypadku Basolite Z377 (rys.2c) wyraźnie widoczna jest struktura warstwowa.



Rys.2. Zdjęcia SEM dla badanych materiałów MOF.

Widma XRD (rys.3) charakteryzują się wąskimi pikami o małej intensywności ze względu na dobrze rozwiniętą strukturę krystaliczną badanych materiałów MOF.



Rys.3. Widma XRD dla badanych materiałów MOF.

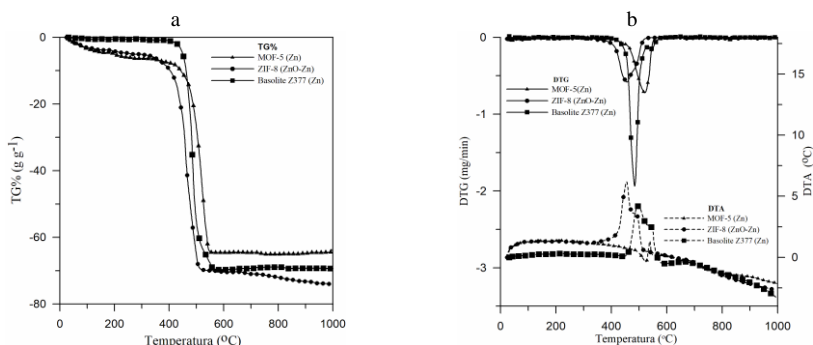
Wyniki adsorpcji i TPD NH₃ przedstawiono w Tabeli 2.

Tabela 2. Adsorpcja i TPD NH₃ na badanych materiałach MOF.

Material MOF	Adsorpcja NH ₃ (mmol/g) T = 20°C, p ~750 mmHg	TPD NH ₃ (mmol/g) T = 200°C, p ~ 750 mmHg	
		T _{max} (°C)	Desorpcja
MOF-5(Zn)	12,3	186	10,13
ZIF-8(ZnO-Zn)	7,1	163	5,10
Basolite Z377 (Zn)	14,3	132	11,21

Odnosząc się do parametrów struktury porowatej badanych materiałów MOF (Tabela 1) łatwo zauważyć zależność między powierzchnią S_{BET} , a efektywnością badanych materiałów w procesie adsorpcji NH_3 . Im większa jej wartość, tym więcej adsorbentu może zaadsorbować dany MOF. Basolite Z377 ma największą wartość S_{BET} ze wszystkich badanych materiałów ($3717 \text{ m}^2/\text{g}$), a więc na jego powierzchni zaadsorbowała się największa ilość gazowego amoniaku ($14,3 \text{ mmol/g}$). Na MOF-5 o powierzchni $2962 \text{ m}^2/\text{g}$ zaadsorbowało się $12,3 \text{ mmol/g}$ gazowego NH_3 , z kolei na ZIF-8 o najmniejszej powierzchni równej $1489 \text{ m}^2/\text{g}$ zaadsorbowało się $7,1 \text{ mmol/g}$ tego gazu.

Analiza termogravimetryczna (TG i DTG) oraz różnicowa analiza termiczna (DTA) wykazały, że badane materiały MOF wykazują zróżnicowaną stabilność termiczną (rys.4). Największą stabilnością charakteryzuje się Basolite Z377.



Rys.4. TG (a), DTG oraz DTA (b) dla badanych materiałów MOF.

Wnioski: W pracy zbadano właściwości fizykochemiczne zsyntezowanych MOF i porównano je z materiałem komercyjnym. Otrzymane MOF charakteryzują się dużą powierzchnią w zakresie od 1489 do $3717 \text{ m}^2/\text{g}$, bardzo dobrze rozwiniętą strukturą krystaliczną, różną morfologią oraz zróżnicowaną termiczną stabilnością. Otrzymane materiały MOF są obiecującymi adsorbentami do usuwania NH_3 z fazy gazowej.

Badania zostały sfinansowane finansowane ze środków Ministerstwa Edukacji i Nauki – projekt badawczy SUPB.RN.23.254

Literatura:

1. S. Szeligowska, J. Choma, M. Jaroniec, Wiadomości Chemiczne, 71 (2017) 299.
2. V.V. Butova, M.A. Soldatov, A.A. Guda, K.A. Lomachenko, C. Lamberti, Russian Chemical Reviews, 85 (2016) 280.
3. P. Florczak, E. Janiszewska, K. Kędzierska, S. Kowalak, Wiadomości Chemiczne, 65 (2011) 5.
4. N. Stock, S. Biswas, Chemical Review, 112 (2012) 933.
5. J.R. Karra, B.E. Grabicka, Y. Huang, K.S. Walton, Journal of Colloid and Interface Science, 392 (2013) 331.
6. B. Szcześniak, J. Choma, M. Jaroniec, Advances in Colloid and Interface Science, 243 (2017) 46.
7. S. Bhattacharjee, D.A. Yang, W.S. Ahn, Chemical Communications, 47(2011) 3637.
8. G. Wyszogrodzka, P. Dorożyński, Polimers in Medicine, 4 (2015) 81.
9. N.A. Khan, M.M. Haque, S.H. Jhung, Inorganic Chemistry, 31 (2010) 4975.
10. S. Gwardiak, B. Szcześniak, J. Choma, M. Jaroniec, Journal of Porous Materials, 26 (2019) 775.
11. J. Choma, M. Jaroniec, Interface Science and Technology, 7 (2006) 107.

ZASTOSOWANIE KOMPOZYTÓW ALGINIANOWYCH W PROCESIE SORPCJI JONÓW Sm(III) I Ho(III)

D. FILA, A. TROJANOWSKA, Z. HUBICKI, D. KOŁODYŃSKA, Uniwersytet Marii Curie-Skłodowskiej, Wydział Chemii, Instytut Nauk Chemicznych, Katedra Chemii Nieorganicznej, pl. Marii Skłodowskiej-Curie 2, 20-031 Lublin.

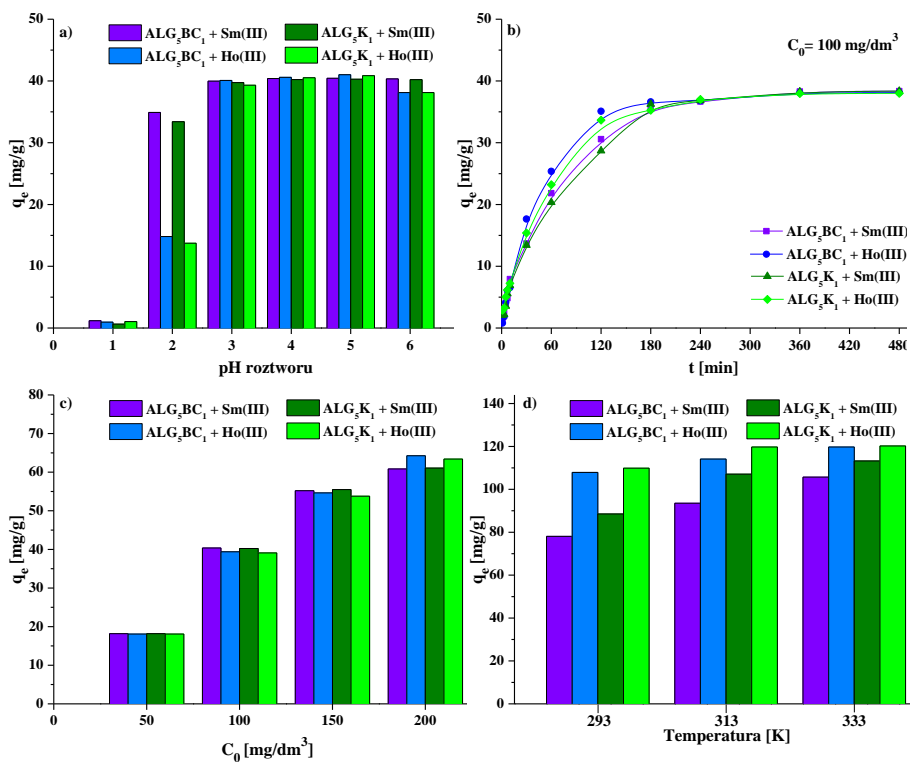
Abstrakt: W niniejszej pracy przeprowadzono proces sorpcji jonów pierwiastków ziem rzadkich samaru(III) i holmu(III) na dwóch kompozytach alginianowych: alginian wapnia-biowęgla (ALG_5BC_1) oraz alginian wapnia-klinoptylolit (ALG_5K_1). Celem pracy było wyznaczenie najbardziej optymalnych parametrów wpływających na proces sorpcji wybranych pierwiastków ziem rzadkich na w/w kompozytach.

Wprowadzenie: Materiały kompozytowe to materiały charakteryzujące się strukturą niejednorodną. Powstają poprzez połączenie co najmniej dwóch lub więcej składników, często o różnych właściwościach. Połączenie to powoduje utworzenie nowej substancji, której właściwości przewyższają właściwości oryginalnych składników. Większość kompozytów powstaje poprzez dodatek większej ilości jednego materiału (matrycy) i umieszczenie go wokół włókien lub fragmentów drugiego materiału (dodatku) [1]. W ostatnich latach coraz częściej stosuje się techniki adsorpcyjne wykorzystujące naturalne kompozyty polimerowe w celu adsorpcji barwników, jonów metali ciężkich lub pierwiastków ziem rzadkich jako alternatywę dla tradycyjnych procedur oczyszczania ścieków. Chitozan, chityna, celuloza, pektyna, lignina i alginian są naturalnymi biopolimerami stosowanymi w oczyszczaniu ścieków, ponieważ zawierają grupy aminowe, karboksylowe i hydroksylowe, które mogą działać jako aktywne miejsca sorpcyjne [2]. Zdolność pochłaniania jonów metali i barwników przez adsorbent zależy w dużej mierze od jego powierzchni, struktury i obecnych w nim grup funkcyjnych. Najczęściej jednak naturalne polimery muszą być modyfikowane celem zwiększenia ich powierzchni właściwej oraz wprowadzenia dodatkowych grup funkcyjnych, co może przyczynić się do poprawy ich pojemności sorpcyjnych. Aby poprawić właściwości fizyczne alginianu, np. właściwości mechaniczne, do jego struktury wprowadza się inne substancje w celu utworzenia kompozytów alginianowych. Kompozyty alginianowe są produkowane w różnych formach, wśród których najpopularniejsze są włókna, nanocząstki, mikrocząstki oraz hydrożele [3]. Kompozyty alginianowe powstają poprzez dodatek polimerów naturalnych takich jak: kolagen, żelatyna i chitozan, polimerów syntetycznych takich jak: polilaktyd i polipirol oraz związków nieorganicznych takich jak: tetraetyloortokrzemian (TEOS) i hydroksyapatyt (HA). Do matrycy alginianowej wprowadzane są również innego rodzaju materiały, takie jak ceramika, bioszko, nieorganiczne nanocząstki i nieorganiczne materiały na bazie węgla [4]. Celem badań była synteza dwóch kompozytów na bazie alginianu i ich zastosowanie do odzysku jonów Sm(III) i Ho(III) z roztworów wodnych.

Część eksperymentalna: Zsyntetyzowano dwa kompozyty alginianowe: alginian-biowęgla (ALG_5BC_1) oraz alginian-klinoptylolit (ALG_5K_1) w postaci kulek o 20% zawartości dodatków stosując metodę sieciowania zewnętrznego roztworem $CaCl_2$. Tak zsyntezowane biosorbenty poddano badaniom efektywności sorpcji jonów Sm(III)

i Ho(III) z roztworów wodnych metodą statyczną badając wpływ pH roztworu, czasu kontaktu faz, stężenia początkowego roztworu oraz temperatury. W następnym etapie wyznaczono parametry kinetyczne i równowagowe procesu sorpcji stosując liniowe postacie modeli kinetycznych pseudo-pierwszego i pseudo-drugiego rzędu oraz modeli izoterm Langmuira, Freundlicha, Temkina i Dubinina-Raduszkiewicza.

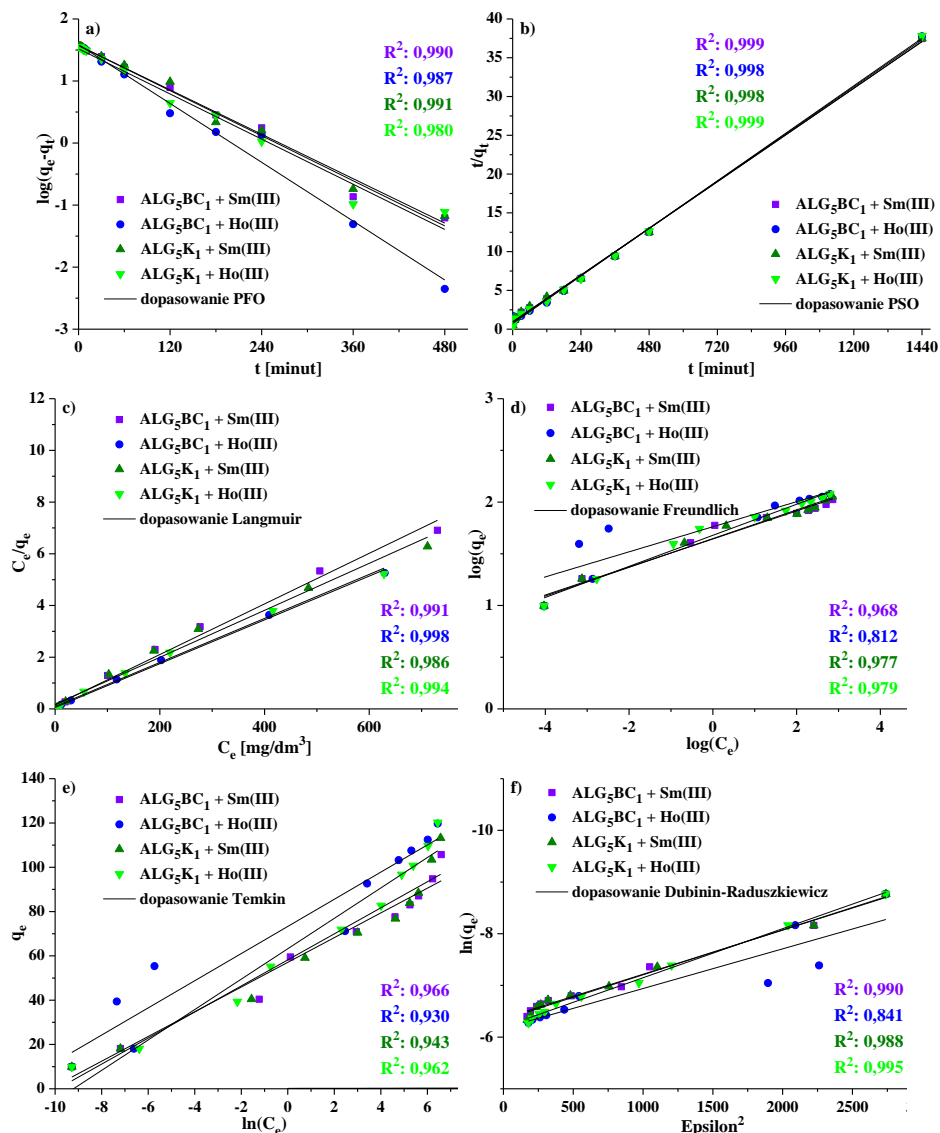
Wyniki: Optymalizacja procesu sorpcji polegała na wyselekcjonowaniu najkorzystniejszych warunków procesu badając wpływ pH roztworu (warunki: pH= 1-6, $C_0= 100 \text{ mg/dm}^3$, $m= 0,05 \text{ g}$, $V= 20 \text{ cm}^3$, $t= 480 \text{ minut}$, $T= 293 \text{ K}$), czasu kontaktu faz (warunki: $t= 1-480 \text{ minut}$, $\text{pH}= 5$, $C_0= 100 \text{ mg/dm}^3$, $m= 0,05 \text{ g}$, $V= 20 \text{ cm}^3$, $T= 293 \text{ K}$), stężenia początkowego roztworu (warunki: $C_0= 25-500 \text{ mg/dm}^3$, $\text{pH}= 5$, $m= 0,05 \text{ g}$, $V= 20 \text{ cm}^3$, $t= 480 \text{ minut}$, $T= 293 \text{ K}$) oraz temperatury ($T= 293-333 \text{ K}$, $C_0= 500 \text{ mg/dm}^3$, $\text{pH}= 5$, $m= 0,05 \text{ g}$, $V= 20 \text{ cm}^3$, $t= 1440 \text{ minut}$). Wyniki przedstawiono na rys.1.



Rys.1. Wydajność sorpcji jonów Sm(III) i Ho(III) na ALG₅BC₁ i ALG₅K₁ w zależności od: a) pH roztworu, b) czasu kontaktu faz, c) stężenia początkowego roztworu i d) temperatury.

Na podstawie uzyskanych wyników ustalono, że najkorzystniejsze parametry prowadzenia procesu sorpcji jonów Sm(III) i Ho(III) na otrzymanych kompozytach alginianowych to: $\text{pH}= 5$, $t= 240 \text{ minut}$, $C_0= 200 \text{ mg/dm}^3$, $T= 333 \text{ K}$. Dla wyznaczonych warunków

przeprowadzono dalsze badania kinetyczne i równowagowe. Uzyskane dane eksperymentalne dopasowywano stosując liniowe postacie modeli kinetycznych pseudo-pierwszego rzędu (PFO) i pseudo-drugiego rzędu (PSO) oraz modeli izoterm Langmuira, Freundlicha, Temkina i Dubinina-Raduszkiewicza. Wyniki przedstawiono na rys.2.



Rys.2. Dopasowanie danych eksperymentalnych do modeli kinetycznych: a) PFO, b) PSO oraz modeli izoterm: c) Langmuira, d) Freundlicha, e) Temkina i f) Dubinina-Raduszkiewicza.

Na podstawie wartości współczynnika korelacji R² (rys.2) stwierdzono, że model kinetyczny pseudo-drugiego rzędu jest bardziej odpowiedni do opisu kinetyki adsorpcji niż model kinetyczny pseudo-pierwszego rzędu. Dodatkowo na jego podstawie

wykazano, że im wyższe stężenie początkowe roztworu jonów Sm(III) i Ho(III) tym kinetyka procesu jest wolniejsza.

Biorąc pod uwagę wyniki otrzymane z dopasowania danych eksperymentalnych do modeli izoterm zaobserwowano, że dane doświadczalne zostały dobrze dopasowane do modelu izoterm Langmuira z maksymalną jednowarstwową pojemnością adsorpcyjną wynoszącą względem Sm(III) dla kompozytu ALG₅BC₁ 102,15 mg/g i 118,02 mg/g względem Ho(III). Dla kompozytu ALG₅K₁ wartości te wynoszą odpowiednio: 109,98 mg/g dla Sm(III) i 120,40 mg/g dla Ho(III).

Wnioski: Badania wykazały, że zsyntetyzowane kompozyty alginianowe: ALG₅BC₁ i ALG₅K₁ posiadają wysoką zdolność adsorpcji jonów Sm(III) i Ho(III). Wydajność sorpcji zależała w głównej mierze od pH roztworu, czasu oddziaływania sorbentów z roztworem jonów metali, stężenia początkowego roztworu i temperatury. Sorpcja była najefektywniejsza dla pH 5 oraz temperatury 333 K. Czas ustalenia równowagi sorpcyjnej zależał od zastosowanego stężenia początkowego roztworu jonów Sm(III) i Ho(III). Zgodnie z przeprowadzonymi badaniami kinetycznymi i równowagowymi proces sorpcji przebiegał zgodnie z modelem kinetycznym pseudo-drugiego rzędu oraz modelem izoterm Langmuira. Otrzymane wyniki badań sorpcji na kompozytach alginianowych są obiecującym początkiem badań nad opracowaniem efektywnej metody odzysku pierwiastków ziem rzadkich z roztworów wodnych.

Badania zostały sfinansowane ze środków Narodowego Centrum Nauki zgodnie z decyzją nr 2019/35/N/ST8/01390

Literatura:

1. M. Jawaid, M. Thariq, N. Saba, Durability and life prediction in biocomposites, fibre-reinforced composites and hybrid composites, Woodhead Publishing Series in Composites Science and Engineering, Woodhead Publishing, Wielka Brytania, 2019.
2. G.Ö. Kayan, A. Kayan, Journal of Polymers and the Environment, 29 (2021) 3477.
3. K. Zdiri, A. Cayla, A. Elamri, A. Erard, F. Salaun, Journal of Functional Biomaterials, 13 (2022) 117.
4. R.A. Raus, W.M. Fazli, W. Nawawi, R.R. Nasarudin, Asian Journal of Pharmaceutical Sciences, 16 (2021) 280.

KOMPOZYTY POLIMERÓW BIODEGRADOWALNYCH JAKO ADSORBENTY PIERWIĄSKÓW ZIEM RZADKICH

D. FILA, S. RODZIK, Z. HUBICKI, D. KOŁODYŃSKA, Uniwersytet Marii Curie-Skłodowskiej, Wydział Chemii, Instytut Nauk Chemicznych, Katedra Chemii Nieorganicznej, pl. Marii Skłodowskiej-Curie 2, 20-031 Lublin.

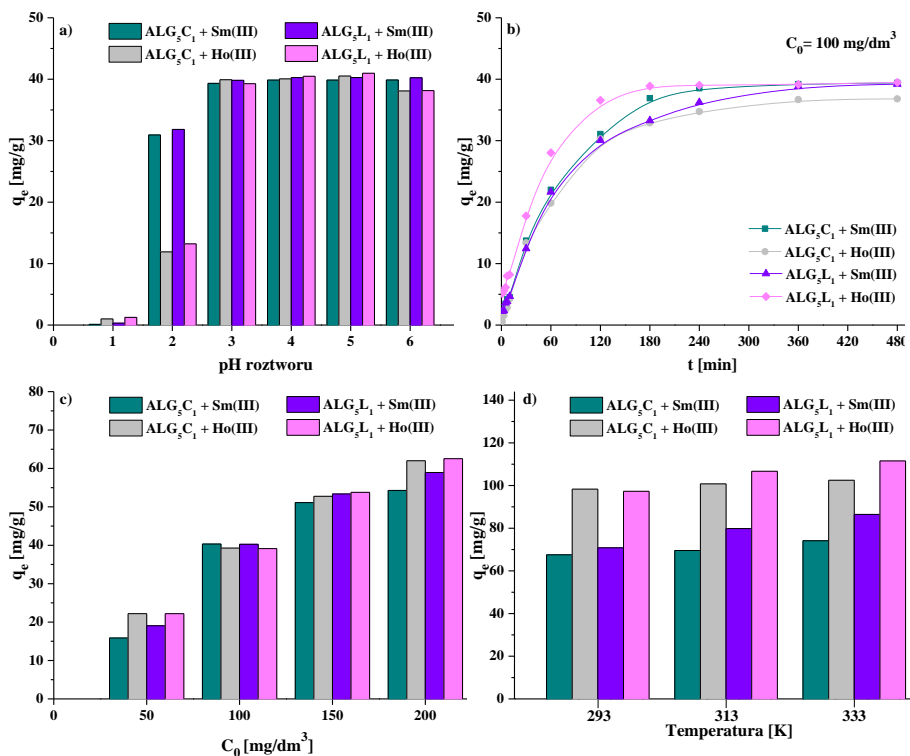
Abstrakt: W niniejszej pracy zaproponowano metodę syntezy dwóch rodzajów sorbentów na bazie polimerów biodegradowalnych, gdzie jako matrycę zastosowano alginian sodu, a jako dodatki celulozę i ligninę. Zsyntezowane materiały oznaczono jako alginian wapnia-celuloza (ALG_5C_1) oraz alginian wapnia-lignina (ALG_5L_1) i zbadano pod kątem przydatności do odzysku pierwiastków ziem rzadkich samaru(III) i holmu(III) z roztworów wodnych. Oszacowano również podstawowe parametry kinetyczne i równowagowe procesu adsorpcji stosując modele kinetyczne pseudo-pierwszego i pseudo-drugiego rzędu oraz modele izoterm Langmuira, Freundlicha, Temkina i Dubinina-Raduszkiwicza.

Wprowadzenie: Pierwiastki ziem rzadkich (REE) to kluczowe pierwiastki dla wielu nowoczesnych gałęzi przemysłu, takich jak chemia, elektronika użytkowa, czysta energia, transport, opieka medyczna czy lotnictwo, a ostatnio również znalazły zastosowanie w rolnictwie [1]. Wykorzystywane są w produkcji katalizatorów samochodowych, jak i katalizatorów w rafinacji ropy naftowej, stosuje się je również w luminoforach, telewizorach i wyświetlaczach telefonów komórkowych, jako magnesy trwałe, elementy akumulatorów w pojazdach hybrydowych i elektrycznych oraz w urządzeniach medycznych. W przemyśle lotniczym znalazły zastosowanie w silnikach odrzutowców oraz systemach naprowadzania rakiet [2]. Chiny odpowiadają obecnie za około 90% światowego wydobycia pierwiastków ziem rzadkich. Wiele światowych złóż REE występuje w karbonatytach węglowych czy skałach magmowych, które to są głównym źródłem lekkich pierwiastków ziem rzadkich. Z kolei złoża gliny adsorpcyjnej znajdujące się w południowej części Chin odpowiadają za główne źródło pozyskiwania ciężkich pierwiastków ziem rzadkich [3]. Szerokie zastosowanie tego typu pierwiastków i ich przeważająca produkcja w Chinach prowadzi do wyczerpywania się ich naturalnych zasobów i problemów z ich dostępnością. Aby temu zapobiec, poszukuje się alternatywnych źródeł wtórnych REE a następnie skutecznych metod ich odzysku. Adsorpcja uważana jest za istotną metodę w usuwaniu wszelkiego rodzaju zanieczyszczeń z roztworów ze względu na łatwość jej prowadzenia oraz dostęp do szerokiej gamy adsorbentów [4]. Celem prowadzonych badań było oszacowanie zdolności sorpcyjnych nowo zsyntezowanych kompozytów na bazie polimeru biodegradowalnego – alginianu.

Część eksperymentalna: Do syntezy kompozytów alginianowych zastosowano jako matrycę – sól sodową kwasu alginowego firmy Carl Roth (Niemcy), zaś jako dodatki: mikrokryształiczną celulozę firmy Sigma Aldrich (Niemcy) oraz ligninę firmy Sigma Aldrich (Niemcy). Jako środek sieciujący zastosowano chlorek wapnia firmy Chempur (Polska). Do produkcji kulek kompozytów alginianowych użyto pompy perystaltycznej BT100S-1 firmy Lead Fluid Technology Company (Chiny). Otrzymane kompozyty poddano badaniom efektywności sorpcji jonów Sm(III) i Ho(III) z roztworów wodnych

metodą statyczną. Zbadano wpływ pH roztworu wyjściowego, czasu kontaktu faz, stężenia początkowego oraz temperatury na zdolność sorpcyjną kompozytów ALG_5C_1 i ALG_5L_1 wobec jonów $Sm(III)$ lub $Ho(III)$. Wpływ pH roztworu wyjściowego badano w zakresie pH 1-6, wpływ czasu kontaktu faz w zakresie 1-1440 minut, wpływ stężenia początkowego w zakresie $50-200\text{ mg/dm}^3$ oraz wpływ temperatury w zakresie $293-333\text{ K}$. Jako stałe parametry zastosowano: masę kompozytów równą $0,05\text{ g}$ oraz objętość roztworu równą 20 cm^3 . W następnym etapie wyznaczono parametry kinetyczne i równowagowe procesu sorpcji stosując modele kinetyczne pseudo-pierwszego (PFO) i pseudo-drugiego (PSO) rzędu oraz modele izoterm Langmuira, Freundlicha, Temkina i Dubinina-Raduszkiwicza.

Wyniki: Otrzymane wartości pojemności sorpcyjnych kompozytów ALG_5C_1 i ALG_5L_1 wobec jonów $Sm(III)$ lub $Ho(III)$ w zależności od badanych parametrów przedstawiono na rys.1.



Rys.1. Efektywność sorpcji jonów $Sm(III)$ i $Ho(III)$ na kompozytach ALG_5C_1 i ALG_5L_1 w zależności od: a) pH roztworu, b) czasu kontaktu faz, c) stężenia początkowego roztworu i d) temperatury.

Wykazano, że kompozyty alginianowe wykazują dobre właściwości sorpcyjne względem badanych jonów w szerokim zakresie pH tj. między 3 a 6 (rys.1a). Najwyższy stopień usuwania jonów $Sm(III)$ i $Ho(III)$ uzyskano dla roztworów o $pH=5$, gdzie odnotowano wartości %S w przedziale 98,52-99,79% dla ALG_5C_1 oraz 99,53-99,87%

dla ALG_5L_1 . Stosując stężenie początkowe jonów metali równe 100 mg/dm^3 zaobserwowano, że czas ustalenia równowagi sorpcyjnej był różny w zależności od sorbentu i jonu metalu i wynosił: 180 minut w przypadku sorpcji jonów Ho(III) na ALG_5L_1 , 240 minut w przypadku sorpcji jonów Sm(III) na ALG_5C_1 oraz 360 minut w przypadku sorpcji jonów Sm(III) na ALG_5L_1 i sorpcji jonów Ho(III) na ALG_5C_1 (rys.1b). Wzrost stężenia początkowego roztworu od 50 do 200 mg/dm^3 spowodował wzrost wartości pojemności sorpcyjnych kompozytów (rys.1c). Podobne zależności zaobserwowano w przypadku wzrostu temperatury (rys.1d). Zwiększając temperaturę z 293 do 333 K nastąpił wzrost efektywności sorpcji o $6,61 \text{ mg/g}$ w przypadku sorpcji jonów Sm(III) na ALG_5C_1 , o $2,45 \text{ mg/g}$ w przypadku sorpcji jonów Ho(III) na ALG_5C_1 , o $15,64 \text{ mg/g}$ w przypadku sorpcji jonów Sm(III) na ALG_5L_1 oraz o $14,27 \text{ mg/g}$ w przypadku sorpcji jonów Ho(III) na ALG_5L_1 .

Najbardziej znanymi modelami stosowanymi do opisu kinetyki procesu adsorpcji są dwa modele kinetyczne: pseudo-pierwszego rzędu (PFO) oraz pseudo-drugiego rzędu (PSO). Dzięki zastosowaniu modeli kinetycznych można uzyskać informacje odnośnie kinetyki pochłaniania substancji, które są niezbędne do wyboru optymalnych warunków procesu adsorpcji. Przewidywanie szybkości adsorpcji jest istotnym czynnikiem w projektowaniu układu adsorpcyjnego.

Z kolei najczęściej stosowanymi modelami izoterm do opisu adsorpcji z układów ciało stałe-ciecz są modele izoterm: Langmuira, Freundlicha, Temkina i Dubinina-Raduszkiewicza. Izotermy adsorpcji stosowane są do oceny ilościowej zdolności adsorpcyjnej adsorbenta, które wyraża się jako związek między ilością zaadsorbowanej substancji przez jednostkę masy adsorbenta a stężeniem równowagowym adsorbentu w stałej temperaturze. Warunkiem koniecznym do uzyskania wiarygodnych wyników jest odpowiedni czas do osiągnięcia stanu równowagi pomiędzy adsorbentem a adsorbentem. Interpretacja uzyskanych izoterm poprzez wyznaczenie parametrów równowagowych pozwala uzyskać cenne informacje na temat rodzaju oddziaływań między jodem metalu a adsorbentem oraz charakteru zachodzącego procesu sorpcji.

Dopasowanie danych eksperymentalnych do danych teoretycznych uzyskanych z modeli matematycznych, zarówno z modeli kinetycznych, jak i modeli izoterm, analizowano porównując uzyskane wartości współczynnika korelacji R^2 : Dla modeli kinetycznych:

Dla modelu PFO: $0,987$ ($ALG_5C_1 + \text{Sm(III)}$), $0,986$ ($ALG_5C_1 + \text{Ho(III)}$), $0,996$ ($ALG_5L_1 + \text{Sm(III)}$), $0,943$ ($ALG_5L_1 + \text{Ho(III)}$).

Dla modelu PSO: $0,997$ ($ALG_5C_1 + \text{Sm(III)}$), $0,997$ ($ALG_5C_1 + \text{Ho(III)}$), $0,998$ ($ALG_5L_1 + \text{Sm(III)}$), $0,999$ ($ALG_5L_1 + \text{Ho(III)}$).

Dla modeli adsorpcyjnych:

Dla modelu izoterm Langmuira: $0,997$ ($ALG_5C_1 + \text{Sm(III)}$), $0,995$ ($ALG_5C_1 + \text{Ho(III)}$), $0,998$ ($ALG_5L_1 + \text{Sm(III)}$), $0,997$ ($ALG_5L_1 + \text{Ho(III)}$).

Dla modelu izoterm Freundlicha: $0,940$ ($ALG_5C_1 + \text{Sm(III)}$), $0,962$ ($ALG_5C_1 + \text{Ho(III)}$), $0,950$ ($ALG_5L_1 + \text{Sm(III)}$), $0,971$ ($ALG_5L_1 + \text{Ho(III)}$).

Dla modelu izoterm Temkina: $0,952$ ($ALG_5C_1 + \text{Sm(III)}$), $0,939$ ($ALG_5C_1 + \text{Ho(III)}$), $0,948$ ($ALG_5L_1 + \text{Sm(III)}$), $0,950$ ($ALG_5L_1 + \text{Ho(III)}$).

Dla modelu izoterm Dubinina-Raduszkiewicza: $0,942$ ($ALG_5C_1 + \text{Sm(III)}$), $0,963$ ($ALG_5C_1 + \text{Ho(III)}$), $0,949$ ($ALG_5L_1 + \text{Sm(III)}$), $0,974$ ($ALG_5L_1 + \text{Ho(III)}$).

Na podstawie uzyskanych wartości parametru R^2 , stwierdzono, że spośród modeli kinetycznych, model kinetyczny pseudo-drugiego rzędu opisuje lepiej dane eksperymentalne. Z kolei spośród zastosowanych modeli izoterm, model izoterm Langmuira

najlepiej dopasowywał się do uzyskanych danych eksperymentalnych. Na podstawie modelu izotermi Langmuira oszacowano maksymalną pojemność adsorpcyjną monowarstwy, która wynosiła: dla kompozytu ALG₅C₁: 74,11 mg/g w przypadku sorpcji jonów Sm(III) i 101,22 mg/g w przypadku sorpcji jonów Ho(III), zaś dla kompozytu ALG₅L₁: 85,45 mg/g w przypadku sorpcji jonów Sm(III) i 110,28 mg/g w przypadku sorpcji jonów Ho(III). Na podstawie uzyskanych wartości pojemności adsorpcyjnych odnotowano, że zsyntezowane kompozyty alginianowe wykazały wyższe powinowactwo do jonów Ho(III).

Wnioski: W niniejszej pracy oceniono adsorpcję jonów Sm(III) i Ho(III) stosując dwa kompozyty alginianowe z dodatkiem celulozy lub ligniny. Adsorpcja jonów metali była w dużym stopniu zależna od warunków eksperymentalnych i rodzaju kompozytu. Stwierdzono, że kompozyt ALG₅L₁ osiągnął wyższą pojemność adsorpcyjną wobec jonów Sm(III) i Ho(III) niż kompozyt ALG₅C₁. Dodatkowo wykazano, że temperatura miała większy wpływ na uzyskane wartości pojemności równowagowych dla kompozytu alginianowo-ligninowego. Do opisu adsorpcji jonów Sm(III) i Ho(III) na kompozytach alginianowych można zastosować model izotermi Langmuira, który sugeruje adsorpcję monowarstwową. Kinetykę procesu sorpcji najlepiej opisywał model kinetyczny pseudo-drugiego rzędu. Zsyntezowane kompozyty wykazały istotną rolę w usuwaniu znacznych ilości Sm(III) i Ho(III) z roztworów wodnych, co dowodzi możliwości ich zastosowania do usuwania tego typu jonów metali z rzeczywistych ścieków na dużą skalę.

Badania zostały sfinansowane ze środków Narodowego Centrum Nauki zgodnie z decyzją nr 2019/35/N/ST8/01390

Literatura:

1. S.J. Ramos, G.S. Dinali, C. Oliveira, G.C. Martins, C.G. Moreira, J.O. Siqueira, L.R.G. Guilherme, *Current Pollution Report*, 2 (2016) 28.
2. M. Humphries, *Rare Earth Elements: The Global Supply Chain*, 2013.
3. J. Schulz, J.H. DeYoung, R.R. Seal II, D.C. Bradley, *Critical Mineral Resources of the United States-Economic and Environmental Geology and Prospects for Future Supply*, U.S. Geological Survey, Reston, Virginia, 2017.
4. J. Wang, S. Zhuang, *Critical Reviews in Environmental Science and Technology*, 47 (2017) 2331.

BADANIA NAD USUWANIEM JONÓW Cd(II) Z EKSTRAKCYJNEGO KWASU FOSFOROWEGO Z ZASTOSOWANIEM SILNIE KWAŚNYCH ŻYWIC JONOWYMIENNYCH

U. RYSZKO¹, D. KOŁODYŃSKA², ¹Sieć Badawcza Łukasiewicz – Instytut Nowych Syntez Chemicznych, Laboratorium Analityczne, al. Tysiąclecia Państwa Polskiego 13a, 24-110 Puławy, ²Uniwersytet Marii Curie-Skłodowskiej, Wydział Chemii, Instytut Nauk Chemicznych, Katedra Chemii Nieorganicznej, pl. Marii Skłodowskiej-Curie 2, 20-031 Lublin.

Abstrakt: W niniejszej pracy przedstawiono wyniki badań oczyszczania przemysłowego, ekstrakcyjnego kwasu fosforowego(V) z jonów Cd(II) z zastosowaniem silnie kwaśnych wymienniczy jonowych AmberLite IRC 120H i Dowex G26. Sorpcję jonów Cd(II) prowadzono metodą statyczną badając wpływ masy jonitu (0,1-6 g), stężenia kwasu fosforowego (1-5 mol/dm³) oraz czasu kontaktu faz (1-30 min) w temperaturze 293 K na wydajność procesu. Wyznaczono charakterystyczne parametry procesu sorpcji, tj. pojemność równowagową (q_e) oraz procent sorpcji (%S), a w przypadku badań kinetyki i równowagi procesu, uzyskane wyniki eksperymentalne oszacowano na podstawie znanych równań i modeli kinetycznych.

Wprowadzenie: Ekstrakcyjny kwas fosforowy (EKF) jest jednym z najważniejszych półproduktów współczesnego przemysłu nawozowego. W Europie najbardziej rozpowszechnionym procesem produkcji EKF jest metoda dwuwodzianowa, polegająca na rozkładzie rud fosforanowych (fosforytów lub apatytów) kwasem siarkowym(VI). Od 84 do 90% światowej produkcji EKF wykorzystywana jest w produkcji nawozów fosforowych [1-2]. Jednakże EKF zawiera zanieczyszczenia, w tym głównie kadm pochodzący ze rud fosforanowych stosowanych w jego produkcji. Kadm obecny w EKF przechodzi przez procesy wzbogacania i zakwaszania podczas produkcji nawozów fosforowych, a jego ilość zależy od określonego procesu produkcyjnego [3]. Długotrwałe stosowanie nawozów może prowadzić do zanieczyszczenia gleby kadmem, który wymywany jest do wód gruntowych i powierzchniowych. Kadm jest pierwiastkiem kancerogennym, ulega bioakumulacji i nie podlega biodegradacji, pozostając w ciągłym obiegu w środowisku naturalnym. Łatwość pobierania kadmu przez rośliny z gleby jest związana z ryzykiem bezpośredniego wprowadzenia go do diety człowieka [4]. Globalny popyt na nawozy fosforowe stale wzrasta, ze względu na wciąż rosnącą populację, a tym samym niesłabnące zapotrzebowanie na żywność. Do 2050 r., aby wyżywić coraz większą liczbę ludności, światowa produkcja żywności powinna wzrosnąć o 70% [4]. Nawozy fosforowe wprowadzane do obrotu na rynek krajowy i europejski powinny spełniać określone wymagania dotyczące jakości i bezpieczeństwa. Dlatego opracowanie skutecznej metody oczyszczania ekstrakcyjnego kwasu fosforowego(V) ze związków kadmu ma kluczowe znaczenie w zapewnieniu wydajnej i bezpiecznej produkcji rolnej.

Część eksperymentalna: Do oceny efektywności usuwania jonów Cd(II) z EKF zastosowano żelowe kationity w formie wodorowej AmberLite IRC 120H (DuPont)

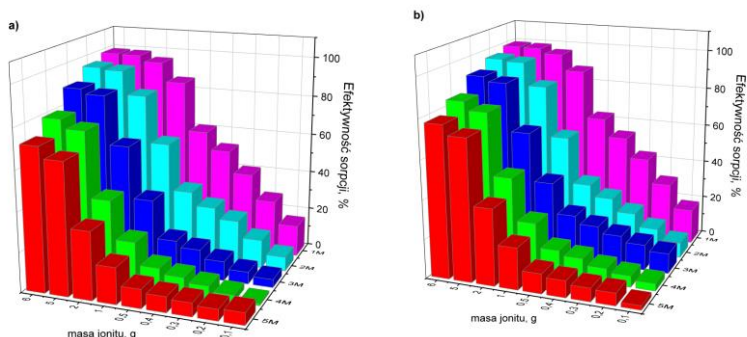
i Dowex G26 (Dow Chemical Company) oraz ekstrakcyjny kwas fosforowy(V) wyprodukowany przez Grupę Azoty Zakłady Chemiczne Police S.A. Badanie procesu sorpcji metodą statyczną przeprowadzono w kolbach stożkowych o pojemności 100 cm³, do których wprowadzano od 0,1 do 6 g jonitu i 30 cm³ odpowiedniego wyjściowego roztworu kwasu fosforowego(V) (w zakresie stężeń 1-5 mol/dm³). Próbkę wytrząsano przez 5 h w wytrząsarce mechanicznej Orbi-Shaker (Benchmark Scientific), a następnie filtrowano za pomocą filtrów bibułowych. W celu wyznaczenia parametrów kinetycznych do kolb 100 cm³ wprowadzano 5 g jonitu oraz 30 cm³ roztworu kwasu fosforowego(V) o stężeniu 2 mol/dm³, zawierającego 6,31 mg/dm³ Cd i wytrząsano w czasie 1-30 min. Zawartość Cd oznaczono metodą ICP-OES z zastosowaniem spektrometru emisyjnego Agilent Technologies model 5900 przy długości fali 214,438 nm. Roztwory wzorcowe do wykonywania krzywych kalibracyjnych sporządzono przez rozcieńczenie handlowego roztworu jednopierwiastkowego Cd o stężeniu 1000 mg/dm³ (Agilent Technologies). Stężenia roztworów wzorcowych obejmowały zakres roboczy 0,25-20 mg/dm³. Właściwości fizykochemiczne przemysłowego, ekstrakcyjnego kwasu fosforowego(V) przedstawiono w Tabeli 1.

Tabela 1. Właściwości fizykochemiczne surowego, ekstrakcyjnego kwasu fosforowego(V).

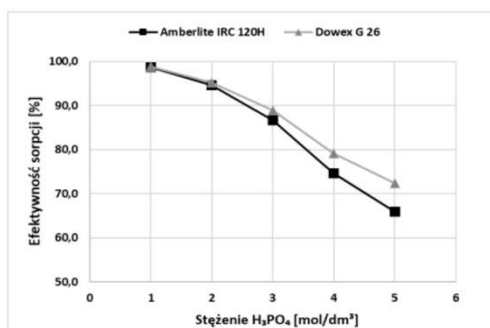
Parametr	EKF
Stężenie H ₃ PO ₄ [mol/dm ³]	9,63
Gęstość [g/cm ³]	1,477
Indeks MER [%]	1,77
Stężenie [% m/v]	
P ₂ O ₅	46,3
F	8,14
Fe ₂ O ₃	0,60
SiO ₂	0,57
Al ₂ O ₃	0,14
Stężenie [mg/dm ³]	
MgO	816
Zn	230
CaO	161
Cr	150
K ₂ O	146
Mn	101
U	91,5
V	88,6
Na ₂ O	48,6
Cd	40,7
Cu	26,0
Ni	18,6
As	15,2

Wyniki: Aby zoptymalizować proces sorpcji jonów Cd(II) określono wpływ masy jonitu, stężenia kwasu fosforowego(V) oraz czasu kontaktu faz. Z przeprowadzonych badań wynika, że efektywność usuwania jonów Cd(II) z EKF wzrasta wraz ze wzrostem masy jonitu w zakresie stężeń 1-5 mol/dm³ H₃PO₄, co ma związek ze zwiększeniem powierzchni i liczby dostępnych miejsc aktywnych żywicy (rys.1). Ponadto, wzrost stężenia kwasu fosforowego od 1 do 5 mol/dm³ stopniowo zmniejsza efektywność sorpcji jonów Cd(II) z 98,6 do 65,9% w przypadku AmberLite IRC 120H oraz z 98,8 do

72,3% w przypadku Dowex G26 (rys.2). Zachowanie to sugeruje, że mechanizm sorpcji Cd(II) z EKF jest związany jest z procesem wymiany jonowej jedynie przy niskim stężeniu kwasu fosforowego(V).

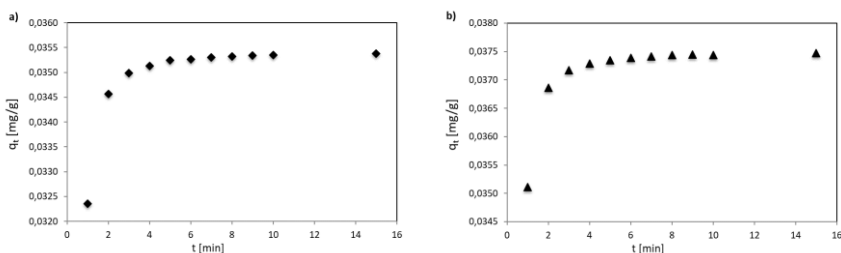


Rys.1. Wpływ masy jonitu na efektywność sorpcji jonów Cd(II) na jonitach a) Amberlite IRC 120 H, b) Dowex G26 ($t=5$ h, $V=30$ cm³, szybkość wytrząsania 170 rpm, $T=293$ K).



Rys.2. Wpływ stężenia kwasu fosforowego na efektywność sorpcji jonów Cd(II) na jonitach Amberlite IRC 120 H i Dowex G26 ($m=5$ g, $t=5$ h, $V=30$ cm³, szybkość wytrząsania 170 rpm, $T=293$ K).

Badania kinetyczne sorpcji odgrywają ważną rolę w określeniu czasu potrzebnego do osiągnięcia przez układ stanu równowagi, a także dostarczają informacji o mechanizmie i etapach regulujących szybkość procesu. Analiza kinetyki sorpcji jonów Cd(II) na kationitach przedstawiona na rys.3 wykazała, że wraz ze wzrostem czasu kontaktu faz, rośnie ilość zaadsorbowanych jonów Cd(II) aż do ustalenia stanu równowagi sorpcyjnej. Wykazano, że proces sorpcji na obu jonitach przebiega bardzo szybko, ponieważ równowaga została osiągnięta już po upływie 15 minut. Parametry kinetyczne wyznaczono w oparciu o równania pseudo-pierwszego (PFO) i pseudo-drugiego rzędu (PSO) oraz modele Boyda i dyfuzji wewnątrzcząstkowej Webera i Morrisa (IPD). Na podstawie uzyskanych współczynników korelacji (R^2) oraz porównując dane eksperymentalne ($q_{e,exp}$) z danymi wyliczonymi dla wszystkich modeli ($q_{e,cal}$), stwierdzono, że proces sorpcji jonów Cd(II) z ekstrakcyjnego kwasu fosforowego(V) na obydwu kationitach najlepiej opisuje model pseudo-drugiego rzędu (Tabela 2).



Rys.3. Wpływ czasu kontaktu faz na pojemność sorpcyjną jonów Cd(II) na jonicie a) Amberlite IRC 120 H, b) Dowex G26 ($C_0=6,31$ mg/dm³, $m=5$ g, $V=30$ cm³, szybkość wytrząsania 170 rpm, $T=293$ K).

Tabela 2. Parametry kinetyczne procesu sorpcji jonów Cd(II) na kationitach AmberLite IRC 120H i Dowex G26 ($C_0=6,31$ mg/dm³).

Równania i modele kinetyczne	Parametry	AmberLite IRC 120H	Dowex G26
		$q_{e,exp}$ [mg/g]	0,0354
PFO	$q_{1,cal}$ [mg/g]	0,0021	0,0017
	k_1 [1/min]	0,457	0,464
	R^2	0,935	0,920
PSO	$q_{2,cal}$ [mg/g]	0,0356	0,0376
	k_2 [g/mg·min]	476	629
	h	0,602	0,890
	R^2	1,000	1,000
IPD	k_{i1} [mg/g·min ^{1/2}]	0,00368	0,000289
	C_1	0,0289	0,0324
	R^2	0,915	0,908
Boyd	B_t	0,457	0,464
	R^2	0,935	0,920

Wnioski: Przeprowadzone badania wykazały wysoką skuteczność usuwania Cd(II) z ekstrakcyjnego kwasu fosforowego na AmberLite IRC 120H i Dowex G26. Z tego względu zastosowanie silnie kwaśnych żywic jonowymiennych wydaje się być obiecującym rozwiązaniem w oczyszczaniu EKF i produkcji bezpiecznych nawozów fosforowych oraz zapobiegania rozprzestrzenianiu się kadmu na gruntach rolnych.

Literatura:

1. R. Gilmour, Phosphoric Acid. Purification, Uses, Technology, and Economics; 1st ed., CRC Press Taylor & Francis Group: Boca Raton, United States 2013.
2. S. Kouzbour, B. Gourich, F. Gros, C. Vial, F. Allam, Y. Stiriba, Hydrometallurgy, 188 (2019) 222.
3. T.L. Roberts, Procedia Engineering, 83 (2014) 52.
4. S. Kouzbour, B. Gourich, F. Gros, C. Vial, Y. Stiriba, Journal of Cleaner Production, 380 (2022) 135072.

BIODOSTĘPNOŚĆ WIELOPIERŚCIENIOWYCH WĘGLOWODORÓW AROMATYCZNYCH I ICH POCHODNYCH

B. CZECH, A. KRZYSZCZAK, A. SOKOŁOWSKI, Uniwersytet Marii Curie-Skłodowskiej, Wydział Chemii, Instytut Nauk Chemicznych, Katedra Radiochemii i Chemii Środowiskowej, pl. Marii Skłodowskiej-Curie 3, 20-031 Lublin.

Abstrakt: Podczas procesów wysokotemperaturowych bądź pod wpływem różnych czynników środowiskowych powstają w biowęglu wielopierścieniowe węglowodory aromatyczne (WWA), ale też zawierające w swej cząsteczce N, S, czy o ich pochodne (N-WWA, S-WWA, O-WWA) wymieniane przez Amerykańską Agencję Ochrony Środowiska (US EPA) czy Unię Europejską jako związki priorytetowe, których obecność musi być monitorowana. Wyniki badań wskazują, że pochodne WWA charakteryzują się jeszcze większą toksycznością niż związki rodzime. Sama ich obecność w materiale nie musi jednak oznaczać automatycznie zagrożenia. Zwykle podaje się całkowitą zawartość badanych związków w analizowanym materiale. Jednakże oznaczanie frakcji całkowitej badanych związków nie musi być powiązane z ich toksycznością, a kluczem przy szacowaniu efektu toksycznego jest biodostępność związków. Jedynie związki biodostępne są przyswajane przez organizmy i mogą wywoływać efekty toksyczne. Stąd też w badaniach podjęto próby określenia zmian zawartości w biowęglach WWA i ich pochodnych, zarówno frakcji całkowitej, jak i biodostępnej oraz zmiany zawartości badanych frakcji pod wpływem abiotycznych i biotycznych procesów środowiskowych.

Wprowadzenie: Składniki gleby takie jak składniki mineralne, woda, powietrze, materia organiczna i organizmy żyjące w glebie determinują właściwości gleby, jak też oddziaływanie z dostraczanymi do gleb substancjami [1]. Gleby są też miejscem, gdzie trafiają zanieczyszczenia takie jak metale ciężkie, związki organiczne [2]. Podobnie, wielopierścieniowe węglowodory aromatyczne (WWA), ale też zawierające w swej cząsteczce N, S, czy o ich pochodne (N-WWA, S-WWA, O-WWA) wymieniane przez Amerykańską Agencję Ochrony Środowiska (US EPA) czy Unię Europejską jako związki priorytetowe, stanowią mogą zanieczyszczenia gleb [3]. WWA powstają głównie w procesach piro- i petrogenicznych [4]: spalania niecałkowitego paliw kopalnych (węgiel, ropa naftowa, gaz, drewno), spalania odpadów czy spalania paliw w silnikach samochodowych [5], a także geochemicznego tworzenia się paliw kopalnych [6]. Właściwości toksyczne, kancerogenne i mutagenne WWA są potwierdzone [5]. Badania wskazują, że obecność atomu N czy S bądź też o w cząsteczce WWA może zwiększać toksyczność a pochodne WWA mogą stanowić znacznie większe zagrożenie niż najbardziej toksyczny spośród WWA benzo[a]piren [3]. W glebie WWA występują na poziomie rzędu $\mu\text{g}/\text{kg}$ do nawet mg/kg [7].

Badania [8] wskazują, że podczas procesów środowiskowych tj. Zmian temperatury powietrza i ilości nasłonecznienia w cząstkach stałych (pyłach PM10), zaobserwowano występowanie WWA oraz ich pochodnych. Wyniki te sugerują, że także w innych materiałach poddanych presji środowiskowej powstawać będą WWA i ich pochodne. Stąd też obiektem badań było określenie zawartości WWA i ich pochodnych

w spirolizowanym materiale. W cytowanych w literaturze badaniach podawana jest sumaryczna ilość WWA i ich pochodnych, bądź też suma 16 WWA, które powinny być monitorowane wg US EPA (przedstawiane jako $\Sigma 16\text{PAH}$) [7]. Badania pokazują, że WWA są trwałe w glebie a zatem mogą być łatwo transportowane w środowisku [9], stąd też ilość WWA ($\Sigma 16\text{PAH}$) w glebie jest limitowana i wynosi 3000 ng/g [10]. Badania długoterminowe wskazują, że ilość WWA z czasem w glebie zwykle maleje choć efekt ten uwarunkowany jest rodzajem biowęgla i jego właściwościami fizykochemicznymi [11].

Jednakże oznaczanie frakcji całkowitej badanych związków nie musi być powiązane z ich toksycznością, a kluczem przy szacowaniu efektu toksycznego jest biodostępność związków [12]. Jedyne związki biodostępne są przyswajane przez organizmy i mogą wywoływać efekty toksyczne. Stąd też w badaniach podjęto próby określenia zmian zawartości WWA i ich pochodnych, zarówno frakcji całkowitej, jak i biodostępnej oraz zmiany zawartości badanych frakcji pod wpływem biotycznych i abiotycznych procesów środowiskowych.

Część eksperymentalna: Do przygotowania biowęgla wykorzystano wierzbę (*Salix viminalis*) zebraną w południowo-wschodniej części Polski. Do pirolizy wykorzystano drobno pocięte gałęzie (<5 cm), które po rozdrobnieniu spirolizowano w piecu (Czyłok, Polska) w temperaturze 600 °C stosując następujące parametry: szybkość ogrzewania w pierwszym etapie 10 °C min⁻¹, w drugim etapie 3 °C min⁻¹, czas przebywania: 3 h oraz przepływ azotu (630 cm³/min). Biowęgłe poddano presji czynników środowiskowych: temperatura: stosując cykle zamrażania i rozmrażania, a także wygrzewanie w 60 °C i 90 °C, określono również wpływ bakterii glebowych z inokulum i samego nutrientu oraz enzymu peroksydazy chrzanowej. Zastosowane w eksperymencie biowęgłe nazwano zatem BCW, a po kontakcie z czynnikami fizycznymi BCW-PA, chemicznymi – BCW-CA60 i BCW-CA90, biologicznymi – inokulum BCW-BAi, nutrienty BCW-Ban, enzym – BCW-EA.

WWA i ich pochodne ekstrahowano metodą ekstrakcji cieczą pod ciśnieniem (PLE) przy użyciu systemu Dionex 350 (Thermo Fisher Scientific) z heksanem w temperaturze 150 °C, stosując 2 cykle ekstrakcji i objętość płukania na poziomie 60%. Czas statyczny ustawiono na 5 minut, a czas oczyszczania N₂ na 60 s 1 MPa. Po ekstrakcji do ekstraktu dodano 1 ml izooktanu i uzyskany rozpuszczalnik zateżono do około 1 ml stosując obrotowy koncentrator próżniowy RVC 2-25 CD plus (Martin Christ, Niemcy). Następnie przeprowadzono analizę GC-MS/MS (GCMS-TQ8040; Shimadzu, Kioto, Japonia) wyposażonego w kolumnę ZB5-MSi (30 m x 0,25 mm i.d, grubość warstwy 0,25 μm; Phenomenex, Torrance, CA, USA). Jako gaz nośny zastosowano hel (klasa 5.0), a jako gaz kolizyjny argon (klasa 5.0). Do celów jakościowych wykorzystano tryb pełnego skanowania w zakresie 40-550 m/z, a do analiz ilościowych tryb SIM. Oznaczenie biodostępności WWA i ich pochodnych przeprowadzono według protokołu opisanego w pracy [13] wykorzystując próbki pasywne z polioksymetyleny (POM).

Wyniki: Fizykochemiczne właściwości biowęgla po starzeniu uległy częściowo zmianie. Wielkość powierzchni S_{BET} znacząco zmalała z 145,02 do 2,96 m² g⁻¹. Zwiększeniu uległa natomiast polarność i hydrofilowość biowęgla. Które są kluczowymi parametrami przy określaniu oddziaływań biowęgla z materiałem glebowym czy innymi składnikami, w tym organicznymi zanieczyszczeniami gleb. Stwierdzono obecność

WWA w biowęglu, w tym 16 WWA, których ilość US EPA każe monitorować, ale ich ilość całkowita mieściła się w wymaganiach stawianych przez agencje IBI i EBC (Tabela 1). W biowęglu potwierdzono występowanie pochodnych, jednak ich ilość była znacząco niższa (nawet o 2 rzędy wielkości). Pod wpływem procesów środowiskowych zmiana uległa zawartość, jak i dostępność WWA i ich pochodnych. Pod wpływem zmian temperaturowych, głównie zamarzania i rozmarzania (starzenie fizyczne) całkowita ilość WWA w biowęglu rosła. Największe zmiany w zawartości WWA i ich pochodnych spowodowały wysoka temperatura (60 i 90 °C) oraz działanie enzymów glebowych; pośredni efekt wywołały bakterie glebowe czy obecność samych nutrientów, co pokazuje, że kluczowym czynnikiem determinującym losy w glebie jest aktywność enzymatyczna organizmów glebowych i warunki klimatyczne.

Wszelkie procesy fizykochemiczne skutkowały zwiększeniem biodostępności WWA i częściowo ich pochodnych, co wskazuje na zwiększone ryzyko w środowisku, gdyż tylko biodostępne formy związków mogą być toksyczne dla organizmów żywych. Biodostępność WWA została obniżona znacząco podczas inkubacji z mikroorganizmami bądź enzymami, co wskazuje na biologiczną drogę transformacji WWA w środowisku.

Tabela 1. Zawartość WWA i ich pochodnych w biowęglu poddanym presji środowiskowej.

Całkowite WWA ± SD [µg/g]	całkowite Σ16WWA ± SD [µg/g]	Całkowite pochodne WWA ± SD [µg/g]	Biodostępne WWA ± SD [ng/L]	biodostępne Σ16WWA ± SD [ng/L]	Biodostępne pochodne WWA ± SD [ng/L]
BCW					
181,08 ± 8,29	171,36 ± 7,85	1,92 ± 0,09	3,17 ± 0,15	2,92 ± 0,14	0,48 ± 0,02
BCW-PA					
239,25 ± 11,44	223,27 ± 10,67	2,23 ± 0,11	14,16 ± 0,73	14,15 ± 0,73	0,40 ± 0,02
BCW-CA60					
18,69 ± 0,86	18,57 ± 0,85	0,52 ± 0,02	15,22 ± 0,70	15,21 ± 0,70	0,27 ± 0,01
BCW-CA90					
14,71 ± 0,67	14,71 ± 0,67	<LOD	17,34 ± 0,85	17,33 ± 0,85	1,18 ± 0,06
BCW-BAn					
140,25 ± 6,59	134,55 ± 6,32	1,76 ± 0,08	4,02 ± 0,21	4,02 ± 0,21	<LOD
BCW-BAi					
99,18 ± 4,14	96,14 ± 4,01	1,38 ± 0,06	7,35 ± 0,39	7,33 ± 0,39	0,18 ± 0,01
BCW-EA					
10,14 ± 0,46	9,86 ± 0,45	0,120 ± 0,005	2,00 ± 0,07	1,99 ± 0,07	1,21 ± 0,04

gdzie: SD- odchylenie standardowe.

Odmierna sytuacja obserwowana jest w przypadku pochodnych WWA. Znacznie zwiększoną biodostępność zaobserwowano podczas działania bardzo wysokiej temperatury (90 °C) i enzymów. Zatem otrzymane wyniki wskazują na to, że pod wpływem procesów zachodzących w glebie rośnie biodostępność toksycznych pochodnych WWA, co może wpływać na organizmy żyjące w glebie czy mające kontakt z glebą domieszkowaną biowęglu. Należy zwrócić uwagę, że pochodne WWA charakteryzują się znacznie zwiększoną toksycznością w porównaniu do np. benzo[a]pirenu [3].

Wnioski: Procesy biotyczne i abiotyczne indukują szereg zmian we właściwościach biowęglu oraz Pod wpływem procesów fizycznych rośnie zawartość całkowitej

i biodostępnej frakcji WWA w biowęglu, a nieznacznie maleje biodostępność pochodnych WWA. Podwyższone temperatury indukują spadek zawartości całkowitej WWA i ich pochodnych, ale zwiększają biodostępność badanych związków. W obecności mikroorganizmów glebowych zachodzi rozkład WWA i ich pochodnych (obniżeniu ulega zawartość frakcji całkowitej) ale rośnie biodostępność WWA. Pod wpływem enzymów glebowych zaobserwowano największy spadek zawartości frakcji całkowitej WWA. Jednakże biodostępność WWA zmieniła się nieznacznie a w przypadku bardzo toksycznych pochodnych WWA wzrosła trzykrotnie.

Praca powstała dzięki wsparciu Narodowego Centrum Nauki, Polska w ramach projektu 2018/31/B/NZ9/00317

Literatura:

1. A.K. Chopra, C. Pathak, G. Prasad, *Journal of Applied and Natural Science*, 1 (2009) 99.
2. F.-J. Zhao, Y. Ma, Y.-G. Zhu, Z. Tang, S.P. McGrath, *Environmental Science and Technology*, 49 (2015) 750.
3. A. Krzyszczyk, B. Czech, *Science of the Total Environment*, 788 (2021) 147738.
4. C.A. Alves, A.M. Vicente, D. Custódio, M. Cerqueira, T. Nunes, C. Pio, F. Lucarelli, G. Calzolari, S. Nava, E. Diapouli, K. Eleftheriadis, X. Querol, B.A. Musa Bandowe, *Science of the Total Environment*, 595 (2017) 494.
5. M. Gope, R.E. Masto, J. George, S. Balachandran, *Sustainable Cities and Society*, 38 (2018) 616.
6. A.O. Abbas, W. Brack, *International Journal of Environmental Science and Technology*, 2 (2006) 343.
7. S. Sushkova, T. Minkina, I. Deryabkina, V. Rajput, E. Antonenko, O. Nazarenko, B.K. Yadav, E. Hakki, D. Mohan, *Science of the Total Environment*, 655 (2019) 232.
8. B.A.M. Bandowe, C. Wei, Y. Han, J. Cao, C. Zhan, W. Wilcke, *Science of the Total Environment*, 690 (2019) 1268.
9. M. Kuśmierz, P. Oleszczuk, *Environmental Science and Pollution Research*, 21 (2014) 3646.
10. M.F. de Resende, T.F. Brasil, B.E. Madari, A.D. Pereira Netto, E.H. Novotny, *Chemosphere*, 200 (2018) 641.
11. P. Oleszczuk, M. Kuśmierz, P. Godlewska, P. Kraska, E. Pałys, *Environmental Pollution*, 214 (2016) 748.
12. A. Krzyszczyk, M.P. Dybowski, M. Kończak, B. Czech, *Environmental Research*, 214 (2022) 113787.
13. A. Krzyszczyk, M.P. Dybowski, B. Czech, *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 160 (2021) 105339.

LOSY WIELOPIERŚCIENIOWYCH WĘGLOWODORÓW AROMATYCZNYCH W ŚRODOWISKU

B. CZECH, A. KRZYSZCZAK, A. SOKOŁOWSKI, Uniwersytet Marii Curie-Skłodowskiej, Wydział Chemii, Instytut Nauk Chemicznych, Katedra Radiochemii i Chemii Środowiskowej, pl. Marii Skłodowskiej-Curie 3, 20-031 Lublin.

Abstrakt: Wielopierścieniowe węglowodory aromatyczne (WWA) są związkami o potwierdzonym działaniu toksycznym, mutagennym i teratogennym a ich ilość musi być limitowana. W ostatnich latach zauważono, że zarówno podczas produkcji, ale też pod wpływem procesów środowiskowych ilość WWA w materiałach węglowych zmienia się. Jednakże badania wskazują, że ilość WWA w glebie zwykle z czasem maleje choć efekt ten uwarunkowany jest rodzajem biowęgla i jego właściwościami fizykochemicznymi. W prezentowanych badaniach podjęto próbę określenia zmian zawartości WWA, zarówno frakcji całkowitej, jak i biodostępnej pod wpływem procesów środowiskowych: zmian temperatur, wysokich temperatur, działania mikroorganizmów jak i enzymu (peroksydazy chrzanowej). Wyniki wskazują, że zmienia się charakterystyka powierzchni biowęgla a także oznaczana zawartość obu frakcji WWA w biowęglach. Część z WWA zostaje uwolniona do środowiska, szczególnie podczas wielokrotnych procesów zamrażania i rozmrażania oraz pod wpływem wysokich temperatur (60 °C i 90 °C), co obrazuje zwiększenie zawartości frakcji całkowitej WWA. Jednakże zawartość frakcji biodostępnej tych związków znacząco maleje, nawet kilkukrotnie, co wskazuje, że nie będą one stanowiły zagrożenia z punktu widzenia toksyczności a powstałe czy przekształcone WWA są trwale związane z biowęgłem a tym samym niedostępne dla organizmów żywych.

Wprowadzenie: Wielopierścieniowe węglowodory aromatyczne (WWA) są związkami o potwierdzonym działaniu toksycznym, mutagennym i teratogennym [1]. Stąd też ich ilość musi być limitowana, a 16 spośród WWA, które są szczególnie szkodliwe: acenaften, acenaftylen, antracen, benzo[a]antracen, benzo[a]piren, benzo[b]fluoranten, benzo[ghi]perylene, benzo[k]fluoranten, chryzen, dibenzo[ah]antracen, fluoranten, fluoren, indeno[1,2,3-cd]piren, naftalen, fenantren i piren, Amerykańska Agencja Ochrony Środowiska każe monitorować [2]. W ostatnich latach zauważono, że zarówno podczas produkcji, ale też pod wpływem procesów środowiskowych ilość WWA w materiałach węglowych zmienia się [3].

Jednym ze sposobów zwiększenia żyzności gleby, polepszenia ich właściwości fizykochemicznych jest stosowanie dodatku biowęgla do gleb [4]. Biowęgiel to materiał otrzymany w wyniku pirolizy w atmosferze ubogiej w tlen [5]. Pomimo niekwestionowanych zalet stosowania biowęgla jako dodatku do gleb [6], materiał ten może być źródłem toksycznych związków [7], w tym WWA [2,8].

W badaniach podawana jest sumaryczna ilość WWA i ich pochodnych, bądź też jako suma 16 WWA, które powinny być monitorowane wg US EPA (przedstawiane jako $\Sigma 16\text{PAH}$) [1]. Badania pokazują, że WWA są trwale w glebie a zatem mogą być łatwo transportowane w środowisku [9], stąd też ilość WWA ($\Sigma 16\text{PAH}$) w glebie jest limitowana i wynosi 3000 ng/g [10]. Ilość WWA w glebie zwykle z czasem maleje choć efekt ten uwarunkowany jest rodzajem biowęgla i jego właściwościami fizykochemicz-

nymi [11]. Obecność WWA nie musi być powiązana z ich toksycznością, a kluczem przy szacowaniu efektu toksycznego jest biodostępność związków [8]. Jedynie związki biodostępne są przyswajane przez organizmy i mogą wywoływać różne efekty toksyczne. Stąd też w badaniach podjęto próbę określenia zmian zawartości WWA, zarówno frakcji całkowitej, jak i biodostępnej pod wpływem procesów środowiskowych: działania wysokich i niskich temperatur, a także mikroorganizmów i enzymów glebowych. Pozwoli to na przewidywanie losów WWA w środowisku poddanych presji elementów biotycznych i abiotycznych środowiska.

Część eksperymentalna: Do przygotowania biowęgla wykorzystano biowęgiel otrzymany z osadu ściekowego pozyskanego z oczyszczalni ścieków w Zamościu (50°43'14"N 23°15'31"E), który po wysuszeniu, rozdrobnieniu spirolizowano w piecu (Czyłok, Polska) w temperaturze 600 °C (szybkość ogrzewania w pierwszym etapie 10 °C min⁻¹, w drugim etapie 3 °C min⁻¹, czas przebywania: 3 h) w atmosferze azotu (630 cm³/min). Biowęgle poddano presji czynników środowiskowych: temperaturze: cykle zamrażania i rozmrażania, 60 °C i 90 °C, wpływu bakterii glebowych z inokulum i samego nutrientu oraz enzymu peroksydazy chrzanowej. Zastosowane w eksperymencie biowęgle nazwano zatem BC, a po kontakcie z czynnikami fizycznymi BC-F, chemicznymi – BC-C60 i BC-C90, biologicznym – inokulum BC-Bi, nutrieny BC-Bn, enzymem (peroksydaza chrzanowa) – BC-E. Biowęgle scharakteryzowano pod kątem wielkości powierzchni ogólnej (niskotemperaturowa sorpcja-desorpcja azotu), zawartości C, H, N (analiza elementarna), oraz zawartości popiołu (celem określenia ilości frakcji po spaleniu i zawartości o w próbkach).

WWA ekstrahowano metodą ekstrakcji heksanem pod ciśnieniem (PLE) przy użyciu systemu Dionex 350 (Thermo Fisher Scientific) (w temperaturze 150 °C, stosując 2 cykle ekstrakcji i objętość płukania na poziomie 60%). Po ekstrakcji i zateżeniu do około 1 ml przeprowadzono analizę GC-MS/MS (GCMS-TQ 8040; Shimadzu, Kioto, Japonia) wyposażonego w kolumnę ZB5-MSi (30 m x 0,25 mm śr. wewn., grubość warstwy 0,25 μm; Phenomenex, Torrance, CA, USA). Jako gaz nośny zastosowano hel (klasa 5.0), a jako gaz kolizyjny argon (klasa 5.0). Do celów jakościowych wykorzystano tryb pełnego skanowania w zakresie 40-550 m/z, a do analiz ilościowych tryb SIM. Oznaczenie biodostępności WWA przeprowadzono według protokołu opisanego w pracy [2] wykorzystując próbniki pasywne z polioksymetylenu (POM).

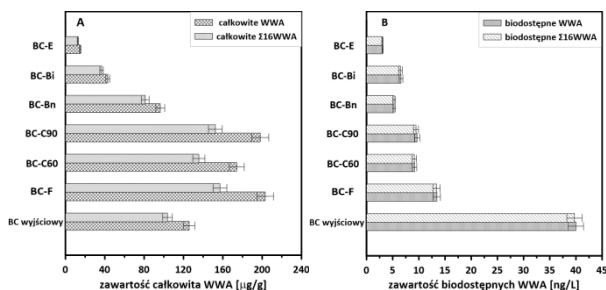
Wyniki: Biowęgle po narażeniu ich na działanie czynników środowiskowych charakteryzowały się nieznacznie zmienioną wielkością powierzchni ogólnej (Tabela 1), przy czym starzenie fizyczne i wysoka temperatura indukowały zwiększenie dostępnej powierzchni (z ok. 80 m²/g do ponad 95 m²/g) z a pozostałe warunki skutkowały zmniejszeniem S_{BET} (do poniżej 50 m²/g). Zmiany wielkości powierzchni biowęgla skutkować będą zmianami w oddziaływaniu ze składnikami gleby, w tym z zanieczyszczeniami organicznymi. Starzenie wpływało znacząco na zawartość tlenu w biowęglu (z 8,84% do 7,18% po starzeniu biologicznym i 11,22% po starzeniu fizycznym), co z kolei powiązane było ze zmianami polarności i hydrofilowości powierzchni badanych materiałów. Najwięcej tlenu zawierał biowęgiel po starzeniu fizycznym (11,22%), a najwięcej węgla zawierał materiał po starzeniu enzymatycznym (wzrost z 24,45% do 29,09%). Czynniki fizykochemiczne skutkowały wzrostem polarności biowęgla, a biologiczne obniżeniem polarności. Najmniej polarną powierzch-

nię posiadał materiał po starzeniu biologicznym. Zmiany te wpłynęły na oddziaływanie z innymi składnikami gleby.

Tabela 1. Właściwości fizykochemiczne biowęgla narażonego na działanie biotycznych i abiotycznych czynników środowiskowych.

BC	S _{BET} [m ² /g]	Zawartość popiołu [%]	C [%]	H [%]	N [%]	O [%]	H/C	(O + N)/C	O/C
BC wyjściowy	79,56	63,58	24,45	0,86	2,24	8,84	0,035	0,453	0,362
BC-F	86,59	62,25	23,84	0,95	1,74	11,22	0,040	0,544	0,471
BC-C60	74,36	63,98	24,06	0,92	2,22	8,82	0,038	0,459	0,367
BC-C90	95,32	65,07	23,25	1,03	2,32	8,33	0,044	0,458	0,358
BC-Bn	56,25	64,74	23,75	0,52	2,52	8,48	0,022	0,463	0,357
BC-Bi	47,08	64,10	25,42	0,88	2,43	7,18	0,035	0,378	0,282
BC-E	66,92	58,75	29,09	1,03	2,21	8,92	0,035	0,383	0,307

Starzenie również wpłynęło na zawartość oznaczanych WWA, zarówno frakcji całkowitej (rys.1a), jak i biodostępnej (rys.1b). Czynniki fizyczne i temperatura skutkowały zwiększeniem zawartości WWA w biowęglu z ok. 120 µg/g do ok. 200 µg/g, przy czym starzenie fizyczne charakteryzowało się podobną skutecznością jak wpływ wysokiej (90 °C) temperatury. Odwrotny efekt zaobserwowano w przypadku biowęgli poddanych działaniu mikroorganizmów i enzymów glebowych. Spadek zawartości WWA w biowęglu był znaczny, nawet 6cio-krotny (do ok. 20 µg/g).



Rys.1. Zawartość WWA w biowęglu pod wpływem różnych czynników środowiskowych : A) frakcja całkowita, B) frakcja biodostępna.

Jednakże efekt czynników środowiskowych najbardziej widoczny był w zawartości frakcji biodostępnej. Zarówno czynniki abiotyczne, jak i biotyczne skutkowały znacznym, odpowiednio nawet 4- bądź 8-krotnym obniżeniem zawartości frakcji biodostępnej (z 40 ng/l do ok. 12 i 5 ng/l). Wskazuje to, że nawet w przypadku gdy rośnie ilość całkowita WWA w środowisku, nie musi się ona przekładać bezpośrednio na wzrost toksyczności, bo biodostępność tych związków maleje a jedynie biodostępne związki oddziałują z organizmami żywymi.

Wnioski: Pod wpływem czynników środowiskowych zmienia się charakterystyka powierzchni biowęgla a także oznaczana zawartość WWA w biowęglach. Część z WWA zostaje uwolniona do środowiska, szczególnie podczas wielokrotnych procesów zamrażania i rozmrażania oraz pod wpływem wysokich temperatur. Jednakże zawartość

frakcji biodostępnej tych związków znacząco maleje, co wskazuje, że nie będą one stanowiły zagrożenia z punktu widzenia toksyczności a powstałe czy przekształcone WWA są trwale związane z biowęgłem a tym samym niedostępne dla organizmów żywych.

Praca powstała dzięki wsparciu Narodowego Centrum Nauki, Polska w ramach projektu 2018/31/B/NZ9/00317

Literatura:

1. S. Sushkova, T. Minkina, I. Deryabkina, V. Rajput, E. Antonenko, O. Nazarenko, B.K. Yadav, E. Hakki, D. Mohan, *Science of The Total Environment*, 655 (2019) 232.
2. A. Krzyszczak, M.P. Dybowski, B. Czech, *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 160 (2021) 105339.
3. P. Oleszczuk, M. Kołtowski, *Environmental Pollution*, 237 (2018) 65.
4. X. Yang, S. Zhang, M. Ju, L. Liu, *Applied Sciences*, 9 (2019) 1365.
5. T.G. Ambaye, M. Vaccari, E.D. van Hullebusch, A. Amrane, S. Rtimi, *International Journal of Environmental Science and Technology*, 18 (2021) 3273.
6. P. Campos, A.Z. Miller, H. Knicker, M.F. Costa-Pereira, A. Merino, J.M. De la Rosa, *Waste Management*, 105 (2020) 256.
7. P. Godlewska, Y.S. Ok, P. Oleszczuk, *Journal of Hazardous Materials*, 403 (2021) 123833.
8. A. Krzyszczak, M.P. Dybowski, M. Kończak, B. Czech, *Environmental Research*, 214 (2022) 113787.
9. M. Kuśmierz, P. Oleszczuk, *Environmental Science and Pollution Research*, 21 (2014) 3646.
10. M.F. de Resende, T.F. Brasil, B.E. Madari, A.D. Pereira Netto, E.H. Novotny, *Chemosphere*, 200 (2018) 641.
11. P. Oleszczuk, M. Kuśmierz, P. Godlewska, P. Kraska, E. Pałys, *Environmental Pollution*, 214 (2016) 748.

METODY SPEKTROSKOPOWE W OCENIE SKUTECZNOŚCI SORPCJI I UWALNIANIA LEKÓW Z MATERIAŁÓW JONOWYMIENNYCH

M. SANDOMIERSKI, M. JAKUBOWSKI, A. DOMKE, A. VOELKEL, Politechnika Poznańska, Wydział Technologii Chemicznej, Instytut Technologii i Inżynierii Chemicznej, ul. Berdychowo 4, 60-965 Poznań.

Abstrakt: Synteza nowych nośników leków wiąże się z koniecznością ich szerokiej charakterystyki w celu określenia skuteczności sorpcji i uwalnianiu substancji czynnych. Ciekawymi nowymi nośnikami o dużym potencjale aplikacyjnym są materiały jonowymienne. Nośniki te zostały w tej pracy zbadane pod kątem ich potencjału aplikacyjnego w dostarczaniu leków wykorzystywanych w leczeniu osteoporozy i w leczeniu białaczki. W pracy przedstawiono możliwość analizy nowych nośników leków na bazie materiałów jonowymiennych przy użyciu metod spektroskopowych. Metody pozwoliły na szybką ocenę skuteczności sorpcji leku. Dodatkowo przy użyciu metod spektroskopowych określono profil uwalniania leku, który wskazuje na potencjał aplikacyjny nośników.

Wprowadzenie: Dostarczanie leku określane jest jako sposób i droga, którą podaje się aktywną substancję farmaceutyczną w celu uzyskania pożądanego efektu farmakologicznego i zmniejszenia działań niepożądanych wywołanych przez substancję czynną. System dostarczania leków to preparat lub urządzenie, które dostarcza aktywną substancję farmaceutyczną w kontrolowany sposób lub zapewnia natychmiastowe, opóźnione lub przedłużone uwalnianie [1]. Wraz z udoskonalaniem technologii dostarczania leków, lek staje się bezpieczniejszy dla pacjentów. W ciągu ostatnich lat dokonano niezwykłego postępu w technologiach dostarczania leków, takich jak systemy dostarczania długoterminowego przez miesiące i lata, dostarczanie zlokalizowane i dostarczanie ukierunkowane [1].

Opracowywanie nowych leków jest kosztowne i czasochłonne. Ze względu na to podejmuje się próby poprawy właściwości „starych” leków, poprzez różne metody modyfikacji ich dostarczania [2]. W tym celu można wykorzystać systemy dostarczania leków, w których stosuje się „inteligentne” nośniki leków [3]. Nośniki takie pozwalają na uwalnianie leków tylko w określonych warunkach. Istnieje kilka zasadniczych elementów, które należy wziąć pod uwagę, podczas projektowania nowych inteligentnych nośników leków [4-6]: (a) biokompatybilność i biodegradowalność; (b) wysoka zdolność do zatrzymywania leku; (c) uwalnianie leku tylko w określonych warunkach; (d) niska toksyczność.

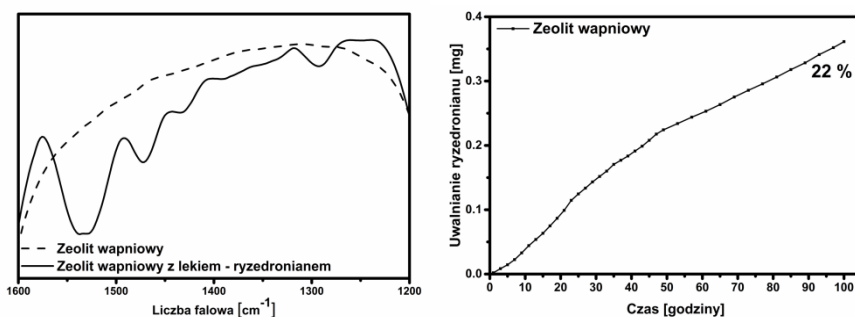
Nowym podejściem w kontrolowanym uwalnianiu leków jest przygotowanie „inteligentnych” nośników leków, w których leki związane są z nośnikiem przez jony dwuwartościowe i uwalniane podczas wymiany jonowej z jonami jednowartościowymi występującymi w płynach ustrojowych człowieka, na skutek zaniku interakcji nośnik-jon-lek. Idealnymi materiałami, które można wykorzystać w tym zastosowaniu są materiały jonowymienne (np. Zeolity).

Podczas syntezy nowych nośników ważna jest także ich szybka charakterystyka w celu określenia czy sorpcja leku była skuteczna i czy lek jest uwalniany w kontrolowany

sposób w danych warunkach. Zarówno charakterystykę materiału jak i określenie profilu uwalniania leku można przeprowadzić przy użyciu metod spektroskopowych co zaprezentowano w tej pracy. Analizowanymi materiałami były zeolit wapniowy przed i po sorpcji ryzedronianu, tytan modyfikowany zeolitem wapniowym przed i po sorpcji ryzedronianu i zeolit cynkowy przed i po sorpcji 6-merkaptopuryny. Technikami, które zostały wykorzystane w celu określenia skuteczności przygotowania materiałów były FT-IR i UV-Vis.

Część eksperymentalna: Materiały - zeolit wapniowy, zeolit cynkowy i stop tytanu pokryty zeolitem wapniowym zostały umieszczone w roztworze odpowiedniego leku ryzedronianu lub merkaptopuryny. Następnie po tygodniu próbki zostały wyciągnięte z roztworu. Część z próbek została scharakteryzowana przy użyciu spektroskopii FT-IR. Pozostałe próbki zostały umieszczone w roztworze symulującym płynu ustrojowe człowieka i badano profil uwalniania leków. Ilość uwolnionego leku określano przy użyciu spektroskopii UV-Vis.

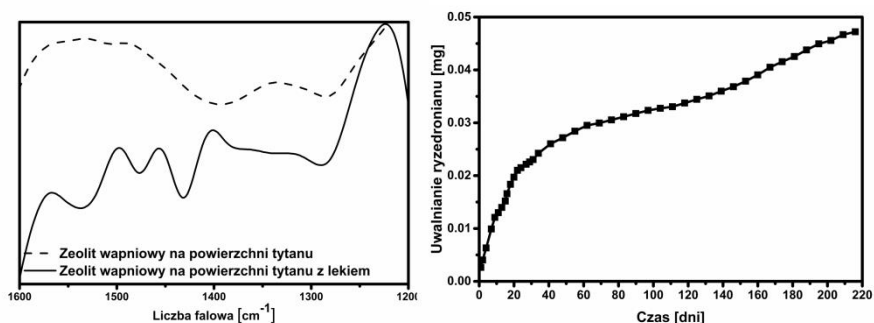
Wyniki: Pierwszym z nośników jaki zostanie zaprezentowany w tej pracy jest zeolit wapniowy. Na rys.1 zaprezentowano widmo FT-IR przed i po sorpcji leku i profil uwalniania leku z tego nośnika. Po sorpcji leku w materiale występują nowe pasma, które jednoznacznie wskazują na przyłączenie się leku do jego powierzchni. Jak można zauważyć lek uwalnia się małymi dawkami przez długi okres czasu. W ciągu 100 godzin z nośnika uwolniło się 22 % leku co świadczy o tym, że może on zostać wykorzystany w kontrolowanym, spowolnionym uwalnianiu leku. Nie obserwuje się początkowego dużego wyrzutu leku co świadczy o tym, że nośnik ten może przeciwdziałać powstawaniu miejscowych stanów zapalnych. Nośnik tego typu można wykorzystać w kompozytach o potencjalnym zastosowaniu jako implanty.



Rys.1. Widma FT-IR zeolitu wapniowego przed i po sorpcji leku i profil uwalnianie ryzedronianu z zeolitu wapniowego.

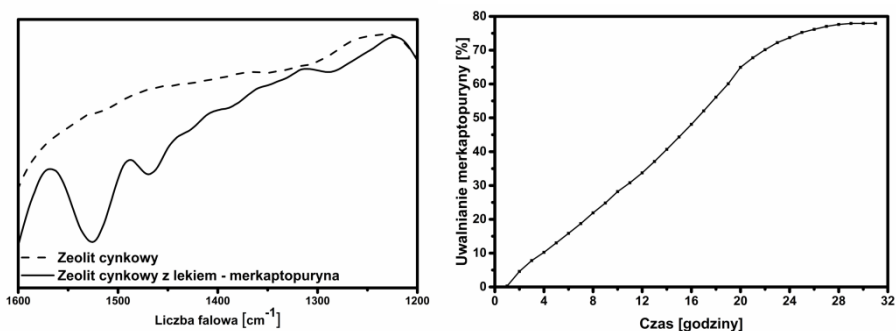
Zeolit wapniowy wykorzystano także w modyfikacji stopu tytanowego, a następnie do tak zmodyfikowanego stopu przyłączono lek na osteoporozę. Widma FT-IR przed i po sorpcji leku, jak również profil uwalniania leku z modyfikowanego stopu zaprezentowano na rys.2. W widmach FT-IR zauważalne są zmiany po sorpcji leku świadczące o skuteczności jego zatrzymania. Jak można zauważyć większa dawka leku jest uwalniania przez pierwsze 30 dni i po tym czasie ilość uwalnianego leku zmniejsza się.

Pomimo tego dawki są na tyle małe, że nie powinny one wpływać na tworzenie się stanów zapalnych w okolicach endoprotezy. Czas w jakim uwalnia się lek (220 dni) jest bardzo długi i niespotykany w doniesieniach literaturowych. Świadczy to o dużym potencjale aplikacyjnym otrzymanego materiału.



Rys.2. Widma FT-IR tytanu modyfikowanego zeolitem wapniowym przed i po sorpcji leku i profil uwalniania ryzedronianu ze stopu tytanu modyfikowanego zeolitem wapniowym.

Lekiem dla którego został także zastosowany nośnik zeolitowy jest merkaptopuryna. Wyniki FT-IR dla nośnika przed i po sorpcji leku i profil uwalniania merkaptopuryny z zeolitu cynkowego zaprezentowano na rys.3. Zastosowanie techniki FT-IR pozwoliło na wstępne określenie skuteczności sorpcji leku. Na widmie po sorpcji pojawiają się nowe pasma, które świadczą o występowaniu na powierzchni nośnika przyłączonego leku. Uwalnianie leku trwa około 30 godzin. Wydłużone uwalnianie w przypadku tego leku jest ważne ponieważ jest on bardzo szybko usuwany z układu krwionośnego. Lek z nośnika zeolitowego jest uwalniany w kontrolowany sposób i dawki są podobne w każdej godzinie. Świadczy to o tym, że może on w przyszłości zostać zastosowany w dożylnym dostarczaniu leku.



Rys.3. Widma FT-IR zeolitu cynkowego przed i po sorpcji merkaptopuryny i profil uwalniania merkaptopuryny z zeolitu cynkowego.

Wnioski: Uzyskane dotychczas wyniki wskazują na duży potencjał materiałów jonowymiennych - zeolitów w kontrolowanym dostarczaniu leków. W niniejszej pracy zaprezentowano tylko kilka przykładów, lecz materiały te są potencjalnymi kandydatami

jako nośniki dla innych leków. Uwalnianie leków z nowych nośników może zminimalizować negatywne skutki substancji czynnych, które są często toksyczne w zbyt dużych dawkach, a co za tym idzie zwiększyć skuteczność terapii i polepszyć jakość życia ludzi dotkniętych różnymi chorobami. Metody spektroskopowe zaprezentowane w pracy są szybkim i tanim sposobem na charakterystykę uzyskanych materiałów i wstępne określenie czy materiały te mają potencjał aplikacyjny.

Praca powstała w wyniku realizacji projektu badawczego o nr 2020/39/B/ST5/00320 finansowanego ze środków Narodowego Centrum Nauki

Literatura:

1. Y.H. Bae, K. Park, *Advanced Drug Delivery Reviews*, 158 (2020) 4.
2. G. Tiwari, R. Tiwari, B. Sriwastawa, L. Bhati, S. Pandey, P. Pandey, S.K. Bannerjee, *International Journal of Pharmaceutical Investigation*, 2 (2012) 2.
3. D. Liu, F. Yang, F. Xiong, N. Gu, *Theranostics*, 6 (2016) 1306.
4. S. Grund, M. Bauer, D. Fischer, *Advanced Engineering Materials*, 13 (2011) B61.
5. R. Ferrari, M. Sponchioni, M. Morbidelli, D. Moscatelli, *Nanoscale*, 10 (2018) 22701.
6. S. Naz, M. Shamon, R. Wang, L. Zhang, J. Zhou, J. Chen, *International Journal of Molecular Sciences*, 20 (2019) E965.

STOP TYTANU MODYFIKOWANY ZEOLITEM STRONTOWYM I DOŁĄCZONYM LEKIEM JAKO MATERIAŁ O PODWÓJNEJ SIŁE W WALCE Z OSTEOPOROZĄ

M. SANDOMIERSKI, M. JAKUBOWSKI, A. DOMKE, A. VOELKEL, Politechnika Poznańska, Wydział Technologii Chemicznej, Instytut Technologii i Inżynierii Chemicznej, Berdychowo 4, 60-965 Poznań.

Abstrakt: Celem pracy była modyfikacja powierzchni stopu tytanowego przy użyciu zeolitu, który posiada zdolność do wymiany kationów i zastosowanie zmodyfikowanego materiału jako nośnika leków. Warstwę zeolitu poddano procesowi wymiany jonowej z kationami strontowymi. Skuteczność syntezy udowodniono takimi technikami jak spektroskopia w podczerwieni, dyfrakcja rentgenowska i skaningowa mikroskopia elektronowa. Ilość leku zatrzymywanego i uwalnianego z materiału analizowano przy użyciu spektroskopii UV/VIS. Podczas badań udowodniono potencjał zsyntezowanego zeolitu jako nośnika zryzedronianu.

Wprowadzenie: Ze względu na urazy i różne choroby kości (zwłaszcza osteoporozę) każdego roku wykonuje się wiele operacji wszczepiania implantów. Na całym świecie wielu naukowców stara się poprawić właściwości materiałów stosowanych jako implanty. Jednym z najczęściej stosowanych materiałów jako element implantów są stopy tytanu [1]. Są popularne w ortopedii i implantologii ze względu na bardzo dobrą biogodność i niski moduł sprężystości porównywalny z ludzką kością [2,3]. Mimo tak dobrych właściwości poszukuje się metod ich modyfikacji, które pozwolą na szybszy wzrost hydroksyapatytu na ich powierzchni, co skutkuje szybszym powrotem pacjentów do zdrowia [4].

Zeolity to materiały wykorzystywane w wielu zastosowaniach biomedycznych [5,6]. Są szeroko badane pod kątem ich zastosowania jako nośniki leków [7]. Kilkakrotnie stosowano je również w modyfikacji stopów tytanu. Li i in. dowiedli, że modyfikacja stopu zeolitem MFI poprawia osteointegrację, a tym samym regenerację kości [8]. Powłoka zeolitowa uzyskana przez Bedi i in. Wyeliminowała uwalnianie cytotoksycznych jonów wanadu [9]. W innej artykule Wang i in. dowiedli, że warstwa zeolitu a zawierająca jony srebra na powierzchni tytanu ma dobrą biogodność, a dodatkowo posiada właściwości antybakteryjne [10].

Prezentowane prace pokazują ogromny potencjał warstw zeolitowych w implantologii. Jednak chociaż wyniki dla tych warstw są bardzo obiecujące, nadal należy dążyć do poprawy ich właściwości. Ze względu na to, że materiały te posiadają właściwości jonowymienne, sensowne jest dodawanie do nich jonów w procesie wymiany jonowej. Jony te powinny poprawić osteointegrację. Jony strontu wydają się jednymi z najlepszych do tego typu zastosowań [11]. Dzieje się tak, ponieważ stront ma zdolność hamowania resorpcji kości i wspomagania kościotworzenia [12]. Właściwości te wynikają z faktu, że po wbudowaniu strontu w strukturę hydroksyapatytu zachodzą zmiany w sieci krystalicznej, co zwiększa gęstość mineralną kości [13].

Kolejnym elementem, który może poprawić właściwości implantu jest dostarczenie leku wspomagającego osteointegrację. Lekami idealnie nadającymi się do tego zastosowania są bisfosfoniany [14]. Leki te stosowane są w najpowszechniejszej chorobie kości –

osteoporozie [15]. Warstwa zeolitu z jonami strontu jest idealnym materiałem do uwalniania tego typu leków ze względu na to, że leki te silnie oddziałują z jonami dwuwartościowymi [16].

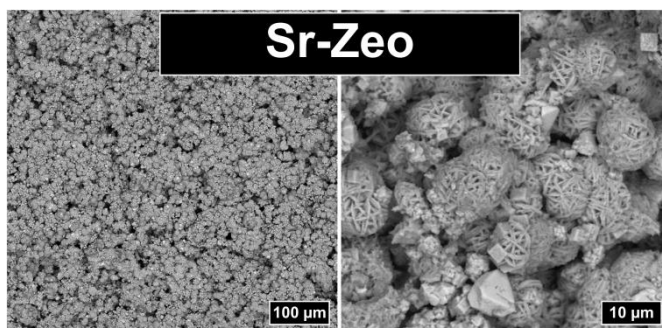
W zaprezentowanej pracy przygotowano na powierzchni stopu tytanu warstwę zeolitu zawierającego jony strontu i zbadano możliwości wykorzystania warstwy jako nośnika do powolnego uwalniania leku na osteoporozę. Warstwa została scharakteryzowana i określono efektywność sorpcji leku na jej powierzchni. Ostatnim krokiem było określenie, ile leku zostało uwolnione w danym momencie.

Część eksperymentalna: Zeolit strontowy został przygotowany na powierzchni stopu Ti_6Al_4V . W pierwszym etapie stop umieszczono w 30% roztworze H_2O_2 . Następnie stop przemyto i wysuszono. W celu zmodyfikowania powierzchni stopu przygotowano roztwór z którego wytworzono zeolit składający się z glinianu sodu, krzemianu sodu i wodorotlenku sodu. W przygotowanym roztworze umieszczono płytki tytanowe. Powłoki zeolitowe osadzano na stopie Ti_6Al_4V w temperaturze $80\text{ }^\circ\text{C}$ przez 24 godziny, następnie płytki przemywano wodą destylowaną i suszono. Po wysuszeniu próbki umieszczono w wodnym roztworze chlorku strontu. Po procesie wymiany jonowej materiał przemyto wodą destylowaną i suszono.

Badanie sorpcji leku rozpoczęto umieszczając materiały w probówce wypełnionej roztworem ryzedronianu. Każdą próbkę umieszczono na wytrząsarce orbitalnej na jeden tydzień. Stężenie ryzedronianu w roztworze oznaczano za pomocą spektroskopii UV-VIS. W celu określenia dawek leku, które się uwalniają zmodyfikowane płytki po sorpcji zalewano symulowanym płynem ustrojowym, a ilość leku oznaczano przy użyciu analizy UV-Vis.

Materiał został scharakteryzowany takimi technikami jak SEM, XRD, FT-IR, UV-Vis.

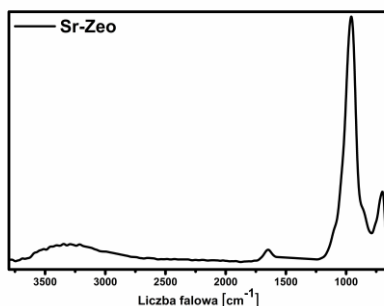
Wyniki: Całkowite pokrycie stopu tytanu przez równomiernie rozłożoną warstwę zeolitu potwierdzono analizą SEM (rys.1). Na powierzchni stopu widoczne są charakterystyczne struktury sodalitu (zaokrąglone, sklejone płytki). Struktury tego typu zostały już opisane przez inne zespoły badawcze [17,18].



Rys.1. Wizualizacja uzyskanej warstwy przy użyciu analizy SEM.

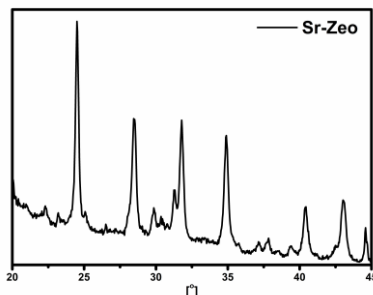
Widmo FT-IR przedstawione na rys.2 jest charakterystyczne dla zeolitów. Pasma przy 3400 cm^{-1} i 1640 cm^{-1} przypisane są zaabsorbowanej wodzie i grupom hydroksylowym na powierzchni zeolitów. Ostre, intensywne pasmo przy liczbie falowej około 955 cm^{-1}

przypisuje się asymetrycznym drganiom rozciągającym czworoscianów TO_4 (T=Si lub Al). Pasma przy 750 cm^{-1} jest przypisywane drganiom rozciągającym Al-O w wiązaniach Si-O-Al [19].



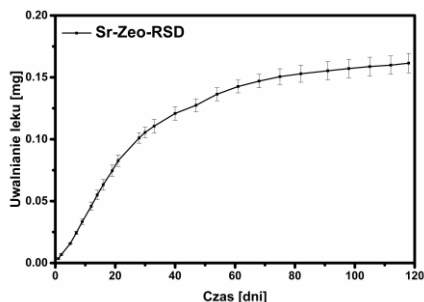
Rys.2. Widmo FT-IR uzyskanej warstwy zeolitu strontowego.

Uzyskanie zeolitu zostało również potwierdzone metodą XRD. Jak widać na rys.3, otrzymana warstwa jest krystaliczna i jest to warstwa sodalitowa, więc wyniki są zgodne z tymi uzyskanymi techniką SEM.



Rys.3. Wyniki XRD dla uzyskanej warstwy zeolitu strontowego.

Przy użyciu techniki UV-Vis udowodniono, że materiał jest zdolny do zatrzymania około $0,25\text{ mg}$ leku na powierzchni $0,5\text{ cm}^2$. Po zatrzymaniu leku określono jego profil uwalniania z powierzchni stopu, a wyniki przedstawiono na rys.4. Najważniejszym aspektem przygotowanego materiału jest to, czy jest on w stanie uwolnić lek. Jak pokazano na rys.4, lek jest uwalniany. W ciągu 119 dni materiał uwolnił 62% leku. Lek jest uwalniany w bardzo małych dawkach. Jak widać, nie ma tutaj zjawiska wyrzutu leku co jest bardzo ważne, ponieważ uwolnienie dużej dawki może spowodować stan zapalny. Czas w jakim uwalniał się lek świadczy o dużym potencjale tego materiału w powolnym, kontrolowanym uwalnianiu leków na osteoporozę.



Rys.4. Profil uwalnianie leku z uzyskanej warstwy zeolitowej.

Wnioski: Wyniki zaprezentowane w tej pracy potwierdzają skuteczność wytworzenia warstwy zeolitu strontowego na powierzchni stopu tytanowego. Techniki SEM i XRD wskazują na wytworzenie warstwy sodalitowej. Głównym celem badań było określenie czy materiał można wykorzystać w kontrolowanym uwalnianiu leku. Uzyskany profil uwalniania leku potwierdza, że lek uwalnia się małymi dawkami i nie ma niekontrolowanych wyrzutów dużych dawek leku. Wyniki przedstawione w tej pracy są bardzo obiecujące i wskazują na możliwość przygotowania materiału o podwójnym działaniu terapeutycznym na skutek uwalniania jonów strontu i leku na osteoporozę.

Praca powstała w wyniku realizacji projektu badawczego o nr 2020/39/B/ST5/00320 finansowanego ze środków Narodowego Centrum Nauki

Literatura:

1. M. Kaur, K. Singh, *Materials Science and Engineering C*, 102 (2019) 844.
2. K. Wang, *Materials Science and Engineering A*, 213 (1996) 134.
3. D.G. Bansal, O.L. Eryilmaz, P.J. Blau, *Wear*, 271 (2011) 2006.
4. X. Liu, P.K. Chu, C. Ding, *Materials Science and Engineering R: Reports*, 47 (2004) 49.
5. H. Serati-Nouri, A. Jafari, L. Roshangar, M. Dadashpour, Y. Pilehvar-Soltanahmadi, N. Zarghami, *Materials Science and Engineering C*, 116 (2020) 111225.
6. L. Bacakova, M. Vandrovcova, I. Kopova, I. Jirka, *Biomaterials Science*, 6 (2018) 974.
7. M. Servatan, P. Zarrintaj, G. Mahmodi, S.-J. Kim, M.R. Ganjali, M.R. Saeb, M. Mozafari, *Drug Discovery Today*, 25 (2020) 642.
8. Y. Li, Y. Jiao, X. Li, Z. Guo, *Biochemical and Biophysical Research Communications*, 460 (2015) 151.
9. R.S. Bedi, D.E. Beving, L.P. Zanello, Y. Yan, *Acta Biomaterialia*, 5 (2009) 3265.
10. J. Wang, Z. Wang, S. Guo, J. Zhang, Y. Song, X. Dong, X. Wang, J. Yu, *Microporous Mesoporous Materials*, 146 (2011) 216.
11. P. Wei, B. Wang, X. Lu, R. Xin, F. Ren, *Surface and Coatings Technology*, 313 (2017) 381.
12. P.J. Marie, *Bone*, 38 (2006) S10.
13. J. Christoffersen, M.R. Christoffersen, N. Kolthoff, O. Bärenholdt, *Bone*, 20 (1997) 47.
14. R.G.G. Russell, *Bone*, 49 (2011) 2.
15. E.V. Giger, B. Castagner, J.-C. Leroux, *Journal of Controlled Release*, 167 (2013) 175.
16. M. Sandomierski, M. Zielińska, A. Voelkel, *International Journal of Pharmaceutics*, 578 (2020) 119117.
17. Q. Liu, A. Navrotsky, *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 71 (2007) 2072.
18. Y. Deng, M. Flury, J.B. Harsh, A.R. Felmy, O. Qafoku, *Applied Geochemistry*, 21 (2006) 2049.
19. J. Xie, W. Meng, D. Wu, Z. Zhang, H. Kong, *Journal of Hazardous Materials*, 231–232 (2012) 57.

IMPLANT TYTANOWY MODYFIKOWANY WARSTWĄ MOF – OCENA BIOAKTYWNOŚCI IN VITRO ZA POMOCĄ SPEKTROSKOPII FT-IR

M. JAKUBOWSKI, A. DOMKE, M. SANDOMIERSKI, A. VOELKEL, Politechnika Poznańska, Wydział Technologii Chemicznej, Instytut Technologii i Inżynierii Chemicznej, Zakład Chemii Organicznej, ul. Berdychowo 4, 60-695 Poznań.

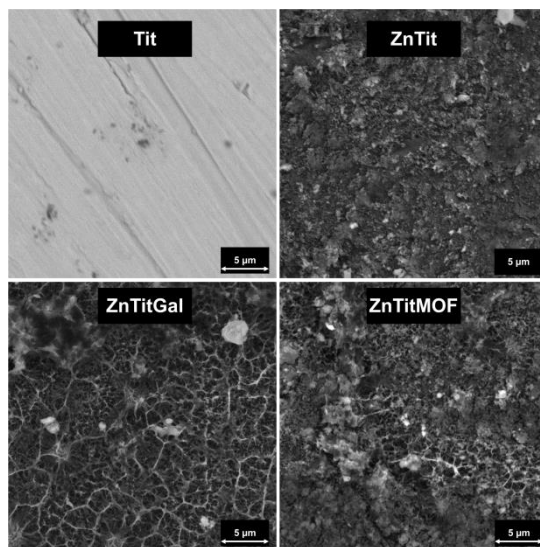
Abstrakt: Głównym celem pracy była modyfikacja powierzchni tytanu za pomocą sieci metaloorganicznej (MOF), zawierającej w swojej strukturze jako ligand kwas galusowy oraz jony cynku. W pracy za pomocą metod spektroskopowych oceniono bioaktywność stopu w warunkach in-vitro na podstawie testów narostu hydroksyapatytu (HAp) oraz adsorpcji białka. Oprócz tego materiał scharakteryzowano przy użyciu analizy SEM. Szczególną rolę w charakterystyce materiału odegrała mikroskopia FT-IR, która pozwoliła na ocenę rozmieszczenia na powierzchni warstwy MOF, HAp oraz białka. Przeprowadzone badania udowodniły efektywną syntezę oraz zwiększoną bioaktywność otrzymanej warstwy.

Wprowadzenie: Sieci metalo-organiczne (MOF) to materiały, które w ostatnich latach wzbudziły zainteresowanie wielu naukowców z całego świata. Jest to jedna z najszybciej rozwijających się grup materiałów, do tej pory uzyskano około 100 000 struktur [1]. Składają się one z jonów metali oraz ligandów organicznych z różnymi grupami funkcyjnymi (np. grupami karboksylowymi). Większość stosowanych ligandów jest pochodzenia syntetycznego jednak istnieją również takie pochodzenia naturalnego. Tak duże zainteresowanie tą klasą materiałów wynika z ich unikalnych właściwości. Mają dużą powierzchnię właściwą dochodzącą do $7000 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$. Możliwe jest uzyskanie sieci o różnej porowatości od 3 do 100 Angstrémów. Wiele istniejących MOF ma doskonałą stabilność termiczną, do $600 \text{ }^\circ\text{C}$, oraz stabilność chemiczną w roztworach mocnych zasad [2-4]. Ponadto właściwości fizykochemiczne struktur metaloorganicznych można łatwo modyfikować. Można tego dokonać np. poprzez modyfikację czynnikami silanizującymi, tworzenie otwartych miejsc metalicznych lub chemiczną modyfikację ligandu [5,6]. Przedstawione właściwości oraz duża liczba dostępnych MOF-ów spowodowała wzrost ich potencjału aplikacyjnego w różnych dziedzinach. Jedną z tych dziedzin jest medycyna. Istnieje wiele badań dotyczących zastosowań MOF jako nośników leków. Stosowane są one również do modyfikacji implantów tytanowych w celu poprawienia właściwości osteointegracyjnych stopu. Jednakże jak do tej pory w modyfikacji tytanu wykorzystano jedynie MOFy, które posiadają ligandy pochodzenia syntetycznego [7]. Dlatego w tej pracy zdecydowano się na zmodyfikowanie tytanu siecią zawierającą jako łącznik kwas galusowy. Sprawdzone wpływ otrzymanej warstwy na bioaktywność in-vitro. Materiał został scharakteryzowany różnymi technikami badawczymi takimi jak SEM, EDS, mikroskopia FT-IR.

Część eksperymentalna: Płytki tytanowe zostały starte papierem ściernym od gradacji #120 do gradacji #1000. Następnie przemywano je acetonem, etanolem i wodą. Po tym etapie próbki umieszczono w 5 M NaOH przez 3 dni, a po tym przemyto dokładnie wodą destylowaną i wysuszono. Materiał uzyskany po tym etapie nazwano NaTit.

Następnie przeprowadzono wymianę jonową z jonami cynku w 0,5M roztworze heksahydratu azotanu cynku, materiał po wymianie nazwano ZnTit. Proces wymiany jonowej powtórzono trzykrotnie. Kolejnym krokiem było umieszczenie przygotowanych płytek (ZnTit) w roztworze kwasu galusowego (0,6 g w 60 ml wody destylowanej) na 1 godzinę i otrzymane próbki nazwano ZnTitGal. Przygotowanie MOF przeprowadzono przy użyciu prostej, przyjaznej dla środowiska metody hydrotermalnej. Najpierw rozpuszczono 5 mmoli kwasu galusowego w 65 ml H₂O w temperaturze 50 °C. Do przygotowanego roztworu dodano 25 ml 0,16 M KOH. Próbki ZnTitGal zanurzono w tym roztworze. Na koniec naczynie reakcyjne umieszczono na wytrząsarce i dodano do niego 10 mmoli azotanu cynku. Mieszanie kontynuowano przez 30 minut, a następnie płytki umieszczono w autoklawie w temperaturze 60 °C. Po syntezie próbki dokładnie przemyto wodą i wysuszono. Materiał został scharakteryzowany różnymi technikami badawczymi takimi jak SEM, EDS, mikroskopia FT-IR. Zbadano również narost HAp, oraz adsorpcję białka (albuminy bydlęcej – BSA).

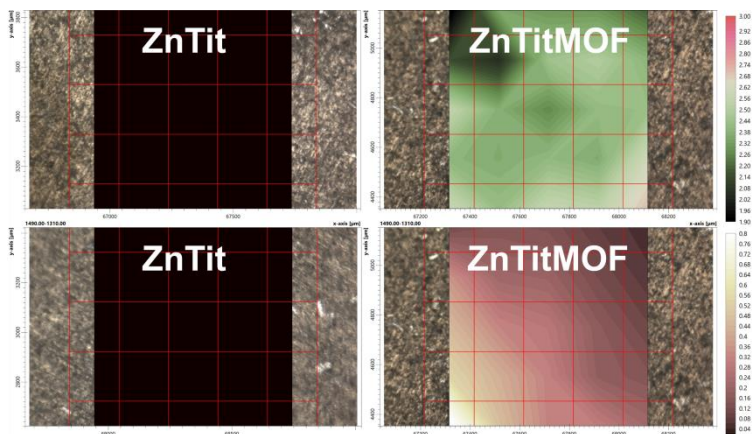
Wyniki: Zdjęcia SEM (rys.1), ukazują morfologię powierzchni tytanu na różnych etapach modyfikacji. Jak widać w pierwszej kolejności otrzymano bardzo porowatą warstwę tytanianu cynkowego. Widoczne zmiany pojawiają się po zanurzeniu płytek w roztworze kwasu galusowego. Po tym etapie widać również pojedyncze kryształy MOFu na powierzchni tytanu, które w następnym etapie syntezy będą służyć jako zaczątki krystalizacji. Na zdjęciu przedstawiającym ZnTitMOF widać, iż powierzchnia tytanu została pokrytą warstwą MOF.



Rys.1. Zdjęcia SEM materiału na różnych etapach syntezy.

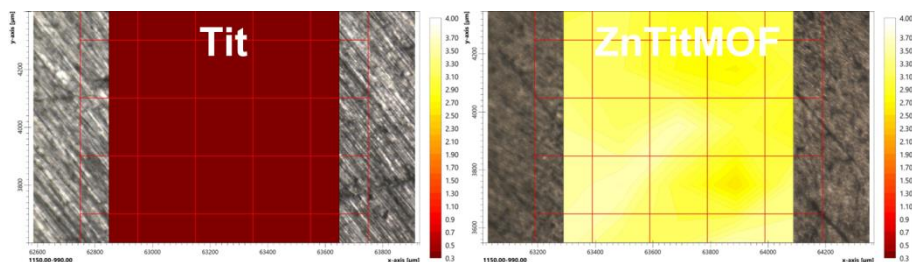
Materiał został również scharakteryzowany za pomocą mikroskopii FT-IR. Na rys.2 przedstawione są mapy pasm w zakresach kolejno 1490-1310 cm⁻¹ oraz 1770-1690 cm⁻¹

dla próbek ZnTit oraz ZnTitMOF. Dzięki temu badaniu można stwierdzić, iż warstwa MOF jest rozłożona na tytanie równomiernie.



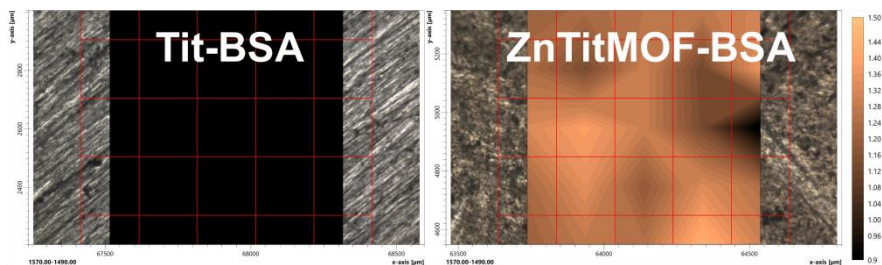
Rys.2. Mapowanie FT-IR próbek ZnTit oraz ZnTitMOF w zakresach $1490\text{-}1310\text{ cm}^{-1}$ (góra) oraz $1770\text{-}1690\text{ cm}^{-1}$ (dół).

Mikroskopia FT-IR posłużyła również do sprawdzenia czy hydroksyapatyt narasta na materiale równomiernie czy tylko w pojedynczych punktach. Jak widać na przedstawionych mapach (rys.3), narost zachodzi równomiernie. Warto również zwrócić uwagę na fakt, iż narost zachodzi tylko i wyłącznie na materiale zmodyfikowanym, co świadczy o tym, iż jego właściwości są lepsze, niż czystego tytanu.



Rys.3. Mapowanie FT-IR powierzchni próbek Tit oraz ZnTitMOF po 4 tygodniach narostu HAp (od lewej do prawej).

Za pomocą tej samej techniki wykonano również analizę adsorpcji białka na powierzchni zmodyfikowanej oraz niezmodyfikowanej. Wyniki te przedstawiono na rys.4. Zmapowane zostały nowe pasma pochodzące od BSA. Jak widać na przedstawionych mapach na czystym tytanie białko nie zatrzymywało się. Zupełnie inna sytuacja jest dla próbki pokrytej warstwą MOF. Jak widać białko uległo adsorpcji na całej powierzchni materiału.



Rys.4. Widma FT-IR przed i po sorpcji BSA, oraz mapowanie obu próbek w zakresie 1570-1490 cm^{-1} .

Wnioski: Zaprezentowane wyniki wskazują, iż możliwe jest otrzymanie warstwy MOFu zawierającego w swojej strukturze kwas galusowy na powierzchni tytanu. Przeprowadzone badania wykazują, iż posiada on lepszą bioaktywność niż stop tytanu niepoddany modyfikacji. Materiał zmodyfikowany charakteryzuje się również zdolnością do adsorpcji białka na powierzchni. Te wyniki wskazują, iż przygotowana warstwa może znaleźć praktyczne zastosowanie w modyfikacji implantów tytanowych.

Praca była finansowana z grantu Narodowego Centrum Nauki nr 2020/39/B/ST5/00320

Literatura:

1. A. Li, R. Bueno-Perez, S. Wiggin, D. Fairen-Jimenez, CrystEngComm, 22 (2020) 7152.
2. I.M. Hönicke, I. Senkovska, V. Bon, I.A. Baburin, N. Bönisch, S. Raschke, J.D. Evans, S. Kaskel, Angewandte Chemie International Edition, 57 (2018) 13780.
3. H. Furukawa, K.E. Cordova, M. O’Keeffe, O. M. Yaghi, Science, 341 (2013) 1230444.
4. Z-S. Wang, M. Li, Y-L. Peng, Z. Zhang, W. Chen, X-C. Huang, Angewandte Chemie International Edition, 58 (2019) 16071.
5. M. Almáši, V. Zeleňák, P. Palotai, E. Beňová, A. Zeleňáková, Inorganic Chemistry Communications, 93 (2018) 115.
6. D.B. Trushina, A.Y. Sapach, O.A. Burachevskaia, P.V. Medvedev, D.N. Khmelenin, T.N. Borodina, M.A. Soldatov, V.V. Butova, Pharmaceutics, 14 (2022) 1325.
7. M. Jakubowski, A. Domke, A. Voelkel, M. Sandomierski, Crystals, 13 (2023) 257.

MIKROSKOPIA FT-IR W OCENIE SKUTECZNOŚCI MODYFIKACJI POWIERZCHNI TYTANU PRZY UŻYCIU ZIF-8 ORAZ SORPCJI LEKU NA OSTEOPOROZĘ

M. JAKUBOWSKI, A. DOMKE, M. SANDOMIERSKI, A. VOELKEL, Politechnika Poznańska, Wydział Technologii Chemicznej, Instytut Technologii i Inżynierii Chemicznej, Zakład Chemii Organicznej, ul. Berdychowo 4, 60-695 Poznań.

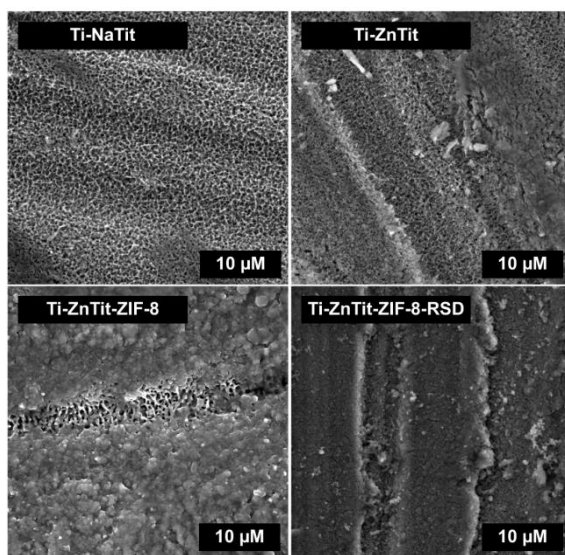
Abstrakt: Celem tej pracy była synteza warstwy ZIFu-8 na powierzchni stopu tytanowego Ti6Al4V oraz zastosowanie go jako nośnika w lokalnym uwalnianiu ryzedronianu (RSD). Materiał został scharakteryzowany różnymi technikami badawczymi takimi jak SEM oraz EDS oraz za pomocą spektroskopii FT-IR. Przeprowadzone badania udowodniły efektywną syntezę oraz zdolność warstwy do zatrzymywania leku. Lek ulegał uwolnieniu z powierzchni materiału przez około 16 godzin, co wskazuje, iż może efektywnie wspomagać leczenie, od razu po wszczępieniu implantu.

Wprowadzenie: Choroby kości, takie jak np. osteoporoza, dotyczą znaczną część światowej populacji. Często prowadzą do wystąpienia poważnych złamań kości, co powoduje konieczność ich zastąpienia sztucznymi implantami [1]. Głównym materiałem wykorzystywanym do tworzenia implantów do zastosowań ortopedycznych jest stop tytanu Ti6Al4V. Stop ten posiada doskonałe właściwości użytkowe takie jak: wytrzymałość mechaniczna czy biokompatybilność. Jest również łatwy w modyfikacji, co pozwala na zmianę jego właściwości [2,3]. Implanty wykonane z tego materiału mają również ponad 90% przeżywalność w ciągu pierwszych 5 lat po wszczępieniu. Jednak zastosowanie materiałów wykonanych z tytanu w medycynie ma również pewne wady [3]. Tytan jest materiałem bioobojętym, więc nie powoduje alergii, ale organizm człowieka traktuje go jak ciało obce. Z tego powodu osteointegracja jest spowolniona, a otaczające tkanki mogą ulec stanom zapalnym [1,4]. Powoduje to, iż naukowcy prowadzą badania nad modyfikacją tytanu i jego właściwości w celu przyspieszenia osteointegracji. Jedną z grup związków wykorzystywaną w tym celu są sieci metaloorganiczne (MOF). Posiadają doskonałe i unikalne właściwości, takie jak duża powierzchnia właściwa i porowatość. Mają wiele zastosowań biomedycznych, m.in. w dostarczaniu leków, detoksykacji, obrazowaniu i modyfikacji implantów tytanowych [5-7]. Jedną z najczęściej stosowanych w tym celu sieci jest ZIF-8, jednak jak do tej pory nie wykorzystano go jako nośnika do lokalnego dostarczania leku przeciwko osteoporozie z powierzchni implantu. Dlatego w tej pracy przygotowano taką modyfikację. Sprawdzona została zdolność do sorpcji oraz uwalniania leku.

Część eksperymentalna: Krążki tytanowe (Tit) o średnicy 8 mm oszlifowano, przemyto wodą, etanolem i acetonem. Płytki umieszczono w 5 M roztworze NaOH w temperaturze 60 °C na 24 h. Stop przemyto wodą destylowaną i suszono w piecu przez 24 godzin w temperaturze 100 °C. Po tym etapie próbki nazwano Ti-NaTit. Kolejnym etapem była wymiana jonowa z jonami Zn^{2+} , otrzymane w ten sposób próbki nazwano Ti-ZnTit. Po wymianie jonowej materiał zanurzono w roztworze 2-metyloimidazolu (MeIm) na jedną godzinę i ponownie przepłukano wodą. Następnie $Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ (0,11 g) oraz MeIm (2,27 g) rozpuszczono w 40 ml dejonizowanej wody i mieszano przez 20 min.

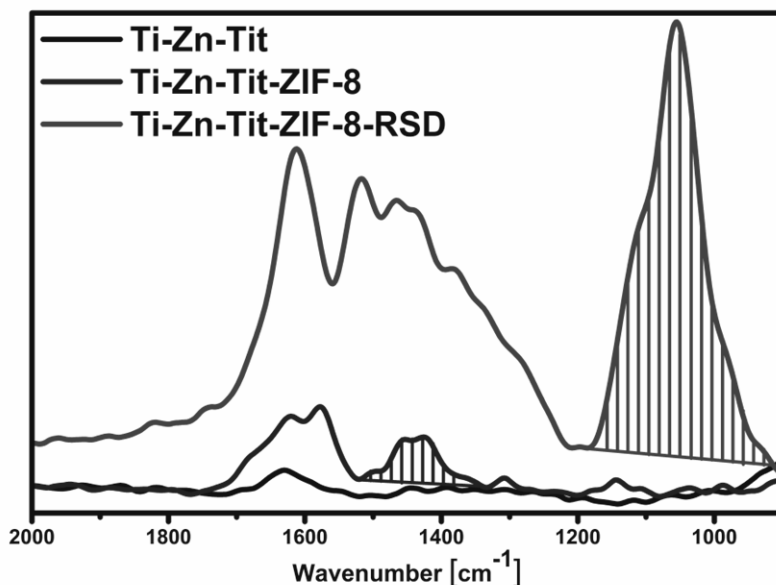
Otrzymany roztwór rozcieńczono ośmiokrotnie. Roztwór przeniesiono do autoklawu, w którym umieszczono przygotowane wcześniej dyski tytanowe i ogrzewano w temperaturze 37 °C przez 6 godzin. Na koniec materiał ponownie został przepłukany wodą. Otrzymany materiał nazwano Ti-ZnTit-ZIF-8. Do scharakteryzowania otrzymanej warstwy wykorzystano SEM, EDS oraz mikroskopię FT-IR. Uwalnianie leku przeprowadzane było w symulowanym płynie ustrojowym oraz badane co godzinę z wykorzystaniem spektroskopii UV-VIS.

Wyniki: Na zdjęciach SEM (rys.1) przedstawiono materiał na różnych etapach syntezy. Powierzchnia tytanu po reakcji z NaOH jest bardzo porowata, co jest bardzo charakterystyczne i zgodne z dotychczas prowadzonymi badaniami na ten temat. Po wymianie jonowej morfologia powierzchni nie ulega zmianie w znaczący sposób. Widoczne zmiany można zaobserwować po syntezie warstwy ZIFu-8 na powierzchni. Widoczne są wyraźne narośnięte kryształy, które pokrywają prawie całą powierzchnię materiału. Zmiany widoczne są również widoczne po etapie sorpcji leku. Jak widać powierzchnia jest dużo bardziej gładka, jest to prawdopodobnie spowodowane powstawaniem kompleksu jon-lek na powierzchni warstwy.



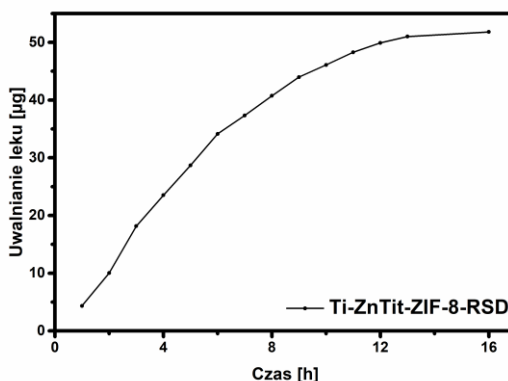
Rys.1. Zdjęcia SEM materiału na różnych etapach syntezy.

Materiały zostały również scharakteryzowane za pomocą mikroskopii FT-IR. Jak widać na widmach (rys.2) zarówno po syntezie ZIFu-8 jak i sorpcji leku pojawiają się nowe pasma. Świadczy to zarówno o efektywnej syntezie materiału jak i o sorpcji leku na powierzchni przygotowanej warstwy.



Rys.2. Widma FT-IR warstwy po syntezie ZIFu-8 oraz sorpcji leku od dołu kolejno próbki, Ti-Zn-Tit, Ti-Zn-Tit-ZIF-8 oraz Ti-Zn-Tit-ZIF-8-RSD.

Ważne jest również to jak lek uwalnia się z powierzchni. Jak widać na rys.3, lek uwalnia się w stopniowych kontrolowanych dawkach w ciągu 16 godzin. Dzięki temu, iż nie obserwujemy początkowego wyrzutu dużej ilości leku możemy przypuszczać, iż nie będzie on powodował stanów zapalnych w miejscu uwalniania.



Rys.3. Uwalnianie leku z powierzchni materiału.

Wnioski: Przeprowadzone badania pokazują, iż możliwa jest efektywna synteza ZIFu-8 na powierzchni stopu tytanowego Ti6Al4V. Posiada ona również zdolność do sorpcji oraz kontrolowanego uwalniania ryzedronianu w ciągu 16 godzin. Przeprowadzone

badania pokazują również, iż spektroskopia FT-IR może być efektywnym narzędziem w badaniu warstw na powierzchni metali i ich stopów.

Praca była finansowana z grantu Narodowego Centrum Nauki nr 2020/39/B/ST5/00320

Literatura:

1. A. Jaafar, C. Hecker, P. Árki, Y. Joseph, *Bioengineering*, 7 (2020) 127.
2. A. Kurup, P. Dhattrak, N. Khasnis, *Materials Today Proceedings*, 39 (2021) 84.
3. R. Comino-Garayoa, J. Cortés-Bretón Brinkmann, J. Peláez, C. López-Suárez, J.M. Martínez-González, M. J. Suárez, *Biology*, 9 (2020) 404.
4. J.C.M. Souza, M.B. Sordi, M. Kanazawa, S. Ravindran, B. Henriques, F.S. Silva, C. Aparicio, L.F. Cooper, *Acta Biomaterialia*, 94 (2019) 112.
5. B. Azhar, A.E. Angkawijaya, S.P. Santoso, C. Gunarto, A. Ayucitra, A. W. Go, P. L. Tran-Nguyen, S. Ismadji, Y.-H. Ju, *Scientific Reports*, 10 (2020) 19212.
6. L. Cooper, T. Hidalgo, M. Gorman, T. Lozano-Fernández, R. Simón-Vázquez, C. Olivier, N. Guillou, C. Serre, C. Martineau, F. Taulelle, D. Damasceno-Borges, G. Maurin, A. González-Fernández, P. Horcajada, T. Devic, *Chemical Communications*, 51 (2015) 5848.
7. M. Sandomierski, M. Jakubowski, M. Ratajczak, A. Voelkel, *Scientific Reports*, 12 (2022) 9103.

ADSORPCJA CZTERONICOWEGO DNA NA FUNKCJONALIZOWANYM GRAFENIE

K. NIESZPOREK¹, T. PAŃCZYK², ¹Uniwersytet Marii Curie-Skłodowskiej, Wydział Chemii, Instytut Nauk Chemicznych, Katedra Chemii Teoretycznej, pl. Marii Curie-Skłodowskiej 3, 20-031 Lublin, ²Instytut Katalizy i Fizykochemii Powierzchni im. Jerzego Habera Polskiej Akademii Nauk, ul. Niezapominajek 8, Kraków.

Abstrakt: Praca przedstawia wyniki symulacji metodami klasycznej dynamiki molekularnej adsorpcji telomerycznego fragmentu DNA tzw. i-motif na powierzchni funkcjonalizowanego grafenu. Zastosowano trzy różne arkusze grafenu: niemodyfikowany grafen z atomami wodoru przyłączonymi do jego krawędzi oraz dwa funkcjonalizowane. Funkcjonalizacja krawędzi grafenu polega na przyłączeniu częściowo sprotonowanych lub zdysocjowanych grup aminowych i karboksylowych. Stwierdzono, że we wszystkich przypadkach sprotonowany i-motif silnie adsorbuje się na jego powierzchni. Układ i-motif/grafen domieszkowany grupami aminowymi wyróżnia się na tle innych układów, np. w tym przypadku i-motif adsorbuje się stroną z końcami 3' i 5' zorientowanymi przeciwnie do powierzchni. W pozostałych przypadkach fragment DNA jest zaadsorbowany na grafenie od strony z zakończeniami 3' i 5'. We wszystkich przypadkach adsorpcja na grafenie wpływa na wewnętrzną strukturę i-motif poprzez zmianę odległości między łańcuchami cukrowo fosforowymi. Występuje również rozciąganie lub skracanie łańcucha DNA.

Wprowadzenie: Kwas dezoksyrybonukleinowy, DNA, jest głównym budulcem jądra komórkowego. Zawiera informacje niezbędne do rozmnażania, wzrostu i funkcjonowania organizmów żywych. W sekwencji nukleotydów DNA zawiera instrukcje genetyczne zawierające informacje niezbędne do syntezy wszystkich białek. Co więcej, każda nić DNA w podwójnej helisie może służyć jako wzorzec do powielania się. Częsteczki DNA są bardzo długie i upakowane w bardziej złożone struktury zwane chromosomami. Ludzki chromosom zakończony jest specyficzną sekwencją zasad zwaną telomerem, która na samym końcu jest zwinięta w pętlę.

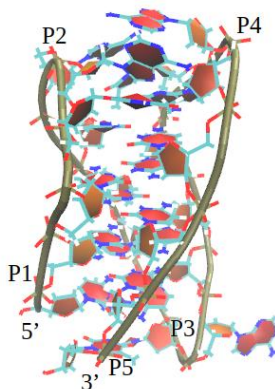
Wewnątrz chromosomów DNA jest zwinięte wokół histonów, głównie w formie podwójnej helisy. Ponadto oprócz typowej struktury Watsona-Cricka zaobserwowano szeroką wszechstronność przestrzenną DNA, taką jak A-DNA, B-DNA lub Z-DNA. Znalaziono również szereg alternatywnych struktur, w tym czteroniciowy G-kwadrupleks oraz i-motif [1].

W obszarze telomerowego DNA złożonego z sekwencji (TTAGGG/CCCTAA)_n pojedyncza nić DNA jest zdolna do tworzenia struktury kwadrupleksowej. Gdy region DNA jest bogaty w cytozynę, może się związać w czteroniciową strukturę nazywaną i-motif. Odkryto, że telomerowy i-motif może występować *in vivo* i odgrywa ważną rolę w kontroli ekspresji genów.

Powszechnie przyjmuje się, że struktura i-motif jest stabilna w kwaśnym pH. Efekt stabilizujący wzmacnia obecność w roztworze jonów jednowartościowych, takich jak Ag⁺, Na⁺ czy K⁺. Ponadto kilka nanomateriałów węglowych może działać jako stabilizator przestrzennej struktury i-motif.

Celem pracy jest szczegółowa analiza efektów towarzyszących adsorpcji i-motif na powierzchni grafenu. Niezwykle ciekawym jest sprawdzenie w jaki sposób styl funkcjonalizacji wpływa na adsorpcję i-motif oraz jak adsorpcja wpływa na strukturę przestrzenną i-motif.

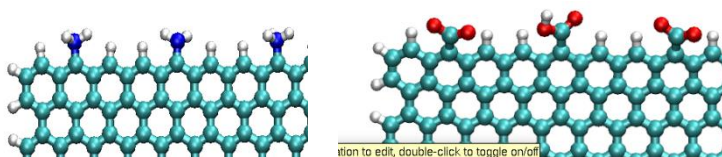
Badania przeprowadzono z wykorzystaniem pakietu symulacyjnego Gromacs 2020 [2] i pola siłowego GAFF (generalized amber)[3] dla funkcjonalizowanego arkusza grafenowego oraz pola siłowego parm99 Amber z modyfikacjami bsc1 dla fragmentu ssDNA [4]. Struktura i-motif została uzyskana poprzez modyfikację struktury opublikowanej przez Phan i wsp. [5] (pdb ID 1EL2). Topologia protonowanego i-motywu została zbudowana przy użyciu pakietu AmberTools 20 [6] i skryptu ACPYPE [7]. Podczas symulacji badano konfigurację przestrzenną i-motywu poprzez monitorowanie odległości między wybranymi atomami fosforu w charakterystycznych punktach struktury DNA, jak pokazano na rys.1.



Rys.1. Sprotonowany i-motywe ze wskazanymi atomami fosforu P1-P5 użytymi do zbadania jego konfiguracji przestrzennej podczas symulacji. P1 to atom fosforu znajdujący się w pobliżu zakończenia 5', natomiast P5 to atom fosforu znajdujący się w pobliżu zakończenia 3'.

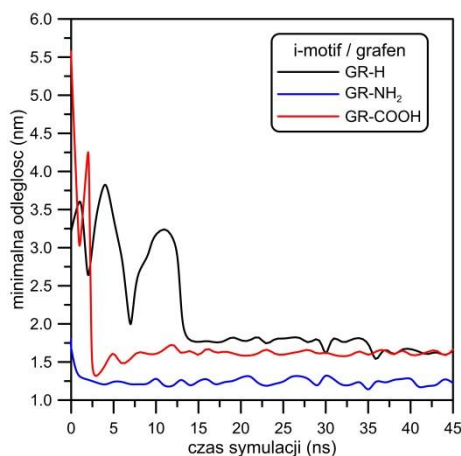
Ładunki atomów w arkuszach grafenowych uzyskano za pomocą modelu RESP-A1 (HF/6-31G*) oraz programu mechaniki kwantowej Gaussa 09. Arkusze grafenu są prawie prostokątne i tylko dwie przeciwległe krawędzie zostały sfunkcjonalizowane (rys.2). W przypadku grafenu domieszkowanego grupami aminowymi, GR-NH₂, jego całkowity ładunek wynosi +9, natomiast dla grafenu domieszkowanego grupami karboksylowymi, GR-COOH, całkowity ładunek arkusza wynosi -9. Pozostałe atomy węgla na krawędzi grafenu są wysyczone atomami wodoru.

Symulacje przeprowadzono w zespole NPT w sześcianie o wymiarach około 11 nm x 11 nm x 11 nm. Układy składały się z jednego i-motif i jednego arkusza grafenu, około 40000 cząsteczek wody tip3p oraz kilkunastu jonów Na⁺ i Cl⁻ imitujących siłę jonową 0,145 mol/dm³. Temperaturę symulacji ustalono na poziomie 310 K, zastosowano periodyczne warunki brzegowe. Równania ruchu scałkowano algorytmem żabiego skoku z krokiem czasowym 2 fs. Każdą symulację wstępnie równoważono przez 10 ps, a następnie prowadzono symulacje właściwe przez 45 ns.



Rys.2. Ilustracja zastosowanej funkcjonalizacji arkuszy grafenowych (po lewej GR-NH₂, po prawej GR-COOH). Kolory reprezentują atomy: węgiel – zielony, wodór – szary, azot – niebieski, tlen – czerwony.

Wyniki: Badania przeprowadzono dla trzech układów różniących się sposobem funkcjonalizacji grafenu. Rysunek 3 pokazuje, że w zależności od rodzaju funkcjonalizacji odległości równowagi między i-motif a grafenem są różne. Można zauważyć, że czas potrzebny na dotarcie cząsteczki i-motif do grafenu jest najkrótszy w układzie z grafenem funkcjonalizowanym grupami aminowymi. Minimalna odległość między GR-NH₂ a COM i-motif jest osiągana po około 1 ns. W przypadku układu z GR-COOH czas ten wynosi 7 ns. W układzie z grafenem bez funkcjonalizacji, GR-H, czas potrzebny na dotarcie i-motif do powierzchni jest najdłuższy, trwa około 15 ns. Również minimalna odległość między tymi dwiema strukturami zależy od rodzaju funkcjonalizacji grafenu. W przypadku GR-H i GR-COOH, gdy i-motif dociera do powierzchni grafenu, minimalne odległości między tymi dwiema strukturami są początkowo nieco inne. Odległość COM i-motif i GR-H wynosi ok. 1,8 nm, natomiast odległość od powierzchni GR-COOH wynosi około 1,6 nm. Po 35,5 ns symulacji cząsteczki i-motif zbliżają się do GR-H i osiągają prawie taką samą pozycję jak w układzie i-motif/GR-COOH. Warto zauważyć, że fluktuacje odległości dla obu par są podobne, ale dla układu z GR-NH₂ są nieco większe. Po osiągnięciu konfiguracji równowagowej minimalne odległości i-motif/GR-H oraz i-motif/GR-COOH wahają się w przedziale ok. 0,25 nm, przy czym minimalna odległość między fragmentem DNA a GR-NH₂ waha się w granicach ok. 0,3 nm.



Rys.3. Minimalne odległości środka ciężkości COM i-motif od atomu węgla funkcjonalizowanego grafenu wykreślone w funkcji czasu symulacji [8].

Jednym z ciekawszych efektów jest wpływ adsorpcji na strukturę i-motif. Ilościową analizę takiego efektu można przeprowadzić poprzez badanie wzajemnych odległości

między atomami fosforu P1, P2, P3, P4 i P5. W Tabeli 1 przedstawiono wartości średnie oraz odchylenia standardowe wzajemnych odległości między wybranymi atomami fosforu fragmentu DNA zaadsorbowanego na grafenie.

Tabela 1. Wybrane wartości średnie oraz odchylenia standardowe wzajemnych odległości atomów fosforu w łańcuchu cukrowo fosforowym i-motif po jego adsorpcji na powierzchni grafenu [8].

atomy fosforu	GR-H		GR-NH ₂		GR-COOH	
	średnia odległość (nm)	odchylenie standardowe (nm)	średnia odległość (nm)	odchylenie standardowe (nm)	średnia odległość (nm)	odchylenie standardowe (nm)
P1-P2	2,24	0,08	2,06	0,09	2,04	0,07
P3-P4	2,44	0,11	2,42	0,09	2,31	0,15
P4-P5	2,35	0,06	2,58	0,05	2,22	0,07
P1-P3	1,76	0,05	1,64	0,06	1,97	0,06
P1-P5	0,62	0,09	0,75	0,11	0,91	0,07
P2-P4	1,39	0,10	1,52	0,04	1,64	0,08

Wyniki badań sugerują zmiany struktury wewnętrznej i-motif pod wpływem oddziaływań adsorpcyjnych. Zmiany te polegają na rozciągnięciu lub skróceniu łańcucha DNA oraz zmianie odległości między nićmi. Kontakt fragmentu DNA z arkuszem grafenu zawsze powoduje zmianę struktury przestrzennej i-motif. Układ i-motif/GR-NH₂ wyróżnia się również na tle innych umiejscowieniem zaadsorbowanego fragmentu DNA na powierzchni grafenu. Praktycznie przez cały okres symulacji i-motif jest zaadsorbowany bardzo blisko krawędzi grafenu domieszkowanego grupami aminowymi. Za ten efekt odpowiadają oddziaływania elektrostatyczne.

Zaobserwowane cechy badanych układów są bardzo obiecujące i zachęcają do dalszych badań eksperymentalnych i teoretycznych adsorpcji i-motif na powierzchni grafenu.

Literatura:

1. K. Gehring, J.L. Leroy, M. Gueron, Nature, 363 (1993) 561.
2. H.J.C. Berendsen, D. van der Spoel, R. van Drunen, Computer Physics Communications, 91 (1995) 43.
3. J. Wang, R.M. Wolf, J.W. Caldwell, P. A. Kollman, D.A. Case, Journal of Computational Chemistry, 25 (2004) 1157.
4. I. Ivani, P.D. Dans, A. Noy, A. Pérez, I. Faustino, A. Hospital, J. Walther, P. Andrio, R. Goñi, A. Balaceanu, G. Portella, F. Battistini, J.L. Gelpí, C. González, M. Vendruscolo, Ch.A. Laughton, S.A. Harris, D.A. Case, M. Orozco, Nature Methods, 13 (2016) 55.
5. A.T. Phan, J.L. Mergny, Nucleic Acids Research, 30 (2002) 4618.
6. R. Salomon-Ferrer, D.A. Case, R.C. Walker, Wiley Interdisciplinary Reviews: Computational Molecular Science, 3 (2013) 198.
7. A.W. Sousa da Silva, W.F. Vranken, BMC Research Notes, 5 (2012) 367.
8. T. Pańczyk, J. Nieszporek, K. Nieszporek, The Journal of Physical Chemistry B, 126 (2022) 6671.

NANOCZĄSTKI PGM NA NOŚNIKU TiO₂ JAKO KATALIZATORY W REAKCJI FOTODEGRADACJI IBUPROFENU

Z. WIECKA¹, M. RZELEWSKA-PIEKUT¹, J. ZEMBRZUSKA², M. REGEL-ROSOCKA¹, ¹Politechnika Poznańska, Wydział Technologii Chemicznej, Instytut Technologii i Inżynierii Chemicznej, ul. Berdychowo 4, 60-965 Poznań, ²Politechnika Poznańska, Wydział Technologii Chemicznej, Instytut Chemii i Elektrochemii Technicznej, ul. Berdychowo 4, 60-965 Poznań.

Abstrakt: Celem badań było otrzymanie nanocząstek PGM (platinum group metals) osadzonych na nośniku TiO₂ z modelowego oraz rzeczywistego roztworu (otrzymanego w wyniku ługowania platynowców ze zużytego katalizatora samochodowego), oczyszczonego metodą ekstrakcji ciecz-ciecz i reekstrakcji. Efektywność katalityczna otrzymanych materiałów była sprawdzana w reakcji fotodegradacji ibuprofenu (IB).

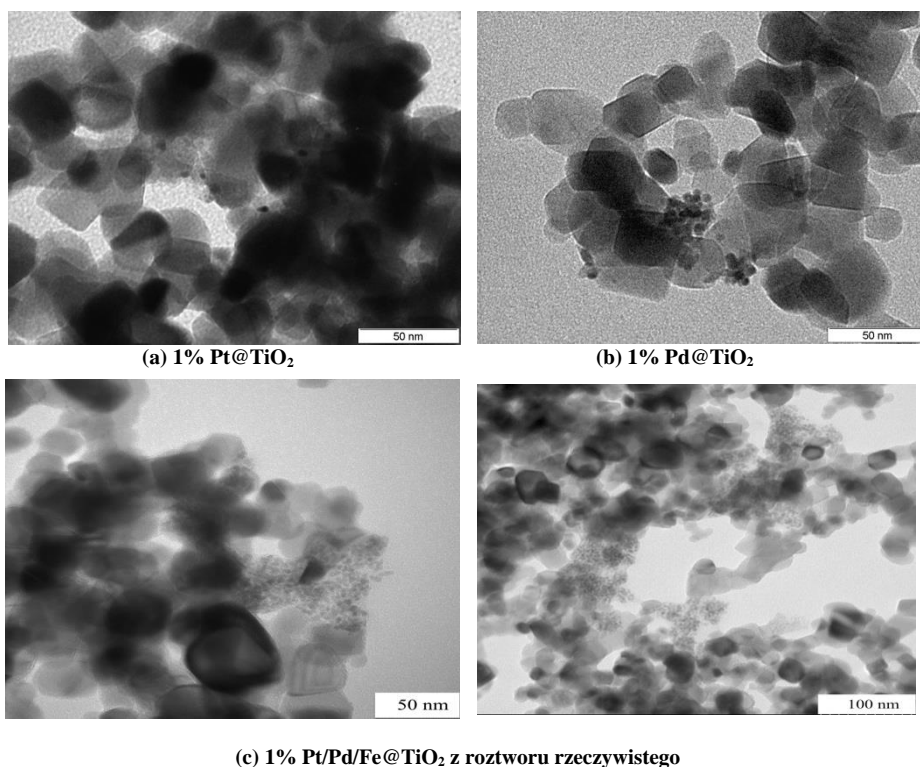
Wprowadzenie: Platyna (Pt), pallad (Pd) i rod (Rh) należą do metali z grupy platynowców, o dużym znaczeniu strategicznym. Spowodowane jest to ich szerokim zastosowaniem w przemyśle, m.in. w motoryzacji, jako aktywnych składników w katalizatorach samochodowych. Zapotrzebowanie na PGM, do zastosowań przemysłowych, znacznie wzrosło w ostatniej dekadzie. W rezultacie w ciągu ostatnich pięciu lat cena PGM znacznie wzrosła: Pt – z 950 do 975 \$/oz, Pd – z 990 do 1450 \$/oz, a Rh z 1900 \$/oz do 9550 \$/oz (dane z marca 2018 i 2023) [1]. Do chwili obecnej, tylko około 25% światowej podaży PGM pochodzi z zasobów wtórnych (np. Zużytych katalizatorów samochodowych i biżuterii), co oznacza, że pozostałe 75% pochodzi z surowców naturalnych, zlokalizowanych na ograniczonej liczbie obszarów geograficznych (Afryka Południowa, Rosja), gdzie działalność wydobywcza ma duży wpływ na środowisko i społeczeństwo [2]. Ze względu na niepewną podaż PGM, w Europie poszukuje się nowych metod odzysku i sposobów zagospodarowania metali pochodzących z materiałów odpadowych. Odpowiedni sposób recyklingu może zapewnić ciągłe i zrównoważone dostawy metali, co będzie miało istotne znaczenie gospodarcze w utrzymaniu stabilnej ceny rynkowej PGM, przy jednoczesnym zachowaniu istniejących, ograniczonych zasobów naturalnych [3].

Część eksperymentalna: Synteza PGM@TiO₂ została przeprowadzona w następujący sposób: do 15 cm³ prekursora Pt(IV) w 3 M HNO₃, Pd(II) w 0,5 M HCl lub roztworu rzeczywistego (zawierającego Pt(IV), Pd(II) i jony Fe w 3 M HNO₃) dodano 2,5 cm³ roztworu stabilizatora poliwinylpirolidonu (PVP) i mieszano przez 10 min. Następnie do mieszaniny dodano 2,5 cm³ reduktora NaBH₄. Roztwór zobojętniono do pH 7-8 za pomocą roztworu NaOH i dodano odpowiednią ilość nośnika TiO₂, w celu otrzymania materiału o zawartości masowej 1% PGM, a następnie mieszano przez 2 h. Wielkość otrzymanych cząstek określono za pomocą transmisyjnego mikroskopu elektronowego (TEM, Hitachi HT7700).

Fotodegradacja IB

W celu fotodegradacji IB, 150 mg PGM@TiO₂ umieszczono w reaktorze wraz z 150 cm³ roztworu IB o stężeniu 10 mg/dm³. Następnie w środku reaktora umieszczono lampę UV-Vis, emitującą światło o długości fali 238-579 nm. Postęp reakcji monitorowano za pomocą spektroskopii UV-Vis (Analytic Jena, Specord 40) przy ustalonej długości fali ($\lambda_{\text{max,IB}} = 222 \text{ nm}$) dla próbek pobieranych co 5, 15, 30, 60 i 120 min. Stężenie ibuprofenu i skład masowy próbki, po przeprowadzonej reakcji fotodegradacji, sprawdzono także techniką łączoną LC-MS/MS przy użyciu chromatografu cieczonego Ultimate 3000 RSCL firmy Dionex, zaś jako detektor zastosowano tandemowy spektrometr mas API 4000 QTRAP (Biosystems, MDS Sciex, USA).

Wyniki: W celu scharakteryzowania syntezowanych katalizatorów wykonano obrazy TEM wybranych próbek (rys.1).



Rys.1. Obrazy TEM 1% PGM@TiO₂ otrzymanych z roztworów modelowych (a i b) oraz 1% Pt/Pd/Fe@TiO₂ otrzymanego z roztworu rzeczywistego (c).

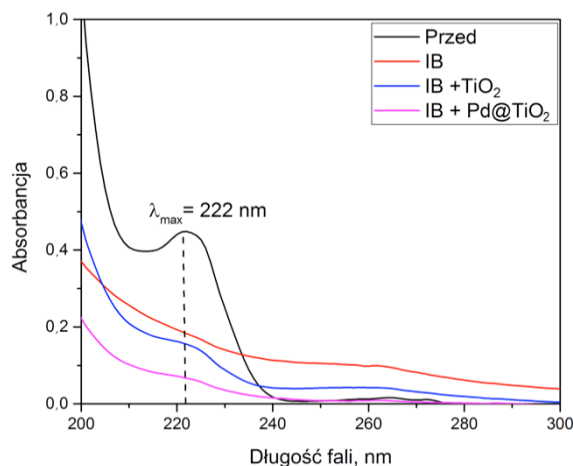
Średnica nanocząstek PGM nie przekroczyła 5 nm, natomiast średnica TiO₂ wynosiła do 50 nm. Zarówno dla próbki modelowej, jak i rzeczywistej, zawierającej Pd, widoczne były skupiska aglomeratów (rys.1b i c). Natomiast na katalizatorze zawierającym samą platynę, otrzymanym z roztworu modelowego, nanocząstki były dobrze rozproszone na

nośniku TiO₂ (rys. 1a). Syntezowane materiały wykorzystano w reakcji fotodegradacji IB (Tabela 1).

Tabela 1. Stopień przemiany IB w czasie wyznaczony techniką łączoną LC-MS/MS, przy użyciu katalizatorów PGM@TiO₂.

Czas, min	Stopień przemiany IB, %		
	Pt@TiO ₂	Pd@TiO ₂	Pt/Pd/Fe@TiO ₂
3	35,0	49,3	55,6
5	55,5	49,8	76,6
10	56,2	55,6	85,2
15	57,4	65,4	89,1
30	65,6	82,3	94,0
60	72,4	91,0	94,2
120	84,0	96,6	98,6

Przeprowadzone reakcje potwierdziły aktywność katalityczną syntezowanych materiałów. Stopień przemiany IB wynosił powyżej 80%. Najlepszą efektywność miały katalizatory zawierające w składzie nanocząstki Pd. Na rys.2 przedstawiono widmo UV-Vis przed i po 120 minutach prowadzenia reakcji.



Rys.2. Widma UV-Vis roztworu IB przed reakcją oraz po 120 min prowadzenia reakcji degradacji.

Po 120 min reakcji w obecności Pd@TiO₂ stopień przemiany IB był wyższy o 23 i 15 punktów procentowych w porównaniu do degradacji IB bez udziału katalizatora lub w obecności samego nośnika TiO₂. Stwierdzono, że obecność nanocząstek Pd ma pozytywny wpływ na przebieg reakcji.

Wnioski: Właściwości katalityczne zsintezowanych materiałów zostały potwierdzone w reakcji fotodegradacji IB. Największy stopień przemiany IB uzyskano w reakcji z katalizatorem pochodzącym z roztworu rzeczywistego, po 30 min prowadzenia reakcji

wynosił powyżej 90%. Przeprowadzone badania otwierają ścieżkę do dalszych badań nad odzyskiem i recyklingiem metali, zgodnie z wymogami gospodarki o obiegu zamkniętym.

Badania zostały sfinansowane przez Ministerstwo Edukacji i Nauki (grant nr 0912/SBAD/2310 oraz 911/SBAD/2304)

Literatura:

1. Johnson Matthey, <https://matthey.com/products-and-markets/pgms-and-circularity/pgm-management> (dostęp: 19.03.2023).
2. Z. Wiecka, I. Cota, B. Tylkowski, M. Regel-Rosocka, Environmental Science and Pollution Research, 2022, <https://doi.org/10.1007/s11356-022-24593-2>.
3. M.B. Tahir, M. Sohaib, M. Sagir, M. Rafique, Reference Module in Materials Science and Materials Engineering, 2020, Elsevier.

WYTWARZANIE AKTYWNYCH NANOCZĄSTEK PLATYNOWCÓW ZE ZUŻYTYCH KATALIZATORÓW SAMOCHODOWYCH METODAMI HYDROMETALURGICZNYMI

M. RZELEWSKA-PIEKUT, Z. WIECKA, M. REGEL-ROSOCKA, Politechnika Poznańska, Wydział Technologii Chemicznej, Instytut Technologii i Inżynierii Chemicznej, ul. Berdychowo 4, 60-965 Poznań.

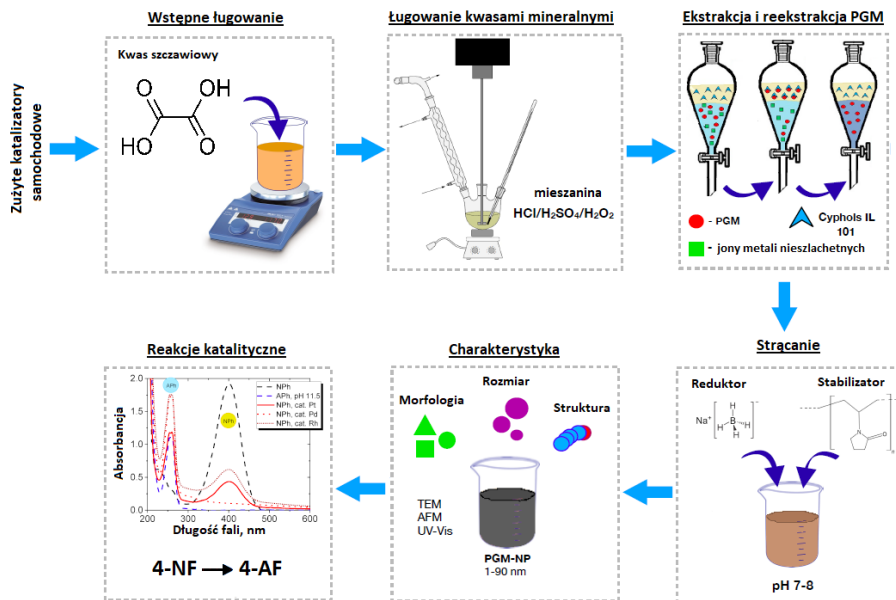
Abstrakt: Zaprezentowano wieloetapowy, hydrometalurgiczny sposób otrzymywania aktywnych nanocząstek (NP) metali z grupy platynowców (PGM – platinum group metals) ze zużytych katalizatorów samochodowych (ZKS). Cykl badań obejmuje: ługowanie wstępne ZKS kwasem organicznym, ługowanie właściwe ZKS mieszaniną kwasów nieorganicznych z dodatkiem H_2O_2 , separacja PGM i jonów metali nieszlachetnych za pomocą ekstrakcji i reekstrakcji, strącanie PGM z roztworów wodnych po reekstrakcji.

Wprowadzenie: Duży popyt na metale z grupy platynowców, coraz uboższe ich naturalne źródła oraz brak alternatywy na ich zastępstwo zmusza współczesny świat do poszukiwania zasobów wtórnych PGM. Platynowce (Pt, Pd, Rh) stanowią warstwę aktywną w katalizatorach samochodowych, dzięki której niespalone węglowodory oraz tlenki NO_x i CO są neutralizowane do pary wodnej, N_2 i CO_2 . Z roku na rok przybywa samochodów, a w konsekwencji, generowanych jest coraz więcej odpadów. Zużyte katalizatory samochodowe są doskonałym źródłem PGM; zawartość platynowców w I tonie ZKS jest kilkukrotnie wyższa, niż ich zawartość w najbogatszym złożu dostępnym na Ziemi (RPA, Rosja) [1,2].

Zaproponowana w niniejszej pracy hydrometalurgiczna metoda odzysku PGM z ZKS jest zgodna z ideą gospodarki o obiegu zamkniętym. Otrzymane w jej wyniku nanocząstki PGM można z powodzeniem wykorzystać jako katalizatory w reakcjach katalitycznych.

Część eksperymentalna: Badania podzielono na kilka etapów, zaś ich ogólny schemat przedstawiono na rys.1: (a) *ługowanie wstępne* sproszkowanych ZKS (średnica cząstek $< 63\mu m$) 0,5 M kwasem szczawiowym ($C_2H_2O_4$; pierwszy stopień ługowania), w celu wylugowania znacznej ilości jonów metali nieszlachetnych (głównie jonów żelaza, magnezu i cynku), 1 g próbki, 50 cm^3 roztworu ługującego, temp. 90 °C, czas ługowania: 3 h; (b) *ługowanie właściwe* ZKS za pomocą mieszaniny stężonych kwasów HCl i HNO_3 z dodatkiem 30% H_2O_2 (HCl/ HNO_3 / H_2O_2 ; drugi stopień ługowania), 0,5 g próbki ZKS po pierwszym stopniu ługowania, 50 cm^3 roztworu ługującego, temp. 70 °C, czas ługowania: 3 h; (c) *ekstrakcja* Pt(IV), Pd(II) i Rh(III) z roztworów po ługowaniu za pomocą chlorku triheksylo(tetradecylo)fosfoniowego (Cyphos IL 101, czas: 20 min, W/O=6), następnie pierwszy stopień reekstrakcji PGM z naładowanej fazy organicznej za pomocą roztworu 0,1 M tiomocznika (TM) w 0,5 M HCl (zreekstrahowanie Pd(II)) oraz drugi stopień *reekstrakcji* za pomocą 3 M HNO_3 (zreekstrahowanie Pt(IV)) (czas kontaktu faz: 20 min, O/W=2:1); (d) *strącanie* PGM z roztworów wodnych po obu stopniach reekstrakcji, reduktor: $NaBH_4$, stabilizator: poliwinylpirolidon (PVP);

(e) określenie morfologii, struktury oraz wielkości otrzymanych cząstek; oraz
 (f) wykorzystanie otrzymanych nanocząstek PGM jako katalizatorów w reakcji redukcji 4-nitrofenolu (4-NF) do 4-aminofenolu (4-AF).



Rys.1. Schemat prowadzonych badań.

Wyniki: Jako etap wstępny zaproponowano ługowanie ZKS za pomocą 0,5 M kwasu szczawiowego, w celu wydzielenia jak największej ilości jonów metali nieszlachetnych. Tym samym, w drugim stopniu ługowania ułatwiono dostęp do platynowców (Pt, Pd, Rh). Katalizator po pierwszym stopniu osuszone i wykorzystano w drugim etapie (ługowanie mieszaniną HCl/HNO₃/H₂O₂). Stężenie jonów metali w roztworach po obu stopniach ługowania zestawiono w Tabeli 1.

Tabela 1. Stężenia jonów metali w roztworach po obu stopniach ługowania.

	Stężenie jonów metali, mg/dm ³					
	Pt(IV)	Pd(II)	Rh(III)	Fe(III)	Zn(II)	Mg(II)
I-szy stopień (0,5 M C ₂ H ₂ O ₄)	-	-	-	272	30	475
II-gi stopień (HCl/HNO ₃ /H ₂ O ₂)	25	14	1,1	12	0,02	41

W roztworach kwasu szczawiowego po ługowaniu ZKS nie było jonów platynowców. Po drugim stopniu ługowania ZKS mieszaniną HCl/HNO₃/H₂O₂, w roztworach po ługowaniu stwierdzono znaczne ilości PGM. Pomimo ługowania wstępnego (pierwszy etap za pomocą kwasu szczawiowego), w roztworach znajdowały się także jony Fe, Zn i Mg, jednakże ich stężenia były znacznie niższe, niż w roztworach po ługowaniu wstępnym.

Wieloskładnikowy roztwór po drugim stopniu ługowania poddano *ekstrakcji* z Cyphos IL 101, a następnie naładowane fazy organiczne poddano dwustopniowej *reekstrakcji*: najpierw roztworem 0,1 M TM w 0,5 M HCl (w celu reekstrakcji Pd(II)), a następnie 3 M HNO₃ (w celu reekstrakcji Pt(IV)). Wyniki wydajności ekstrakcji i reekstrakcji PGM zestawiono w Tabeli 2.

Tabela 2. Wydajność ekstrakcji jonów metali z roztworów po ługowaniu i wydajność reekstrakcji jonów metali z naładowanych faz organicznych zawierających Cyphos IL 101.

Etap	Wydajność ekstrakcji lub reekstrakcji, %					
	Pt(IV)	Pd(II)	Rh(III)	Fe(III)	Zn(II)	Mg(II)
Ekstrakcja z Cyphos IL 101	88	100	<5	100	40	10
Reekstrakcja I: 0,1 M TM w 0,5 M HCl	13	100	-	85	0	<5
Reekstrakcja II: 3 M HNO ₃	40	0	-	100	0	<5

W wyniku przeprowadzonej ekstrakcji i reekstrakcji w pewnym stopniu odseparowano Pd(II) od Pt(IV). Oprócz PGM, w roztworach obecne były także jony żelaza i śladowe ilości magnezu.

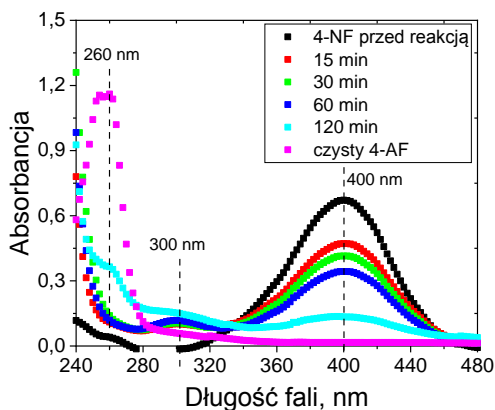
Roztwory po reekstrakcji wykorzystano do przeprowadzenia *strącania* nanocząstek PGM. Stosunek stężenia jonów platynowca do reduktora i do stabilizatora wynosił odpowiednio: Pd(II):NaBH₄:PVP=1:10:1 (roztwór Pd(II) z reekstrakcji I) oraz Pt(IV):NaBH₄:PVP=1:2:1 (roztwór Pt(IV) z reekstrakcji II). Wyniki przedstawiono w Tabeli 3.

Tabela 3. Wydajność strącania jonów metali z roztworów wodnych po reekstrakcji za pomocą NaBH₄ w obecności stabilizatora PVP.

	Wydajność strącania, %		
	Pt(IV)	Pd(II)	Fe(III)
z roztworu po reekstrakcji 0,1 M TM w 0,5 M HCl	100	100	92
z roztworu po reekstrakcji 3 M HNO ₃	94	-	99

Oprócz Pd strącono również Fe i część Pt, obecne w roztworze po i stopniu reekstrakcji (Pd/Pt/Fe-NP). Z roztworu po reekstrakcji II niemalże w całości strąciły się jony Pt i Fe (Pt/Fe-NP). Wielkość otrzymanych cząstek PGM oszacowano za pomocą TEM i AFM. Potwierdzono, że wielkość otrzymanych cząstek jest poniżej 100 nm.

Przeprowadzono *reakcję katalitycznej redukcji* 4-NF do 4-AF w obecności katalizatora w postaci otrzymanych nanocząstek Pt/Fe-NP (rys.2). Maksimum absorbancji przy $\lambda = 400$ nm odpowiada formie 4-NF, występującej w środowisku zasadowym (pH 11). Już po 15 min od rozpoczęcia reakcji widać wyraźny spadek absorbancji dla 4-NF. Pojawia się także niewielki pik przy 300 nm, charakterystyczny dla 4-AF w formie niezdysonowanej. Po upływie 120 min na widmie pojawia się pik przy 260 nm, odpowiadający zdysocjonowanej formie 4-AF. Stopień przemiany 4-NF w tej reakcji wynosił 80%.



Rys.2. Widma UV-Vis 4-NF przed reakcją oraz po 15, 30, 60 i 120 min trwania reakcji oraz widmo czystego 4-AF (3 mg katalizatora Pt/Fe-NP, pH 11).

Wnioski: Poszukiwanie wtórnych źródeł metali, zwłaszcza PGM, jest niezwykle istotne nie tylko z ekonomicznego punktu widzenia (oszczędzanie złóż naturalnych), ale także z ekologicznego (redukcja odpadów). Zużyte katalizatory samochodowe są wartościowym źródłem wtórnym PGM. Hydrometalurgiczna metoda przerobu ZKS zaproponowana w niniejszej pracy może być w przyszłości alternatywą dla powszechnie stosowanych metod pirometalurgicznych.

Badania zostały sfinansowane przez Ministerstwo Edukacji i Nauki (0912/SBAD/2210)

Literatura:

1. M. Rzelewska, M. Regel-Rosocka, *Physical Sciences Reviews*, 3 (2018) 20180021.
2. M. Rzelewska-Piekut, M. Saternus, A. Fornalczyk, M. Regel-Rosocka, (red. M. Ochowiaka, S. Woźniowski, P.T. Mitkowskiego, M. Doligalskiego), *Practical Aspects of Chemical Engineering*, Springer Nature, Szwajcaria 2020.

KOMPOZYTY CEMENTOWE O WŁAŚCIWOŚCIACH SAMOCZYSZCZĄCYCH ZAWIERAJĄCE TiO_2 MODYFIKOWANE WĘGLEM

P. JĘDRZEJCZAK, Ł. KLAPISZEWSKI, Politechnika Poznańska, Wydział Technologii Chemicznej, Instytut Technologii i Inżynierii Chemicznej, ul. Berdychowo 4, 60-965 Poznań.

Abstrakt: Tlenek tytanu(IV) stanowi materiał, który skupił uwagę wielu osób ze świata nauki i przemysłu ze względu na swoje szczególne właściwości fotokatalityczne. Z tego względu znalazł on zastosowanie w wielu obszarach, w których przyczynia się do zwiększenia stopnia ich zrównoważonego rozwoju, a także ograniczenia negatywnego wpływu na środowisko. Również w inżynierii materiałowej zauważono potencjał wynikający z aktywności fotokatalitycznej tlenku tytanu(IV), pozwalający na uzyskanie materiałów o właściwościach samoczyszczących, przeciwdrobnoustrojowych oraz wykazujących zdolność do usuwania zanieczyszczeń z powietrza. Niemniej pewne ograniczenie przy wykorzystaniu tlenku tytanu(IV) stanowi fakt, że największą aktywność wykazuje podczas naświetlania promieniowaniem z zakresu bliskiego ultrafioletu. W ramach niniejszej pracy dokonano modyfikacji czterech wybranych tlenków tytanu(IV) węglem, która pozwoliła na otrzymanie materiałów aktywnych także w świetle widzialnym, co potwierdzono, przeprowadzając testy aktywności fotokatalitycznej.

Wprowadzenie: Zastosowanie nanotechnologii i nanomateriałów w inżynierii materiałowej jest jedną z najnowszych koncepcji mającą uczynić wspomnianą branżę bardziej zrównoważoną, a uzyskane dzięki temu materiały mają spełniać stawiane przed nimi wymagania, dotyczące m.in. poprawy parametrów wytrzymałościowych i dłuższego zachowania swoich korzystnych cech [1]. Wśród nanomateriałów wprowadzanych do kompozytów cementowych największym zainteresowaniem cieszą się: nano- SiO_2 [1-3] nano- TiO_2 [1,4,5], nano- Fe_2O_3 [1,6, 7], nano- Al_2O_3 [1,6,8], nano- ZnO [9-11], a także nano- $CaCO_3$ [1,2] oraz nanorurki i włókna węglowe [1,6].

Nanomateriały zyskały na znaczeniu z tego względu, że w porównaniu do tradycyjnych dodatków do kompozytów, takich jak chlorek wapnia i krzemionka, wymagają zastosowania mniejszych ilości domieszki, a uzyskane wyniki na skutek ich wprowadzenia są znacząco korzystniejsze, niż w przypadku większych cząstek [12]. Ponadto, niektóre z przywołanych wyżej materiałów, tj.: nano-tlenek tytanu(IV) i nano-tlenek cynku, po wprowadzeniu do matrycy cementowej przyczyniają się do uzyskania przez nie właściwości samoczyszczących, przeciwdrobnoustrojowych, a także zdolności do usuwania zanieczyszczeń powietrza, takich jak np. tlenki azotu [4,5,13]. Większość badań z tego obszaru skupia się właśnie na TiO_2 , ze względu na jego kompatybilność z konwencjonalnymi materiałami budowlanymi, bez pogarszania ich innych właściwości [13]. Ponadto, tlenek tytanu(IV) charakteryzuje się korzystnymi właściwościami fizykochemicznymi, występuje w znacznych ilościach w środowisku, jest nietoksyczny, stabilny chemicznie, a jego produkcja jest relatywnie tania. Niemniej jednak, najczęściej stosowana forma anatazowa wykazuje najlepsze właściwości fotokatalityczne podczas naświetlania promieniowaniem z zakresu bliskiego ultrafioletu [13,14]. Stanowi to

pewne ograniczenie, ponieważ w świetle słonecznym docierającym do ziemi promieniowanie ultrafioletowe stanowi zaledwie 5% [15]. Z tego też względu podejmuje się różnorodne działania mające na celu poprawę aktywności fotokatalitycznej TiO_2 , m.in. poprzez wprowadzenie do struktury czystego tlenku tytanu(IV) niemetalu (C, N i S) oraz różnych jonów metali (Cr, Mn, Fe, Ni) [14].

W niniejszej pracy dokonano modyfikacji TiO_2 za pomocą węgla, którego źródło stanowił glikol etylenowy. Tak otrzymany materiał w kolejnym kroku scharakteryzowano pod względem efektywności fotokatalitycznej w świetle widzialnym oraz ultrafiolecie, a następnie wprowadzono do kompozytów cementowych.

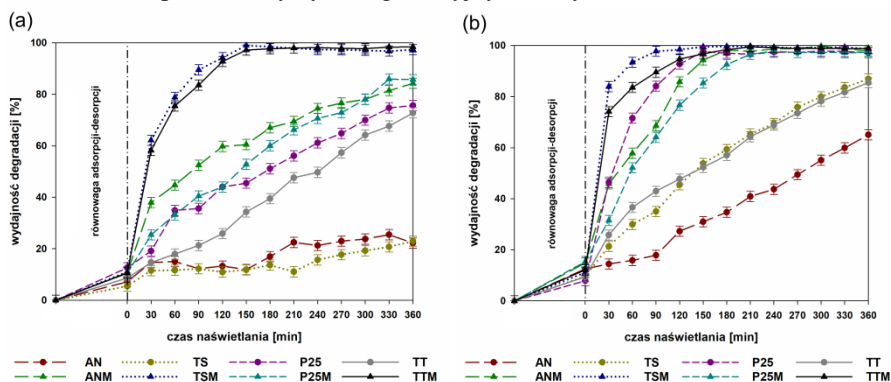
Część eksperymentalna: W niniejszej pracy skupiono się na czterech tlenkach tytanu(IV), tj.: dwóch odmianach komercyjnych oraz dwóch zsyntezowanych według opracowanej metodyki. Przy czym produkty dostępne na rynku to: forma anatazowa TiO_2 dostarczona przez firmę Sigma-Aldrich® (AN) oraz TiO_2 znany pod nazwą handlową Aeroxide® P25 z firmy Acros Organics (P25). Jako prekursor do otrzymania odmian zsyntezowanych w laboratorium wykorzystano natomiast izopropanolan tytanu(IV) (TTIP) zakupiony od firmy Sigma Aldrich® oraz siarczan(VI) tytanu ($\text{TiOSO}_4 \cdot x\text{H}_2\text{O} + \text{H}_2\text{SO}_4$), wyprodukowany w firmie Alfa Aesar. W przypadku pierwszej metodyki w celu zsyntezowania TiO_2 rozpuszczono 25 mL izopropanolanu tytanu(IV) w izopropanolu, mieszając układ przez 60 minut i następnie podgrzewając go do 60 °C. W tym momencie rozpoczynało się trwające 2 godziny wkraplanie roztworu kwasu azotowego(V), przygotowanego wcześniej poprzez zmieszanie 3 mL stężonego HNO_3 z 250 mL wody destylowanej. W kolejnym kroku otrzymany tlenek tytanu(IV) oddzielono od rozpuszczalników za pomocą wyparki próżniowej i poddano suszeniu w temperaturze 80 °C przez 24 godziny. Tak otrzymany produkt podzielono na dwie porcje, jedną poddając modyfikacji opisanej w dalszej części pracy, a drugą kalcynacji w 400 °C przez 1 godzinę. W ostatnim etapie TiO_2 utarło w moździerzu i przesiano przez sito o wielkości oczek 80 μm , otrzymując finalny produkt (TT). W przypadku drugiej metodyki, pierwszy etap polegał na rozpuszczeniu 50 g siarczanu(VI) tytanu w 1250 mL wody destylowanej, mieszając układ przez około godzinę. Po tym czasie roztwór podgrzano do temperatury 80 °C, przy czym po przekroczeniu 70 °C obserwowano wytrącanie się białego osadu. Od tego momentu dozowano kropla po kropli 1 M roztwór wodorotlenku sodu w celu osiągnięcia pH równego 5,5. Kolejno, układ schłodzono do temperatury pokojowej i mieszano przez 24 godziny. Następnie na drodze filtracji otrzymany osad oddzielono od wody i w celu usunięcia pozostałości po procesie syntezy przemyto 1000 mL wody. Aby pozbyć się wody produkt suszono przez 24 godziny w 80 °C. Podobnie jak w przypadku poprzedniej metodyki uzyskany amorficzny TiO_2 podzielono na dwie partie, jedną poddając modyfikacji, a drugą kalcynując w piecu w temperaturze 400 °C przez 1 godzinę. Tlenek tytanu(IV) poddano finalnie ucieraniu w moździerzu i przesiano przez sito o średnicy oczek 80 μm otrzymując finalny produkt (TS).

W kolejnej części pracy otrzymane, jak i komercyjne, TiO_2 poddano modyfikacji wprowadzając do ich struktury węgiel, którego źródło stanowił glikol etylenowy. W pierwszym etapie tego procesu w 4,88 cm^3 wody destylowanej rozpuszczono 0,12 cm^3 glikolu etylenowego, po czym do roztworu wprowadzono 1 g tlenku tytanu(IV). Otrzymaną mieszaninę umieszczono na 30 minut w łaźni ultradźwiękowej i następnie mieszano przez dobę na mieszadle magnetycznym. W kolejnym kroku, celem

odparowania wody, układ przetrzymywano przez 5 godzin w 120 °C. Otrzymany produkt utarło następnie w młynku, a powstały w ten sposób proszek przeniesiono do pieca, w którym poddano go działaniu temperatury równej 250 °C przez 1 godzinę. Po tym etapie, w celu usunięcia zanieczyszczeń po modyfikacji, produkt przemywano 3-krotnie około 50 cm³ wody destylowanej, wykorzystując do tego celu wirówkę (szybkość obrotowa: 4000 obrotów na minutę). Następnie, zmodyfikowane TiO₂ suszono w 100 °C przez 24 godziny, utarło w młynku i przesiano przez sito o średnicy oczek 80 μm. Z pierwotnych tlenków tytanu(IV), tj. AN, P25, TT i TS, otrzymano ich formy zmodyfikowane, odpowiednio: ANM, P25M, TTM i TSM.

Analizowane w niniejszej pracy tlenki tytanu(IV) zarówno w formie pierwotnej, jak i zmodyfikowanej, scharakteryzowano pod kątem ich aktywności fotokatalitycznej. W tym celu przeprowadzono test degradacji modelowego zanieczyszczenia organicznego w postaci 4-chlorofenolu, przy zastosowaniu jako źródła światła lampy LED emitującej promieniowanie ultrafioletowe o długości fali 395 nm oraz lampy LED pozwalającej na naświetlanie próbki światłem widzialnym o barwie 4500K.

Wyniki: Głównym celem przeprowadzonych badań było otrzymanie modyfikowanych węglem tlenków tytanu(IV) o zwiększonej aktywności fotokatalitycznej w świetle widzialnym. W tym celu przeprowadzono test wydajności degradacji modelowego zanieczyszczenia organicznego w postaci roztworu 4-chlorofenolu o stężeniu 10 mg/L stosując otrzymane TiO₂ w roli fotokatalizatora i wykorzystując jako źródło promieniowania jedną z wyszczególnionych w części eksperymentalnej lamp. Uzyskane wyniki przedstawiono w postaci krzywych degradacyjnych na rys.1.



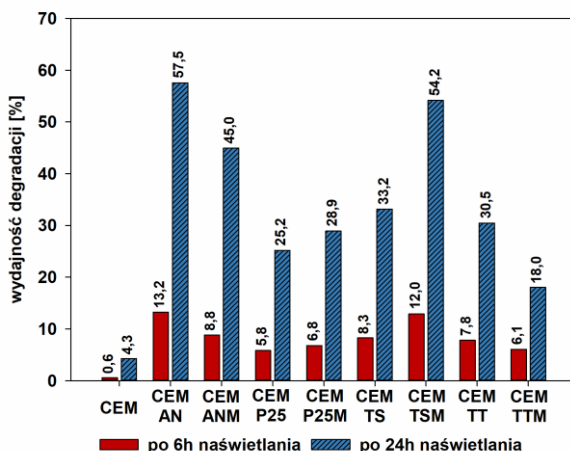
Rys.1. Wydajność degradacji modelowego zanieczyszczenia organicznego w postaci 4-chlorofenolu stosując tlenki tytanu(IV) w roli fotokatalizatorów i wykorzystując jako źródło światła lampę LED emitującą: (a) światło widzialne o barwie 4500K oraz (b) promieniowanie ultrafioletowe o długości fali 395 nm.

Jak można zaobserwować na rys.1 na skutek modyfikacji poprawiła się aktywność fotokatalityczna wszystkich analizowanych tlenków tytanu(IV) w zakresie światła widzialnego, przy czym w przypadku próbki TS poprawa była na tyle znacząca, że z materiału o najmniejszej aktywności, po modyfikacji otrzymano najbardziej wydajny fotokatalizator. Zatem podsumowując, modyfikacja pozwoliła na otrzymanie materiałów aktywnych w świetle widzialnym. Natomiast w teście aktywności fotokatalitycznej wobec zastosowania promieniowania ultrafioletowego, jako źródła światła, to tylko

w przypadku próbki P25 nie zaobserwowano poprawy wydajności degradacji 4-chlorofenolu po modyfikacji fotokatalizatora. Zatem przeprowadzona modyfikacja węglem poprawia aktywność fotokatalityczną tlenków tytanu(IV) nie tylko w świetle widzialnym, ale także w ultrafiolecie.

W kolejnej części niniejszej pracy omawiane tlenki tytanu(IV) posłużyły jako domieszki do kompozytów cementowych. W celu przygotowania zaprawy referencyjnej **CEM** wykorzystano 450 g cementu portlandzkiego CEM i 42.5R (Górażdże S.A., Polska), 225 mL wody destylowanej i 1350 g kruszywa w postaci normowego piasku kwarcowego o wielkości ziaren do 2 mm (Kwarcmix, Polska). Natomiast, aby przygotować kompozyty z dodatkiem TiO_2 do wcześniej wspomnianych komponentów cementu dodano po 6,75 g tlenku tytanu(IV) tj. AN, ANM, P25, P25M, TS, TSM, TT i TTM, co stanowiło 1,5% wag. W stosunku do masy użytego cementu. Pozwoliło to na otrzymanie zapraw cementowych odpowiednio oznaczonych jako: **CEM AN**, **CEM ANM**, **CEM P25**, **CEM P25M**, **CEM TS**, **CEM TSM**, **CEM TT** i **CEM TTM**.

Tak uzyskane kompozyty cementowe oceniono następnie pod kątem ich właściwości samoczyszczących. Uzyskane wyniki wydajności degradacji modelowego zanieczyszczenia organicznego, tj. fenolu, przedstawiono na rys.2.



Rys.2. Wydajność degradacji modelowego zanieczyszczenia organicznego, tj. roztworu fenolu o stężeniu 10 mg/L, przy zastosowaniu uzyskanych kompozytów w roli materiałów fotokatalitycznych, a lampy LED emitującej promieniowanie UV o długości fali 395 nm, jako źródło światła.

Aby przeprowadzić ocenę właściwości fotokatalitycznych wycięto fragmenty kompozytów cementowych o wymiarach 4 cm x 4 cm x 1 cm, do których przymocowano za pomocą silikonu kwarcową rurę o średnicy wewnętrznej 3 cm i wysokości 6 cm. Pozwoliło to na otrzymanie „naczynia”, w którym kolejno umieszczono 40 mL roztworu fenolu o stężeniu 10 mg/L. Po ustaleniu równowagi adsorpcji-desorpcji rozpoczęto naświetlenie próbek lampą LED emitującą promieniowanie o długości fali 395 nm. Stężenie fenolu oznaczano kolorymetrycznie wykorzystując do tego celu spektrofotometr UV/VIS.

Jak można zaobserwować na rys.2 wprowadzenie tlenków tytanu(IV) do matrycy cementowej pozwala na uzyskanie zapraw wykazujących zdolność do degradacji fenolu.

Najlepsze okazały się próbki CEM AN i CEM TSM, dla których wydajność degradacji po 24 godzinach wynosi ponad 50%. Modyfikacja TiO_2 , w przypadku próbek TS i P25, przyczynia się do poprawy zdolności do fotokatalitycznej degradacji badanego zanieczyszczenia organicznego.

Wnioski: Zaproponowana modyfikacja tlenku tytanu(IV) węglem, którego źródło stanowił glikol etylenowy okazała się efektywnym sposobem na zwiększenie aktywności fotokatalitycznej analizowanych tlenków tytanu(IV), zarówno w świetle widzialnym, jak i ultrafiolecie. Ponadto, zaproponowane metodyki syntezy TiO_2 z siarczanu(VI) tytanu i tetraizopropanolanu tytanu pozwoliły na otrzymanie, po modyfikacji fotokatalizatorów, największej wydajności zarówno w świetle widzialnym, jak i naświetlając produkty promieniowaniem ultrafioletowym. Wprowadzenie TiO_2 do zapraw cementowych pozwoliło uzyskać kompozyty o właściwościach samoczyszczących.

Praca została zrealizowana w ramach projektu badawczego nr 2019/35/B/ST8/02535 sfinansowanego przez Narodowe Centrum Nauki. Ponadto, autorzy składają podziękowania za pomoc w realizacji niniejszych badań dr. hab. inż. Marcinowi Janczarkowi

Literatura:

1. M. Tabish, M.M. Zaheer, A. Baqi, Journal of Building Engineering, 65 (2023) 105676.
2. A.E. Douba, P. Hou, S. Kawashima, Cement and Concrete Research, 168 (2023) 107132.
3. H. Chen, P. Hou, X. Zhou, L. Black, S. Adu-Amankwah, P. Feng, N. Cui, M.A. Glinicki, Y. Cai, S. Zhang, P. Zhao, Q. Li, X. Cheng, Cement and Concrete Research, 167 (2023) 107117.
4. P. Jędrzejczak, A. Parus, S. Balicki, K. Kornaus, M. Janczarek, K.A. Wilk, T. Jesionowski, A. Ślosarczyk, Ł. Kłapiszewski, Materials Research Bulletin, 160 (2023) 112139.
5. Z.M. Jia, Y.R. Zhao, J.N. Shi, Construction and Building Materials, 370 (2023) 130462.
6. K.P. Bautista-Gutierrez, A.L. Herrera-May, J.M. Santamaria-López, A. Honorato-Moreno, S.A. Zamora-Castro, Materials, 12 (2019) 3548.
7. A. Joshaghani, M. Balapour, M. Mashhadian, T. Ozbakkaloglu, Construction and Building Materials, 245 (2020) 118444.
8. J. Zhou, K. Zheng, Z. Liu, F. He, Cement and Concrete Research, 116 (2019) 159.
9. X. Li, J. Li, Z. Lu, J. Chen, Construction and Building Materials, 289 (2021) 123080.
10. B.A. Dehkordi, M.R. Nilforoushan, N. Teblian, M. Tayebi, Materials Research Express, 8 (2021) 035405.
11. I. Kłapiszewska, A. Parus, Ł. Ławniczak, T. Jesionowski, Ł. Kłapiszewski, A. Ślosarczyk, Cement and Concrete Composites, 124 (2021) 104250.
12. G. Singh, B. Saini, Innovative Infrastructure Solutions, 7 (2021) 45.
13. F. Hamidi, F. Aslani, Nanomaterials, 9 (2019) 1444.
14. A.I. Gopalan, J.C. Lee, G. Saianand, K.P. Lee, P. Sonar, R. Dharmarajan, Y.I. Hou, K.Y. Ann, V. Kannan, W.J. Kim, Nanomaterials, 10 (2020) 1854.
15. P.D. Evans, Wood products: Weathering, w J.K.H. Buschow (red.), R.W. Cahn (red.), M.C. Flemings (red.), B. Ilshner (red.), E.J. Kramer (red.), S. Mahajan (red.), P. Veysseyre (red.), Encyclopedia of Materials: Science and Technology, Elsevier, 2001.

TAILORING BUILDING MATERIALS MODIFIED WITH FUNCTIONAL COMPOUNDS: ASSESSMENT OF PHOTOCATALYTIC AND ANTIMICROBIAL PROPERTIES

L. KLAPISZEWSKI¹, P. JĘDRZEJCZAK¹, A. ŚLOSARCZYK², J. RIHA³, ¹Poznan University of Technology, Faculty of Chemical Technology, Institute of Chemical Technology and Engineering, Berdychowo 4 Str., 60-965 Poznan, Poland, ²Poznan University of Technology, Faculty of Civil and Transport Engineering, Institute of Building Engineering, Piotrowo 5 Str., 60-965 Poznan, Poland, ³Zentiva, k.s, U Kabelovny 130/22 Str., 10200 Prague, Czech Republic.

Abstract: In view of the intensive development of the construction industry and the importance of environmental concerns, in recent years attention has increasingly been paid to the design and fabrication of construction materials. Novel solutions in this field should exhibit adequate strength and quality parameters as well as defined antibacterial or photocatalytic properties, low carbon and water footprints, high durability and a longer life cycle, which will collectively result in the creation of sustainable products. Additionally, due to the growing number of requirements regarding the durability and quality of building materials in the past few years, the construction industry has been increasingly turning to new technologies, mainly towards nanotechnology. To date, the most commonly used approach is the modification of the microstructure of cement composites with inorganic nano- and micromaterials. However, despite this trend, the proper design of new methods of obtaining and sequentially introducing nano- and microadditives into the cement matrix is becoming increasingly important as a key aspect which guarantees their effective operation.

Results: Biodeterioration is one of the causes of degradation of building materials. This phenomenon can significantly affect constructed facilities, especially public buildings such as hospitals, pharmaceutical laboratories, offices, schools, and historic buildings. This topic has received particular attention in recent years, when the COVID-19 pandemic created a need to separate clean and contaminated zones in buildings, which proved to be a significant challenge. This situation has drawn attention to a technique that has been studied by some research centers for more than 20 years, but has still not been applied, namely the application of metal nanoparticles and metal oxides in order to counter the proliferation and growth of microorganisms in building materials. The analysis of recent literature reports shown in Fig.1 indicates a growing interest in the antibacterial properties of building materials – including the most commonly used material, concrete.

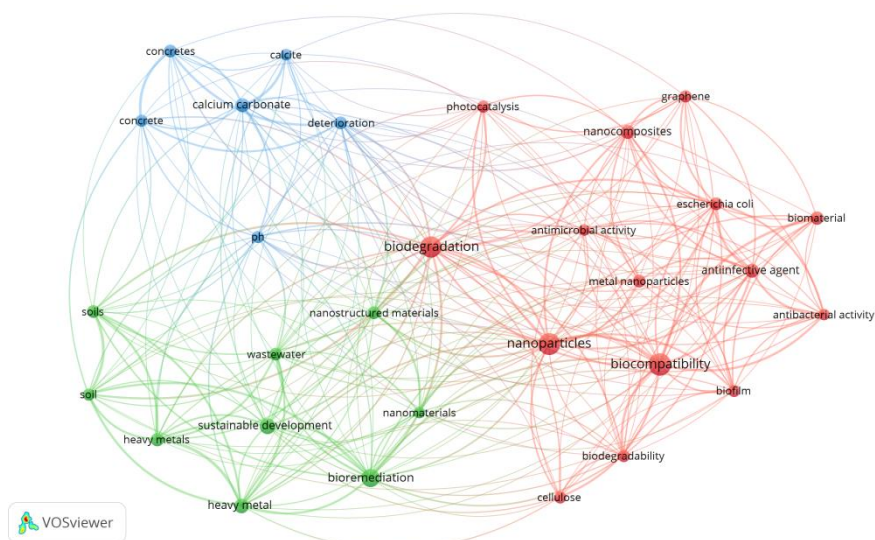


Fig.1. An overview of studies from the last ten years containing the keywords “cement composite” “nanomaterial” and “biodegradation” in correlation with the most common topics relating to building materials, based on data from the Scopus database [1].

Numerous studies carried out over the past years in the field of cement composites modified with nanoadditives have mainly concerned their mechanical and photocatalytic properties. Among them, little attention has been devoted to the topic of counteracting the biodegradation of cement composites and the role of nanoadditives in inhibiting this phenomenon. Biodegradation of the cement composite is caused by bacteria, fungi, algae and lichen, which release destructive metabolites and gradually damage the cement microstructure, and which are especially dangerous for reinforced steel. Reinforced concrete structural elements, which are in constant or periodic contact with water, especially sea water, are particularly vulnerable to biodegradation [2]. The high pH of the cement matrix limits the development, colonization and growth of microorganisms. The problem begins when the cement matrix is neutralized, mainly due to carbonation. Penetration of carbon dioxide into the cement binder structure and a reaction with calcium hydroxide leads to a decrease in the pH value to 9. Such a significant change in the pH value is the factor which initiates the growth of microorganisms [3]. Research conducted by the authors of studies [4-6] showed that the presence of nanosilver or titanium and zinc nanoxides in the cement composite structure results in an increased resistance, mainly to Gram-negative bacteria, for example, *Escherichia coli*. In turn, resistance of the cement matrix containing zinc and silver nanoxides to Gram-positive bacteria such as *Bacillus cereus* was definitely lower. It has been confirmed that a proper dispersion of nanoxides preferably in the whole cement matrix and a lack of agglomeration is necessary for their effective operation, in terms of counteracting the biodegradation processes [5].

Based on the research conducted mainly in recent years, it has been shown that the ability to inhibit microbial growth depends on the nanomaterial used, its concentration, and the organism under study [7-11]. According to some reports, the toxicity of nanoparticles is also affected by their size and shape [4,5,12]. As the size of nanoparti-

cles decreases, the surface area-to-volume ratio increases, which may enhance antimicrobial activity [2,3,5]. It has also been noted that nanoparticles with specific shapes (rods, flowers) show much higher activity in inhibiting bacteria than spherical particles. Although the mechanism is not fully confirmed, it is speculated that the sharp surfaces of the nanoparticles disrupt the cell membrane of the microorganisms through physical interaction, thereby initiating their degradation [6,13-15].

The release of free metal ions and reactive oxygen species (ROS) from the surface of nanoparticles, which causes oxidative stress, is believed to play a significant role in biocidal mechanisms [4,16-18]. In addition, toxicity to some bacteria can be compounded by the positive surface charge of nanoparticles, which can bind to the negatively charged surface of the microorganism [12]. According to the literature, nanoparticles of metals and/or metalloids such as Ag, Zn, Cu, Au, Si and Ti, and of metal oxides such as silver oxide (Ag_2O), zinc oxide (ZnO), copper oxide (CuO), titanium dioxide (TiO_2), calcium oxide (CaO) and magnesium oxide (MgO), iron (II) and (III) oxides (Fe_2O_3 , Fe_3O_4), and aluminum (III) oxide (Al_2O_3) exhibit antimicrobial activity [4,5,12,17-21]. One of the most common mechanisms of microbial cell destruction by photocatalytic nanoparticles is shown in Fig.2.

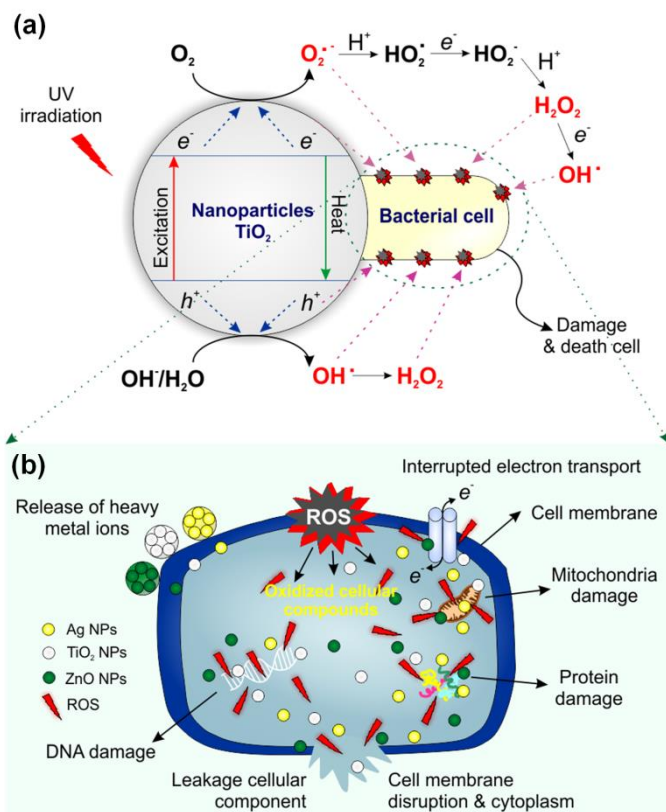


Fig.2. Mechanism of destructive properties of nanoparticles against microorganisms.

(a) Sequence of reactions leading to the generation of reactive oxygen species for titanium and zinc oxides under UV radiation. (b) Possible methods of destroying microbial cells. Based on [17].

Summary: Cement composites which contain nanometric particles in the form of various oxides in their structure are characterized by improved mechanical properties as well as new features. For example, the use of nanosilver or titanium and zinc nanooxides with antimicrobial activity as additives to cement mortar allows to obtain building materials with increased resistance to biological attacks, therefore such a product should retain its original strength parameters and aesthetic features for an extended period of time. The discussed cement composites with antibacterial properties can be used in hospital and laboratory construction, where they would increase the level of protection against undesirable microorganisms. In addition, this solution is in line with the assumptions of sustainable construction, as it allows to reduce the impact of this industry on the environment and makes it "greener".

Part of the research was funded by the European Union's Horizon 2020 Research and Innovation program under the Marie Skłodowska-Curie grant agreement No 778051, and the Ministry of Science and Higher Education of Poland 5014/H2020 – MSCA-RISE/2019/2

References:

1. <https://www.scopus.com/>
2. A. Azam, A.S. Ahmed, M. Oves, M.S. Khan, S.S. Habib, A. Memic, *International Journal of Nanomedicine*, 7 (2012) 6003.
3. C. Batchelor-McAuley, K. Tschulik, C.C.M. Neumann, E. Laborda, R.G. Compton, *International Journal of Electrochemical Science*, 9 (2014) 1132.
4. A. Besinis, T. de Peralta, R.D. Handy, *Nanotoxicology*, 8 (2014) 1.
5. J.T. Seil, T.J. Webster, *International Journal of Nanomedicine*, 7 (2012) 2767.
6. L.K. Babu, E. Sarala, O. Audisshaiah, K.M. Reddy, Y.V.R. Reddy, *Surfaces and Interfaces*, 16 (2019) 93.
7. T. Noeiaghahi, A. Mukherjee, N. Dhami, S.R. Chae, *Construction and Building Materials*, 149 (2017) 575.
8. L. Qiu, S. Dong, A. Ashour, B. Han, *Construction and Building Materials*, 260 (2020) 120456.
9. S.K. Kirthika, G. Goel, A. Matthews, S. Goel, *Prog. Material Science*, 133 (2023) 101065.
10. M. Janczarek, Ł. Klapiszewski, P. Jędrzejczak, I. Klapiszewska, A. Ślosarczyk, T. Jesionowski, *Chemical Engineering Journal*, 430 (2022) 132062.
11. P. Sikora, A. Augustyniak, K. Cendrowski, P. Nawrotek, E. Mijowska, *Nanomaterials*, 8 (2018) 212.
12. S.M. Dizaj, F. Lotfipour, M. Barzegar-Jalali, M.H. Zarrintan, K. Adibkia, *Material Science and Engineering C*, 44 (2014) 278.
13. I. Klapiszewska, A. Kubiak, A. Parus, M. Janczarek, A. Ślosarczyk, *Materials*, 15 (2022) 1069.
14. R.K. Bera, S.M. Mandal, C.R. Raj, *Letters in Applied Microbiology*, 58 (2014) 520.
15. S. Pal, Y.K. Tak, J.M. Song, *Applied and Environmental Microbiology*, 73 (2007) 1712.
16. Q. Li, S. Mahendra, D.Y. Lyon, L. Brunet, M.V. Liga, D. Li, P.J.J. Alvarez, *Water Research*, 42 (2008) 4591.
17. A. Khezerlou, M. Alizadeh-Sani, M. Azizi-Lalabadi, A. Ehsani, *Microbial Pathogenesis*, 123 (2018) 505.
18. L. Shkodenko, I. Kassirov, E. Koshel, *Microorganisms*, 8 (2020) 1545.
19. O. Lishchynskiy, Y. Shymborska, Y. Stetsyshyn, J. Raczowska, A.G. Skirtach, T. Peretiatko, A. Budkowski, *Chemical Engineering Journal*, 446 (2022) 137048.
20. P. Jędrzejczak, A. Parus, S. Balicki, K. Kornaus, M. Janczarek, K.A. Wilk, T. Jesionowski, A. Ślosarczyk, Ł. Klapiszewski, *Materials Research Bulletin*, 160 (2023) 112139.
21. P. Jędrzejczak, Ł. Ławniczak, A. Ślosarczyk, Ł. Klapiszewski, *Materials*, 15 (2022) 661.

ZASTOSOWANIE METOD SPEKTROSKOPOWYCH DO BADANIA KOMPOZYTÓW ŚWIATŁOUTWARDZALNYCH

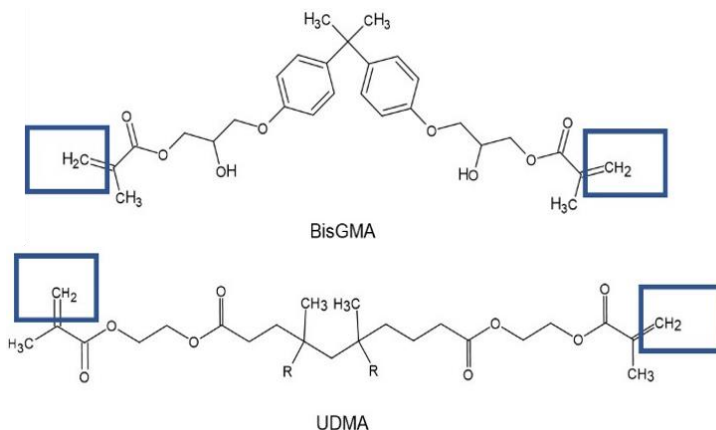
W. SOFIŃSKA-CHMIEL¹, L. SZALEWSKI², M. KUŚMIERZ¹, ¹Uniwersytet Marii Curie Skłodowskiej, Wydział Chemii, Instytut Nauk Chemicznych, Laboratorium Analityczne, pl. Marii Skłodowskiej-Curie 3, 20-031 Lublin, ²Uniwersytet Medyczny w Lublinie, Zakład Rentgenodiagnostyki Stomatologicznej i Szczękowo-Twarzowej, Pracownia Stomatologii Cyfrowej, ul. Chodźki 6, 20-093 Lublin.

Abstrakt: Materiały kompozytowe znajdują szerokie zastosowanie we współczesnej stomatologii. Na przestrzeni lat udoskonalono te materiały oraz metody ich fotopolimeryzacji. Na przestrzeni lat stosowano różne urządzenia do utwardzania tego rodzaju materiałów, takie jak kwarcowe lampy halogenowo-wolframowe (QTH), diody elektroluminescencyjne (LED), lampy plazmowe i lasery argonowo-jonowe.

Celem prezentowanej pracy było porównanie stopnia polimeryzacji kompozytów w zależności od czasu i trybu fotopolimeryzacji. Do badań przygotowano 12 próbek w kształcie krążków (o średnicy 5 mm i grubości 2 mm) z materiału kompozytowego A2 Clearfil Majesty ES 2 Classic (A2Classic) - Kuraray Europe GmbH, Germany oraz 12 próbek z A2D Clearfil Majesty Premium (A2D) - Kuraray Europe GmbH, Germany. Próbkę utwardzono przy użyciu następujących protokołów fotopolimeryzacji: dwa tryby szybkiego utwardzania (pełna moc przez 5 oraz 10 sekund), dwa tryby utwardzania impulsowego (5 i 10 sekund z ekspozycją 1 sekunda przy pełnej mocy) i tryb utwardzania jednoetapowego (miękki start z progresywnym cyklem trwającym 9 sekund). Badaniom poddano również próbki nieutwardzone. Dla wszystkich próbek wykonano badania spektroskopowe FTIR z wykorzystaniem techniki ATR oraz mikroskopowe FTIR z wykorzystaniem techniki odbicia zwierciadlanego. Otrzymane wyniki wykazały, iż najlepszy stopień polimeryzacji uzyskano dla żywicy kompozytowej A2D Clearfil Majesty Premium stosując tryb utwardzania jednoetapowego (miękki start z progresywnym cyklem trwającym 9 sekund). Dla żywicy A2 Clearfil Majesty ES 2 Classic najwyższy stopień polimeryzacji uzyskano stosując tryb fotopolimeryzacji - pełna moc lampy z zastosowaniem czasu 5 sekund. Badania mikroskopowe FTIR wykazały bardziej jednorodny rozkład polimeryzacji kompozytu na powierzchni próbki A2 Clearfil Majesty ES 2 Classic.

Wprowadzenie: Materiały kompozytowe są najczęściej stosowanymi materiałami we współczesnej stomatologii i zostały wprowadzone w latach 60. XX wieku. Od tego czasu ich skład był modyfikowany w celu uzyskania jak najlepszych właściwości mechanicznych, biologicznych i estetycznych [1,2]. Obecnie materiały kompozytowe są stosowane nie tylko w stomatologii zachowawczej, ale także w innych dziedzinach takich jak protetyka stomatologiczna, periodontologia czy chirurgia stomatologiczna [1,3]. Dentystyczne materiały kompozytowe to mieszaniny matryc organicznych, wypełniaczy nieorganicznych, środków sprzęgających oraz innych dodatków (fotoinicjatory, stabilizatory i inhibitory, barwniki). Najczęściej stosowanym wypełniaczem jest dwutlenek krzemu (SiO_2), ze względu na odpowiedni współczynnik załamania światła oraz dobrą stabilność i właściwości mechaniczne oraz łatwą produkcję [4]. Na rys.1

przedstawiono wzory chemiczne żywic wchodzących w skład badanych kompozytów z zaznaczonymi wiązaniami biorącymi udział w procesie polimeryzacji.



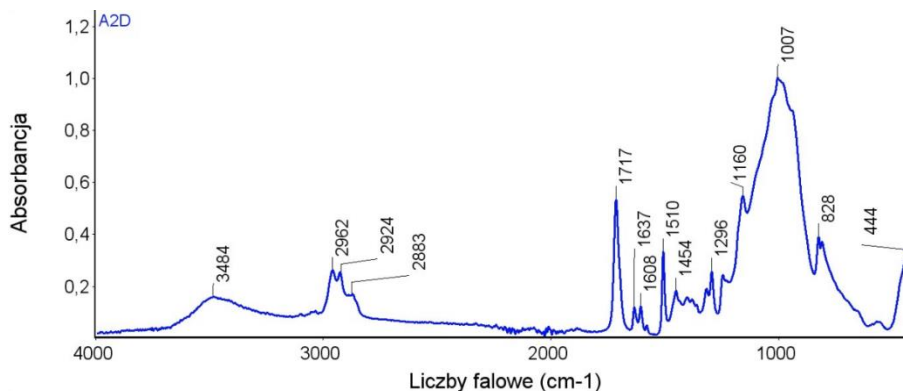
Rys.1. Wzory chemiczne żywic BisGMA oraz UDMA wchodzących w skład kompozytów A2 Classic oraz A2D z zaznaczonymi wiązaniami biorącymi udział w procesie fotopolimeryzacji.

Celem niniejszej pracy była obserwacja stopnia polimeryzacji kompozytu A2Classic oraz A2D pod wpływem naświetlania różnymi trybami lampy high-powered LED LCU (Mini LED III Supercharged, Acteon Group, Merignac, France).

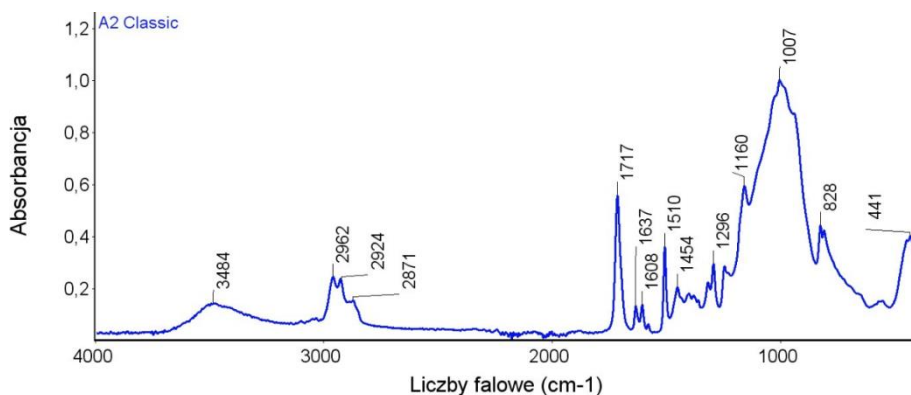
Część eksperymentalna: Widmo FTIR badanych materiałów kompozytowych wykonano na spektrometrze FTIR Nicolet 8700A (Thermo Scientific). Zastosowano przystawkę Smart Orbit ATR z kryształem diamentowym. Badania wykonano w zakresie liczb falowych $4000\text{-}400\text{ cm}^{-1}$ oraz rozdzielczością spektralną 4 cm^{-1} bezpośrednio z powierzchni materiałów kompozytowych w temperaturze pokojowej. Wykorzystano detektor DTGS. Otrzymane widmo poddano korekcji ATR, korekcji linii bazowej oraz normalizacji za pomocą oprogramowania Omnic SpectraTM.

Mapy chemiczne kompozytów wykonano dla próbek naświetlanych przez 5 sekund w trybie ciągłym. Badania przeprowadzono za pomocą mikroskopu FTIR iN10 MX (Thermo Scientific) metodą odbiciową w temperaturze pokojowej, z wykorzystaniem detektora MCT-A chłodzonego ciekłym azotem. Dla każdego widma wykonano po 16 skanów. Otrzymane widma poddano normalizacji skali. Mapę wygenerowano metodą korelacji z pikem w pozycji 2844 cm^{-1} .

Wyniki: W celu obserwacji procesu fotopolimeryzacji, zachodzącego w wyniku naświetlania dentystycznych żywic kompozytowych, przeprowadzono badania spektroskopowe FTIR. Wykonano widma FTIR techniką ATR badanych kompozytów. Wyniki badań przedstawiono na rys.2-5.

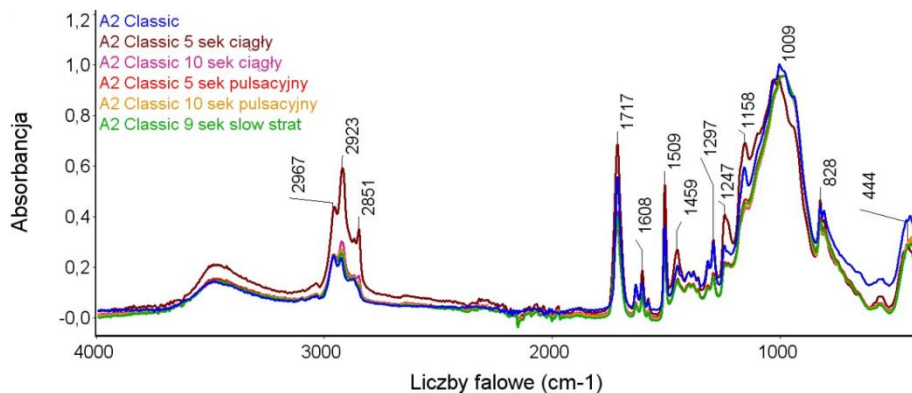


Rys.2. Widmo FTIR-ATR kompozytu A2D przed procesem utwardzania z zaznaczonymi pasmami spektralnymi.

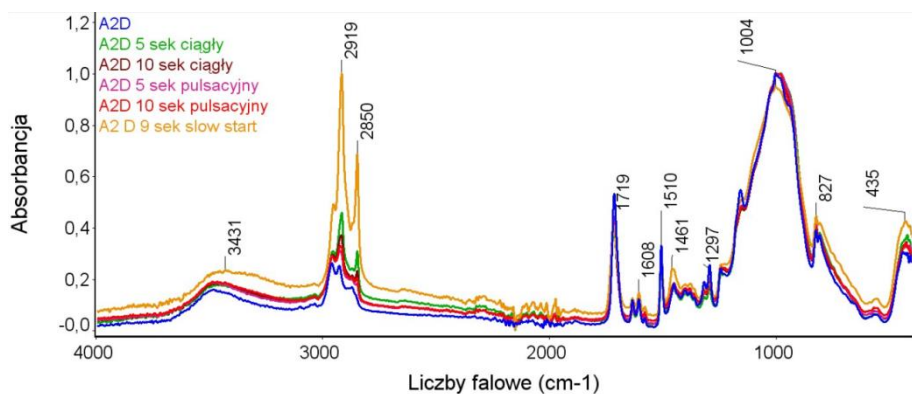


Rys.3. Widmo FTIR-ATR kompozytu A2Classic przed procesem utwardzania z zaznaczonymi pasmami spektralnymi.

Badania FTIR wykazały obecność sygnałów charakterystycznych dla wiązań chemicznych występujących w żywicach stanowiących główne składniki materiałów kompozytowych oraz wypełniaczu. Zaobserwowano pasma charakterystyczne dla drgań rozciągających grup OH w zakresie liczb falowych $3700\text{--}3200\text{ cm}^{-1}$ oraz drgań rozciągających grup C-H w zakresie $3000\text{--}2700\text{ cm}^{-1}$. Stwierdzono intensywny pik odpowiadający drganiom rozciągającym C=O w zakresie $1900\text{--}1600\text{ cm}^{-1}$. Widma FTIR wykazały również obecność drgań rozciągających C=C w zakresie liczby falowej $1690\text{--}1580\text{ cm}^{-1}$ oraz obecność drgań pierścienia aromatycznego w zakresie liczby falowej $1550\text{--}1450\text{ cm}^{-1}$. Badania wykazały również obecność sygnałów charakterystycznych dla grup CH₃ w zakresie liczb falowych $1470\text{--}1350\text{ cm}^{-1}$. Zaobserwowano również sygnały charakterystyczne dla krzemu obecnego w wypełniaczu kompozytowym w postaci intensywnego pik w zakresie liczb falowych $1100\text{--}900\text{ cm}^{-1}$ [5].



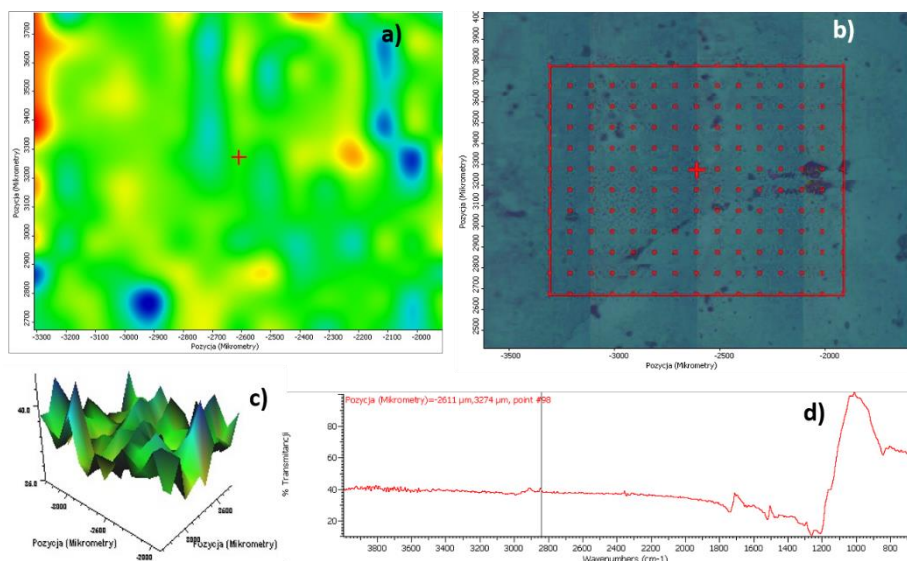
Rys.4. Zestawienie widm FTIR-ATR kompozytu A2D przed oraz po procesie utwardzania z zaznaczonymi pasmami spektralnymi.



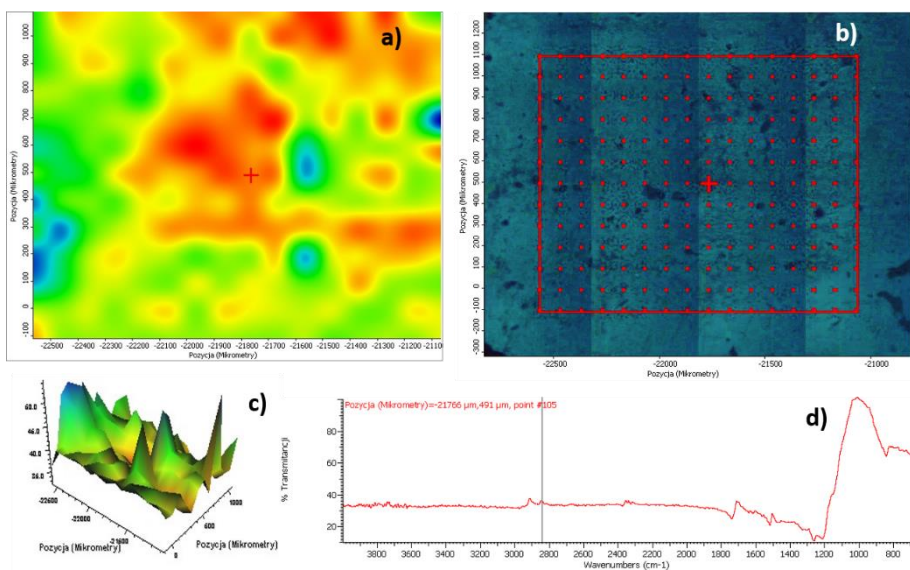
Rys.5. Zestawienie widm FTIR-ATR kompozytu A2D przed oraz po procesie utwardzania z zaznaczonymi pasmami spektralnymi.

Przeprowadzone badania kompozytu A2 Clearfil Majesty ES 2 Classic wykazały największą intensywność pików w zakresie spektralnym $3000-2700\text{ cm}^{-1}$ po zastosowaniu trybu fotopolimeryzacji z pełną mocą lampy z zastosowaniem czasu 5 sekund. Sygnały te są charakterystyczne dla drgań rozciągających alifatycznych wiązań C-H. Badania spektroskopowe FTIR kompozytu A2D Clearfil Majesty Premium wykazały największą intensywność sygnałów charakterystycznych dla drgań rozciągających C-H po zastosowaniu trybu utwardzania jednoetapowego z miękkim startem oraz progresywnym cyklem trwającym 9 sekund.

W celu obserwacji stopnia polimeryzacji na powierzchni badanych kompozytów wykonano mapy chemiczne metodą mikroskopii FTIR. Otrzymane wyniki przedstawiono na rys.6-7.



Rys.6. Wyniki badań mapowania FTIR próbki A2 5 sek ciągły: (a) mapa chemiczna uzyskana metodą korelacji na podstawie pików w pozycji 2844 cm^{-1} , (b) zdjęcie mikroskopowe obszaru mapowania, (c) mapa chemiczna 3D, (d) widmo FTIR uzyskane techniką odbiciową.



Rys.7. Wyniki badań mapowania FTIR próbki A2D 5 sek ciągły: (a) mapa chemiczna uzyskana metodą korelacji na podstawie pików w pozycji 2844 cm^{-1} , (b) zdjęcie mikroskopowe obszaru mapowania, (c) mapa chemiczna 3D, (d) widmo FTIR uzyskane techniką odbiciową.

Wnioski: Odpowiedni dobór trybu i czasu utwardzania zapewnia lepsze właściwości mechaniczne żywicy kompozytowej. Sugeruje to, że żywotność wypełnień stomatologicznych w jamie ustnej można wydłużyć, stosując dłuższe czasy fotopolimeryzacji.

Wyniki badań kompozytu A2 Clearfil Majesty ES 2 Classic wykazały, iż najlepszy stopień polimeryzacji uzyskano stosując tryb fotopolimeryzacji z pełną mocą lampy z zastosowaniem czasu 5 sekund. Dla żywicy A2D Clearfil Majesty Premium najwyższy stopień polimeryzacji uzyskano stosując tryb utwardzania jednoetapowego z miękkim startem oraz progresywnym cyklem trwającym 9 sekund. Badania mikroskopowe FTIR kompozytów po zastosowaniu trybu naświetlania ciągłego przez 5 sekund wykazały bardziej jednorodny rozkład polimeryzacji kompozytu na powierzchni próbki A2 Clearfil Majesty ES 2 Classic, w porównaniu z żywicą A2D Clearfil Majesty Premium. Przeprowadzone badania wykazały, że spektroskopia w poczerwieni FTIR jest skutecznym narzędziem do badania stopnia polimeryzacji materiałów kompozytowych stosowanych w stomatologii.

Literatura:

1. R. Yadav, *Journal of Oral Biosciences*, 61 (2019) 78.
2. F. Rodríguez-Lozano, *Journal of Materials Science: Materials in Medicine*, 24 (2013) 979.
3. J. Perdigão, *Journal of Esthetic and Restorative Dentistry*, 33 (2021) 51.
4. E. Habib, *ACS Biomaterials Science & Engineering - ACS Publications*, 2 (2015) 1.
5. L. Szalewski, *Materials*, 113 (2023) 1.

WPLYW DOMIESZKI MIEDZI NA WŁAŚCIWOŚCI STRUKTURALNE I OPTYCZNE ZnO

E. NOWAK, E. CHŁOPOCKA, M. SZYBOWICZ, Politechnika Poznańska, Wydział Inżynierii Materiałowej i Fizyki Technicznej, Instytut Badań Materiałowych i Inżynierii Kwantowej, Zakład Spektroskopii Optycznej, ul. Piotrowo 3, 61-138 Poznań.

Abstrakt: Niniejsza praca stanowi analizę wpływu domieszki miedzi na strukturę i właściwości ZnO. W badaniach strukturalnych (XRD, mikroskopia ramanowska) zwrócono uwagę zarówno na wpływ miedzi na właściwości materiału, jak i tworzenie się subfazy. Próbkę przeanalizowano pod kątem wykorzystania ich w szeroko pojętej optoelektronice z wykorzystaniem spektroskopii absorpcyjnej UV-vis i badań fluorescencji.

Wprowadzenie: Tlenek cynku to materiał grupy II-VI. Charakteryzuje się on szeroką przerwą energetyczną, wynoszącą około 3,4 eV oraz stabilną formą o strukturze wurcytu [1]. Badania nad ZnO sięgają wielu dziesięcioleci, jednak z uwagi na pojawiające się doniesienia o przewodnictwie typu p oraz właściwościach ferromagnetycznych ZnO, zainteresowanie materiałem ponownie wzrosło [2].

Dzięki szerokiej przerwie energetycznej, ZnO umożliwia „dostrajanie” szerokości przerwy wzbronionej bądź wprowadzania dodatkowych stanów energetycznych wewnątrz tej przerwy wykorzystując domieszkowanie bądź stopowanie.

Jednymi z najczęściej wykorzystywanych domieszek są pierwiastki grupy I, które dzięki tworzeniu płytkich poziomów akceptorowych, umożliwiają uzyskanie przewodnictwa typu p [3]. Jednym z takich pierwiastków jest miedź (Cu), która dzięki swojej niskiej toksyczności i dużej dostępności stanowi jedną z najczęściej wybieranych domieszek w półprzewodnikach grupy II-VI [3].

Cu, z uwagi na podobną strukturę powłok elektronowych, posiada wiele właściwości fizycznych i chemicznych podobnych do Zn. Promienie jonów Cu^+ , Cu^{2+} i Zn^{2+} w koordynacji tetragonalnej wynoszą 0,60, 0,57 i 0,60 Å. Biorąc pod uwagę to, że długości promieni jonów Cu^+ i Zn^{2+} są do siebie zbliżone, zastąpienie Zn^{2+} jonami Cu^{2+} nie powoduje istotnej zmiany parametrów sieci ZnO [4]. Właśnie dlatego, gdy ZnO jest domieszkowane przez atomu Cu, w miejsce Zn^{2+} wbudowuje się Cu^+ .

Domieszkowanie Cu może poprawić właściwości elektryczne, magnetyczne, katalityczne oraz zdolność wykrywania gazu przez ZnO [4]. Co więcej, Cu wbudowana w strukturę ZnO generuje poziomy w zakresie niebieskim – przejścia te wiążą się ze zmianą przewodności materiału [5]. Wraz ze wzrostem zawartości miedzi, maksimum absorpcji przesuwa się w stronę niższych energii [6]. W wielu badaniach zauważono też pojawienie się pasma w przedziale 2,4-2,5 eV, jednak nie udało się w pełni znaleźć źródła pochodzenia tej emisji [7,8]. Co więcej, domieszka miedzi pozwala na uzyskanie półmetalicznego ferromagnetyzmu [9].

W niniejszym manuskrypcie przedstawiono wpływ domieszki miedzi na właściwości warstw ZnO wyhodowanych metodą zol-żel.

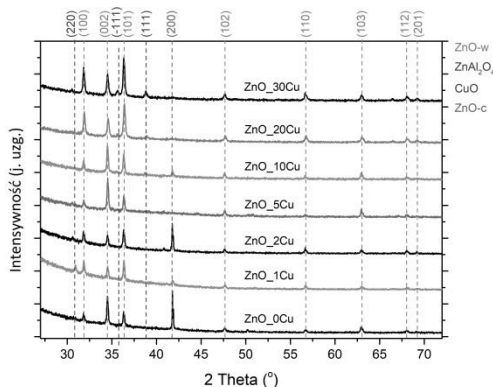
Część eksperymentalna: Do przygotowania warstw, wykorzystano 1-molowy roztwór prekursora na bazie 2-hydratu octanu cynku rozpuszczonego w 2-metoksyetanolu,

stabilizowanego dietanoloaminą. Do każdego roztworu dodano 3-hydrat azotku miedzi, przy czym zawartość miedzi regulowana była jako procent wagowy miedzi w odniesieniu do cynku w roztworze (0% dla ZnO_0Cu, 1% dla ZnO_1Cu itp.). Przygotowany roztwór pozostawiono przez 24 godziny w 50 °C - proces starzenia pozwolił na rozpoczęcie procesu kondensacji przed depozycją na podłoże. Jako podłoża wykorzystano Al₂O₃ o orientacji [0001].

Warstwy zostały osadzone na podłożach z wykorzystaniem spin-coatera w dwóch krokach – przy prędkości obrotowej 700 rpm przez 30 s i 1000 rpm przez 30 s. Osadzone warstwy wygrzewano w 120 °C przez 5 minut w celu odparowania rozpuszczalnika. Proces osadzania dla wszystkich próbek powtórzono 7 razy. Następnie próbki wygrzewano przez 1 h w 700 °C i pozostawiono w piecu do całkowitego wystygnięcia. Zmiany strukturalne warstw zaobserwowano z wykorzystaniem XRD (Panalytical Empyrean) wyposażonego w anodę miedzianą (CuK α , 1,54 Å) w trybie odbiciowym Bragg-Bentano oraz mikroskop ramanowski – Renishaw inVia, wyposażonego w mikroskop konfokalny Leica przy powiększeniu 50x przy wzbudzeniu laserem Argonowym o długości fali 488 nm.

Dynamikę zmian defektów zaobserwowano z wykorzystaniem spektroskopii UV-Vis. Do pomiarów absorpcji użyto systemu Varian Cary 4000 wyposażonego w lampę halogenową. Widma fotoluminescencyjne uzyskano stosując system Hitachi F-4500, w którym źródłem światła wzbudzającego jest lampa ksenonowa. Oba pomiary przeprowadzono w temperaturze pokojowej.

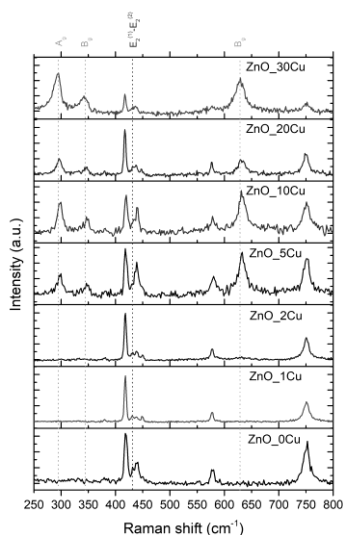
Wyniki: Analizę próbek rozpoczęto od analizy strukturalnej z wykorzystaniem dyfraktometrii rentgenowskiej (rys.1).



Rys.1. Widma XRD dla próbek o różnych stężeniach Cu.

Jak widać, w przypadku wszystkich próbek najbardziej intensywne piki można przypisać do ZnO o strukturze wurcytu [11]. W analizowanych widmach zarejestrowano również piki pochodzące od subfazy pomiędzy ZnO a podłożem [12], ZnO o strukturze kubicznej [13] oraz od CuO [14]. Piki związane bezpośrednio z ZnO pozwalają stwierdzić polikrystaliczny charakter warstwy. W przypadku próbek 0, 5 i 10% preferowaną orientacją jest (002), natomiast w przypadku pozostałych struktur (101).

W związku z tym, można zauważyć brak wpływu stężenia Cu na reorientację krystalitów. Próbki 0, 1, 2 i 10% wykazują silny pik pochodzący od struktury kubicznej ZnO, co może wiązać się z tworzeniem się subfaz w procesie wygrzewania oraz wprowadzenie zewnętrznej domieszki do struktury [15,16]. Wraz ze wzrostem stężenia Cu, intensywność fazy Cu jest coraz bardziej widoczna. Biorąc pod uwagę polikrystaliczny charakter, można przyjąć, że Cu tylko częściowo wbudowuje się w sieć ZnO i krystalizuje się do oddzielnej fazy.



Rys.2. Pasma ZnO i CuO zarejestrowane dla przygotowanych próbek.

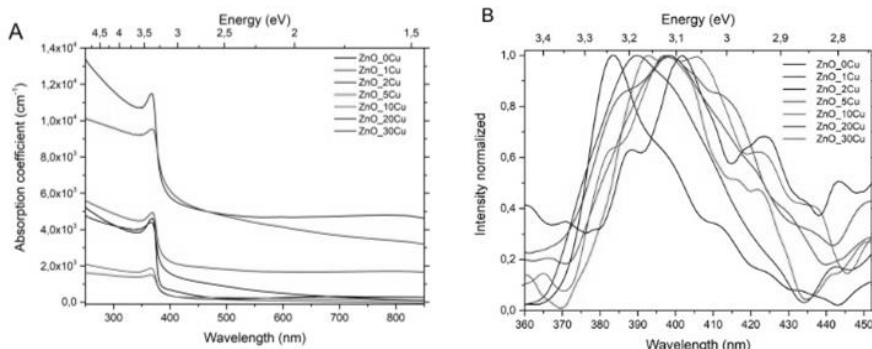
Widma ramanowskie przedstawiono na rys.2. Jak widać, zarejestrowano pasma pochodzące od trzech faz – podłoża, ZnO oraz CuO. ZnO należy do grupy przestrzennej P63mc z 4 atomami na komórkę elementarną, dla której teoria grup przewiduje występowanie 6 fononów optycznych – $2A_1$, $2E_1$, B_1 i E_2 [17]. CuO należy do grupy przestrzennej C2h6 z dwoma molekułami na komórkę elementarną. Każdy z jonów miedzi otaczają dwie pary atomów tlenu w niemalże identycznej odległości. Dla struktury tej, teoria grup przewiduje trzy pasma aktywne ramanowsko - $A_g + 2B_g$ [2,5]. Jak można zauważyć na rys. 2, dla próbek o wyższej zawartości miedzi przeważają pasma pochodzące od CuO. Co więcej wraz ze wzrostem stężenia Cu w strukturze wzrasta intensywność pików pochodzących od tlenku miedzi.

Pojawienie się dodatkowych stanów energetycznych pod wpływem domieszki Cu może być zaobserwowane na widmach UV-Vis i fotoluminescencji.

Jak widać na rys.3a, widma absorpcyjne wszystkich próbek mają podobny kształt, jednak różnią się mocno maksimum współczynnika absorpcji. Wszystkie zarejestrowane widma posiadają jeden mocno intensywny pik w przedziale 367 ± 2 nm. Piki z średnią zawartością Cu pokazują nieznaczne przesunięcie maksimum ku czerwieni.

Pomiary fotoluminescencji (rys.3b) przeprowadzono przy wzbudzeniu 350 nm. Jak widać, próbki wykazują przesunięcie pik NBE wraz ze zwiększeniem koncentracji miedzi. Pik NBE próbki niedomieszkowanej jest zlokalizowany przy 3,23 eV. Ten sam pik przesunął się w kierunku niższych energii osiągając wartość 3,10 eV. Wyjątkowo

z trendu wypada próbka ZnO_1Cu, której maksimum wypada przy wartości 3,12 eV. Widma wszystkich próbek posiadają charakterystyczne piki w zakresie widzialnym, które mogą pochodzić zarówno od defektów rodzimych, jak i domieszkowania Cu, przy czym wpływ Cu zaobserwować można poprzez pasma przy 2,8-2,95 eV (związane z miedzią substytucyjną $\text{Cu}_{\text{Zn}}^{2+}$) i 2,3-2,5 eV (akceptorowe Cu_{Zn}).



Rys.3. Widma absorpcji (A) i fluorescencji (B) dla próbek domieszkowanych miedzią.

Wnioski: W niniejszej pracy skupiono się na analizie ZnO domieszkowanego Cu. Pierwszą część badań stanowiła analiza strukturalna warstw, w której zaobserwowano pojawienie się m.in. metastabilnego, kubicznego ZnO oraz CuO. Wzrost koncentracji domieszki powodował wzrost pików związanych z fazą tlenku miedzi, co potwierdziły badania ramanowskie, w których wraz ze wzrostem stężenia miedzi w próbkach, rosły pasma powiązane z CuO.

W przypadku widm spektroskopii UV-Vis, zarejestrowano przesunięcie ku czerwieni maksimum pasm dla próbek o wyższych stężeniach miedzi, co jest związane z przejściami na $\text{Cu}_{\text{Zn}}^{2+}$. Pojawiło się też świecenie w zakresie czerwonym, za które odpowiedzialne mogą być przejścia na Cu_{Zn} [18].

Podsumowując, domieszkowanie wpłynęło znacząco na zmiany strukturalne próbek. Miedź w zależności od swojego stężenia mogła wbudować się w sieć krystaliczną na wiele sposobów oraz tworzyć kompleksy z defektami rodzimymi.

Literatura:

1. C.F. Klingshirn, ChemPhysChem, 8 (2007) 782.
2. Ü. Özgür, Y.I. Alivov, C. Liu, A. Teke, M.A. Reshchikov, S. Doğan, V. Avrutin, S.J. Cho, H. J. Morko, Applied Physics, 98 (2005) 1.
3. J.C. Fan, K.M. Srekanth, Z. Xie, K.V. Rao, Progress in Materials Science, 58 (2013) 874.
4. S.Y. Sokovnin, V.G. Il'Ves, A.I. Medvedev, A.M. Murzakaev, Inorganic Materials: Applied Research, 4 (2013) 410.
5. A. Hausmann, B. Shallenberg, R. Roll, Zeitschrift für Physik B Condensed Matter, 40 (1980) 1.
6. J.C. Maruthanayagam, K. Pushpanathan, Modern Physics Letters B, 30 (2016) 1650406.
7. A. Bunyod S. Chung, S. Jeong, Optical Materials Express, 3 (2013) 1733.
8. A. Janotti, Physical Review B, 4 (2007) 1.
9. L. Ye, A. Freeman, B. Delley, Physical Review B - Condensed Matter and Materials Physics, 73 (2006) 73.
10. M. Bachman, Cleaning Procedures for Silicon Wafers; University of California Irvine: Irvine, CA, USA (2002) 1.
11. F. Swanson, Ref. Code: 00-005-0664, Journal of Research of the National Bureau of Standards, 2 (1953) 539.

12. D. Gosset, Ref. code: 04-014-1594, Journal of Research of the National Bureau of Standards, 250 (2006) 119.
13. A. N. Baranov, O. Kurakevych, V. Tafeenko, Journal of Applied Physics, 107 (2010) 1.
14. S. Hull, J.B. Forsyth, Reference code: 04-004-4915, Journal of Physics: Condensed Matter, 3 (1991) 5257.
15. E. Nowak, M. Szybowicz, A. Stachowiak, D. Piechowiak, A. Miklaszewski, Crystals, 11 (2021) 533.
16. O. Chichvarina, T. Herg, K. Phuah, Journal of Materials Science, 50 (2015) 28.
17. C.F. Klingshirn, Springer Berlin Heidelberg, ISBN: 978-3-642-10577-7 (2010) 1.
18. V.S. Khomchenko, Superlattices and Microstructures, 42 (2007) 94.

PORÓWNANIE PEROWSKITÓW TLENKOWYCH NA BAZIE LANTANU WYTWARZANYCH METODĄ ZOL-ŻEL ORAZ MECHANOCHEMICZNĄ

E. CHŁOPOCKA¹, M. SZYBOWICZ¹, I. SZAFRANIAK-WIZA², ¹Politechnika Poznańska, Wydział Inżynierii Materiałowej i Fizyki Technicznej, Instytut Badań Materiałowych i Inżynierii Kwantowej, ul. Piotrowo 3, 61-139 Poznań, ²Politechnika Poznańska, Wydział Inżynierii Materiałowej i Fizyki Technicznej, Instytut Inżynierii Materiałowej, ul. Jana Pawła II 24, 61-138 Poznań.

Abstrakt: Perowskity tlenkowe cieszą się zainteresowaniem badaczy ze względu na ich właściwości funkcjonalne a także możliwość łatwej modyfikacji przerwy energetycznej i stabilność chemiczną. W tej pracy wybrano dwa związki wykazujące właściwości fotokatalityczne - LaFeO_3 i LaMnO_3 - i zsyntezowano je metodami zol-żel oraz mechanochemiczną. Dyfrakcja rentgenowska oraz spektroskopia ramanowska pozwoliły zaobserwować wpływ zastosowania każdej z metod syntezy na uzyskaną strukturę.

Wprowadzenie: W dobie kryzysu klimatycznego i energetycznego wysiłki badaczy są skierowane ku ulepszeniu technologii związanej z alternatywnymi źródłami energii. Perowskity jako grupa materiałów zyskała dużą popularność, ponieważ pozwoliły na uzyskanie cienkowarstwowych, tanich i elastycznych paneli słonecznych o wysokiej sprawności. Najczęściej wykorzystywane związki zawierają zazwyczaj część organiczną, ograniczającą wytrzymałość termiczną urządzeń, oraz toksyczny ołów. Dlatego uwaga badaczy skupia się w ostatnim czasie na perowskitach tlenkowych ze względu na możliwość wykorzystania ich jako nietoksyczne, nieorganiczne warstwy absorbujące do fotowoltaiki [1]. Badane LaFeO_3 i LaMnO_3 mogą potencjalnie zastąpić TiO_2 w ogniach barwnikowych jako fotoanody z uwagi na odpowiednią przerwę energetyczną, długą drogę dyfuzji i stabilność chemiczną oraz możliwość uzyskania dużej powierzchni aktywnej [2, 3].

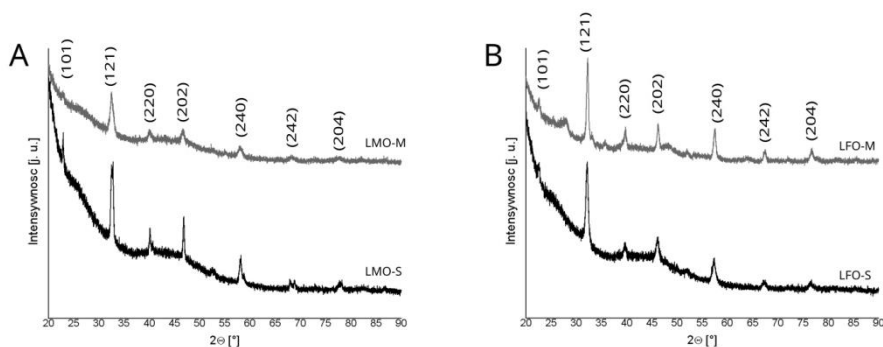
Prowadzone na całym świecie badania potwierdzają, że metoda wytwarzania materiałów może w znaczący sposób wpływać na ich finalne właściwości poprzez między innymi wprowadzenie specyficznych defektów. W ramach tej pracy proszki LaMnO_3 (LMO) i LaFeO_3 (LFO) zostały zsyntezowane dwiema metodami: mechanochemiczną (M) oraz zol-żel (S). Metoda zol-żel, choć jest nieskomplikowana i nie wymagająca dużych nakładów sprzętowych, wymaga użycia wysokiej temperatury w celu uzyskania struktury perowskitowej. Metoda mechanochemiczna natomiast pozwala uzyskać proszki o wysokim stopniu krystaliczności w temperaturze pokojowej. Obie metody zostały wybrane ze względu na możliwość uzyskania dużej powierzchni aktywnej [4], co jest kluczowe dla zastosowań w ogniach barwnikowych.

Część eksperymentalna: W metodzie mechanochemicznej użyto stechiometrycznych mieszanin odpowiednich tlenków La_2O_3 oraz Fe_2O_3 i Mn_2O_3 by uzyskać kolejno LaFeO_3 i LaMnO_3 . Syntezę przeprowadzono w młynku SPEX 8000 Mixer Mill w temperaturze pokojowej w ciągu 50 i 75 godzin. W metodzie zol-żel odważono w równym stosunku molowym $\text{La}(\text{NO}_3)_3$, $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2$ i $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$. Przygotowano wodne roztwory o stężeniu $0,04 \text{ mol/dm}^3$, do których po 10 minutach mieszania jako czynnik chelatujący dodano

kwasy cytrynowy w takiej ilości, by stosunek molowy kwasu do sumy kationów wynosił 1. Roztwory były mieszane przez trzy godziny w temperaturze pokojowej, a następnie były poddane starzeniu przez 24 godziny w temperaturze 80 °C, przy ciągłym mieszaniu. Każda próbka została wygrzewana przez stopniowe podnoszenie temperatury z szybkością nie przekraczającą 10 °C/min a następnie przetrzymanie w temperaturze końcowej: 450 °C przez 6 godzin w celu usunięcia części organicznej a następnie w 800 °C przez 3 godziny by uzyskać strukturę krystaliczną.

Pomiary dyfrakcji rentgenowskiej zarejestrowano z wykorzystaniem dyfraktometru PANalytical Empyrean wyposażonego w anodę miedzianą (CuK α , 1,54 Å, 45 kV, 40 mA). Pomiary spektroskopii ramanowskiej wykonano na Spektroskopie InVia Renishaw. Zastosowano obiektyw Leica o powiększeniu 50x i laser o długości fali 514 nm o mocy 300 μ W dla LMO i 560 μ W dla LFO ze względu na dużą wrażliwość próbek na moc lasera.

Wstępne badania dyfraktograficzne pozwoliły ocenić, że najwyższy poziom krystaliczności dla LMO został osiągnięty dla procesu trwającego 50 godzin. Kontynuowanie procesu powoduje zwiększenie wpływu części amorficznej proszku. W przypadku LFO najkorzystniejszym czasem wysokoenergetycznego mielenia było 75 h. Zestawienie dyfraktogramów proszków o najwyższej krystaliczności dla metody mechanochemicznej oraz proszków uzyskanych metodą zol-żel przedstawiono na rys.1.



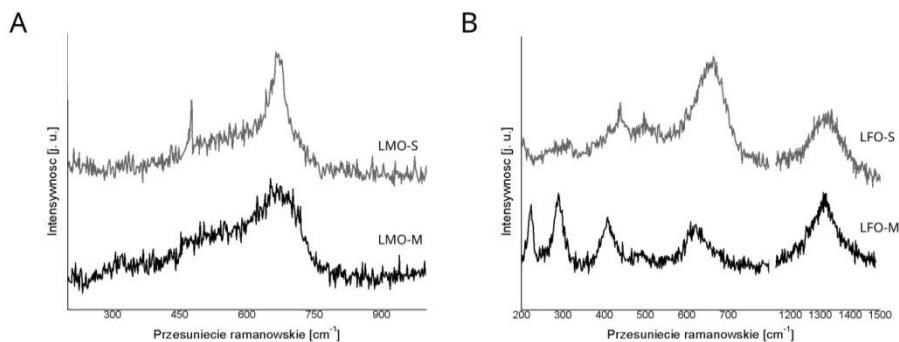
Rys.1. Dyfraktogramy próbek o mielonych dla LMO (A) i LFO (B) otrzymanych różnymi metodami.

Pikom dyfrakcyjnym o najwyższej intensywności zostały przypisane wskaźniki Millera [5]. Wszystkie uzyskane proszki posiadają symetrię rombową i grupę punktową P_{nm}a [6]. Często spotykana jest również notacja P_{bnm}, która jest analogiczna i wynika z innej konwencji osi – transformacja (a,b,c)_{P_{nm}a} = (b,c,a)_{P_{bnm}} [7]. W Tabeli 1 zostały zamieszczone obliczone stałe sieciowe.

Tabela 1. Wartości stałych sieciowych.

Stała sieciowa [Å]	LMO-S	LMO-M	LFO-S	LFO-M
a	5,51	5,53	5,58	5,53
b	7,85	7,84	7,91	7,83
c	5,54	5,56	5,56	5,50

Teoria grup dla grupy przestrzennej Pbnm przewiduje 24 drgania aktywne ramanowsko. Ich nieredukowalna postać może być zapisana jako $\Gamma = (7A_g + 7B_{1g} + 5B_{2g} + 5B_{3g})$ [8]. Dla LMO zarejestrowano słabe i szerokie pasma w położeniach $\sim 320 \text{ cm}^{-1}$, 510 cm^{-1} , 670 cm^{-1} (rys.2A). Przyjmując grupę przestrzenną Pbnm, można przypisać je kolejno kołysaniu oktaedrów tlenowych A_g , asymetrycznemu rozciąganiu oktaedrów A_g i modowi oddychającemu oktaedrów B_{1g} [9]. Dla LFO można zaobserwować sześć wyraźnych pasm zlokalizowanych w położeniu ~ 222 , ~ 290 , ~ 410 , ~ 495 , ~ 610 , $\sim 1300 \text{ cm}^{-1}$ (rys.2B). Można im przypisać drgania o symetrii $A_g(4)$, $B_{3g}(1)$, $A_g(5)$, $B_{1g}(5)$, $B_{1g}(6)$. Pasmę w 1300 cm^{-1} to prawdopodobnie druga harmoniczna pasma 650 cm^{-1} . Drgania związane z atomem lantanu przejawiają się pasmami poniżej 200 cm^{-1} , dlatego obserwowane pasma związane są głównie drganiami oktaedrów. Drgania między 200 a 300 cm^{-1} to kołysanie tlenowych oktaedrów, pomiędzy 400 a 450 cm^{-1} można zaobserwować ich drgania zginające a pasma w okolicach 600 cm^{-1} pochodzą natomiast od ich drgań rozciągających [8].



Rys.2. Zestawienie widm spektroskopii Ramana dla LMO (A) i LFO (B).

Wnioski: Na podstawie przeprowadzonych badań można stwierdzić, że obie metody syntezy pozwoliły na uzyskanie krystalicznych proszków o strukturze zniekształconego perowkitu. Najczęstszym mechanizmem zniekształcenia jest przechylenie oktaedrów tlenowych. Taki rodzaj zniekształcenia w systemie AMO_3 jest obserwowany gdy kation a jest zbyt mały dla regularnej struktury złożonej z oktaedrów MO_6 . To zniekształcenie może zostać zrealizowane przez przechylenie oktaedru MO_6 . Grupa przestrzenna Pnma jest opisywana w notacji Glazera $a^+b^-b^-$ [10], a więc konsekwencji identycznego przechylenia w dwóch osiach, obserwowane są dwie podobne wartości dwóch stałych sieciowych i wydłużenie w trzecim kierunku, co potwierdzają obliczone stałe sieciowe, zgodne z wartościami typowymi spotykanymi w literaturze. Stałe sieci wskazują na zmianę wielkości komórki elementarnej LFO w zależności od zastosowanej metody syntezy. Wydłużenie wiązań nie znajduje jednak pokrycia w przesunięciu pasm ramanowskich. Należy pamiętać, że badane materiały są bardzo wrażliwe na wpływ mocy lasera i przesunięcie oraz poszerzenie pasm może wynikać z ogrzania próbki [9]. Energia dostarczana przez laser może powodować dyfuzję tlenów a w konsekwencji nawet przejście fazowe do struktury romboidalnej [11]. Widma ramanowskie proszków LMO pokazują, że synteza zol-żel pozwala zarejestrować pasma o mniejszej szerokości półkowej mimo zachowania stałych parametrów pomiarów. Synteza mechanoche-

miczna charakteryzuje się istnieniem fazy amorficznej na granicy ziaren, która może wpływać na poszerzenie pasm ramanowskich. Drugim czynnikiem wpływającym na widma ramanowskie tych materiałów jest efekt Jahna-Tellera, charakterystyczny dla obecności jonów Fe i Mn. Zaburzenie to przejawia się znacznym poszerzeniem pasm a nawet ich zaniknięciem pod wpływem ogrzania materiału [9]. Dla LFO natomiast korzystniejsza okazała się synteza mechanochemiczna, która pozwoliła na wyraźne zaobserwowanie modów w zakresie $200\text{-}300\text{ cm}^{-1}$. Dalsze badania spektroskopowe pozwolą na ocenę wpływu defektów powstałych w wyniku każdej metody syntezy na finalny produkt.

Literatura:

1. M.S. Sheikh, A. Roy, A. Dutta, S. Sundaram, T.K. Mallick, T.P. Sinha, *Journal of Physics D: Applied Physics*, 54 (2021) 493001.
2. I. Grinberg, D.V. West, M. Torres, G. Gou, D.M. Stein, L. Wu, G. Chen, E. M. Gallo, A.R. Akbashev, P.K. Davies, J.E. Spanier, A.M. Rappe, *Nature*, 503 (2013) 509.
3. L. Nejati Moghadam, Z. Rashidi Ranjbar, *Journal of Alloys and Compounds*, 785 (2019) 117.
4. Q. Zhang, F. Saito, *Journal of Alloys and Compounds*, 297 (2000) 99.
5. T. Uchiyama, M. Nishibori, H. Einaga, Y. Teraoka, *Journal of the American Ceramic Society*, 98 (2015) 1047.
6. L. Sangaletti, L.E. Depero, B. Allieri, P. Nunziante, E. Traversa, *Journal of the European Ceramic Society*, 21 (2021) 719.
7. M. Nespolo, M. Tokuda, A. Yoshiasa, *Crystal Research and Technology*, 54 (2019) 1900063.
8. E.G. Rini, M.K. Gupta, R. Mittal, A. Mekki, M.H. al Saeed, S. Sen, *Journal of Alloys and Compounds*, 883 (2021) 160761.
9. L. Martín-Carrón, A. de Andrés, *European Physical Journal B*, 22 (2001) 11.
10. P.M. Woodwardt, *Acta Crystallographica*, 53 (1997) 32.
11. M. Iliev, M. Abrashev, M. *Physical Review B - Condensed Matter and Materials Physics*, 57 (1998) 2872.

IDENTYFIKACJA MIKROPLASTIKÓW POCHODZĄCYCH Z INSTALACJI HYDRAULICZNYCH Z WYKORZYSTANIEM SPEKTROSKOPII RAMANA

**E. NOWAK¹, M. SZYBOWICZ¹, T. RUNKA¹, A. SZUSTER-JANIACZYK²,
A. PRUSS², M. KOMOROWSKA-KAUFMAN²,** ¹Politechnika Poznańska, Wydział
Inżynierii Materiałowej i Fizyki Technicznej, Instytut Badań Materiałowych i Inżynierii
Kwantowej, ul. Piotrowo 3, 61-139 Poznań, ²Politechnika Poznańska, Wydział Inżynierii
Środowiska i Energetyki, ul. Piotrowo 5, 61-138 Poznań.

Abstrakt: W artykule omówiono problem mikroplastików - nierozpuszczalnych w wodzie cząstek tworzyw sztucznych o rozmiarze poniżej 5 mm, pochodzących z degradacji większych tworzyw sztucznych. Przeprowadzono badania laboratoryjne, w których przebadano mikroplastiki wytracone z rury HDPE, poddanej działaniu wody z wodociągu. Badania zostały przeprowadzone przy użyciu analizy ramanowskiej.

Wprowadzenie: Od czasów rozpoczęcia produkcji komercyjnej około 1950 roku społeczeństwo coraz bardziej polega na tworzywach sztucznych. Ich wszechstronność, stabilność, lekkość i niskie koszty produkcji napędzają globalne zapotrzebowanie. Odpady oraz fragmenty tworzyw sztucznych w środowisku naturalnym mogą ulec degradacji i rozkładowi w wyniku działania czynników fizycznych, chemicznych i biologicznych [1,2], tworząc mikroplastiki. Mikroplastiki to nierozpuszczalne w wodzie cząstki tworzyw sztucznych o rozmiarze poniżej 5 mm, występujące w różnych formach, w tym kulistych, fragmentów i włókien. Większość powstaje w wyniku degradacji większych tworzyw sztucznych. Mikroplastiki z czasem fragmentują się na coraz mniejsze odłamki, stając się ostatecznie nanoplastikami [1]. Cząstki o rozmiarach mikroskopowych, a przede wszystkim te poniżej 20 μm , mogą przenikać przez błony komórkowe, zwiększając ryzyko. Ich obecność w organizmach żywych może wpływać na odżywianie, procesy metaboliczne, reprodukcję i zachowanie [1].

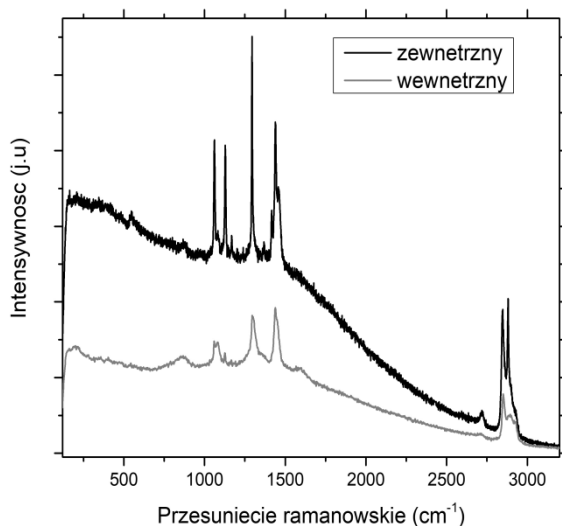
Poza odpadami, źródłem mikroplastików mogą być również instalacje i opakowania, w których dostarczana jest woda. Zaobserwowano pojawienie się mikroplastików m.in. w butelkowanej wodzie, przy czym najwięcej z nich znaleziono po procesie kapslowania wody [3]. W Wielkich Jeziorach Laurentiańskich zaobserwowano mikroperelki pochodzące z produktów kosmetycznych, które dostały się tam wraz z wodą oczyszczoną w oczyszczalni. W glebach zauważono włókna syntetyczne, które dostały się tam po zastosowaniu nawozów z osadów ściekowych [4]. Źródłem mikroplastików mogą być również instalacje wodociągowe, w których często wykorzystuje się rury z tworzyw sztucznych, takie jak PVC, PE, PA, czy rury żelazne pokryte żywicą epoksydową [5,6]. W 159 miastach na całym świecie zaobserwowano występowanie mikroplastików w wodzie wodociągowej pitnej [7]. Rury mogą również stanowić źródło monomerów (np. rury PVC mogą uwalniać monomery chlorku winylu, a proces ścierny może prowadzić do rozwoju biofilmów mikroorganizmów szkodliwych dla organizmu ludzkiego) [8].

W niniejszej pracy przedstawiono analizę mikroplastików wytraconych w skali laboratoryjnej z rury HDPE barwionej na czarno. W przeprowadzonych badaniach

wykonano analizę jakościową mikrocząstek oraz substancji uwalniających się z świeżo nabytych i ściętych fragmentów rury poddanej działaniu wody wodociągowej.

Część eksperymentalna: Badania Ramanowskie zostały przeprowadzone z wykorzystaniem systemu Renishaw inVia, wyposażonego w mikroskop konfokalny Leica, przy powiększeniach 50-150x, z użyciem lasera półprzewodnikowego o długości fali 785 nm.

Wyniki: Pierwszym etapem badania było pozyskanie widma z fragmentu rury. Rura wykonana z HDPE 100-RC, barwiona na czarno, została pocięta na kawałki o wymiarach 1x1 cm, a następnie oszlifowano jej brzegi. Badanie zostało przeprowadzone z użyciem długoogniskowego obiektywu o powiększeniu 50x. Dla obu stron zarejestrowano widma skorelowane bezpośrednio z HDPE (rys.1). Uzyskane pasma przypisano przede wszystkim do drań rozciągających C-C oraz drgań zginających CH₂. Położenie zarejestrowanych pasm wraz z przypisanymi drganiami przedstawiono w Tabeli 1.

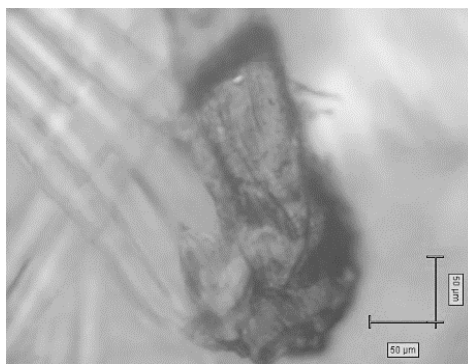


Rys.1. Widma ramanowskie dla makroskopowej rury HDPE.

Dla fragmentów rury HDPE przeprowadzono badanie uwalniają mikroplastików. Rury pocięto, a następnie umieszczono w kolbach, do których wprowadzono po 200 ml wody wodociągowej. Tak przygotowane próbki poddano wytracaniu w wytrząsarce przez 24 h. Tak przygotowaną wodę przesączono próżniowo przez sączek teflonowy o porowatości 200 nm. Przygotowane sączki osuszono oraz przeanalizowano cząstki tworzywa, które osadziły się na nich.

Tabela 1. Pasma zarejestrowane dla rury HDPE.

Położenie [cm ⁻¹]	Drgania
1059	CC rozciągające symetryczne [9]
1082	CC rozciągające symetryczne (faza anizotropowa) [10]
1126	CC rozciągające symetryczne [9]
1165	CH ₂ drganie wachlarzowe [9]
1292	CH ₂ drganie skręcające [9]
1364	CH ₂ drganie wahadłowe [9]
1439	CH ₂ drganie wachlarzowe [9]
1594	Barwnik Sudan Black [11]
2844	CH ₂ rozciągające symetryczne [9]
2885	CH ₂ rozciągające asymetryczne [9]

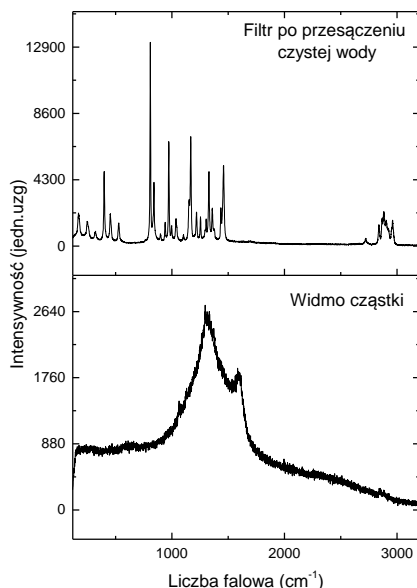


Rys.2. Duża cząstka HDPE pozyskana z wytrącania w wodzie wodociągowej.

W przypadku sączków, przez które przesączono wodę wodociągową, zaobserwowano cząstki o rozmiarach w przedziale 3-200 μm. Cząstki różniły się między sobą kolorem oraz kształtem.

Na rys.2 przedstawiono obraz cząstki o wymiarach 223,66 μm x 90,94 μm. Dla cząstki zarejestrowano widmo (rys.3) dla amorficznego węgla [12] – pojawienie się tej charakterystyki może wynikać z dodatku sadzy jako barwnika i czynnika stabilizującego polimer [13].

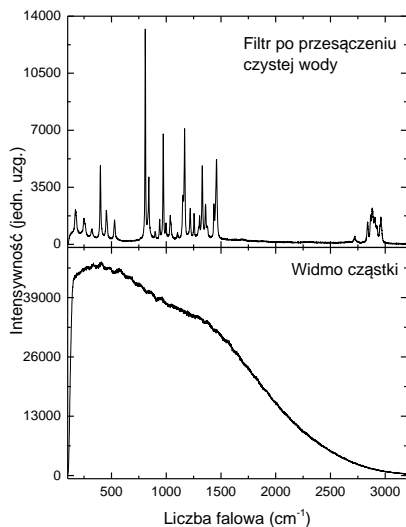
Wpływ barwników zawartych w murze zaobserwowano dla mniejszych cząstek. W przypadku cząstki o wymiarach 26,46 μm x 17,88 μm (rys.4), zaobserwowano pojawienie się ciągłego tła luminescencyjnego, które pokrywa zakres zidentyfikowanego barwnika (rys.5) [14].



Rys.3. Zestawienie widma ramanowskiego filtra po przesączeniu czystej wody z widmem mikrocząstki plastiku.



Rys.4. Mała cząstka HDPE pozyskana z wytrącania w wodzie wodociągowej.



Rys.5. Zestawienie widma ramanowskiego filtra po przesączeniu czystej wody z widmem mikrocząstki plastiku.

Wnioski: Tworzywa sztuczne są wszechobecne w naszym środowisku, a ich degradacja prowadzi do powstawania mikroplastików, które mogą wpływać na organizmy żywe i procesy metaboliczne. Analiza mikroplastików jest niezbędna, aby zrozumieć wpływ

szucznych materiałów na środowisko i organizmy żywe oraz opracować strategie zmniejszające ilość mikroplastików w naszym środowisku. W niniejszej pracy przeprowadzono analizę widm mikrocząstek HDPE, które zostały pozyskane poprzez wytrącenie ich w wodzie wodociągowej. Zauważono, że widma dla poszczególnych cząstek przede wszystkim odzwierciedlały wpływ barwników, a nie bezpośrednio tworzyw. Może to wpłynąć na trudność w identyfikacji konkretnych tworzyw w procesie bezpośredniej analizy próbek pozyskanych z środowiska.

Literatura:

1. R.C. Hale, M. Seeley, M. La Guardia, *Journal of Geophysical Research: Oceans*, 1 (2020) 125.
2. R. Gündoğdu, D. Önder, S. Gündoğdu, C. Gwinnett, *Environmental Science and Pollution Research*, 29 (2022) 87706.
3. J. Weisser, I. Beer, B. Hufnagi, *Water*, 13 (2021) 1.
4. C.M. Rochman, *Science*, 360 (2018) 28.
5. J. Strand, L. Feld, F. Murphy, *Scientific Report from DCE*, ISBN 9788771563580 (2018) 1.
6. X. Chu, B. Zheng, C. Cai, Z. Peng, P. Zhao, Y. Tian, *Science of the Total Environment*, 803 (2022) 150004.
7. M. Paredes, T. Castillo, R. Viteri, *Scientific Review Engineering and Environmental Sciences*, 28 (2019) 653.
8. WHO, *Microplastics in Drinking-Water*; World Health Organization: Geneva, ISBN 9789896540821 (2019) 1.
9. R.P. Wool, R. Bretzlaff, B. Li, *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics*, 24 (1986) 1039.
10. W. Lin, M. Cossar, V. Dang, *Polymer Testing*, 26 (2007) 814.
11. C. Muehlethaler, *Dyes and Pigments*, 137 (2017) 539.
12. M.A. Tamor, *Journal of Applied Physics*, 76 (1994) 3823.
13. S. Daveci, *Polymer Degradation and Stability*, 14888 (2018) 75.
14. M.S. Zakerhamidi, *Canadian Journal of Chemistry*, 93 (2015) 639.

BADANIE WŁAŚCIWOŚCI W UKŁADZIE MOF – HYBRYDOWE MIKROSFERY POLIMEROWE

M. GOLISZEK¹, M. KOCHANIEC², M. KUŚMIERZ¹, A. CHABROS¹, B. PODKOŚCIELNA³, ¹Uniwersytet Marii Curie-Skłodowskiej, Wydział Chemii, Laboratorium Analityczne, pl. Marii Skłodowskiej-Curie 3, 20-031 Lublin, ²Politechnika Warszawska, Wydział Chemiczny, Katedra Chemii Nieorganicznej, ul. Noakowskiego 3, 00-664 Warszawa, ³Uniwersytet Marii Curie-Skłodowskiej, Wydział Chemii, Instytut Nauk Chemicznych, Katedra Chemii Polimerów, ul. Gliniana 33, 20-614 Lublin.

Abstrakt: Nauka o polimerach wykorzystywała struktury metaloorganiczne (MOF) do różnych celów, co wynika z faktu, że materiały te są idealnymi platformami do identyfikacji cech konstrukcyjnych zaawansowanych materiałów funkcjonalnych. Mechanizm polimeryzacji przy użyciu MOF jest nadal w dużej mierze niezbadany, a szczegółowa charakterystyka obu materiałów jest niezbędna do zrozumienia ważnych interakcji między składnikami. W pracy zastosowano nowoczesne zaawansowane metody badawcze do badania właściwości hybrydowych mikrosfer polimerowych zawierających MOF.

Wprowadzenie: Struktury metaloorganiczne (MOF) to klasa nieorganiczno-organicznych materiałów hybrydowych, które zbudowane są z węzłów zawierających metal, połączonych mostkami organicznymi. Dzięki możliwości kreatywnego projektowania ich właściwości, takich jak porowatość, morfologia i odporność termiczna, można dostosować je do konkretnych zastosowań. Rozwój badań nad tymi materiałami wywarł znaczący wpływ na różne dziedziny chemii i materiałoznawstwa. Nauka o polimerach zastosowała ten nowy rodzaj materiałów do różnorodnych celów, co wynika z ich określonej porowatości, dużej powierzchni właściwej i aktywności katalitycznej. Zgodnie z przeglądem literaturowym, badania MOF/polimer dotyczą katalizy, polimeryzacji wewnątrz porów MOF oraz polimeryzacji ligandów MOF, które mają znaczący wpływ na struktury otrzymanych polimerów [1-3]. MOF są z natury krystalicznymi, kruchymi porowatymi ciałami stałymi, podczas gdy polimery są plastyczne, elastyczne i przetwarzalne. Znaczące różnice między naturą MOF i polimerów motywują naukowców do podjęcia badań w celu ich hybrydyzacji i wytworzenia kompozytów, które zachowują pożądane właściwości tych odmiennych materiałów. Połączenie korzystnych cech obu rodzajów materiałów umożliwia tworzenie materiałów użytkowych o niespotykanych dotąd właściwościach. MOF mogą wpływać na strukturę polimeru, a polimery mogą być wykorzystywane do modulowania wzrostu i właściwości MOF. Synteza materiałów hybrydowych MOF-polimer wymaga szczegółowej charakterystyki obu materiałów celem zapewnienia pożądanych właściwości finalnego produktu [4-6].

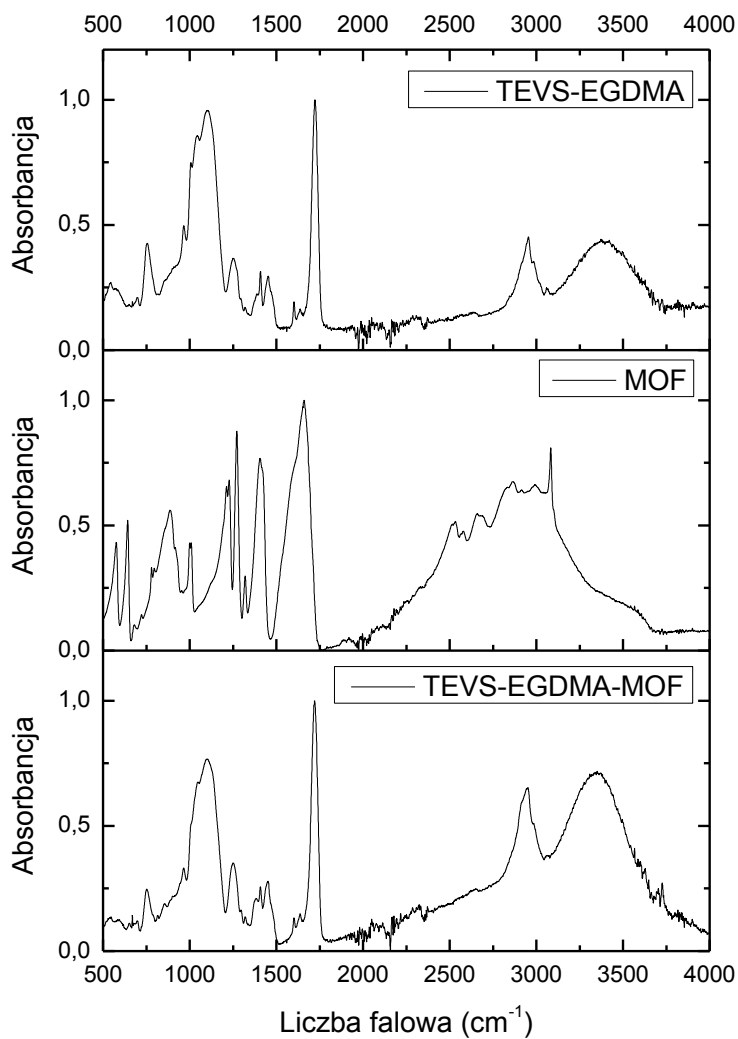
Część eksperymentalna: Hydrotermalną konwersję żelaza wykorzystano do uzyskania nanostruktur MOF, które następnie wprowadzono do struktury mikrosfer polimeru hybrydowego na bazie dimetylakrylanu glikolu etylenowego (EGDMA) i trietoksywinylosilanu (TEVS). W pierwszym etapie odpowiednią ilość materiałów na bazie MOF zwilżano w alkoholu benzylovym przez 4 godziny (na 1 g MOF 16 ml

alkoholu benzyłowego). APV (1 g, stabilizator zawieszony) i oczyszczoną wodę (100 ml) umieszczono w trójszyjnej kolbie o pojemności 250 ml wyposażonej w mieszadło mechaniczne, chłodnicę powietrzną i termometr. Mieszaninę mieszano do rozpuszczenia APV przez 1 godzinę w 80 °C. Następnie do roztworu wodnego dodano chlorek wapnia (2 g CaCl₂ na 100 ml wody). Do monomerów: EGDMA i TEVS (10 g w stosunku 1:1) dodano rozpuszczalnik porotwórczy – alkohol benzyłowy (15 ml). Całość mieszano i dodawano inicjator (AIBN) w ilości 1% wag. monomerów. Następnie do związków organicznych dodano materiał na bazie MOF i całość mieszając przeniesiono do fazy wodnej. Mieszaninę reakcyjną mieszano przy obrotach 300/min przez 12 godzin w temperaturze 80-85 °C. Otrzymane mikrosfery polimerowe odsączono i przemyto gorącą wodą destylowaną (2 l) oraz oczyszczono acetonem w aparacie Soxhleta. Ilości zastosowanych składników przedstawiono w Tabeli 1. Struktury chemiczne potwierdzono metodą ATR-FTIR. W celu uzyskania informacji o składzie pierwiastkowym badanych materiałów oraz określenia wiązań chemicznych występujących w badanych próbkach zastosowano metodę XPS. Morfologię badano za pomocą mikroskopii SEM.

Tabela 1. Ilość poszczególnych składników zastosowana podczas syntezy mikrosfer.

Próbka	MOF [g]	TEVS [g]	EGDMA [g]	AIBN [g]
TEVS-EGDMA	0	5	5	0,1
TEVS-EGDMA-MOF	0.5	5	5	0,1

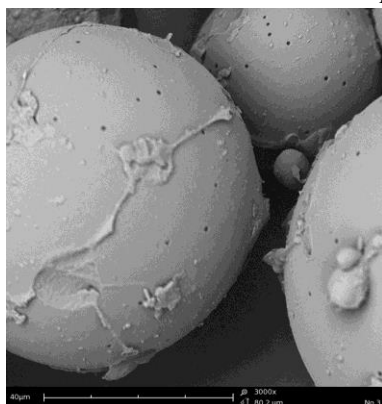
Wyniki: We wszystkich widmach ATR/FT-IR (rys.1) widoczne są szerokie pasma absorpcji pochodzące od drgań rozciągających grup hydroksylowych w zakresie 3420–3350 cm⁻¹. Sygnał przy 2950 cm⁻¹ odpowiada drganiom rozciągającym C-H. Na widmach wyraźnie widoczny jest ostry i intensywny sygnał przy 1720 cm⁻¹ pochodzący od drgań rozciągających C=O. Piki przy 1450 cm⁻¹ pochodzą z drgań deformacyjnych C-H w grupach –CH₂ i –CH₃. Sygnały przy 1250 cm⁻¹ odpowiadają drganiom rozciągającym C–O. Ze względu na obecność TEVS w mikrosferach obserwuje się intensywny sygnał przy 1110-1000 cm⁻¹ pochodzący z oscylacji grup Si–O–C. Pasma przy 750 cm⁻¹ odpowiada drganiom aromatycznym C–H. Na podstawie analizy XPS najbardziej widoczne zmiany obserwuje się dla węgla sp² w formie C=C oraz w przypadku ugrupowania C-O-C, którego udział maleje wraz z wprowadzeniem MOF do mikrosfer, a którego nie stwierdzono dla samego MOF. Analiza przy użyciu mikroskopii elektronowej (rys.2) wykazała obecność małych kulistych cząstek przylegających do powierzchni mikrosfer i blokujących widoczne pory w materiałach zawierających MOF.



Rys.1. Widma ATR/FT-IR MOF i otrzymanych mikrosfer.



MOF



TEVS-EGDMA



TEVS-EGDMA-MOF

Rys.2. Zdjęcia SEM badanych materiałów.

Wnioski: Przeprowadzone badania dały wgląd w strukturę hybrydowych mikrosfer zawierających MOF, co jest niezbędne do zrozumienia interakcji między składnikami i otwiera szeroki wachlarz możliwości aplikacyjnych otrzymanych materiałów.

Literatura:

1. B. Podkościelna, B. Gawdzik, *Applied Surface Science*, 256 (2010) 2462.
2. B. Podkościelna, D. Kołodyńska, *Polymers for Advanced Technologies*, 24 (2013) 866.
3. M. Goliszek, B. Podkościelna, K. Fila, A.V. Riazanova, S. Aminzadeh, O. Sevastyanova, V.M. Gun'ko, *Cellulose*, 25 (2018) 5843.
4. M. Wawrzkiwicz, B. Podkościelna, *Processes*, 10 (2022) 1568.
5. K. Wnuczek, A. Puszka, Ł. Kłapiszewski, B. Podkościelna, *Polymers*, 13(2021) 878.
6. M. Wawrzkiwicz, B. Podkościelna, T. Jesionowski, Ł. Kłapiszewski, *Industrial Crops & Products* 180 (2022) 114785.

SYNTEZA I WŁAŚCIWOŚCI POWŁOK POLIMEROWYCH Z LIGNINĄ

**M. GOLISZEK¹, N. SMYK², O. SEVASTYANOVA², K. SKRZYPIEC¹,
B. PODKOŚCIELNA³,** ¹Uniwersytet Marii Curie-Skłodowskiej, Wydział Chemii,
Laboratorium Analityczne, Pl. Marii Skłodowskiej-Curie 3, 20-031 Lublin, ²KTH Royal
Institute of Technology, Department of Fibre and Polymer Technology, Teknikringen
56-58, SE-10044, Stockholm, Sweden, ³Uniwersytet Marii Curie-Skłodowskiej,
Wydział Chemii, Instytut Nauk Chemicznych, Katedra Chemii Polimerów, ul. Gliniana
33, 20-614 Lublin.

Abstrakt: Stale rośnie zainteresowanie przemysłu wytwarzaniem materiałów zdolnych do ochrony różnych produktów przed szkodliwym działaniem promieniowania UV pochodzącego ze światła słonecznego, a także potrzeba zastępowania kopalnych komponentów chroniących przed promieniowaniem UV składnikami pochodzenia biologicznego. Obecność w składzie ligniny grup funkcyjnych zdolnych do intensywnej absorpcji światła w zakresie widzialnym i UV sprawia, że lignina jest dobrym kandydatem jako bio-dodatek w powłokach polimerowych chroniących przed promieniowaniem UV.

Wprowadzenie: Głównym celem producentów jest oferowanie produktów, które zachowują swoje właściwości przez długi okres czasu, nawet w warunkach silnego nasłonecznienia. Promieniowanie UV przyspiesza proces starzenia i powoduje żółknięcie tworzyw sztucznych i folii, odbarwienia, pękanie i pogorszenie właściwości mechanicznych materiałów. Niestety, składnikami wielu pochłaniaczy UV są zwykłe syntetyczne związki chemiczne, stąd też poszukiwanie bardziej ekologicznych alternatyw cieszy się obecnie dużym zainteresowaniem ze strony naukowców. Właściwości ochronne przed promieniowaniem UV stają się szczególnie interesujące w przypadku żywic epoksydowych, które są podatne na degradację pod wpływem promieniowania UV i znacznie zmniejszają swoją trwałość podczas stosowania w środowisku zewnętrznym. Lignina jest często stosowana w różnego rodzaju materiałach powłokowych ze względu na swoje właściwości chroniące przed promieniowaniem UV. Ponadto jest to materiał pochodzenia biologicznego oraz produkt odpadowy przemysłu papierniczego. Jest to więc materiał tani oraz szeroko dostępny, stanowi więc idealny komponent do otrzymywania powłok polimerowych [1-6].

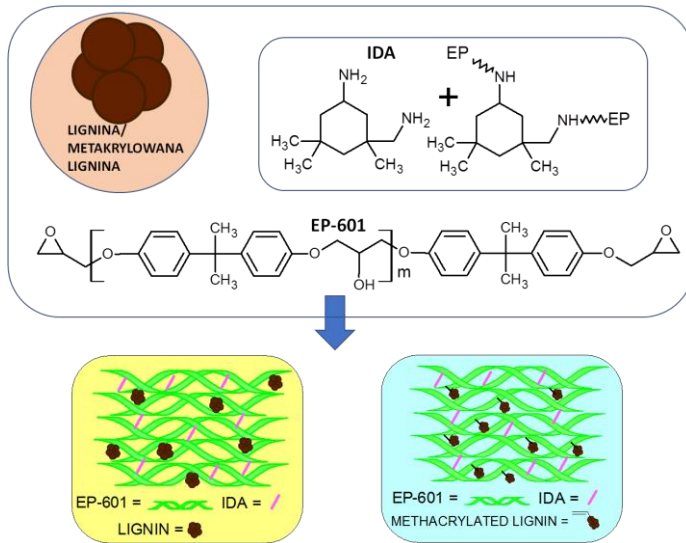
Część eksperymentalna: W pracy wykorzystano ligniny różnego pochodzenia (drewno świerkowe miękkie i twarde drewno eukaliptusowe) przed i po modyfikacji chemicznej chlorkiem metakryloilu jako bio-dodatkiem w powłokach polimerowych. Dla każdego preparatu zastosowano Epidian® 601 (żywica epoksydowa) z IDA (utwardzacz) w stosunku molowym 2:1 razem z 20% wag. ligniny lub jej metakrylowanej pochodnej (Tabela 1, rys.1). Powłoka P0 jest to powłoka bez dodatku ligniny, P1 – powłoka z ligniną świerkową LignoBoost, P2 – powłoka z ligniną metakrylowaną świerkową LignoBoost, P3 – powłoka z ligniną eukaliptusową LignoBoost i P4 jest to powłoka z ligniną metakrylowaną eukaliptusową LignoBoost, EP-601 – Epidian® 601 (żywica epoksydowa), IDA – utwardzacz, L – lignina. Metakrylację ligniny, a także

obecność odpowiednich grup funkcyjnych w otrzymanych materiałach potwierdzono metodą spektroskopii FTIR. Morfologię badano odpowiednio za pomocą mikroskopii konfokalnej. Aplikacyjność otrzymanych materiałów potwierdzono za pomocą spektroskopii UV-VIS.

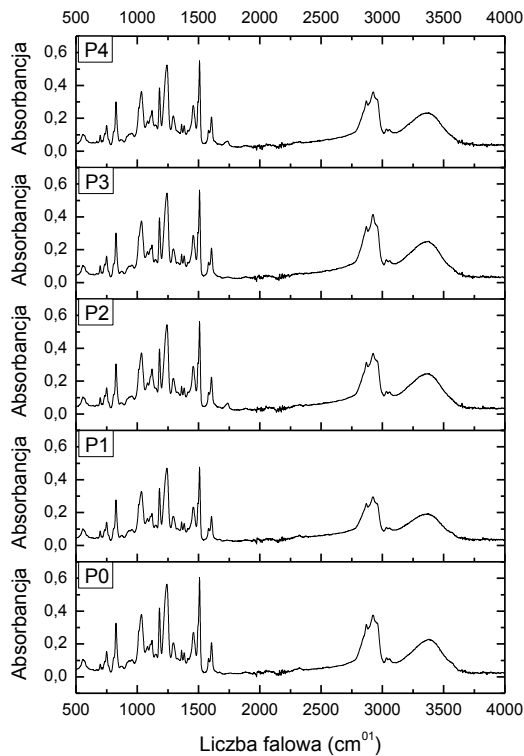
Tabela 1. Ilość poszczególnych składników zastosowana podczas syntezy mikrosfer.

Próbka	EP-601F [g]	IDA [g]	L [g]
P0	8,0256	4,0214	0
P1	8,0387	4,0312	2,4150
P2	8,0111	4,0156	2,4054
P3	8,0356	4,0325	2,4136
P4	8,0511	3,9899	2,4050

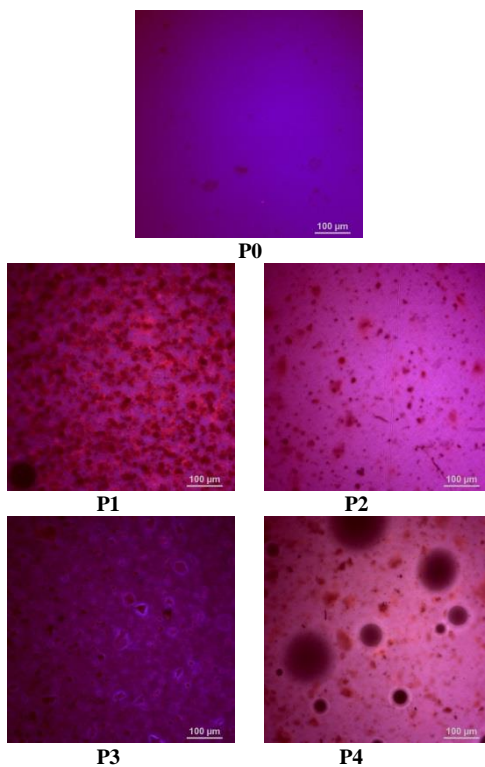
Wyniki: Obecność grup funkcyjnych na powierzchni otrzymanych powłok badano za pomocą spektroskopii FTIR (rys.2). Na wszystkich widmach widać charakterystyczne pasma EP-601, ponieważ jest to składnik bazowy dla wszystkich próbek. Pasma około 3350 cm^{-1} pochodzi od drgań rozciągających grup hydroksylowych. W obszarze $2960\text{--}2850\text{ cm}^{-1}$ widoczne są pasma symetrycznych i asymetrycznych drgań rozciągających grup metylowej i metylenowej. Jedynie dla powłok z metakrylowaną pochodną ligniny (P2 i P4) zauważalne jest pasmo przy 1735 cm^{-1} związane z drganiami rozciągającymi grup karbonylowych, co świadczy o wprowadzeniu pochodnej ligniny do sieci polimerowej. Pasma w zakresie $1605\text{--}1505\text{ cm}^{-1}$ odpowiadają symetrycznym i asymetrycznym drganiom rozciągającym w pierścieniach aromatycznych. Sygnały zlokalizowane w okolicach 1230 i 1180 cm^{-1} można przypisać drganiom rozciągającym C-O-C. Około 830 cm^{-1} zauważalny jest sygnał drgań deformacyjnych Ar i Ar-H. Morfologię powierzchni otrzymanych powłok zbadano za pomocą mikroskopii konfokalnej (rys.3). Stwierdzono, iż w przypadku zastosowanie ligniny modyfikowanej (P2 i P4) otrzymano powłoki o bardziej jednolitej strukturze na skutek wbudowania się metakrylowej pochodnej do sieci polimerowej. Na podstawie przeprowadzonych badań z wykorzystaniem spektroskopii UV-VIS potwierdzono, iż otrzymane powłoki mogą być stosowane do ochrony materiałów przed szkodliwym promieniowaniem UV.



Rys.1. Schemat procesu polimeryzacji.



Rys.2. Widma ATR/FT-IR MOF i otrzymanych mikrosfer.



Rys.3. Zdjęcia powłok otrzymane za pomocą mikroskopii konfokalnej.

Wnioski: Uzyskane wyniki wskazują na obiecujące zastosowanie ligniny metakrylowanej jako przyjaznego dla środowiska bio-dodatku do powłok polimerowych chroniącego przed promieniowaniem UV.

Literatura:

1. A.J. Ragauskas, C.K. Williams, B.H. Davison, G. Britovsek, J. Cairney, C.A. Eckert, W.J. Frederick, J.P. Hallett, D.J. Leak, C.L. Liotta, J.R. Mielenz, R. Murphy, R. Templer, T. Tschaplinski, *Science*, 311 (2006) 484.
2. N. Giummarella, I.V. Pylypchuk, O. Sevastyanova, M. Lawoko. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 8 (2020) 10983.
3. D. Kai, M. J. Tan, P. L. Chee, Y. K. Chua, Y. L. Yap, X. J. Loh. *Green Chemistry*, 18 (2016) 1175.
4. A. Moreno, M.H. Sipponen, *Materials Horizons*, 7 (2020) 2237.
5. P. Jędrzejczak, M.N. Collins, T. Jesionowski, Ł. Kłapiszewski, *International Journal of Biological Macromolecules*, 187 (2021) 624.
6. R. Kaur, N.S. Thakur, S. Chandna, J. Bhaumik. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 9 (2021) 11223.

BADANIA SPEKTROSKOPOWE I PROFILOMETRYCZNE UKŁADÓW KOMPOZYTOWYCH Z LIGNINĄ

B. PODKOŚCIELNA¹, M. JASZEK², A. MATUSZEWSKA², M. STRÓŻAK³, M. KRAWIEC³, ¹Uniwersytet Marii Curie-Skłodowskiej, Wydział Chemii, Instytut Nauk Chemicznych, Katedra Chemii Polimerów, pl. Marii Curie-Skłodowskiej 2, 20-031 Lublin, ²Uniwersytet Marii Curie-Skłodowskiej, Wydział Biologii i Biotechnologii, ul. Akademicka 19, 20-033 Lublin, ³Uniwersytet Marii Curie-Skłodowskiej, Instytut Fizyki, Katedra Fizyki Powierzchni i Nanostruktur, pl. Marii Curie-Skłodowskiej 1, 20-031 Lublin.

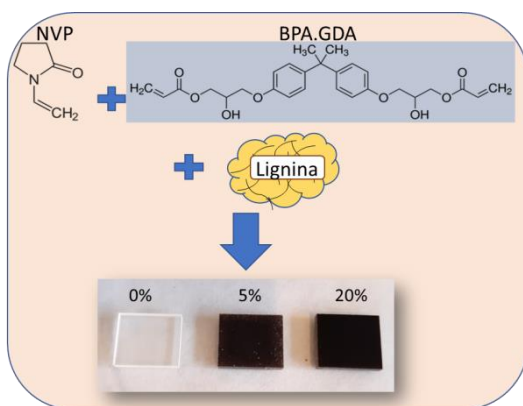
Abstrakt: W pracy przedstawiono syntezę i charakterystykę usieciowanych kompozytów polimerowych otrzymanych na bazie diakrylanu glicerolu bisfenolu a (BPA.GDA) i *N*-winylo-2-pirolidonu (NVP). Jako ekologiczny dodatek zastosowano dostępną handlowo ligninę kraft którą dodano w ilości 0, 5 lub 20 % wagowych. Kompozyty otrzymano metodą polimeryzacji UV z użyciem fotoinicjatora (2-dimetoksy-2-fenylacetofenonu) w specjalnych szklanych formach a następnie pocięto na kwadraty o wymiarach 10 mm x 10 mm i poddano badaniom biologicznym. Przed i po badaniach wykonano analizę profilometryczną. Budowę chemiczną kompozytów potwierdzono za pomocą spektroskopii ATR-FTIR. Następnie, modyfikowane ligniną kompozyty wprowadzono do kultur trzech gatunków grzybów zgnilizny białej: *Cerrena unicolor*, *Pycnoporus sanguineus* i *Abortiporus biennis*. Przeprowadzone analizy biochemiczne i profilometryczne wykazały wyraźne zmiany zarówno w przebiegu wybranych procesów metabolicznych w komórkach grzybów, jak i w strukturze biomateriałów.

Wprowadzenie: Tworzywa sztuczne mają wiele atrakcyjnych cech, do których możemy zaliczyć m.in. niską cenę, niewielką wagę, trwałość i możliwość stosowania w połączeniu z innymi materiałami. Do wad tworzyw sztucznych należy ich stosunkowo długa degradacja w środowisku, oraz otrzymywanie z surowców ropopochodnych [1]. W ostatnich latach obserwuje się tendencję do zastępowania materiałów polimerowych - kompozytami opartymi na surowcach odnawialnych. Jako biowypełniacze najczęściej stosuje się mączkę drzewną, len, konopie, bambus, celulozę i inne. Użycie biokompozytów niesie ze sobą szereg korzyści. Przede wszystkim stanowią one ekologiczną alternatywę dla produktów ropopochodnych [2].

Wśród bio-wypełniaczy dodawanych do kompozytów interesującym związkiem jest lignina. Wynika to z faktu, iż jako jedna z niewielu biopolimerów należy do grupy usieciowanych polimerów fenolowych [3]. Specyficzna budowa chemiczna ligniny sprawia, że może być naturalnym i odnawialnym źródłem związków aromatycznych dla przemysłu chemicznego. W swojej strukturze posiada również wiele innych grup funkcyjnych co umożliwia jej chemiczne modyfikacje [4]. Jako wysokonakładowy odpad z przemysłu celulozowo-papierniczego, lignina jest cennym materiałem do produkcji przyjaznych dla środowiska biopolimerowych materiałów kompozytowych. Może działać jako wzmocnienie, wypełniacz, kompatybilizator i stabilizator. Lignina jest w stanie tworzyć mieszanki z polimerami syntetycznymi lub innymi biopolimerami, takimi jak polietylen, polistyren, polipropylen czy kauczuk naturalny. Ponadto, jest

stosowana jako substytut fenolu w żywicach fenolowo-formaldehydowych oraz w syntezie hydrożeli biopolimerowych [2].

Część eksperymentalna: Syntezę kompozytów BPA.GDA z NVP i ligniną prowadzono w obecności inicjatora UV (Irgacure 651, IQ). Najpierw do szklanego naczynia dodano odpowiednie ilości BPA.GDA i NVP (7:3 % mas.) i przeniesiono do komory grzewczej w celu odpowietrzenia próbek (50 °C). Następnie, do mieszaniny dodano odpowiednią ilość ligniny i inicjator (2%) (Tabela 1). Ciekłe kompozycje zawierające monomery, inicjator oraz odpowiednią ilość ligniny umieszczano w komorze naświetlania, gdzie poddano je (30 min) działaniu promieniowania UV emitowanego przez cztery lampy ręczne o mocy 160 W. Strukturę monomerów i zdjęcia kompozytów przedstawiono na rys.1.



Rys.1. Struktura chemiczna monomerów i zdjęcia wyciętych kształtek kompozytów.

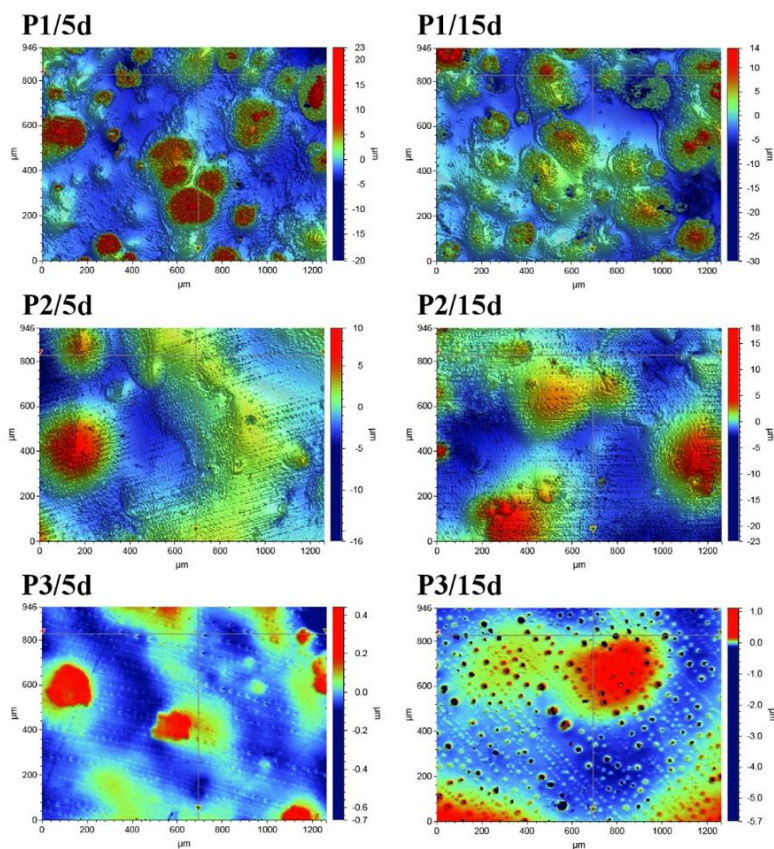
Tabela 1. Dane eksperymentalne (wartości podane w gramach) [5].

Nr	Kompozyt	BPA.GDA	NVP	Lignina	Inicjator
P1	BPA.GDA-NVP+20L	10	4,286	2,857	0,343
P2	BPA.GDA-NVP+5L	10	4,286	0,714	0,300
P3	BPA.GDA-NVP	10	4,286	0	0,285

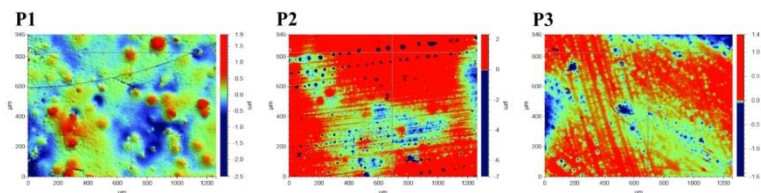
Wyniki: Widma w podczerwieni materiału wyjściowego (BPA.GDA-NVP), jak i kompozytów z ligniną zarejestrowano metodą ATR-FTIR (SENSOR 27 Bruker, Niemcy). Na wszystkich widmach zaobserwowano pasma pochodzące od asymetrycznych drgań rozciągających grup $-CH_2$ przy ok. 2960 cm^{-1} . Intensywne pasma przy $1725\text{--}1729\text{ cm}^{-1}$ przypisano drganiom rozciągającym grup karbonylowych $C=O$ z cząsteczek estrów. Intensywność tego sygnału znacznie wzrosła po dodaniu ligniny do kompozytu. W rejonie $1300\text{--}1000\text{ cm}^{-1}$ zaobserwowano pasma charakterystyczne dla grupy $C-O$ estrów. Sygnały zarejestrowane przy 1607 i 1508 cm^{-1} przypisano drganiom rozciągającym $(-C-Ar-)$ i $(-CN)$ pierścieni aromatycznych i pochodzących od NVP. Widma w podczerwieni wszystkich materiałów wykazywały kilka pasm przy ok. 1240 , 1180 i 1040 cm^{-1} , które można przypisać drganiom rozciągającym cząsteczek $C-(C=O)-C$

i C-O-C. Dodatek ligniny nie zmienił znacząco przebiegu widm, ale wpłynął na intensywność sygnałów [5].

Badania profilometryczne próbek wykonano za pomocą profilometru optycznego (Contour GT-K1, Veeco). Wyznaczono średni parametr chropowatości (R_a) (Tabela 2). Na rys.2 przedstawione są zdjęcia fragmentów powierzchni kompozytów poddane działaniu grzybów po 5 dniach i po 15 dniach.



Rys.2. Analiza profilometryczna powierzchni kompozytów P1, P2, P3 poddanych działaniu *P. sanguineus* przeprowadzona w 5 i 15 dniu eksperymentu (P1: BPA.GDA-NVP+20% (w/w) ligniny, P2: BPA.GDA-NVP+5% (w/w) ligniny, P3: BPA.GDA-NVP).



Rys.3. Analiza profilometryczna powierzchni polimerów P1, P2, P3 bez działania grzybów. (P1: BPA.GDA-NVP+20% (w/w) ligniny, P2: BPA.GDA-NVP+5% (w/w) ligniny, P3: BPA.GDA-NVP).

Tabela 2. Współczynnik szorstkości Ra.

Nr	Ra (μm) po 0 dniach	Ra (μm) po 5 dniach	Ra (μm) po 15 dniach
P1	0,197	2,385	2,449
P2	0,041	1,547	1,367
P3	0,017	0,048	0,083

Na rys.3 umieszczono porównawcze zdjęcia dla wyjściowych kompozytów bez kontaktu z grzybami. Analiza profilometryczna wykazała istotne zmiany na powierzchni kompozytów P1, P2 i P3 poddanych działaniu metabolitów grzybów. W przypadku próbki P1 już w 5 dniu okresu eksperymentalnego zaobserwowano wyraźny wzrost współczynnika Ra dla wszystkich trzech szczepów grzybów w stosunku do próbek nie poddanych działaniu metabolitów. W przypadku *P. sanguineus* tendencja ta utrzymywała się do 15-go dnia hodowli.

Wnioski: Próby efektywnego zagospodarowania ligniny jako odpadu przemysłowego o strukturze aromatycznej, przyczyniły się do rozwoju badań ukierunkowanych na syntezę nowych, bardziej ekologicznych tworzyw sztucznych do zastosowań użytkowych. Przeprowadzone analizy potwierdziły, że dodatek ligniny przyczynia się do mikrobiologicznej biodegradacji modyfikowanych ligniną kompozytów na bazie sieciujących monomerów.

Literatura:

1. S.S. Ali, T. Elsamahy, E. Koutra, M. Kornaros, M. El-Sheekh, E.A. Abdelkarim, D. Zhu, J. Sun, Science of the Total Environment, 771 (2021) 144719.
2. A. Duval, M. Lawoko, Reactive and Functional Polymers, 85 (2014) 78.
3. M. Goliszek, B. Podkościelna, K. Fila, A.V. Riazanova, S. Aminzadeh, O. Sevastyanova, M.V. Gun'ko, Cellulose, 25 (2018) 5843.
4. M. Goliszek, B. Podkościelna, T. Klepka, O. Sevastyanova, Polymers, 12 (2020) 1159.
5. B. Podkościelna, A. Matuszewska, D. Stefaniuk, M. Ruminowicz-Stefaniuk, B. Ciołek, M. Jaszek, Industrial Crops and Products, 186 (2022) 115125.

KOMPOZYTY POLILAKTYDU O WŁAŚCIWOŚCIACH ANTYDROBNOUSTROJOWYCH

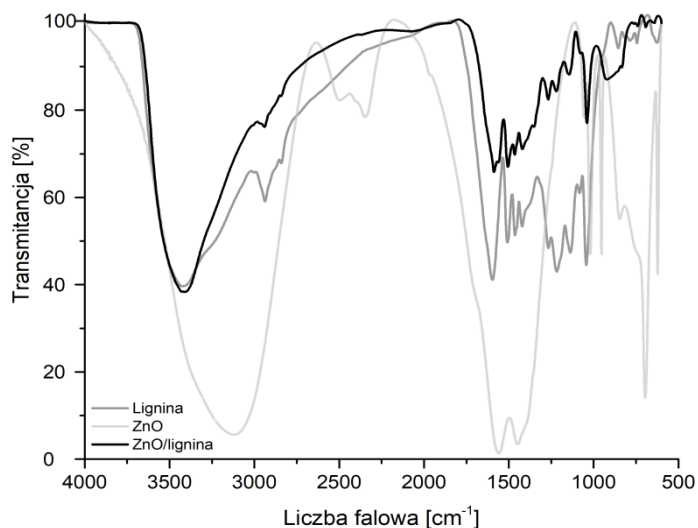
A. GRZĄBKA-ZASADZIŃSKA, S. BORYSIAK, Politechnika Poznańska, Wydział Technologii Chemicznej, Instytut Technologii i Inżynierii Chemicznej, ul. Berdychowo 4, 60-965 Poznań.

Abstrakt: Prezentowane badania dotyczą otrzymywania i charakterystyki kompozytów polilaktydu z ligniną zmodyfikowaną tlenkiem cynku. Opracowane materiały były analizowane pod kątem właściwości przeciwdrobnoustrojowych i użytkowych, mających na celu określenie potencjału aplikacyjnego tego typu kompozytów w przemyśle opakowaniowym.

Wprowadzenie: Tylko w 2019 roku prawie 20% materiałów opakowaniowych stosowanych w krajach Unii Europejskiej stanowiły tworzywa sztuczne. W okresie tym na jednego mieszkańca Polski przypadało ok. 170 kg opakowań tworzywowych, z czego tylko ok. 95 kg poddawano recyklingowi [1]. Rosnąca świadomość ekologiczna konsumentów, nowe wymagania prawne oraz ograniczone zasoby surowców naturalnych sprawiają, że przemysł coraz intensywniej poszukuje nowych rodzajów tworzyw sztucznych. W tym kontekście jedną z ciekawych opcji wydaje się być wytwarzanie opakowań z polimerów pochodzących z recyklingu. Drugie obiecujące rozwiązanie może stanowić wykorzystanie materiałów polimerowych pochodzenia naturalnego. Takie surowce mogą być z powodzeniem wykorzystywane do wytwarzania w pełni biodegradowalnych kompozytów polimerowych. Obecnie w branży opakowaniowej pożądane są nie tylko materiały biodegradowalne, ale, jak pokazała pandemia COVID, również posiadające dodatkowe właściwości przeciwdrobnoustrojowe [2,3]. W związku z tym poszukuje się dodatków do opakowań, które zapewnią takie działanie, a przy tym nie pogorszą właściwości użytkowych materiałów polimerowych.

Część eksperymentalna: Pierwszy etap prac obejmował modyfikację napełniacza. W tym celu ligninę Krafta zmodyfikowano dodając octan cynku, w wyniku czego uzyskano napełniacz ZnO/lignina. W celu określenia efektywności procesu modyfikacji napełniacza przeprowadzono badania takie jak FTIR i XRD. Kolejnym etapem było otrzymanie kompozytów polilaktydu (PLA) z 1% dodatkiem napełniacza i poddanie ich analizie XRD, DSC, badaniom mechanicznym i mikrobiologicznym.

Wyniki: Analizy FTIR (rys.1) oraz XRD jednoznacznie wskazały na obecność tlenku cynku w otrzymanym napełniaczu. Przygotowane kompozyty charakteryzowały się też nieco wyższym stopniem krystaliczności aniżeli nienapełniona matryca polimerowa. Wyniki badań mechanicznych wykazały, że dodatek zarówno ligniny, jak i ligniny zmodyfikowanej tlenkiem cynku nie wpłynął znacząco na właściwości mechaniczne kompozytów. W badaniach mikrobiologicznych wszystkie folie wykazały działanie przeciwdrobnoustrojowe. Niemniej jednak szczególnie istotny jest fakt, tylko w przypadku próbki zawierającej napełniacz ZnO/lignina zaobserwowano silne działanie grzybobójcze.



Rys.1. Widma FTIR napelnaczy.

Wnioski: Przeprowadzony proces modyfikacji ligniny tlenkiem cynku okazał się być efektywny. Uzyskano napelniaz ligninowy, który zawieral w swojej strukturze tlenek cynku. Kompozyty polilaktydu z dodatkiem tego napelnacza cechowały porównywalnymi właściwościami mechanicznymi co nienapelniona matryca polimerowa. Wprowadzenie do PLA napelnacza ZnO/lignina bylo natomiast odpowiedzialne za zwiększenie właściwości antydrabnostrojowych. Wskazuje to, że materiały takie mają potencjal do bycia stosowanymi w przemyśle opakowaniowym.

Niniejsze badania byly finansowane przez Ministerstwo Edukacji i Nauki

Literatura:

1. www.ec.europa.eu/eurostat/statistics-explained/index.php?title=Packaging_waste_statistics dostep 24.03.2023
2. R.J. Hernandez, Food Packaging Materials, Barrier Properties and Selection, Food Engineering Practise, CRC Press, New York, 1997.
3. T. Huang, Y. Qian, J. Wei, C. Zhou, Polymers, 11 (2019) 560.

HYDROŻELOWE MATERIAŁY OPATRUNKOWE

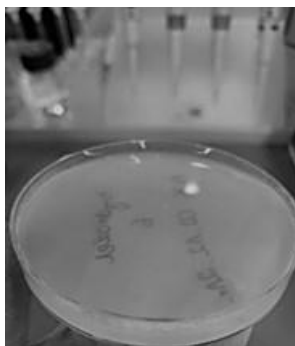
A. GRZĄBKA-ZASADZIŃSKA, W. SMULEK, P. BARTCZAK, A. KILIAN, S. BORYSIK, E. KACZOREK, Politechnika Poznańska, Wydział Technologii Chemicznej, Instytut Technologii i Inżynierii Chemicznej, ul. Berdychowo 4, 60-965 Poznań.

Abstrakt: Niniejsza praca dotyczy możliwości otrzymywania materiałów hydrożelowych zawierających równomiernie zdyspergowane witaminy a i E, mogących służyć jako nowoczesny materiał opatrunkowy.

Wprowadzenie: Materiały hydrożelowe oferują szereg unikalnych właściwości: zdolność do szybkiego pęcznienia i zachowania struktury po spęcznieniu, dobrą wytrzymałość mechaniczną przy równoczesnej wysokiej elastyczności, a także biokompatybilność. Dzięki temu znajdują one coraz szersze zastosowanie we współczesnej medycynie, m. in. do otrzymywania soczewek kontaktowych, biosensórow, czy materiałów opatrunkowych. Znane jest również ich stosowanie jako nośnika substancji czynnej [1]. Jednakże skuteczne wprowadzenie do matrycy substancji czynnej wymaga dobrego jej zdyspergowania. W tym celu można stosować różne związki stabilizujące, przy czym szczególnie interesujące wydają się związki pochodzenia naturalnego, jak chociażby ekstrakt saponin z orzechów piorących. W związku z powyższym, w niniejszej pracy postanowiono przygotować emulsje witaminy A oraz E, stabilizowane ekstraktem pochodzenia naturalnego, które następnie wprowadzono do matrycy hydrożelowej, tj. agaru, w celu otrzymania biodegradowalnego materiału hydrożelowego.

Część eksperymentalna: W toku badań przygotowano emulsje zawierające różne zawartości następujących składników: wodnego roztworu ekstraktu saponin z orzechów piorących, octanu tokoferolu, palmitynianu witaminy a oraz wody dejonizowanej. Na podstawie analizy rozkładu wielkości cząstek do dalszych prac wytypowano jedną emulsję, którą następnie zdyspergowano w agarze bakteriologicznym, otrzymując hydrożele. Przykładowy hydrożel przedstawiono na rys.1. Metodą FTIR potwierdzono obecność witamin A oraz E w hydrożelach. Otrzymane materiały scharakteryzowano również pod kątem struktury, wytrzymałości mechanicznej oraz zdolności materiału hydrożelowego do chłonięcia wody.

Wyniki: Najbardziej jednorodny rozkład wielkości cząstek, a jednocześnie najmniejszą średnicą kropeł, charakteryzowała się emulsja zawierająca 2,0 mg/ml substancji czynnej oraz 0,10 mg/ml surfaktantu. Z agaru bakteriologicznego, emulsji i wody dejonizowanej otrzymano biodegradowalne hydrożele cechujące się dobrym zdyspergowaniem kropeł emulsji. Stwierdzono, że wytrzymałość mechaniczna hydrożeli rośnie wraz ze wzrostem zawartości agaru, natomiast ulega obniżeniu, gdy w składzie zwiększa się ilość niezwiązanej wody.



Rys.1. Materiał hydrożelowy zawierający zdyspergowaną witaminę A oraz E.

Wnioski: Na podstawie przeprowadzonych prac stwierdzono, że ekstrakt saponin z orzechów piorących może być z powodzeniem stosowany do dyspergowania witamin A oraz E w agarze. W rezultacie możliwe jest otrzymanie materiału hydrożelowego o dobrych właściwościach fizykochemicznych, mającego potencjał aplikacyjny w dziedzinie kosmetyki oraz farmacji.

Niniejsze badania były finansowane przez Ministerstwo Edukacji i Nauki

Literatura:

1. J. Pluta, B. Karolewicz, Hydrożele: właściwości i zastosowanie w technologii postaci leku. II. Możliwości zastosowania hydrożeli jako nośników substancji leczniczej, Zakład Farmacji Apatecznej Akademii Medycznej we Wrocławiu, Wrocław, 2004.

SYNTEZA PREPARATÓW KOMPOZYTOWYCH OTRZYMANYCH MECHANOCHEMICZNIE DO ZASTOSOWAŃ KOSMETYCZNYCH

V. PAIENTKO, P. SAMOILOV, E. SKWAREK, Uniwersytet Marii Curie-Skłodowskiej, Wydział Chemii, Instytut Nauk Chemicznych, Katedra Radiochemii i Chemii Środowiskowej, pl. Marii Skłodowskiej-Curie 3, 20-031 Lublin.

Abstrakt: Otrzymano materiały kompozytowe na bazie gliny, ziemi krzemkowej i proszku szalwiowego metodą aktywacji mechanochemicznej. Zbadano ekstrakcję antocyjanów z surowców roślinnych i materiałów kompozytowych. Oceniono poziom bezpieczeństwa otrzymanych materiałów i surowców przy użyciu programu „Rana”. Opracowano receptury past do zębów na bazie materiałów kompozytowych.

Wprowadzenie: Szeroka gama produktów do pielęgnacji ciała, kosmetyków i higieny osobistej do stosowania miejscowego jest wytwarzana z kationowych minerałów ilastych. Służą one do oczyszczania i nawilżania skóry oraz zwalczania zwartej lipodystrofii, trądziku i cellulitu. Są obojętne i biokompatybilne, a zatem nie wpływają na strukturę, ani funkcję skóry. Ponadto ich właściwości fizyczne, takie jak wielkość cząstek, kształt, duża powierzchnia właściwa, tekstura, kolor, a także właściwości chemiczne, takie jak chemia powierzchni, ładunek i skład chemiczny glinek, są głównymi powodami ich zastosowania w produktach kosmetycznych. Jako składnik aktywny glinka adsorbuje niepożądane substancje, takie jak oleje łożowe i pozostałości wytwarzane przez gruczoły łożowe, toksyny, tłuszcze i zapachy wytwarzane przez skórę lub naturalną mikroflorę skóry. Ze względu na wysoką zdolność sorpcyjną, optymalne właściwości reologiczne oraz dużą powierzchnię właściwą, są stosowane w niezliczonych produktach, takich jak antyperspiranty, środki do czyszczenia skóry, pochłaniacze zapachów, pudry do stóp i ciała, spray'e do ciała i dezodoranty. W przeciwieństwie do silnie perfumowanych produktów, które maskują zapachy i mogą powodować podrażnienia skóry, minerały kationowe na ogół nie podrażniają skóry, ale ją koją. W kosmetykach powszechnie stosuje się kaolinit, montmorylonit, saponit, hektoryt, palygorskit i sepiolit. Sprawdzają się one, jako substancje pomocnicze ze względu na ich wysoką zdolność wymiany kationów, doskonałe właściwości pęcznienia, zdolność hydratacji i odpowiednie właściwości reologiczne. Delikatna konsystencja glinki i jej tiksotropowe zachowanie (plastyczność) umożliwia łatwą aplikację makijażu i zwiększa jego trwałość po nałożeniu na skórę. Ze względu na doskonałe właściwości kryjące, wchłaniające i adhezyjne zostały wykorzystane do uzyskania nieskazitelnego efektu wykończenia w celu ukrycia niedoskonałości i drobnych zmarszczek, nawet przy średnim kryciu, takich jak trądzik i łożotok. Kationowe minerały ilaste mają właściwości kontroli oleju, które sprawiają, że makijaż wytrzymuje mokre lub wilgotne warunki. Nie pozwalają jednak skórze wyschnąć, wchłaniając olej, ponieważ cząsteczki glinki przylegają i tworzą warstwę ochronną na powierzchni skóry, utrzymując ją w stanie wilgotnym. Ta folia ochronna zapewnia również mechaniczną warstwę ochronną przed zewnętrznymi czynnikami fizycznymi lub chemicznymi. Gliny, które są obecnie stosowane w produktach kosmetycznych, to często niemodyfikowane produkty naturalne. Jednakże zwiększa się również zastosowanie modyfikowanych glinek

w preparatach kosmetycznych w celu nadania im nowych funkcjonalności i ulepszonych właściwości.

Tematem przeprowadzonych badań są kompozyty z wybranymi immobilizowanymi związkami bioaktywnymi na osnowach nieorganicznych. Tworzenie nowych form dostarczania SAB (substancji biologicznie czynnych) jest ważnym i pilnym problemem współczesnej: chemii, farmakologii i kosmetologii. Zastosowanie nośników do SAB pozwala na uzyskanie postaci dawkowania o ulepszonej rozpuszczalności w płynach biologicznych, kontrolowanym czasie wejścia do organizmu, wysokiej stabilności podczas przechowywania itp. Daje to możliwość otrzymywania nanostrukturalnych kompozytów na bazie gliny z określonymi dodatkami, pozwala kontrolować tak istotne praktycznie cechy jak morfologiczne, strukturalne, teksturalne, mechaniczne, ściernie, czy termiczne. Glinkę można łatwo mieszać z innymi materiałami mikro- lub nanostrukturalnymi, w tym krzemionkami, diatomitami, sproszkowanymi metalami, hydroksyapatytem, związkami bioaktywnymi (np. naturalnymi) czy innymi materiałami. Zmieniając skład i strukturę takich materiałów kompozytowych, można zapewnić niezbędną nośność i regulować kinetykę uwalniania substancji czynnej. Stworzenie nowych materiałów, jakimi są kompozyty z wybranymi immobilizowanymi związkami bioaktywnymi na osnowach nieorganicznych może być ciekawym rozwiązaniem, które znajdzie zastosowań w medycynie, kosmetyce oraz jako adsorbenty szkodliwych substancji w ochronie środowiska. W pracy zaproponowano tworzenie kompozytów na bazie glinki, *Salvia officinalis* i ziemi okrzemkowej, które dostarczają różnych form aktywnych inkluzji substancji poprzez optymalizację składu i udoskonalanie metod formowania. Znaczna hydrofilowość ilów zwiększa wilgotność materiałów, a co za tym idzie pozwala na zwiększenie zawartości SBA.

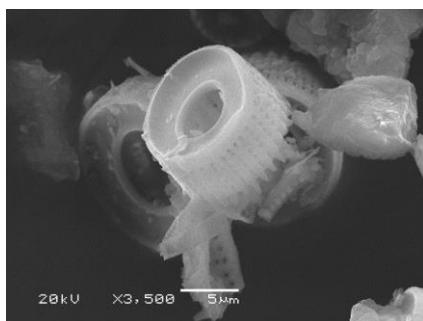
Część eksperymentalna: Na bazie gliny (kaolin), ziemi okrzemkowej i materiału roślinnego (szałwia) metodą aktywacji mechanochemicznej otrzymano materiały kompozytowe o składzie glina/okrzemka i glina/diatomit/surowce roślinne. Aby ocenić poziom bezpieczeństwa materiałów wykorzystano oprogramowanie „Rana” [1]. W tym programie ocena poziomu bezpieczeństwa wybranych odczynników opiera się na trzech wskaźnikach – rakotwórczości, toksyczności rozwojowej i reprodukcyjnej, alergii i immunotoksyczności. Poziom bezpieczeństwa poszczególnych składników jest zaznaczony w następujących przedziałach: zielony - od 1 do 33, żółty - od 34 do 77, czerwony - od 78 do 100. Zakres od 1 do 33 oznacza najniższy poziom tzn. najmniej toksyczny, rakotwórczy i alergiczny odczynnik. Jako źródło substancji biologicznie czynnych wybrano sproszkowaną szalwię, która ze względu na swoją obecność wykazuje wysoką aktywność antyoksydacyjną z uwagi na związki bioaktywne, takie jak antocyjany, alkaloidy, steroidy, garbniki i flawonoidy [2]. Szałwia w proszku jest szeroko stosowana w kosmetyce. Uwalnianie antocyjanów z surowców i materiałów kompozytowych zbadano za pomocą spektroskopii UV-VIS firmy Cary w układach: kaolin/surowiec roślinny i kaolin/diatomit/surowce roślinne. Wykonano również zdjęcia mikroskopem SEM i TEM firmy Thermo Fisher Scientific.

Wyniki: Oceniono poziom bezpieczeństwa otrzymanych materiałów i surowców (Tabela 1) przy użyciu programu „Rana”. Wszystkie wskaźniki wyszły prawidłowe poniżej 22 dla badanych odczynników.

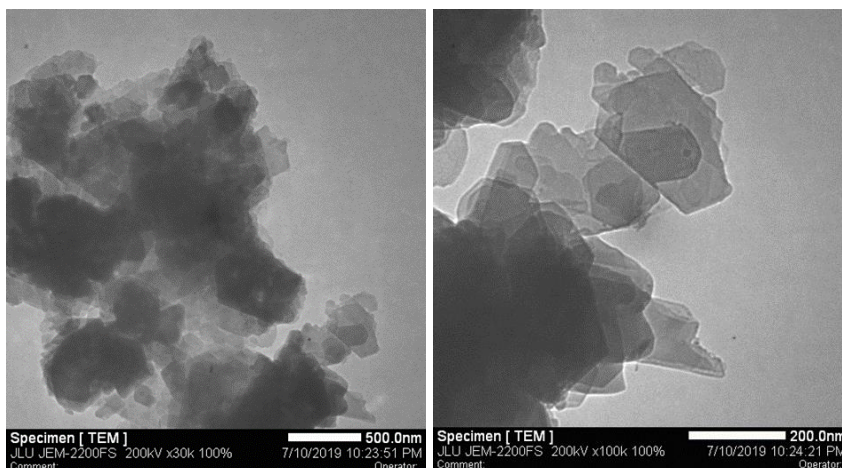
Tabela 1. Ocena poziomu bezpieczeństwa materiałów kompozytowych i instalacji surowy materiał.

Lp.	Próbki	Rakotwórczość	Toksyczność rozwojowa i reprodukcyjna	Alergie i immunotoksyczność
1	Kaolin	18	18	20
2	Diatomit	20	18	21
3	<i>Salvia officinalis</i>	18	18	21
4	Kaolin/ Diatomit	19	18	20
5	Kaolin/ <i>salvia officinalis</i>	19	18	21
6	Kaolin/Diatomit/ <i>Salvia officinalis</i>	19	18	21

Ziemia krzemkowa, zawiera z jednej strony amorficzny, aktywny kwas krzemowy, po drugie ma ciekłą porowatą strukturę którą widać na SEM (rys.1) . Na rys.2 widzimy zdjęcie TEM dla kompozytów tworzących wzajemnie połączoną sieć makroporowatych cząstek.



Rys.1. Obraz SEM ziemi krzemkowej wyizolowanej z odpadów piwnych.



Rys.2. Obraz TEM materiałów kompozytowych kaolin/diatomit.

Wyniki badania uwalniania antocyjanów przedstawiono w Tabeli 2, jak widzimy najlepsze uwalnianie jest dla kompozytów, co potwierdza potrzebę syntezy takich kompozycji.

Tabela 2. Uwalnianie antocyjanów z mieszańców kompozyty i surowce roślinne.

Lp.	Próbki	Średnia absorbancja	Stężenie antocyjanów, µg/g
1	<i>Salvia officinalis</i>	0,0383	15,40
2	Kaolin/ <i>salvia officinalis</i>	0,0395	22,49
3	Kaolin/ Diatomit/ <i>Salvia officinalis</i>	0,0491	28,86

Na podstawie materiału kompozytowego opracowano recepturę pasty do zębów (rys.3).



Rys.3. Pasta do zębów na bazie materiału kompozytowego Kaolin/ Diatomit/*Salvia officinalis*.

Wnioski: Proponowane materiały kompozytowe to glina/surowce roślinne/okrzemka. Zbadano wskaźniki bezpieczeństwa komponentów i materiałów kompozytowych. Możliwość ich wykorzystania w kosmetyce jest uzasadniona. Potwierdzono hipoalergiczną badanych układów. Badania kinetyczne SBC mogą być wykorzystane, jako czynnik regulujący kierunkowość działania prewencyjnego w badaniu produktów kosmetycznych.

Badania wspierane były przez projekt: NCN-UMO-2022/01/4/ST5/00025

Literatura:

1. V. Paientko, R. V. Kinash., E. Skwarek, „Rana” is an information system designed to store and systematize the data on (i) prescription compositions, (ii) related calculation of the production of certain cosmetics, (iii) determining their level of safety in terms of component composition, and (iv) viscosity of a final mixture. - №278(Н)-РІД-Ук2022 від 16.06.22
2. A.I. Jassim, D. Hameed, A. Haideri, A.K. Munahi, O.K. Aziz, Biochemical and Cellular Archives, 21 (2021) 1707.

SYNTEZA NANOROZMIAROWYCH MAGNETYTÓW WYKORZYSTYWANYCH DO POLIMERYZACJI PIROLU- MODEL MATEMATYCZNY

A.V. KOROBENYK¹, V.A. TERTYKH¹, V. PAIENTKO^{1,2}, V. TKACH^{3,4},

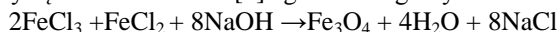
¹Instytut Chemii Powierzchni, Narodowej Akademii Nauki Ukrainy, ul. Generała Naumova 17, 03164 Kijów, Ukraina, ²Uniwersytet Marii Curie-Skłodowskiej, Wydział Chemii, Instytut Nauk Chemicznych, Katedra Radiochemii i Chemii Środowiskowej, pl. Marii Skłodowskiej-Curie 2, 20-031 Lublin, ³Czerniowiecki Uniwersytet Narodowy, ul. Kotsyubynsky 2, 58012 Czerniowce, Ukraina, ⁴Wydział Inżynierii Uniwersytetu w Porto, ul. Dr. Roberto Frias s/n, 4200-465 Porto, Portugalia.

Abstrakt: Magnetyt wielkości nanocząstek został zsyntetyzowany za pomocą łatwego i prostego podejścia chemicznego. Z powodzeniem przeprowadzono badania struktury zsyntetyzowanego magnetytu, morfologii i spektroskopii za pomocą metod XRD, FT-IR i SEM. Wyniki wykazały pomyślne utworzenie czystego magnetytu. Zsyntetyzowany magnetyt został zaproponowany jako inicjator polimeryzacji pirolu na jego powierzchni w celu stworzenia chemicznie stabilnego kompozytu. W artykule omówiono dwa podejścia – polimeryzację elektrochemiczną i polimeryzację bez utleniaczy.

Wprowadzenie: Przedmiotem badań będzie elektrochemiczna i wolna od utleniaczy polimeryzacja pirolu na podłożu magnetytowym o wielkości nano, aby chronić jego wysoce utleniającą powierzchnię przed korozyjnymi mediami chemicznymi. Magnetyt ma korzystną kombinację niskiej gęstości, wysokiej odporności mechanicznej i może być wyizolowany z roztworu za pomocą zewnętrznego pola magnetycznego. Połączenie tych właściwości sprawiło, że magnetyt jest materiałem bardzo dobrym na adsorbenty magnetyczne i nośniki do dostarczania leków, ale niekorzystna niska odporność na korozję spowodowana wysokim stopniem utlenienia ogranicza jego praktyczne zastosowanie w mediach wodnych lub biologicznych. Zwrócono uwagę na takie korodujące działanie środowiska biologicznego (krew, ślina) [1], odnotowano również niepowodzenia integracji adsorbentu na bazie magnetytu. Folie polipirolowe osadzone na powierzchni magnetytu mogą służyć jako zabezpieczenie [2], tworząc jednocześnie warstwę biokompatybilną [3]. Typowy mechanizm polimeryzacji pirolu jest opisany poprzez tworzenie aktywnego rodnika na cząsteczce pirolu poprzez reakcję utleniania. Niemniej jednak możliwa jest również tzw. bez utleniająca polimeryzacja pirolu na powierzchni magnetytu, a zjawisko to można wyjaśnić na podstawie istniejącej literatury [4].

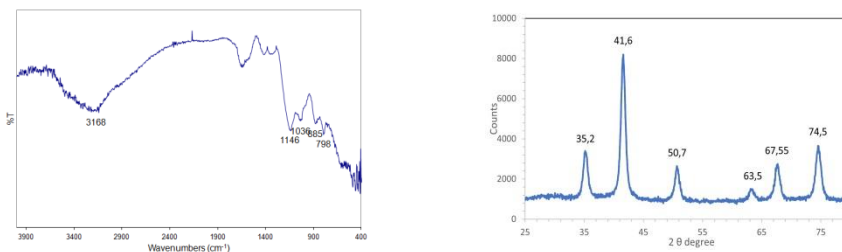
W niniejszej pracy przedstawiono warunki eksperymentalne przygotowania nanocząstek magnetytu, zaś w drugiej części, opisano wolny od utleniaczy i matematyczny model elektrochemicznej polimeryzacji monowarstw pirolu na powierzchni magnetytu.

Część eksperymentalna: Nanocząstki magnetyczne zsyntetyzowano w środowisku wodnym metodą wytrącania soli żelaza [5] zgodnie z ogólnym równaniem reakcji:



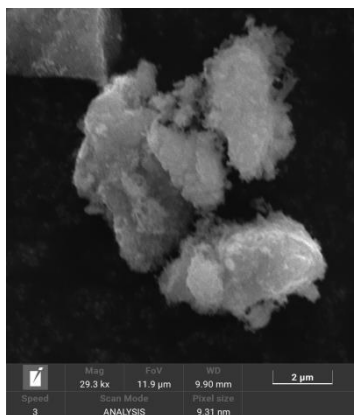
Osad magnetytu oddzielono przez dekantację, przemyto wodą destylowaną do uzyskania obojętnego pH wody przemawiającej i wysuszono w suszarce w temperaturze 100 °C na powietrzu.

Wyniki: Otrzymany magnetyt poddano analizie metodą spektroskopii FT-IR (widma rejestrowano na aparacie Nicolet Nexus, z KBr, w zakresie 400-4000 cm^{-1}) oraz spektroskopii XRD (Dron, Lomo, w zakresie 25-80 $2\theta^\circ$).



Rys.1. Widma FTIR (po lewej) i dyfrakcji rentgenowskiej magnetytu (po prawej).

Widma magnetytu FT-IR (rys.1, po lewej) charakteryzują się pikami z maksimami przy $\sim 415, 434, 463, 494, 798, 885$ i 3168 cm^{-1} , co pokrywa się z danymi literaturowymi dla magnetytu [6]. Analizując widma XRD zsyntetyzowanego magnetytu (rys.1, po prawej), widma magnetytu odpowiadają widmom odniesienia (JCPDS 79-0417). Widma dyfrakcyjne potwierdzają sześcienną strukturę otrzymanej próbki, co dokumentuje powstawanie czystego magnetytu.

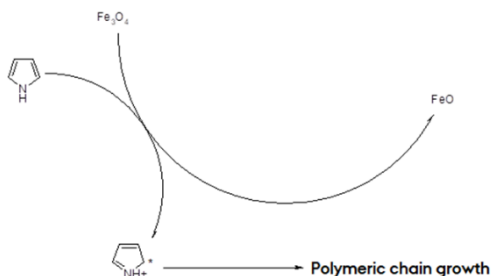


Rys.2. Obraz SEM zsyntetyzowanego magnetytu.

Obraz SEM (mikroskop elektronowy Clara SEM (TESCAN)) zsyntetyzowanego magnetytu przedstawiono na rys.2. Próbka magnetytu ma przestrzenną porowatą strukturę.

Polimeryzację pirolu na powierzchni magnetytu w celu wytworzenia warstwy ochronnej można przeprowadzić zarówno chemicznie, jak i elektrochemicznie oraz przez bezpośrednią lub wspomaganą elektropolimeryzację. W niniejszym artykule proponuje-

my koncepcję układu elektrochemicznej polimeryzacji wspomaganą magnetytem, który jest połączeniem dwu i trójwartościowego tlenku żelaza. W tym przybliżeniu wzrost łańcucha polimeru podlega metodzie inicjacji chemicznej, która zaczyna się jako rodnikowo-kationowe centrum wzrostu z elektrochemiczną regeneracją magnetytu. Schemat tej inicjacji przedstawiono na rys.3.



Rys.3. Proponowany mechanizm działania.

Magnetyt działa, jako utleniacz, odbierając protony i elektrony oraz inicjując tworzenie centrum rodnikowo-kationowego. Następnie istnieją dwie możliwości dimeryzacji przez sprzężenie rodnikowe lub podstawienie elektrofilowe, w obu przypadkach dając dimer. Ten z kolei jest bardziej aktywny niż monomer i nadal zapewnia wzrost łańcucha polimeru, aż do wykorzystania wszystkich ugrupowań monomeru i zakończenia łańcucha. Magnetyt z kolei regeneruje się w wyniku reakcji elektrochemicznej. W wyniku tego procesu otrzymuje się materiał kompozytowy o dużym potencjale użytkowym ze względu na zwiększoną stabilność chemiczną.

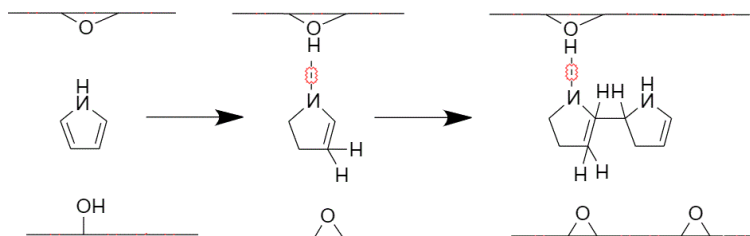
Poniżej przedstawiono analizę trójwariantowego modelu matematycznego dla trybu galwanostatycznego:

$$\begin{cases} \frac{dp}{dt} = \frac{2}{\delta} \left(\frac{\Delta}{\delta} (p_0 - p) - r_p \right) \\ \frac{dm}{dt} = \frac{1}{M} (r_r - r_p) \\ \frac{dq}{dt} = i - 2Fr_r \end{cases}$$

Obejmuje to dyfuzję monomeru oraz wszystkie etapy chemiczne i elektrochemiczne, a także zmianę potencjału anody podczas wiązania prądu, co potwierdza, że zachowanie tego układu zachodzi w sposób bardziej dynamiczny niż dla trybu potencjostatycznego.

Inną potencjalną drogą polimeryzacji pirolu na powierzchni magnetytu może być chemiczna polimeryzacja bez utleniaczy. Mechanizm bez utleniającej polimeryzacji pirolu na powierzchni magnetytu przedstawiono na rys.4. Reakcja rozpoczyna się od skoordynowania protonu z pirolu -NH z powierzchnią magnetytu przez wiązanie wodorowe, co obniża barierę energetyczną kolejnego etapu przeniesienia protonu z powierzchni -OH do węgla β pirolu. Podczas gdy zakończenia -O poprawiają koordynację pirolu na powierzchni i zmniejszają odległość między monomerem, a powierzchnią, zakończenia -OH zapewniają źródło protonów dla protonowania pirolu na węglu β, co prowadzi do polimeryzacji. Otrzymany β-protonowany pirol jest wysoce

reaktywny w swoim miejscu węgla α , które może reagować z innym ograniczonym β -protonowanym lub di-protonowanym pirolem, po czym następuje przeniesienie protonu z powrotem na powierzchnię. Wolna od utleniaczy polimeryzacja pirolu na powierzchni magnetytu może obejmować różne kombinacje mechanizmów protonowania/deprotonowania, dlatego w przyszłości wymagane jest dogłębne zbadanie tego mechanizmu.



Rys.4. Mechanizm inicjacji polimeryzacji pirolu na powierzchni magnetytu.

Wnioski: Nanostruktury magnetytu otrzymano przez strącanie soli żelaza roztworem wodorotlenku sodu. Czystość i strukturę otrzymanego magnetytu potwierdzono metodami analitycznymi: SEM, FT-IR i XRD. Zaproponowaliśmy również mechanizmy elektrochemicznej i bez utleniaczy polimeryzacji pirolu na powierzchni magnetytu w celu stworzenia chemicznie ekranowanego kompozytu do potencjalnych zastosowań napędzanych magnetycznie.

Literatura:

1. D.Wang, Ch. Yang, M.A. Saleh, M.D. Alotaibi, M.E. Mohamed, D. Xu, T. Gu, Corrosion Science, 205 (2022) 110440.
2. E.A. Khamis, A. Hamdy, R.E. Morsi, Egyptian Journal of Petroleum, 27 (2018) 919.
3. E. De Giglio, M.R. Guascito, L. Sabbatini, G. Zambonin, Biomaterials, 22 (2001) 2609.
4. E. Yildirim, S.S.Goh, H. Luo, H. Jin, G. Wu, T.L. Tan, Z.M. Wong, J. Xu, S. Yang, The Journal of Physical Chemistry C, 126 (2022) 1316.
5. A.-G. Niculescu, C. Chircov, A.M. Grumezescu, Methods, 199 (2022) 16.
6. M. Ishii, M. Nakahira, T. Yamanaka, Solid State Communications, 11 (1972) 209.

WYKORZYSTANIE METOD SPEKTROSKOPOWYCH DO OCENY NATURALNYCH MATERIAŁÓW WĘGLOWYCH OTRZYMYWANYCH Z ODPADÓW ROŚLINNYCH

B. KAŻMIERCZAK, J. DRABIK, M. WOLSZCZAK, P. RADULSKI, J. MOLENDĄ, Sieć Badawcza Łukasiewicz – Instytut Technologii Eksploatacji, Centrum Biogospodarki i Ekoinnowacji, Grupa Badawcza Technologii Proekologicznych, ul. K. Pułaskiego 6/10, 26-600 Radom.

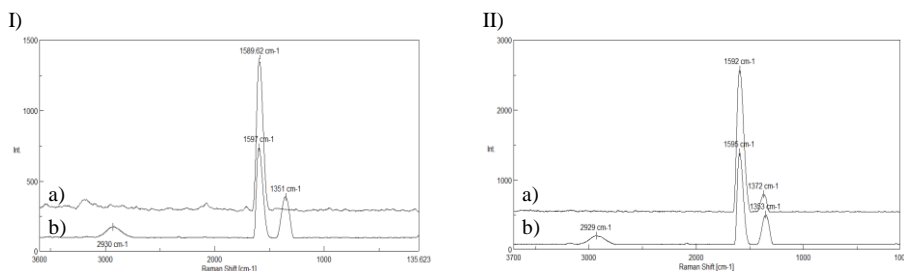
Abstrakt: W niniejszej pracy przedstawiono wykorzystanie metod spektroskopowych do oceny zmian zachodzących w naturalnych materiałach węglowych pod wpływem temperatury w procesie pirolizy. W tym celu wykorzystano spektroskopię Ramana i FT-IR. Technika Ramana pozwala na identyfikację pasm świadczących o uporządkowaniu struktur w naturalnych materiałach węglowych. Technika FT-IR pozwala na uzyskanie informacji o przemianach zachodzących w naturalnych materiałach węglowych w wyniku pirolizy prowadzonej w różnych temperaturach. Przeprowadzone badania pozwoliły na stwierdzenie, że technika Ramana i FT-IR są metodami pozwalającymi na kompleksową ocenę zmian zachodzących w naturalnych materiałach węglowych uzyskanych w procesach pirolizy odpadów roślinnych, prowadzonych w temperaturze 500 °C i 700 °C.

Wprowadzenie: Metody spektroskopowe są szeroko stosowane w różnych dziedzinach nauki i przemysłu, m.in. do oceny zmian zachodzących w produktach otrzymywanych w wyniku karbonizacji. Produktami tego procesu mogą być węgle aktywne lub materiały węglowe otrzymywane z odpadów roślinnych (biomasy). Węgle aktywne pozyskuje się w wyniku pirolizy z naturalnych surowców nieodnawialnych, do których zalicza się węgiel kamienny i brunaty, ale także otrzymywane są z drewna, torfu i łupin kokosa [1]. Obecne przepisy Unii Europejskiej dotyczą zasad zrównoważonego rozwoju, ograniczenia wydobycia surowców naturalnych (w tym węgla kamiennego), opracowania i stosowania technologii pozwalających na przetwarzanie odpadów, a także opracowanie produktów biodegradowalnych i przyjaznych dla środowiska, co skłania jednostki naukowe do poszukiwania alternatywnych materiałów, z których można otrzymać produkty spełniające kryteria węgla aktywnych [2]. Taki surowiec może stanowić biomasa, z której podczas odpowiednich procesów przeróbki można otrzymać naturalne materiały węglowe [3]. Ocena produktów otrzymanych z biomasy roślinnej, spełniających wymogi stawiane dla węgla aktywnych wymaga przeprowadzenia szeregu analiz fizykochemicznych m.in. określenia powierzchni właściwej, określenia zdolności sorpcyjnej np. metali ciężkich lub określenia ich przydatności jako funkcjonalnych dodatków o właściwościach przeciwzyciowych do smarów plastycznych [2,4-6]. Literatura podaje szereg metod analitycznych służących do określenia przydatności węgla aktywnych i naturalnych materiałów węglowych. Wśród tych metod wymienia się technikę FT-IR i Ramana [2,7]. Technika FT-IR stanowi narzędzie wykorzystywane do identyfikacji grup funkcyjnych i zmian zachodzących w materiałach węglowych pod wpływem temperatury procesu pirolizy. Metoda Ramana stanowi technikę do identyfikacji struktury materiałów węglowych. Znajomość budowy materiałów węglowych pozwala na określenie ich przydatności aplikacyjnych. Celem niniejszej

pracy było określenie zmian zachodzących w naturalnych materiałach węglowych pod wpływem temperatury otrzymanych z odpadów roślinnych, tj. kukurydzy i herbaty.

Część eksperymentalna: Przedmiotem badań był naturalny materiał węglowy przygotowany pirolitycznie w temperaturze 500 °C i 700 °C, z odpadów kukurydzy i herbaty. Procesy pirolizy przeprowadzono w warunkach kaskadowych, na stanowisku laboratoryjnym wyposażonym w piec muflowy firmy Czylok typ FCF-V12RM. W celu określenia zmian zachodzących podczas procesu pirolizy przeprowadzono badania techniką FT-IR oraz Ramana. Spektroskopię FT-IR wykorzystano do identyfikacji grup funkcyjnych obecnych na biowęglach. Widma w podczerwieni wykonano za pomocą spektrometru FTIR 6200 firmy Jasco, w trybie odbiciowym, wykorzystując przystawkę typu *Pike* z kryształem diamentowym. Spektroskopię Ramana wykorzystano do oceny zmian zachodzących w strukturze biowęgli. Widma Ramana wykonano w temperaturze pokojowej za pomocą spektrometru NRS-5100, firmy Jasco (Japonia), stosując podczas badań wzbudzenie laserem o długości fali 532 nm oraz czas ekspozycji 100 sekund [2,7].

Wyniki: Próbkki naturalnych materiałów węglowych otrzymane z odpadów kukurydzy i herbaty poddano analizie metodą spektroskopii Ramana. Otrzymane widma dla naturalnych materiałów węglowych zawierają pasma związane z drganiami struktur węglowych i węglowodorowych.



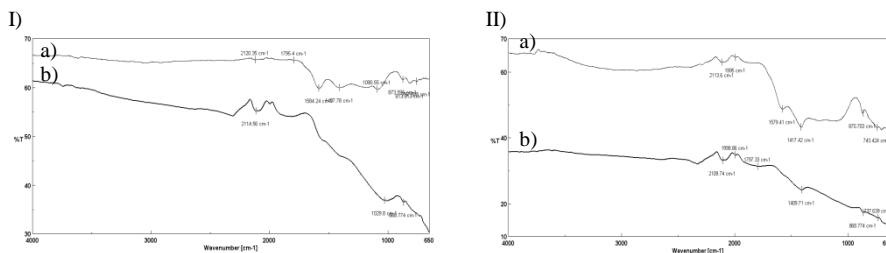
Rys.1. Naturalne materiały węglowe otrzymane pirolitycznie z odpadów:

I) kukurydzy w temperaturze a) 500 °C i b) 700 °C; II) herbaty w temperaturze a) 500 °C i b) 700 °C.

Pasma 1349 cm^{-1} , 1353 cm^{-1} , 1372 cm^{-1} najczęściej są nazywane pasmem D, świadczącym o wysoce nieuporządkowanej strukturze materiałów węglowych [3,7,8]. Pasma to także świadczy o występowaniu struktur C–C w pierścieniu aromatycznym i skondensowanych pierścieni aromatycznych [2]. Pasma 1589 cm^{-1} , 1592 cm^{-1} i 1595 cm^{-1} najczęściej nazywane są pasmem G. Pasma to występuje w strukturach pierścieniowych odpowiadających uporządkowanym warstwom grafitowym [7]. Pasma 2926 cm^{-1} odpowiada drganiom rozciągającym C–H [2]. Porównanie widm ramanowskich dla naturalnych materiałów węglowych wskazuje, że produkty otrzymane z odpadów kukurydzy w wyniku pirolizy prowadzonej w temperaturze 500 °C mają uporządkowaną strukturę taką, jaka występuje w przypadku grafitu [9].

Próbki naturalnych materiałów węglowych otrzymane z odpadów kukurydzy i herbaty poddano analizie metodą spektrofotometrii w podczerwieni FT-IR (rys.2). Uzyskane

widma FT-IR pozwalają dokonać identyfikacji grup funkcyjnych i zmian zachodzących w materiałach węglowych pod wpływem temperatury procesu pirolizy.



Rys.2. Porównanie widm naturalnych materiałów węglowych otrzymanych pirolitycznie z odpadów: D) kukurydzy w temperaturze a) 500 °C i b) 700 °C; II) herbaty w temperaturze a) 500 °C i b) 700 °C.

Pasma w zakresie 2000-1500 cm^{-1} odpowiadają drganiom walencyjnym wiązań podwójnych np. $-\text{C}=\text{C}=\text{C}-$, $-\text{C}=\text{O}$ i $\text{O}-\text{H}$ [10]. Natomiast pasma występujące w zakresie 1500-650 cm^{-1} odpowiadają obszarowi daktyloskopowemu, trudnemu w interpretacji. Występują tu np. drgania walencyjne wiązań $-\text{C}-\text{O}-\text{C}-$, $\text{C}-\text{C}$, $\text{C}-\text{O}$, i drgania deformacyjne $\text{C}-\text{H}$ [11,12].

Badania wykazały, że prowadzenie procesu pirolizy w temperaturze 500°C ma wpływ na ograniczenie rozpadu termicznego powierzchniowych grup funkcyjnych. Naturalne materiały węglowe otrzymane podczas pirolizy prowadzonej w temperaturze 500 °C w swojej strukturze zawierają organo-tlenowe grupy strukturalne sprzężone podwójnymi wiązaniami węgiel-węgiel w pierścieniach aromatycznych [2]. W naturalnych materiałach węglowych otrzymanych w temperaturze 700 °C nie zaobserwowano grup organo-tlenowych. Wynika to stąd, że prowadzenie pirolizy wysoko temperaturowej uniemożliwia tworzenie struktur tlenoorganicznych.

Wnioski: Zastosowanie spektroskopii Ramana i spektrofotometrii w podczerwieni FT-IR pozwala na określenie struktury oraz obecności grup funkcyjnych obecnych w naturalnych materiałach węglowych otrzymanych podczas pirolizy odpadów z kukurydzy i herbaty w temperaturze 500 °C i 700 °C. Przeprowadzone analizy pozwoliły na zidentyfikowanie zmian w budowie naturalnych materiałów węglowych pod wpływem różnych temperatur. Zastosowanie spektroskopii Ramana pozwoliło na uzyskanie informacji o stopniu uporządkowania struktury naturalnych materiałów węglowych. Dla materiałów węglowych charakterystyczne są dwa pasma D i G. Pasma G związane jest z występowaniem struktur uporządkowanych (występuje w naturalnych materiałach węglowych otrzymanych z odpadów kukurydzy w temperaturze 500 °C), natomiast pasmo D związane jest ze strukturą nieuporządkowaną (występuje w naturalnych materiałach węglowych otrzymanych z odpadów kukurydzy w temperaturze 700 °C i herbaty w temperaturze 500 °C, 700 °C). Zastosowanie spektrofotometrii w podczerwieni pozwoliło na ocenę obecności grup funkcyjnych występujących w naturalnych materiałach węglowych, które są obecne w produktach otrzymanych podczas pirolizy odpadów roślinnych w temperaturze 500 °C. Zastosowane metody spektroskopowe pozwalają na ocenę naturalnych materiałów węglowych pod kątem ich dalszego zastosowania, m.in. jako sorbenty metali ze ścieków przemysłowych lub dodatków pełniących funkcje przeciwzuzyciowe w smarach plastycznych.

Praca wykonana w ramach grantu statutowego nr 03.951 i 03.017 oraz projektu 03.002 Centrum Łukasiewicz- Doskonałość Naukowa 3/L-ITEE/CL/2021

Literatura:

1. A. Kobyłka, Technical Issues, 4 (2016) 27.
2. B. Kaźmierczak, J. Molenda, M. Swat, Environmental Technology & Innovation, 23 (2021) 101737.
3. N.A. Banek, K.R. McKenzie Jr., D.T. Abele, M.J. Wagner, Scientific Reports, (2022) 12 8080.
4. J. Lach, E. Okoniewska, E.Necza, M.Kacprzak, Desalination, 206 (2007) 259.
5. R.H. Hesas, W.M.A. W. Daud, J.N. Sahu, A. Arami-Niya, Journal of Analytical and Applied Pyrolysis, 100 (2013) 1.
6. V. Ramya, D. Murugan, C. Lajapathirai, P. Saravanan, A. Sivasamy, Journal of Environmental Chemical Engineering, 7 (2019) 102798.
7. J. Molenda, B. Kaźmierczak, Journal of Machine Construction and Maintenance, 4 (2019) 55.
8. K. Grodecki, Materiały Elektroniczne, 41 (2013) 47.
9. A. Merlen, J.G. Buijnsters, C. Pardanaud, Coatings, 7 (2017) 153.
10. W. Zieliński, A. Rajca, Metody spektroskopowe i ich zastosowanie do identyfikacji związków organicznych – praca zbiorowa, Wydawnictwo Naukowo-Techniczne, Warszawa, 1995.
11. E. Ahmed, H.M. Abdulla, A.H. Mohamed, A.D. El-Bassuony, Process Safety and Environmental Protection, 104 (2016) 1.
12. M. Singanan, E. Peters, Journal of Environmental Chemical Engineering, 1 (2013) 884.

BADANIE ADSORPCJI NIESTEROIDOWYCH LEKÓW PRZECIWPALNYCH NA WĘGLU AKTYWNYM

M. WASILEWSKA, Uniwersytet Marii Curie-Skłodowskiej, Wydział Chemii, Instytut Nauk Chemicznych, Katedra Chemii Fizycznej, pl. Marii Skłodowskiej-Curie 2, 20-031 Lublin.

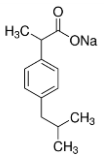
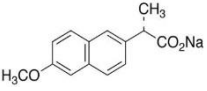
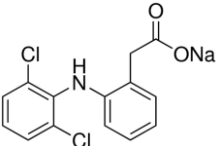
Abstrakt: Celem niniejszej pracy było zbadanie adsorpcji środków farmaceutycznych z grupy niesteroidowych leków przeciwzapalnych. Do pomiarów wielkości i szybkości sorpcji wykorzystano spektrofotometrię UV-Vis. Otrzymane dane doświadczalnie analizowano za pomocą prostych równań i modeli równowagi i kinetyki adsorpcji.

Wprowadzenie: Rozkwit przemysłu farmaceutycznego oraz wzrost sprzedaży środków leczniczych spowodował występowanie tego typu substancji w ściekach przemysłowych i komunalnych, a także w wodach powierzchniowych. Do jednych z najczęściej stosowanych farmaceutyków niewątpliwie należy zaliczyć niesteroidowe leki przeciwzapalne (NLPZ), które głównie stosowane są objawowo w zwalczaniu gorączki oraz bólów różnego pochodzenia i nasilenia. Należy dodać, że wiele NLPZ należy do grupy OTC (ang. *over-the-counter drug*; dostępnych bez recepty), co również wpływa na powszechność zażywania tych farmaceutyków. Substancje te są stosunkowo dobrze rozpuszczalne w wodzie i nietoksyczne, jednakże mogą wykazywać negatywny wpływ na organizmy żywe podczas ich długotrwałego działania [1]. W związku z powyższym, konieczne jest usuwanie tego typu zanieczyszczeń z wód i ścieków. Metody adsorpcyjne z wykorzystaniem węgla aktywnego jako adsorbentu są powszechnie stosowane w procesach oczyszczania wód i ścieków [1,2]. Materiały węglowe charakteryzują się wysoką pojemnością sorpcyjną w stosunku do wielu zanieczyszczeń, a w szczególności do aromatycznych związków organicznych. Wykazują one dużą odporność chemiczną i termiczną. Ponadto cechuje je nietoksyczność, silnie rozwinięta struktura porowata oraz niskie koszty produkcji, co decyduje o ich zastosowaniu. Oczywiście, na efektywność usuwania zanieczyszczeń z roztworów wodnych wpływa szereg czynników, które odnoszą się nie tylko do właściwości adsorbentu, ale również cech adsorbentu (np. rozpuszczalność, wielkość cząsteczki, pKa, ładunek i polarność) oraz warunków prowadzenia procesu (np. pH, temperatura, szybkość mieszania, obecność substancji towarzyszących) [2].

W nurcie powyższych zagadnień pozostaje niniejsza praca, której celem jest badanie wielkości, szybkości i mechanizmu adsorpcji związków z grupy niesteroidowych leków przeciwzapalnych na węglu aktywnym.

Część eksperymentalna: Jako adsorbenty do badań wykorzystano sole sodowe środków leczniczych, takie jak ibuprofen sodu (IBP; Fluka, Indie), diklofenak sodu (D; Sigma, Chiny) oraz naproksen sodu (NPX, Sigma, Chiny). Podstawowe właściwości fizykochemiczne tych związków chemicznych przedstawiono w Tabeli 1.

Tabela 1. Właściwości fizykochemiczne IBP, NPX i D [3].

Związek chemiczny	Ibuprofen sodu	Naproxen sodu	Diklofenak sodu
Wzór sumaryczny	C ₁₃ H ₁₇ O ₂ Na	C ₁₄ H ₁₃ NaO ₃	C ₁₄ H ₁₀ Cl ₂ NNaO ₂
Wzór strukturalny			
Masa molowa [g/mol]	228,26	252,24	318,13
Rozpuszczalność [g/l]	100	76	50
pKa	4,91	4,15	4,15

Jako adsorbent do eksperymentu wybrano węgiel aktywny GAC 1240W (GAC), który został zakupiony w firmie Norit (Holandia). Materiał ten jest stosowany w stacjach uzdatniania wód. Właściwości teksturalne wybranego sorbentu określono poprzez pomiary izoterm niskotemperaturowej adsorpcji/desorpcji azotu. W oparciu o wyniki tych badań oszacowano podstawowe parametry struktury - powierzchnię właściwą $S_{BET}=900 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$, z równania BET, powierzchnię zewnętrzną $S_{EXT}=523 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$, całkowitą objętość porów $V_t=0,52 \text{ cm}^3\text{g}^{-1}$ w tym objętość mikroporów $V_{mic}=0,20 \text{ cm}^3\text{g}^{-1}$ metodą t-plot oraz średni hydrauliczny rozmiar porów $D_h=2,31 \text{ nm}$ z zależności $d_h=4V/S$. Właściwości kwasowo – zasadowe badanego węgla aktywnego zdefiniowano poprzez pomiary miareczkowania potencjometrycznego. Na podstawie uzyskanych wyników badań określono punkt ładunku zerowego pH_{PZC} , który wynosił 10,8 [2]. Proces adsorpcji prowadzono w kolbach Erlenmayera ($V=100 \text{ cm}^3$), przy ustalonym $\text{pH}=7$ i w różnych temperaturach. Adsorpcję mierzono za pomocą spektrofotometru UV-Vis.

Wyniki: Przeprowadzono pomiary równowagi i kinetyki adsorpcji soli sodowych ibuprofenu, diklofenaku i naproksenu na węglu aktywnym.

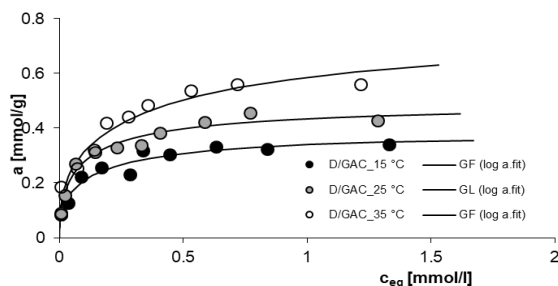
Wielkość adsorpcji określono poprzez zastosowanie następującej procedury. Początkowo, celem usunięcia fizycznie zaadsorbowanej wody, węgiel aktywny suszono w suszarce w temperaturze 110 °C przez 16 h. Następnie, przygotowano serię odważek adsorbentu, osad umieszczono w kolbie Erlenmayera i kontaktowano z roztworami IBP, D i NPX. Tak przygotowane układy mieszano przez 7 dni w wytrząsarce inkubowanej (New Brunswick Scientific, USA) z szybkością 110 obr/min w temperaturze 15 °C, 25 °C i 35 °C. Po tym czasie, roztwory zdekantowano, a następnie wykonano pomiary adsorpcji przy użyciu spektrofotometru UV-Vis Cary 4000 (Varian Inc., Australia) z rejestracją całych widm w zakresie 200-450 nm względem wody redestylowanej jako odnośnika. Maksimum adsorpcji zaobserwowano przy długości fali równej 222, 276 i 271 nm odpowiednio dla IBP, D i NPX. Wielkość adsorpcji wyliczono na podstawie bilansu materiałowego jako:

$$a = \frac{(c_0 - c_{eq}) \cdot V}{m},$$

gdzie: a – adsorpcja względna, c_0 – stężenia początkowe, c_{eq} – stężenie równowagowe, V - objętość adsorbentu, m – masa adsorbentu [1,2].

Na podstawie uzyskanych danych doświadczalnych wykreślono izotermy adsorpcji badanych substancji.

Badania szybkości adsorpcji wykonano za pomocą spektrofotometru UV-Vis Cary 100 (Varian Inc, Australia) z kuetą przepływową, która umożliwia pracę w układzie zamkniętym. Stężenie początkowe farmaceutyków wynosiło 0,298 mmol/dm³, a masa węgla aktywnego była równa 0,05 g. Adsorpcję prowadzono w termostatowanym naczyniu dwuosobowym w temperaturze 15 °C, 25 °C i 35 °C (termostat Ecoline RE 207 (Lauda, Niemcy)). Podczas eksperymentu roztwór mieszano przy użyciu sterowanego cyfrowo mieszadła mechanicznego (IKA, Polska) z szybkością 110 obr/min.



Rys.1. Porównanie izoterm adsorpcji diklofenaku sodu na węglu aktywnym GAC w temperaturze 15 °C, 25 °C i 35 °C.

Na rys.1 porównano izotermy adsorpcji diklofenaku sodu na węglu aktywnym GAC w temperaturze 15 °C, 25 °C i 35 °C. W oparciu o analizę zamieszczonych tu danych, w zadanych warunkach eksperymentalnych, zaobserwowano wyraźny wpływ temperatury na wielkość adsorpcji tego związku. Wykazano, że wzrost temperatury sprzyja sorpcji diklofenaku sodu, co wskazuje na endotermiczny charakter tego procesu. Należy zwrócić uwagę, że w przypadku sorpcji z roztworów układ jest trójskładnikowy, gdzie można wyróżnić adsorbat, rozpuszczalnik i adsorbent, które oddziałują ze sobą. W badanych układach eksperymentalnych mechanizm adsorpcji oparty jest, głównie, na siłach dyspersyjnych pomiędzy elektronami π z pierścieni aromatycznych diklofenaku sodu oraz elektronami π z warstw grafenowych węgla aktywnego GAC. Dodatkowo, można również wyróżnić wiązania wodorowe pomiędzy cząsteczkami rozpuszczalnika i adsorbentu, cząsteczkami adsorbentu/roztworu a grupami powierzchniowymi adsorbentu. Co ciekawe, siła tych oddziaływań zmienia się pod wpływem temperatury. W wyższych temperaturach następuje wzmożona dehydratacja zarówno cząsteczek diklofenaku sodu, jak i ziaren węgla aktywnego. W konsekwencji tego, agregaty adsorbat-woda stają się bardziej płaskie, co znacznie polepsza możliwość ich penetracji do mikroporowatych struktur adsorbentu. Ponadto, następuje również wzrost momentu dipolowego, co znacząco intensyfikuje oddziaływania między węglem aktywnym i diklofenakiem sodu [2].

Wyznaczono również parametry termodynamiczne, które są krytycznymi zmiennymi projektowymi dla sorpcji oraz charakterystyki i optymalizacji tego procesu. Swobodną energię Gibbsa ΔG° , entalpię ΔH° i entropię ΔS° oszacowano z zależności:

$$\ln(Kc^\circ) = \frac{\Delta S^\circ}{R} - \frac{\Delta H^\circ}{RT},$$

gdzie: R – stała gazowa, T – temperatura [2]. Otrzymane wartości parametrów termodynamicznych zestawiono w Tabeli 2.

Tabela 2. Parametry termodynamiczne dla adsorpcji diklofenaku sodu na węglu aktywnym GAC.

Układ	ΔG° [kJ/mol]	ΔH° [kJ/mol]	ΔS° [kJ/mol]
D/GAC 15 °C	-1,98	21,61	0,06
D/GAC 25 °C	-2,72		
D/GAC 35 °C	-3,25		

Na podstawie analizy danych przedstawionych w Tabeli 2 zaobserwowano, że dla wszystkich układów eksperymentalnych wartości energii swobodnej Gibbsa były ujemne, co oznacza, że procesy adsorpcji były spontaniczne i termodynamicznie uprzywilejowane. Ponadto zaobserwowano, że entalpia była dodatnia, co wskazuje, że sorpcja diklofenaku sodu na węglu aktywnym GAC jest procesem endotermicznym. Oznacza to, że w przypadku adsorpcji diklofenaku sodu na węglu aktywnym GAC na granicy faz ciecz-ciało stałe następuje wzrost liczby stopni swobody, co określane jest również jako wzrost nieuporządkowania na granicy faz w procesie sorpcji.

W ramach kompleksowej analizy adsorpcji diklofenaku sodu na węglu aktywnym GAC, wykonano również pomiary kinetyki adsorpcji. Na podstawie przeprowadzonych badań zaobserwowano wzrost szybkości adsorpcji wraz ze wzrostem temperatury. Efekt ten można wytłumaczyć w oparciu o wzrost średniej energii kinetycznej elementów układu adsorpcyjnego oraz wzmożonej dehydratacji cząsteczek adsorbentu i ziaren adsorbentu.

Analogiczne zależności zaobserwowano dla układów eksperymentalnych z ibuprofenem sodu i naproksenem sodu.

Wnioski: Na podstawie przeprowadzonych badań zaobserwowano, że w zadanych warunkach eksperymentalnych wielkość i szybkość adsorpcji soli sodowych ibuprofenu, diklofenaku i naproksenu na węglu aktywnym GAC rośnie wraz ze wzrostem temperatury.

Literatura:

1. M. Wasilewska, A. Deryło-Marczewska, *Materials*, 15 (2022) 6049.
2. M. Wasilewska, A.W. Marczewski, A. Deryło-Marczewska, D. Sternik, *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 9 (2021) 105459.
3. <https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/>, dostęp: 31.03.2023 r.
4. M. Kara, H. Yuzer, E. Sabah, M.S. Celik, *Water Research*, 37 (2003) 224.
5. G. Crini, P.-M. Badot, *Sorption Processes and Pollution. Conventional and Nonconventional Sorbents for Pollutant Removal from Wastewaters*. Presses universitaires de Franche-Comté, Francia 2010

ADSORPCJA NIESTEROIDOWYCH LEKÓW PRZECIWPALNYCH NA KOMPOZYTACH ALGINIANOWO-WĘGLOWYCH

M. WASILEWSKA, A. DERYŁO-MARCZEWSKA, Uniwersytet Marii Curie-Skłodowskiej, Wydział Chemii, Instytut Nauk Chemicznych, Katedra Chemii Fizycznej, pl. Marii Skłodowskiej-Curie 2, 20-031 Lublin.

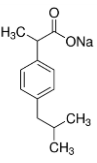
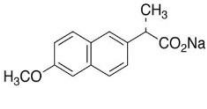
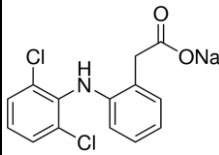
Abstrakt: Celem niniejszej pracy było zbadanie adsorpcji niesteroidowych leków przeciwpalnych (NLPZ) na kompozytach alginianowo – węglowych (ALG_C). Do pomiarów równowagi i kinetyki adsorpcji wykorzystano spektrofotometrię UV-Vis. Otrzymane dane równowagowe analizowano za pomocą równania uogólnionej izotermi Langmuira (GL), a dane odnoszące się do szybkości adsorpcji z wykorzystaniem prostych równań i modeli kinetyki adsorpcji. Stabilność termiczną układów po adsorpcji poszczególnych NLPZC na ALG_C określono poprzez pomiary analizy termicznej.

Wprowadzenie: Branża farmaceutyczna to niewątpliwie, od wielu lat, jeden z najbardziej rozwijających się sektorów produkcyjnych gospodarki na świecie. Istniejące dane wskazują na znaczny popyt na leki dostępne bez recepty (OTC), a zwłaszcza na niesteroidowe leki przeciwpalne [1]. Powszechność i duża konsumpcja środków farmaceutycznych spowodowała znaczącą popularność i częstość ich występowania zarówno w środowisku wodnym, jak i w ściekach dopływających do oczyszczalni na całym świecie. Ze względu na dużą mobilność NLPZ w środowisku i negatywny wpływ długotrwałego ich działania na organizmy żywe, wielu badaczy poszukuje skutecznych, tanich, nietoksycznych i łatwo dostępnych adsorbentów zdolnych do trwałego wiązania substancji leczniczych. Jednym z wiodących kierunków badań współczesnej inżynierii materiałowej jest wytwarzanie materiałów kompozytowych o określonych parametrach. Takie materiały są znane i stosowane przez człowieka od wielu lat. Ideą kompozytów jest połączenie dwóch lub więcej materiałów w jeden materiał o nowych właściwościach. W ostatnim czasie dużą popularnością cieszą się adsorbenty pochodzenia naturalnego, w tym materiały otrzymywane na bazie alginianu – biopolimeru występującego w algach morskich. Alginiany wykazują właściwości mukoadhezyjne, przeciwwirusowe i przeciwbakteryjne, a także są biokompatybilne i biodegradowalne [1,2], co jest zgodne z zasadami zielonej chemii. W połączeniu z innymi materiałami, np. chitozanem, hydroksyapatytem czy węglem aktywnym tworzą materiały o różnych właściwościach, wykorzystywane w medycynie, farmacji i ochronie środowiska. Niewątpliwie wadą czystych soli alginianowych jest ich słabo rozwinięta struktura [3], co przekłada się na małą pojemność sorpcyjną w stosunku do zanieczyszczeń środowiskowych. Należy zauważyć, że stosowanie węgla aktywnego w procesach uzdatniania wody jest szeroko rozpowszechnione od wielu lat. Jednocześnie wykorzystanie tego materiału, zwłaszcza w postaci pylistej, wiąże się z pewnymi wadami technicznymi, np. trudnością w odzyskiwaniu. Unieruchomienie węgla aktywnego w nośniku polimerowym na bazie alginianu skutkuje uzyskaniem materiałów o lepszych właściwościach mechanicznych, teksturalnych, strukturalnych, adsorpcyjnych i termicznych [1,4]. W nurcie powyższych zagadnień pozostaje niniejsza praca, której

celem jest badanie adsorpcji substancji z grupy niesteroidowych leków przeciwzapalnych na kompozytach alginianowo – węglowych.

Część eksperymentalna: Przeprowadzono pomiary równowagi i kinetyki adsorpcji wybranych niesteroidowych leków przeciwzapalnych na kompozytach alginianowo – węglowych. Jako adsorbenty do badań wykorzystano sole sodowe farmaceutyków, takie jak ibuprofen sodu (IBP; Fluka, Indie), diklofenak sodu (D; Sigma, Chiny) oraz naproksen sodu (NPX, Sigma, Chiny). Podstawowe właściwości fizykochemiczne wykorzystanych w eksperymencie związków chemicznych zestawiono w Tabeli 1.

Tabela 1. Właściwości fizykochemiczne adsorbentów [5].

Związek chemiczny	Ibuprofen sodu	Naproxen sodu	Diklofenak sodu
Wzór sumaryczny	$C_{13}H_{17}O_2Na$	$C_{14}H_{13}NaO_3$	$C_{14}H_{10}Cl_2NNaO_2$
Wzór strukturalny			
Masa molowa [g/mol]	228,26	252,24	318,13
Rozpuszczalność [g/l]	100	76	50
pKa	4,91	4,15	4,15

Jako adsorbenty do eksperymentu wybrano kompozyty alginianowo – węglowe o różnej zawartości węgla aktywnego. Szczegółowe informacje odnośnie ich preparatyki i właściwości zostały opisane przez Wasilewską i Deryło-Marczewską [1], a w Tabeli 2 zamieszczono podstawowe parametry tekstury zastosowanych w badaniach materiałów.

Tabela 2. Właściwości strukturalne kompozytów alginianowo-węglowych określone na podstawie niskotemperaturowej adsorpcji/desorpcji azotu [1].

adsorbent	S_{BET} [m ² /g]	S_{ext} [m ² /g]	V_t [cm ³ /g]	V_{mic} [cm ³ /g]	d_h [nm]
ALG_C2	451	214	0,28	0,10	4,50
ALG_C4	839	416	0,52	0,18	4,54
ALG_C8	995	509	0,63	0,20	4,64

Proces adsorpcji prowadzono w kolbach Erlenmayera ($V=100\text{ cm}^3$), przy ustalonym pH=7 i w różnych temperaturach. Absorbencję mierzono za pomocą spektrofotometru UV-Vis.

Wyniki: Przeprowadzono pomiary równowagi i kinetyki adsorpcji wybranych związków chemicznych. Początkowo, wykonano badania sorpcji naproksenu sodu na wszystkich kompozytach alginianowo – węglowych. W dalszej części doświadczeń zbadano zależności temperaturowe adsorpcji soli sodowych ibuprofenu, diklofenaku i naproksenu na adsorbencie o najlepszych właściwościach teksturalnych. Finalnie,

określono stabilność termiczną materiałów alginianowych z zaadsorbowaną fazą poszczególnymi niesteroidowymi lekami przeciwzapalnymi.

Pomiary równowagi adsorpcji prowadzono według następującej procedury. Przygotowano serię odważek adsorbentów, osad umieszczono w kolbie Erlenmayera i kontaktowano z roztworami IBP, D i NPX. Tak przygotowane układy wytrząsano przez 7 dni w wytrząsarce inkubowanej (New Brunswick Scientific, USA) w temperaturze 15 °C, 25 °C i 35 °C z szybkością 110 obr/min. Po tym czasie, roztwory zdekantowano, a następnie wykonano pomiary adsorpcji przy użyciu spektrofotometru UV-Vis Cary 4000 (Varian Inc., Australia) z rejestracją całych widm w zakresie 200-450 nm używając wody redestylowanej jako odnośnika. Maksimum absorpcji zaobserwowano przy długości fali równej 222, 276 i 271 nm odpowiednio dla IBP, D i NPX. Wielkość adsorpcji względnej (przeliczonej na masę adsorbentu) wyliczono na podstawie bilansu materiałowego jako:

$$a = \frac{(c_0 - c_{eq}) \cdot V}{m},$$

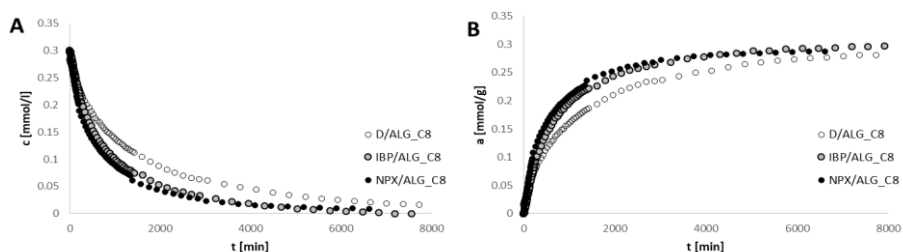
gdzie: a – adsorpcja względna, c_0 – stężenia początkowe, c_{eq} – stężenie równowagowe, V - objętość adsorbentu, m – masa adsorbentu [1,6].

Na podstawie uzyskanych danych doświadczalnych wykreślono izotermy adsorpcji badanych substancji.

Pomiary kinetyki adsorpcji wykonano za pomocą spektrofotometru UV-Vis Cary 100 (Varian Inc, Australia) z celą przepływową, co umożliwiło cykliczne pobieranie roztworu w układzie zamkniętym. Stężenie początkowe adsorbatów wynosiło 0,298 mmol/dm³, a masa kompozytu była równa 0,05 g. Adsorpcję prowadzono w termostatowanym naczyniu dwuosobowym w temperaturze 25°C (termostat Ecoline RE 207 (Lauda, Niemcy)). Podczas eksperymentu roztwór mieszano przy użyciu sterowanego cyfrowo mieszadła mechanicznego (IKA, Polska) z szybkością 110 obr/min.

Stabilność termiczną kompozytów alginianowych po adsorpcji środków farmaceutycznych oszacowano poprzez pomiary analizy termicznej z wykorzystaniem spektrometru QMS 403D Aelos wyposażonego w spektrometr masowy STA449F1 Jupiter (Netzsch) i TGA-IR Tensor 27 (Bruker). Próbki ogrzewano z prędkością 10 K min⁻¹ w zakresie temperatur 303-1223 K, w atmosferze powietrza syntetycznego.

W przypadku badań równowagi adsorpcji naproksenu sodu na poszczególnych kompozytach alginianowo – węglowych największą wielkość adsorpcji NPX zaobserwowano na ALG_C8, a najmniejszą na ALG_C2. Efekt ten można wytłumaczyć w oparciu o różnice teksturalne i powierzchniowe badanych adsorbentów. Należy zwrócić uwagę, że wzrost powierzchni właściwej i objętości porów sprzyja adsorpcji [1]. W oparciu o kolejną część doświadczeń, odnoszących się do badań równowagi adsorpcji ibuprofenu sodu, diklofenaku sodu i naproksenu sodu na materiale ALG_C8, największą wielkość adsorpcji zaobserwowano dla NPX, a najmniejszą dla IBP. Spośród badanych adsorbatów, największą rozpuszczalność w wodzie ma ibuprofen sodu, a najmniejszą diklofenak sodu. Oznacza to, że IBP ma najmniejsze powinowactwo do hydrofobowej powierzchni kompozytu alginianowo – węglowego [6]. Jednocześnie, D pomimo najbardziej hydrofobowego charakteru, ma cząsteczkę o największych wymiarach spośród wybranych do badań substancji adsorbowanych, co może utrudniać jego adsorpcję do mikroporowatych przestrzeni adsorbentu.



Rys.1. Porównanie kinetyki adsorpcji ibuprofenu sodu, diklofenaku sodu i naproksenu sodu na kompozycie ALG_C8 przedstawione w profilu zmian stężenia w czasie (A) i zmian adsorpcji w czasie (B).

Wykonano również pomiary szybkości adsorpcji. Krzywe kinetyczne przedstawiono na rys.1. W oparciu o analizę zamieszczonych tu danych, w zadanych warunkach eksperymentalnych, największą szybkość adsorpcji odnotowano dla naproksenu sodu, a najmniejszą dla diklofenaku sodu. Mniejsze wymiary cząsteczki NPX w stosunku do D oraz jego większa hydrofobowość w odniesieniu do IBP umożliwiły skuteczną, wysoce efektywną i szybką adsorpcję tego leku na ALG_C8.

Na podstawie badań analizy termicznej wykazano, że największy całkowity ubytek masy zaobserwowano dla układu NPX/ALG_C8, co potwierdziło największą adsorpcję naproksenu sodu. Jednocześnie wykazano, że najbardziej odporna na działanie wysokich temperatur była próbka D/ALG_C8, co wskazuje na najsilniejsze oddziaływania w tym układzie.

Wnioski: Na podstawie przeprowadzonych badań największą wielkość i szybkość adsorpcji zaobserwowano dla naproksenu sodu na kompozycie ALG_C8.

Literatura:

1. M. Wasilewska, A. Deryło-Marczewska, *Materials*, 15 (2022) 6049.
2. E.G. Arafa, M.W. Saba, R.R. Mohad, E.M. Kamel, A.M. Elzanty, A.M. Mohmound, O.F. Abdel-Gawad, *Carbohydrate Polymers*, 291 (2022) 11955.
3. D. Fila, Z. Hubicki, D. Kołodyńska, *Materials*, 15 (2022) 944.
4. H.B. Quesada, T.P. de Araújo, L.F. Cusioi, M.A.S.D. de Barros, R.G. Gmes, R. Bergamasco, *International Journal of Biological Macromolecules*, 1640 (2020) 2535.
5. <https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/>, dostęp: 31.03.2023 r.
6. M. Wasilewska, A.W. Marczewski, A. Deryło-Marczewska, D. Sternik, *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 9 (2021) 105459.

WPLYW METODY AKTYWACJI I WARIANTU OGRZEWANIA NA WŁAŚCIWOŚCI FIZYKOCHEMICZNE ORAZ ZDOLNOŚCI SORPCYJNE MATERIAŁÓW WĘGLOWYCH OTRZYMYWANYCH Z BIOMASY

P. MARCINIAK, P. NOWICKI, Uniwersytet im. Adama Mickiewicza w Poznaniu, Wydział Chemii, Zakład Chemii Stosowanej, ul. Uniwersytetu Poznańskiego 8, 61-614 Poznań.

Abstrakt: W niniejszej pracy przedstawiono wyniki badań nad otrzymywaniem biowęgla aktywnych na drodze aktywacji fizycznej i chemicznej łupin orzecha włoskiego z wykorzystaniem ogrzewania konwencjonalnego oraz energii promieniowania mikrofalowego. Otrzymane materiały węglowe scharakteryzowano pod względem teksturalnym oraz właściwości kwasowo-zasadowych powierzchni, a następnie zbadano ich przydatność do adsorpcyjnego usuwania zanieczyszczeń organicznych z roztworów wodnych i alkoholowych.

Wprowadzenie: Łatwa dostępność, relatywnie niski koszt wytwarzania, możliwość wielokrotnej regeneracji, a zwłaszcza specyficzne właściwości fizykochemiczne, takie jak dobrze rozwinięta powierzchnia, wysoka porowatość, znaczna wytrzymałość mechaniczna oraz odporność chemiczna sprawiają, że materiały porowate są coraz częściej wykorzystywane w różnych gałęziach nowoczesnego przemysłu. Obecnie odgrywają one szczególnie istotną rolę w branży farmaceutycznej, chemicznej, kosmetycznej i spożywczej, a także przy uzdatnianiu wody oraz oczyszczaniu ścieków i gazów odlotowych. Zgodnie z klasyfikacją IUPAC materiały porowate definiuje się jako ciała stałe, które posiadają pory, kanały, jamy czy też szczeliny o większej głębokości niż szerokości. Szczególną uwagę w tej grupie materiałów przykuwają zeolity, adsorbenty węglowe oraz żele krzemionkowe, które ze względu na ich bardzo dobre zdolności sorpcyjne są powszechnie wykorzystywane do usuwania różnego typu zanieczyszczeń organicznych i nieorganicznych z fazy gazowej lub ciekłej.

Największą popularnością w gronie adsorbentów węglowych cieszą się obecnie węgle aktywne, czyli materiały, których głównym składnikiem budulcowym jest węgiel pierwiastkowy (w ilości przekraczającej 85 % wag.), charakteryzujące się przy tym silnie rozwiniętą powierzchnią właściwą (przekraczającą nawet 2500 m²/g) oraz polidispersyjną strukturą porowatą, na którą składają się pory o zróżnicowanych rozmiarach i kształtach. Węgłe aktywne są wytwarzane na drodze karbonizacji oraz aktywacji materiałów organicznych o różnym stopniu uwęglenia, najczęściej drewna, torfu oraz węgla kopalnych. Aspekty ekonomiczne, a zwłaszcza ekologiczne sprawiają, że do ich produkcji coraz częściej wykorzystuje się biomasę odpadową w postaci pestek i skórek owoców, łupin orzechów, trocin, kaczanów kukurydzy czy też słomy. Mając powyższe na uwadze, nadrzędnym celem prezentowanych badań była ocena przydatności węgla aktywnych otrzymanych w wyniku obróbki termochemicznej biomasy roślinnej jako adsorbentów do usuwania zanieczyszczeń organicznych z fazy ciekłej.

Część eksperymentalna: Jako materiał wyjściowy do badań wykorzystano łupiny orzecha włoskiego *Juglans regia L.* (O), rozdrobnione i przesiane do uziarnienia

1,6 mm. Prekursor poddano dwóm wariantom obróbki termochemicznej, tj. aktywacji chemicznej (AC) oraz bezpośredniej aktywacji fizycznej (AB), czyli równoczesnej pirolizie i aktywacji prekursora. Obydwie metody aktywacji prowadzono z wykorzystaniem ogrzewania konwencjonalnego (K) oraz mikrofalowego (M). W przypadku aktywacji chemicznej zastosowano kilkuetapową procedurę ogrzewania. W pierwszym etapie łupiny orzecha włoskiego zaimpregnowane 50% roztworem H_3PO_4 (stosunek wagowy prekursor – aktywator 1:2) ogrzewano z szybkością wynoszącą $5\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ od temperatury pokojowej do $200\text{ }^\circ\text{C}$, a następnie termostatowano przez okres 30 minut. Podczas kolejnego z etapów próbkę ogrzewano do temperatury $500\text{ }^\circ\text{C}$ z szybkością $5\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$, po czym wygrzewano w końcowej temperaturze aktywacji przez okres 30 minut, a następnie schłodzono do temperatury pokojowej. Cały proces prowadzono w atmosferze gazu obojętnego (azotu), którego przepływ wynosił $20\text{ dm}^3/\text{h}$. Podczas aktywacji bezpośredniej próbki ogrzewano od temperatury pokojowej do $850\text{ }^\circ\text{C}$ z szybkością $10\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$, po osiągnięciu temperatury końcowej termostatowano przez okres 30 minut, a następnie schładzano do temperatury pokojowej. Jako czynnik aktywujący wykorzystano tlenek węgla(IV), którego przepływ wynosił $15\text{ dm}^3/\text{h}$. Produkty aktywacji przemyto wrzącą wodą destylowaną w celu usunięcia nadmiaru czynnika aktywującego lub ubocznych produktów aktywacji (niezwiązanych trwale ze strukturą węgla aktywnych), a następnie wysuszono do stałej masy w temperaturze $110\text{ }^\circ\text{C}$.

Dla otrzymanych biowęgli aktywnych wyznaczono skład elementarny, zawartość domieszek mineralnych w strukturze węglowej oraz podstawowe parametry teksturalne, a ponadto oznaczono zawartość powierzchniowych grup funkcyjnych o charakterze kwasowym i zasadowym oraz pH wyciągów wodnych. Zbadano także zdolności sorpcyjne otrzymanych materiałów węglowych wobec zanieczyszczeń modelowych, jakimi były wodne i alkoholowe roztwory błękitu metylenowego. Testy sorpcyjne prowadzono na materiałach rozdrobnionych do uziarnienia $0,1\text{ mm}$. Jako materiał porównawczy wykorzystano komercyjny pylisty węgiel aktywny Norit® SX2. Pomiary zdolności sorpcyjnej wobec błękitu metylenowego wykonano według następującej procedury: serię naważek biowęgla aktywnego o masie $0,025\text{ g}$ umieszczano w kolbach płaskodennych i zalewano 50 cm^3 roztworu barwnika o określonym stężeniu z zakresu $5\text{--}200\text{ mg}/\text{dm}^3$. Tak przygotowane zawiesiny wytrząsano przez okres 24 godzin w temperaturze $25\pm 1\text{ }^\circ\text{C}$, a następnie rozdzielano za pomocą mikrowirówki laboratoryjnej. Stężenie końcowe błękitu metylenowego w roztworach po adsorpcji określano na podstawie pomiarów absorbancji za pomocą dwuwiązkowego spektrofotometru UV-Vis CaryBio100 przy długości fali $\lambda = 665\text{ nm}$ w przypadku roztworów wodnych lub $\lambda = 656\text{ nm}$ dla roztworów alkoholowych, korzystając z uprzednio przygotowanych krzywych kalibracyjnych. Ilość barwnika zaadsorbowanego w stanie równowagi (q_e , mg/g) wyznaczono na podstawie wzoru:

$$q_e = \frac{C_p - C_k}{m} \cdot V$$

gdzie: C_p i C_k – początkowe i końcowe stężenie błękitu metylenowego w roztworze wodnym lub alkoholowym [mg/dm^3], m – masa naważki biowęgla aktywnego [g], V – objętość roztworu barwnika [dm^3].

Wyniki: Jak wynika z danych zestawionych w Tabeli 1 użyty do badań materiał wyjściowy charakteryzuje się dość wysoką zawartością węgla pierwiastkowego i jednocześnie niewielkim udziałem domieszek mineralnych (popiołu) w strukturze, co predysponuje go do wytwarzania dobrej jakości adsorbentów węglowych. Obydwa warianty aktywacji (niezależnie od zastosowanej metody ogrzewania) doprowadziły do istotnych zmian w składzie elementarnym. Na skutek działania wysokiej temperatury oraz czynników aktywujących nastąpił znaczny wzrost udziału węgla, któremu towarzyszył wyraźny spadek zawartości poszczególnych heteroatomów, w szczególności tlenu. Intensywność tych zmian jest zdecydowanie większa w przypadku próbek aktywowanych CO₂, co jest zapewne efektem zastosowania wyższej temperatury obróbki termicznej, tj. 850 °C. Zmianom składu elementarnego towarzyszy wyraźny wzrost udziału domieszek mineralnych, szczególnie w przypadku materiałów ogrzewanych w piecu konwencjonalnym (K).

Tabela 1. Skład elementarny lupin orzecha włoskiego i otrzymanych biowęgla aktywnych [% wag.].

Próbka	Popiół	C ^{daf}	H ^{daf}	N ^{daf}	S ^{daf}	O ^{dif}
O	0,91	48,6	5,1	0,3	0,5	45,5
OACK	3,21	89,9	2,2	0,1	0,0	7,8
OACM	3,17	83,0	2,2	0,2	0,1	14,6
OABK	3,22	94,2	0,5	0,3	0,0	5,0
OABM	1,89	91,8	0,5	0,3	0,0	7,4

^{daf} – w przeliczeniu na substancję suchą i bezpopiołową, ^{dif} – obliczone z różnicy.

Analizując dane przedstawione w Tabeli 2 można zauważyć, iż zastosowana procedura aktywacji ma ogromny wpływ na charakter chemiczny powierzchni wytwarzanych biowęgla aktywnych. Aktywacja bezpośrednia za pomocą tlenku węgla(IV) prowadzi do generowania znacznych ilości zasadowych ugrupowań funkcyjnych, w efekcie czego wartość pH wyciągów wodnych próbek OABK oraz OABM przekracza 9. Z kolei produkty aktywacji chemicznej z użyciem kwasu fosforowego(V) zawierają na swej powierzchni zdecydowanie więcej ugrupowań o charakterze kwasowym, a wartość ich pH nieznacznie przekracza 2.

Tabela 2. Charakter kwasowo-zasadowy otrzymanych biowęgla aktywnych.

Próbka	pH	Grupy kwasowe [mmol/g]	Grupy zasadowe [mmol/g]	Zawartość całkowita [mmol/g]
OACK	2,367	0,700	0,099	0,799
OACM	2,250	0,599	0,049	0,648
OABK	9,352	0,000	0,949	0,949
OABM	9,187	0,025	0,999	1,024

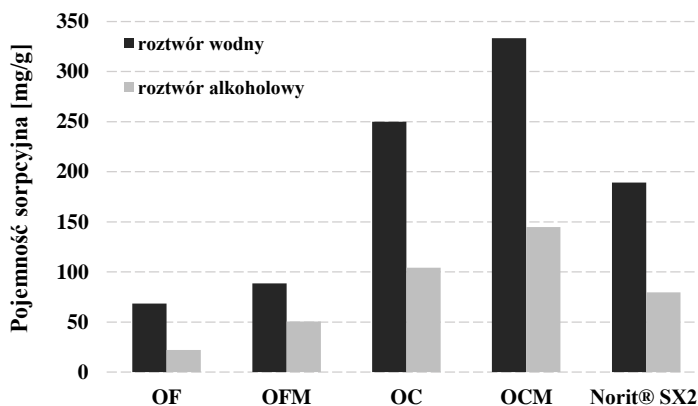
Produkty aktywacji bezpośredniej i chemicznej różnią się także pod względem rodzaju wytworzonej struktury porowatej (Tabela 3). Powierzchnia właściwa węgla aktywowanych H₃PO₄ mieści się w przedziale 1361-1508 m²/g i jest niemalże czterokrotnie większa niż dla analogicznych materiałów aktywowanych CO₂. Strukturę porowatą próbek OACK i OACM tworzą porównywalne ilości mikro- i mezoporów, podczas gdy w strukturze produktów aktywacji bezpośredniej dominują wyraźnie mikropory.

Z uzyskanych danych wynika również, że zastosowanie ogrzewania mikrofalowego podczas wytwarzania biowęgla aktywnych ma korzystny wpływ na kształtowanie ich parametrów teksturalnych, zwłaszcza podczas aktywacji chemicznej.

Tabela 3. Podstawowe parametry teksturalne otrzymanych biowęgla aktywnych.

Próbka	Powierzchnia [m ² /g]	Objętość [cm ³ /g]	Udział mikroporów	Średni rozmiar porów [nm]
OACK	1361	1,25	0,45	3,68
OACM	1508	1,30	0,49	3,45
OABK	401	0,26	0,75	2,67
OABM	417	0,27	0,80	2,61

Wyniki testów adsorpcyjnych (rys.1) wskazują jednoznacznie, że istotne różnice w właściwościach fizykochemicznych biowęgla aktywnych mają bezpośrednie przełożenie na ich zdolności sorpcyjne wobec zanieczyszczeń organicznych. Świadczy o tym fakt, że zarówno w przypadku roztworów wodnych, jak i alkoholowych, zdecydowanie wyższe pojemności sorpcyjne wobec błękitu metylenowego odnotowano dla materiałów uzyskanych na drodze aktywacji chemicznej za pomocą H₃PO₄. Jest to najprawdopodobniej konsekwencją ich silnie rozwiniętej powierzchni właściwej oraz mikro/mezoporowatej struktury. Należy również podkreślić, iż wyniki uzyskane dla biowęgla OACK oraz OACM znacznie przewyższają pojemność sorpcyjną węgla komercyjnego Norit® SX2.



Rys.1. Pojemność sorpcyjna biowęgla aktywnych wobec błękitu metylenowego.

Wnioski: Przeprowadzone badania wykazały, że wytwarzanie biowęgla aktywnych stanowi doskonały wariant utylizacji dla odpadowej biomasy roślinnej. Na drodze aktywacji bezpośredniej i chemicznej łupin orzecha włoskiego otrzymano szeroki wachlarz adsorbentów węglowych o ciekawych parametrach fizykochemicznych, które charakteryzują się wysoką skutecznością usuwania zanieczyszczeń organicznych, zarówno z roztworów wodnych, jak i alkoholowych.

PREPARATYKA BIOKOMPOZYTÓW POLIURETANOWYCH - OCENA WŁAŚCIWOŚCI FIZYKOCHEMICZNYCH I UŻYTKOWYCH

P. BARTCZAK, J. LITOROWICZ, J. POLIŃSKA, S. BORYSIK, Politechnika Poznańska, Instytut Technologii i Inżynierii Chemicznej, Zakład Polimerów, ul. Berdychowo 4, 60-965 Poznań.

Abstrakt: Nadrzędnym celem prezentowanych badań była preparatyka biokompozytów poliuretanowych (PUR) z napełniaczami odnawialnymi oraz ocena ich właściwości fizykochemicznych i użytkowych (mechanicznych oraz izolacyjnych). Skład chemiczny otrzymanych biokompozytów został określony za pomocą spektroskopii w podczerwieni z transformacją Fouriera (FT-IR).

Wprowadzenie: Materiały polimerowe stanowią nieodłączny i kluczowy element codziennego życia. Na przełomie ostatnich lat ogromne zainteresowanie wzbudzają pianki poliuretanowe (sztywne czy elastyczne), które wyróżniają się szeroką gamą właściwości użytkowych [1,2]. Kryzys energetyczny dotyczący zużycia zasobów węgla oraz ropy sprawił, że sztywne pianki poliuretanowe stanowią bardzo istotny materiał budowlany. Sztywna pianka izolacyjna zapobiega utracie ciepła, co w konsekwencji wpływa na redukcję kosztów energii oraz emisji gazów cieplarnianych spowodowanych spalaniem paliw (m.in. kopalnych). W przemyśle nie wytwarza się pianek PUR z dodatkiem środków pomocniczych jakimi są bionapełniacze. Te innowacyjne dodatki pochodzenia naturalnego mogą wpływać nie tylko na poprawę właściwości, ale także na redukcję kosztów produkcji gotowego wyrobu [1-4].

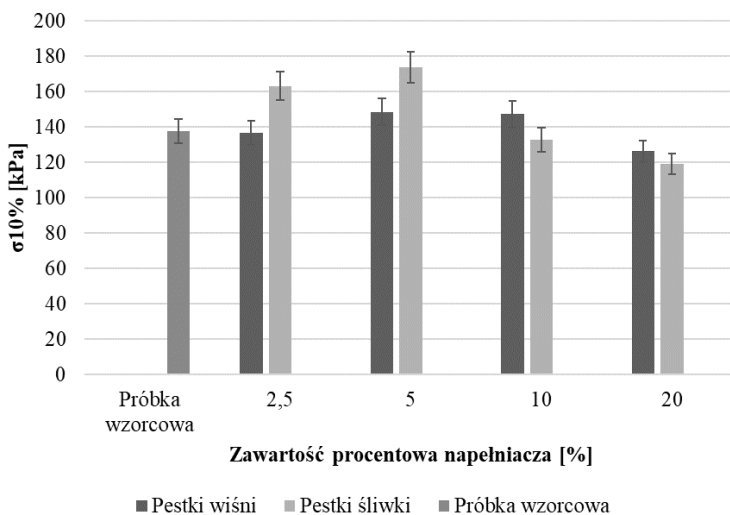
Do niekonwencjonalnych bionapełniaczy zaliczyć możemy pestki owoców. Owoce wiśni oraz śliwki swoje zastosowanie znajdują głównie w przemyśle spożywczym (w formie nieprzetworzonej, jak i w formie suszonej, mrożonej czy konserwowanej). Zwiększona produkcja wiąże się z powstawaniem dużej ilości odpadów poprodukcyjnych, jakimi są pestki, które ze względu na skład chemiczny oraz coraz większą świadomość w zakresie ochrony środowiska i możliwość ponownego wykorzystania mogą stanowić duży potencjał aplikacyjny, np. jako dodatki do polimerów [5,6].

Odpady pochodzenia naturalnego w postaci pestek wiśni oraz śliwki mogą stanowić innowacyjne rozwiązanie jako napełniacze do sztywnych zalewowych pianek poliuretanowych. Otrzymane nowatorskie biokompozyty mogą znaleźć zastosowanie jako efektywne materiały izolujące w przemyśle chłodniczym czy budowlanym.

Część eksperymentalna: Pierwszym etapem wykonywanych badań była obróbka termiczna bionapełniaczy. Pestki poddane zostały suszeniu konwekcyjnemu w temperaturze 105 °C, przez 24 h. Kolejnym etapem było zmielenie pestek w młynku wibracyjnym (Testchem), a następnie klasyfikacja napełniaczy, polegająca na ich odpowiednim przesianiu do frakcji 100 µm. Przygotowany w ten sposób materiał został zastosowany jako napełniacza pianek PUR. Biokompozyty poliuretanowe otrzymano metodą jednoetapową. Synteza pianek PUR formowanych (imitująca produkcję przemysłową) pozwoliła uzyskać kształtki (o gęstości 45 kg/m³), które poddano wnikliwej analizie właściwości użytkowych – określono wytrzymałość na ściskanie oraz

współczynnik przewodzenia ciepła. Przeprowadzono także analizę spektroskopową w podczerwieni z transformacją Fouriera w celu poznania struktury chemicznej wyrobu finalnego.

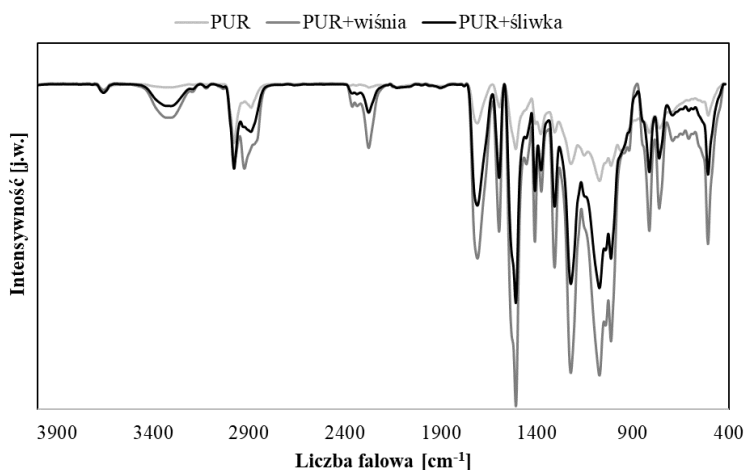
Wyniki: Wytrzymałość na ściskanie jest jedną z kluczowych właściwości użytkowych izolacyjnych pianek poliuretanowych. Na rys.1 zestawiono wyniki uzyskane przy 10% odkształceniu względnym dla próbki wzorcowej oraz biokompozytów PUR zawierających różne ilości pestek wiśni oraz śliwki.



Rys.1. Wytrzymałość na ściskanie (przy 10% odkształceniu względnym) próbki wzorcowej oraz pianek PUR o różnej zawartości bionapelniacza.

Średnia wartość wytrzymałości na ściskanie próbki wzorcowej wyniosła 137 kPa. W przypadku dodatku pestek wiśni najwyższą wartość (148 kPa) otrzymano dla biokompozytów zawierających 5% wag. napelniacza. W porównaniu z próbka wzorcową wytrzymałość na ściskanie zwiększyła się o ok. 10%. Zdecydowanie wyższe wartości wytrzymałości uzyskano dla pianek zawierających pestki śliwki. Najwyższą wytrzymałość na ściskanie (173 kPa) charakteryzował się kompozyt z dodatkiem 5% wag. pestek śliwki. Jest to znacząca poprawa tego parametru, o ponad 23% w porównaniu z wartością uzyskaną dla próbki wzorcowej. Zwiększanie zawartości napelniacza powyżej 5% wag. w przypadku pestek śliwki oraz 10% wag. pestek wiśni powodowało obniżenie wytrzymałości na ściskanie biokompozytów. Analizując wyniki wytrzymałości na ściskanie przy 10% odkształceniu względnym można zauważyć, że istnieje wartość maksymalnej zawartości (optimum) dodatku bionapelniacza, która określa możliwość uzyskania efektu wzmacniającego biokompozytów poliuretanowych. Przewodność cieplna jest bardzo istotną cechą materiałów izolacyjnych. Im mniejsza wartość współczynnika przewodzenia ciepła (λ), tym materiał słabiej przewodzi ciepło, a tym samym skuteczniej izoluje przed jego stratami. Przewodnictwo cieplne dla pianek PUR sprawdza się standardowo w temperaturze 10 °C. Lambda dla pianki wzorcowej w tej temperaturze wynosiła 0,0223 W/(m·K). Niższą wartość uzyskała jedynie próbka

z 2,5% dodatkiem pestek wiśni, 0,0222 W/(m·K). Wraz z dodatkiem napelnacza do pianki PUR nieznacznie wzrastała wartość współczynnika przewodzenia ciepła. Najwyższą wartość dla biokompozytów z dodatkiem pestek wiśni oraz śliwki odnotowano przy dodatku 20% napelnacza – kolejno 0,0227 oraz 0,0229 W/(m·K). Optymalny zakres współczynnika przewodzenia ciepła dla sztywnych pianek poliuretanowych wynosi od 0,022 do 0,024 W/(m·K) (w temperaturze 10 °C). Podsumowując, analizowane biokompozyty charakteryzowały się bardzo dobrymi właściwościami izolacyjnymi. Przedstawione na wykresie widma FT-IR (rys.2) pozwalają na analizę składu chemicznego pianki wzorcowej oraz biokompozytów PUR.



Rys.2. Widmo FT-IR pianki wzorcowej oraz biokompozytów PUR.

Obecność charakterystycznego dla poliuretanów wiązania uretanowego potwierdzają pasma w zakresie liczby falowej 3450-3200 cm^{-1} pochodzące od drgań rozciągających grupy aminowej I-rzędowej N-H oraz dodatkowo przypisane do grupy -OH. Na wszystkich widmach obserwujemy także pasma przy liczbie falowej w zakresie 2960-2900 cm^{-1} świadczące o obecności drgań rozciągających asymetrycznych i symetrycznych grupy C-H występującej w łańcuchach alkilowych. Przy długości fali ok. 2270 cm^{-1} zauważalne jest pasmo pochodzące od drgań rozciągających grupy izocyjanianowej N=C=O. Oznacza to, że podczas syntezy nie przereagowała całkowita ilość izocyjanianu. W zakresie liczby falowej 1750-1640 cm^{-1} można zaobserwować pasma pochodzące od drgań rozciągających wiązań grupy karbonylowej C=O, która wchodzi w skład wiązania uretanowego. Występuje ona także w grupie karboksylowej, która obecna jest w strukturze chemicznej ligniny (obecnej w pestkach owoców). o obecności grupy C-N wskazują występujące pasma przy liczbie falowej w zakresie 1350-1270 cm^{-1} przypisane dla drgania rozciągającego tego wiązania, które może pochodzić od powstałego wiązania poliuretanowego. Widoczne są również pasma pochodzące od drgań rozciągających w zakresie liczby falowej 1700-1560 cm^{-1} potwierdzające obecność ugrupowania fenolowego wiązania C-O, znajdującego się w strukturze chemicznej ligniny oraz celulozy, a także zastosowanego polioliu. Otrzymane widma zarówno pianki wzorcowej, jak i pianek z dodatkiem obu naturalnych

napelniaczy charakteryzują się pokrywającymi się pasmami, różnią się natomiast intensywnością. Na podstawie przeprowadzonej analizy spektroskopowej w podczerwieni z transformacją Fouriera można wywnioskować, że dodatek napelniaczy do pianki PUR relatywnie wpłynął na zmianę struktury chemicznej, natomiast pozwolił na modyfikację właściwości otrzymanych biokompozytów.

Wnioski: Dodatek bionapelniacza do sztywnych pianek PUR wpłynął przede wszystkim na właściwości użytkowe otrzymanych biokompozytów. Zwiększenie ilości dodanego napelniacza, zarówno pestek wiśni, jak i śliwki, było odpowiedzialne za zwiększenie gęstości swobodnej biokompozytów. Zastosowanie bionapelniaczy w ilości do 10% wag. pestek wiśni oraz do 5% wag. pestek śliwki, wpłynęło na polepszenie wytrzymałości na ściskanie (względem próbki wzorcowej) otrzymanych kompozytów. Uzyskane biokompozyty z dodatkiem pestek wiśni i śliwki wykazały potencjał aplikacyjny w szeroko rozumianym przemyśle chłodniczym i budowlanym jako materiały izolacyjne.

Praca została sfinansowana ze środków Ministerstwa Nauki i Edukacji

Literatura:

1. K. Choupani Chaydarreh, A. Shalbfan, J. Welling, *Journal of Applied Polymer Science*, 134 (2017) 44722.
2. J.O. Akindoyo, M.D.H. Beg, S. Ghazali, M.R. Islam, N. Jeyaratnama, A.R. Yuvarajc, *The Royal Society of Chemistry Advances*, 6 (2016) 114453.
3. J-H. Lee, S-K. Kim, S. Park, K. H. Park, J-M. Lee, *Composites Part B*, 138 (2017) 87.
4. H.M.C.C. Somarathna, S. N. Raman, D. Mohotti, A.A. Mutalib, K.H. Badri, *Construction and Building Materials*, 190 (2018) 6.
5. A.N. Frone, I. Chiulan, D.M. Panaitescu, C.A. Nicolae, M. Ghiurea, A.M. Galan, *Materials Letters*, 194 (2017) 160.
6. K. Kołodziejczyk, M. Sójka, M. Abadias, I. Viñas, S. Guyot, A. Baron, *Industrial Crops and Products*, 51 (2013) 279.

MATERIAŁY ROŚLINNE JAKO POTENCJALNE NAPEŁNIACZE IZOLACYJNYCH PIANEK POLIURETANOWYCH

P. BARTCZAK, M. TOMASZCZAK, M. MARSZAŁEK, K. NOWAK, A. GRZĄBKA-ZASADZIŃSKA, S. BORYSIK, Politechnika Poznańska, Instytut Technologii i Inżynierii Chemicznej, Zakład Polimerów, ul. Berdychowo 4, 60-965 Poznań.

Abstrakt: W przedstawionych badaniach zastosowano materiały pochodzenia roślinnego jako napełniacze natryskowych sztywnych pianek poliuretanowych. Do oceny struktury chemicznej (charakterystyczne grupy funkcyjne) zastosowano analizę FTIR. Kluczowym etapem przeprowadzonych prac była analiza właściwości izolacyjnych oraz ocena morfologiczna otrzymanych kompozytów poliuretanowych.

Wprowadzenie: Słonecznik oraz czarna herbata to materiały roślinne wzbudzające duże zainteresowanie nie tylko w przemyśle spożywczym. Słonecznik zwyczajny należy do grupy najbardziej znanych, uprawnych roślin oleistych. Uprawa słonecznika skierowana jest głównie pod kątem produkcji oleju jadalnego. Czarna herbata do dziś ceniona jest za swój charakterystyczny, niepowtarzalny smak oraz właściwości pozytywnie wpływające na zdrowie. Stała się jednym z najcenniejszych towarów rolnych, którymi handluje się na światowych rynkach. W związku ze zwiększeniem konsumpcji herbaty dochodzi do większej produkcji odpadów w postaci fusów czarnej herbaty. Zarówno przetwórstwo słonecznika, jak i czarnej herbaty generuje wytwarzanie dużych ilości pozostałości, które można wykorzystać jako dodatki (napełniacze) do produkcji materiałów polimerowych, m.in. natryskowych pianek poliuretanowych [1,2].

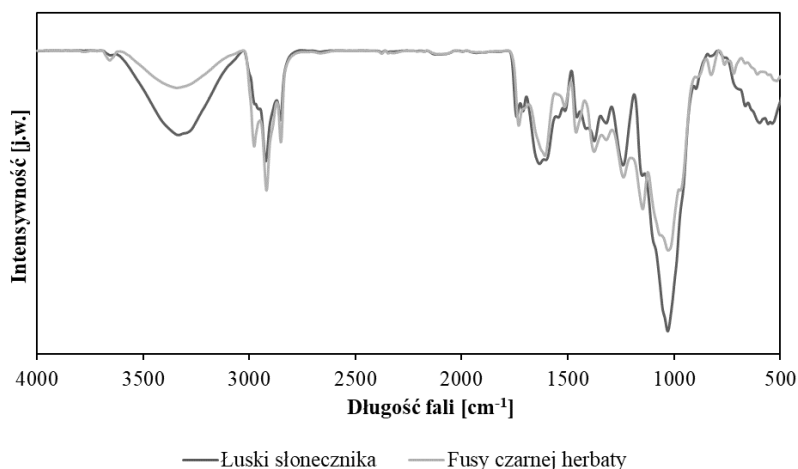
Badania nad udoskonalaniem materiałów poliuretanowych prowadzone są nieprzerwanie od wielu lat. Materiały te charakteryzują się właściwościami pożądanymi w różnych gałęziach przemysłu. Szczególne uznanie zyskała natryskowa pianka PUR, ze względu na bardzo dobre właściwości użytkowe. W jej budowie przeważa zamknięty lub otwarty rodzaj komórek w zależności od zastosowania. Cechuje się znakomitymi właściwościami izolacyjnymi co sprawia, że doskonale sprawdza się w branży budowlanej. Izolacja za pomocą pianki natryskowej stosowana jest głównie do ocieplania poddaszy, ale również ścian, sufitów, podłóg oraz dachów [3,4].

Ze względu na zaostrenie wymagań środowiskowych w ostatnich latach szczególną uwagę zwrócono na ekologiczne materiały pochodzenia naturalnego, które zostały uznane za obiecującą alternatywę dla tradycyjnych napełniaczy stosowanych do produkcji tworzyw sztucznych. Zastosowanie tego rodzaju napełniaczy odpadowych może mieć znaczący wpływ na ograniczenie kosztów produkcji, ale także na poprawę właściwości użytkowych wyrobów finalnych. Innowacyjny kompozyt o potencjalnym zastosowaniu jako materiał izolacyjny w budownictwie, wymaga zachowania odpowiednich cech użytkowych ze szczególnym uwzględnieniem właściwości termoizolacyjnych.

Część eksperymentalna: Materiały pochodzenia roślinnego poddano suszeniu w temperaturze 105 °C przez okres 24 godzin. Kolejnym etapem było mielenie,

a następnie klasyfikacja. Uzyskane układy pochodzenia naturalnego wnikliwie scharakteryzowano pod względem budowy chemicznej z wykorzystaniem analizy spektroskopii w podczerwieni z transformacją Fouriera. Tak przygotowane materiały zastosowano jako odnawialne napelniacze sztywnych pianek natryskowych. Kompozyty poliuretanowe otrzymano metodą jednoetapową przy wzroście swobodnym. Ważnym elementem przeprowadzonych badań była ocena morfologii otrzymanych pianek PUR z użyciem skaningowej mikroskopii elektronowej (SEM) oraz analiza parametrów termoizolacyjnych.

Wyniki: W pierwszym etapie badań dokonano analizy widma FT-IR zastosowanych napelniaczy pochodzenia roślinnego w celu charakterystyki budowy chemicznej łusek słonecznika oraz fusów czarnej herbaty. Dodatkowo określono wpływ stosowanych napelniaczy na budowę morfologiczną otrzymanych pianek PUR. Widma FT-IR naturalnych napelniaczy zostały przedstawione na rys.1.

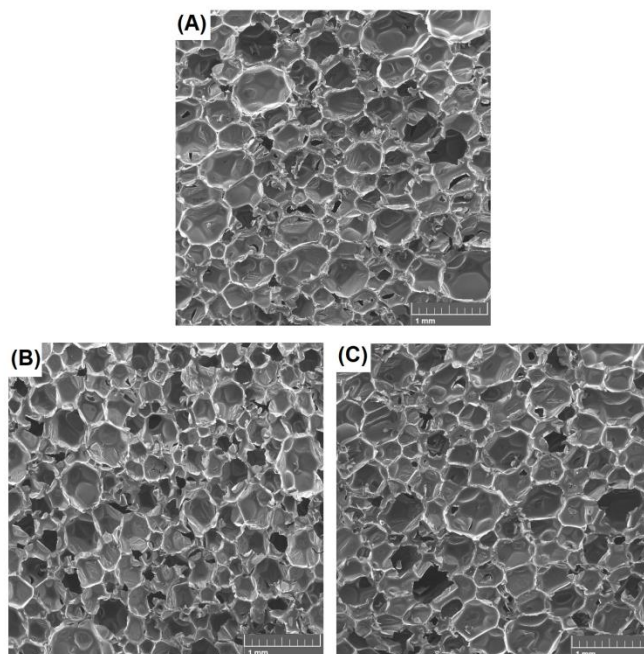


Rys.1. Widma FT-IR zastosowanych napelniaczy pochodzenia roślinnego.

W skład chemiczny łusek słonecznika wchodzi głównie lignina i celuloza, a także polisacharydy niecelulozowe, takie jak pektyny i hemicelulozy. W fusach czarnej herbaty są obecne w większości lignina, węglowodany, związki fenolowe i białka. Zarówno na widmie łusek słonecznika oraz fusów herbacianych występuje pasmo w zakresie liczby falowej 3000-3650 cm⁻¹ pochodzące od drgań rozciągających grup O-H obecnych w celulozie. Intensywność absorpcji jest większa dla łusek słonecznika co może świadczyć o większej zawartości grup hydroksylowych w tym napelniaczu. Dodatkowo można zauważyć na widmie fusów herbacianych niewielkie pasmo w przedziale 3500-3700 cm⁻¹ charakterystyczne dla drgań rozciągających grupy O-H związków fenolowych [5]. Występowanie pierścienia aromatycznego charakterystycznego dla ligniny oraz związków fenolowych (w przypadku fusów herbacianych) potwierdza obecność pasma pochodzącego od drgań rozciągających C=C przy długości fali ok. 1450; 1500; 1580 oraz 1600 cm⁻¹. Na obu widmach można zauważyć pasmo w zakresie liczby falowej 1090-1150 cm⁻¹ pochodzące od drgań rozciągających,

asymetrycznych grupy C-O-C wchodzącej w skład celulozy, a intensywność absorpcji jest większa dla łusek słonecznika. Potwierdzeniem występowania grupy Ar-O-C w ligninie są pasma w zakresie $1210-1310\text{ cm}^{-1}$ przypisane do drgań rozciągających asymetrycznych, natomiast powstałe pasmo w zakresie $1010-1075\text{ cm}^{-1}$ odpowiada drganiom symetrycznym tego wiązania. Z przeprowadzonej analizy możemy wywnioskować, że skład chemiczny obu napełniaczy jest bardzo podobny. W większości występują te same charakterystyczne pasma, co potwierdza przybliżoną budowę materiałów bazujących na składnikach lignocelulozowych. Jest to niezwykle istotne podczas reakcji i tworzenia się wiązania poliuretanowego.

Ocena morfologiczna kompozytów poliuretanowych jest kluczowa w celu zależności wpływu obecności napełniaczy na strukturę wewnętrzną materiałów izolacyjnych. Analizując zdjęcia przedstawione zarówno dla próbki referencyjnej, jak materiałów kompozytowych (rys.2) można zauważyć typową zamknięto-komórkową strukturę pianek.



Rys.2. Zdjęcia SEM dla próbki wzorcowej (A) oraz kompozytów z dodatkiem łusek słonecznika (B), oraz fusów czarnej herbaty (C), 2,5% wag.

W przypadku dodatku obu napełniaczy w ilości 2,5% wag. Zauważalne jest zmniejszenie średnicy powstałych komórek (porów). Jednak dla napełniacza odpadowego w postaci łusek słonecznika efekt ten jest wyraźniejszy. Otrzymany kompozyt zawierał komórki o najmniejszej średnicy. Obecność większej ilości komórek o zamkniętej strukturze (o mniejszej średnicy) wpływa na poprawę właściwości mechanicznych oraz utrzymanie bardzo dobrych właściwości izolacyjnych.

Sztywne pianki poliuretanowe znajdują szerokie zastosowanie jako materiały termoizolacyjne, dlatego ważnym parametrem jest ich przewodność cieplna. Współczynnik

przewodzenia ciepła λ określony dla próbki wzorcowej oraz kompozytów z dodatkiem obu napełniaczy przedstawiono w Tabeli 1. Niezależnie od zastosowanego napełniacza zauważalna jest tendencja, że wraz ze wzrostem ilości materiałów odpadowych (w matrycy polimerowej) nieznacznie zwiększa się przewodność cieplna. Należy pamiętać, że różnice są znikome, a wszystkie otrzymane kompozyty charakteryzują się bardzo dobrymi właściwościami izolującymi. Pianki natryskowe zamknięto-komórkowe stosowane w budownictwie muszą spełnić standardowe wymagania gdzie $\lambda = 0,020-0,026$ W/(m·K), dla analizy w 10 °C. Wszystkie otrzymane kompozyty spełniały wymagania stawiane danej grupie produktowej.

Tabela 1. Przewodność cieplna pianki wzorcowej oraz kompozytów z dodatkiem łusek słonecznika oraz fusów czarnej herbaty ($\pm 0,0001$ W/(m·K).

Nazwa próbki		Współczynnik przewodzenia ciepła [W/(m·K)]
Referencyjna		0,0224
Pianka PUR + łuski słonecznika	2,5 %	0,0228
	5,0 %	0,0239
	10,0 %	0,0249
	20,0 %	0,0258
Pianka PUR + fusy czarnej herbaty	2,5 %	0,0221
	5,0 %	0,0223
	10,0 %	0,0231
	20,0 %	0,0244

Wnioski: Zastosowanie łusek słonecznika oraz fusów czarnej herbaty jako napełniaczy do natryskowej pianki izolacyjnej to nowatorskie rozwiązanie nie tylko ze względu na otrzymanie kompozytów o doskonałych właściwościach użytkowych. To innowacyjny sposób zagospodarowania naturalnych odpadów wpisujący się w założenia gospodarki obiegu zamkniętego (GOZ), który jednocześnie prowadzi do obniżenia kosztów produkcji, a także nowoczesna metoda zwiększenia potencjału aplikacyjnego natryskowych pianek poliuretanowych.

Praca została sfinansowana ze środków Ministerstwa Nauki i Edukacji

Literatura:

1. S. He, L. Zhou, H. He, Polymer Composites, 3 (2014) 2265.
2. N.V. Gama, A. Ferreira, A. Barros-Timmons, Materials, 11 (2018) 1841
3. D. Naldzhiev, D. Mumovic, M. Strlic, Building and Environment, 169 (2020) 106559.
4. P. Bartzak, J. Stachowiak, M. Szmítko, A. Grzábka-Zasadińska, S. Borysiak, Materials, 16 (2023) 2785.
5. R.M. Silverstein, F.X. Webster, D.J. Kiemle, Spektroskopowe metody identyfikacji związków organicznych, Wydawnictwo Naukowe PWN, Warszawa 2007.

SYNTEZA I CHARAKTERYSTYKA MATERIAŁÓW POLIMEROWYCH OPARTYCH NA OLIGOMERACH URETANO-METAKRYLANOWYCH

B. PODKOŚCIELNA, B. TARASIUK, K. MŁYNARCZYK, Uniwersytet Marii Curie-Skłodowskiej, Wydział Chemii, Instytut Nauk Chemicznych, Katedra Chemii Polimerów, ul. Gliniana 33, 20-614 Lublin.

Abstrakt: Celem niniejszej pracy jest synteza i badania właściwości oligomerów składających się z oligo(uretano-metakrylanu), diuretano dimetakrylanu i *N*-winylo-2-pirolidonu. Potwierdzono strukturę uzyskanych kompozytów przy użyciu analizy ATR/FT-IR. Wykonano również badania DSC które pozwoliły określić zmiany termodynamiczne zachodzące w próbkach pod wpływem zmian temperatury.

Wprowadzenie: Materiały konstrukcyjne (różnego typu) ulegają degradacji pod wpływem czynników środowiskowych takich jak: promieniowanie UV, woda czy zmiany temperatury. Aby ochronić je przed niszczeniem najczęściej pokrywane są warstwą ochronną która znacznie wydłuża czas ich użytkowania.

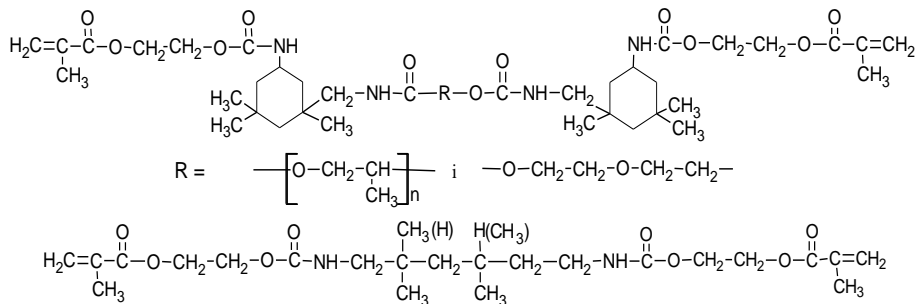
Celem niniejszej pracy było opracowanie jednorodnej, ochronnej kompozycji lakierniczej, absorbującej promieniowanie ultrafioletowe i widzialne UV-VIS w zakresie 200-500 nm, która skutecznie zabezpieczy powierzchnie różnych materiałów przed degradacją, w szczególności fotochemiczną. Kompozycja lakiernicza jest łatwa w użyciu i posiada zmniejszoną toksyczność w porównaniu do handlowo dostępnych układów opartych na bisfenolu A. Dodatkowo, charakteryzuje się po utwardzeniu dużą elastycznością i bardzo dobrą adhezją do powierzchni powlekanych. Dotyczy to zwłaszcza drewnianych czy też plastikowych ram okiennych, drzwi, konstrukcji ogrodowych, różnego typu zadaszeń chroniących przed słońcem, a także elementów konstrukcyjnych paneli słonecznych czy różnych powierzchni metalowych.

W ramach realizacji badań wykonano syntezę, określono strukturę, właściwości fizykochemiczne, mechaniczne oraz optyczne oligomerów epoksydo-, uretano-(met)akrylanowych jako podstawowych komponentów lakierów utwardzalnych promieniowaniem ultrafioletowym [1-4]. Sprawdzono ich przydatność do zastosowania jako powłoki ochronne różnorodnych materiałów. Aktualnie przedstawiono wyniki badań związanych z syntezą i właściwościami poli(uretano-metakrylanów) modyfikowanych ligniną.

Część eksperymentalna: Oligo(uretano-metakrylan) (OUM) otrzymano w reakcji nadmiaru diizocyjanianu izoforonu z poli(oksypropylenodiolem) o $M_w=2000$ g/mol i glikolem dietylenowym w stosunku molowym 1/1, a następnie po oznaczeniu ilości nieprzereagowanych grup NCO, z wyliczoną ilością metakrylanu 2-hydroksyetylu, z dodatkiem akrylanu 2-etyloheksylu jako aktywnego rozcieńczalnika [4].

Żywica oligo(uretano-metakrylanowa) o $M_w = 1180$ g/mol jest gęstą cieczą o lepkości dynamicznej w temp. 25°C 10 200 mPa·s, zawartości wiązań podwójnych C=C 1,782 mmola/g. Komercyjny diuretano dimetakrylan (DUDM) jest gęstą cieczą o współczynniku refrakcji $n_D^{20} = 1,485$, gęstości 1,11 g/ml w 25 °C i średniej masie M_w równej 470 g/mol.

Na rys.1 przedstawiono wzory otrzymanej żywicy oligo(uretano-metakrylanowej) i diuretano dimetakrylanu.



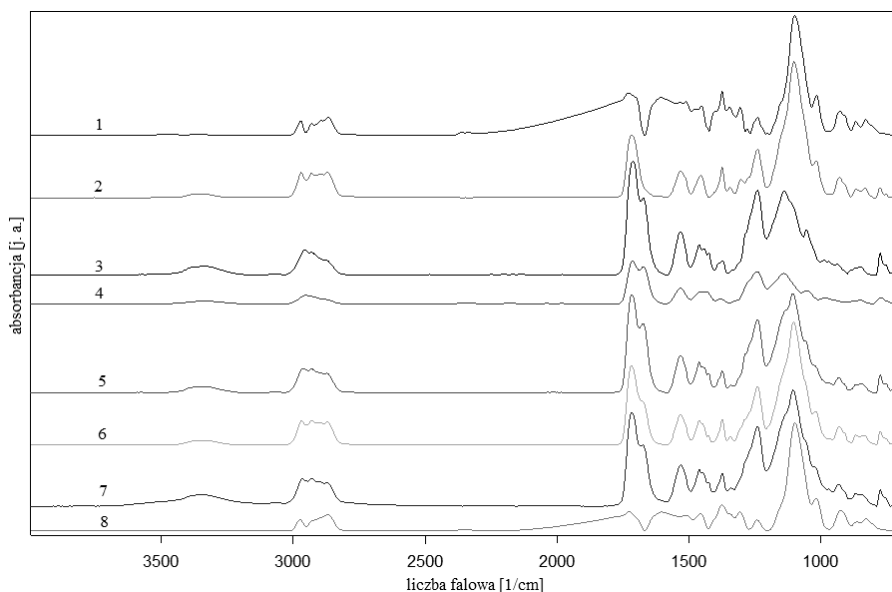
Rys.1. Żywica oligo(uretano-metakrylanowa) [OUM] i diuretano metakrylan [DUDM].

Ochronną kompozycję lakierniczą uzyskano przez zmieszanie w odpowiednich proporcjach następujących składników: żywica oligo(uretano-metakrylanowa) (OUM), diuretano dimetakrylan DUDM, *N*-winylo-2-pirolidon (*N*-VP), fotoinicjator polimeryzacji 2,2-dimtoksy-1,2-difenyloetan-1-on (DMDFE) i sproszkowana niemodyfikowana lignina. Skład i charakterystykę otrzymanych kompozycji lakierniczych przedstawiono w Tabeli 1. Polimeryzację kompozycji lakierniczej prowadzono przez 15 min. pod lampą UV.

Tabela 1. Skład i charakterystyka kompozycji lakierniczych.

Nr	OUM [% wag.]	DUDM [% wag.]	<i>N</i> -VP [% wag.]	DMDFE [% wag.]	Lignina [% wag.]	Zawartość C=C [mmol/g]	M _w [g/mol]	Segment giętki [% wag.]
1	5	65	28	1	1	5,37	370	2,5
2	10	60	28	1	1	5,24	380	5
3	50	35	13	1	1	3,51	570	25
4	65	23	10	1	1	2,98	670	32
5	80	10	8	1	1	2,5	800	40
6	85	5	8	1	1	2,37	840	42
7	98	-	-	1	1	1,66	1210	48
8	99	-	-	1		1,68	1190	49

Wyniki: Wykonano analizę ATR/FT-IR (technika osłabionego odbicia) z wykorzystaniem spektroskopu Bruker Tensor 27 FTIR - Niemcy. Widma wykonywano w zakresie 600-4000 cm⁻¹ w trybie absorpcyjnym. Rozdzielczość wynosiła 4 cm⁻¹, dla każdego widma próbki wykonywano 32 skany. Uzyskane widma zestawiono na rys.2.



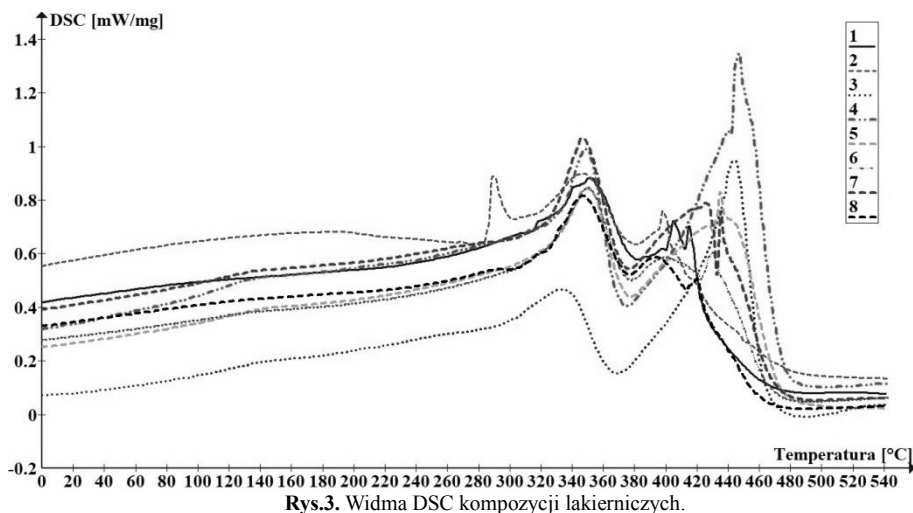
Rys.2. Widma ATR/FT-IR uzyskanych kompozycji lakierniczych.

Dla każdego z otrzymanych związków zaobserwowano drganie rozciągające N-H, które występuje przy długości fali 3334-3367 cm^{-1} . Drgania rozciągające pochodzące od grup $-\text{CH}_3$ alifatycznych występuje przy długości fali około 2970 i 2870 cm^{-1} . Drgania rozciągające C=O obserwowane są przy długości fali 1710-1726 cm^{-1} . Przy około 1530 cm^{-1} widoczne są drgania rozciągające C=C. Drgania zginające $-\text{CH}_3$ i $-\text{CH}_2-$ widoczne są przy długości fali około 1370 cm^{-1} . Drgania rozciągające C-N można zaobserwować przy długości fali około 1100 cm^{-1} .

Z wykorzystaniem różnicowej kalorymetrii skaningowej (Netzsch DSC 204, Selb, Niemcy) wykonano pomiary kalorymetryczne. Skany wykonywano przy szybkości grzania 10 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$, przy czym pierwszy pomiar odbywał się w temp. 25-200 $^{\circ}\text{C}$ (usunięcie wilgoci z próbki kompozycji lakierniczej), natomiast drugi odbywał się od 0 do 550 $^{\circ}\text{C}$ w atmosferze azotu (przepływ gazu 30 cm^3/min). Masa próbki wynosiła ~5-10 mg. Jako odniesienie zastosowano pusty tygiel aluminiowy. Dane uzyskane z badań przedstawiono na rys.3 i zestawiono w Tabeli 2.

Tabela 2. Dane DSC kompozycji lakierniczych.

Kompozycja lakiernicza [Nr]	T ₁ [$^{\circ}\text{C}$]	T ₂ [$^{\circ}\text{C}$]	T ₃ [$^{\circ}\text{C}$]
1	348,6	446,2	-
2	332,6	443,8	-
3	349,6	434,8	-
4	346,4	426,1	435,2
5	350,1	429,6	-
6	346,6	393,7	-
7	289,4	347,3	398,8
8	351,3	405	414,4



Kompozycje lakiernicze charakteryzują się dobrą odpornością termiczną, co potwierdzają wysokie temperatury degradacji. Pierwszy endotermiczny sygnał d widoczny jest przy temperaturze w zakresie 289,4 °C – 351,3 °C. Jest on wynikiem rozkładu jednego ze składników kompozycji lakierniczych - prawdopodobnie alifatycznego fragmentu łańcuch *N*-winylo-2-pirolidonu. Drugi rozkład odnotowano w zakresie temperatur 347,3 °C - 446,2 °C pochodzi on od rozkładu oligo(uretano metakrylanu). Trzeci rozkład widoczny jest jedynie dla kompozycji Nr 8, 7 i 4. Wynika on prawdopodobnie z rozpadu mocno usieciowanych fragmentów kompozycji lakierniczej. Zaobserwowano, że najniższą temperaturą pierwszego rozkładu charakteryzuje się kompozycja Nr 7 (pozostałe temperatury rozkładu tej kompozycji są znacząco niższe od temperatur rozkładu pozostałych materiałów), najwyższą temperaturę zaobserwowano dla kompozycji Nr 5 w której udział oligo(uretano-metakrylanowego) fragmentu wynosi 80%.

Wnioski: Uzyskano kompozycje lakiernicze składające się z oligo(uretano-metakrylanu), diuretano dimetakrylanu i *N*-winylo-2-pirolidonu. Z wykorzystaniem techniki ATR/FT-IR potwierdzono strukturę otrzymanych materiałów. Określono odporność termiczną uzyskanych powłok. Najwyższą odpornością charakteryzuje się kompozycja zawierająca 80% wagowych OUM, natomiast najniższą odporność termiczną posiada kompozycja zawierająca 98% OUM i ligninę.

Literatura:

1. M. Gargol, T. Klepka, Ł. Kłapiszewski, B. Podkościelna, *Polymers*, 13 (2021) 503.
2. M. Goliżek, B. Podkościelna, T. Klepka, O. Sevastyanova, *Polymers*, 12 (2020) 1159.
3. B. Tarasiuk, W. Podkościelny, *Molecular Crystals and Liquid Crystals*, 354 (2000) 637.
4. B. Tarasiuk, *Polish Journal of Chemical Technology*, 8 (2006) 95.

WPLYW CHARAKTERU CHEMICZNEGO POLIMERU NA WŁAŚCIWOŚCI STABILIZACYJNO-FLOKULACYJNE WODNYCH SUSPENSJI HALOIZYTU

U. MACIOLEK¹, E. GODEK², J. ORZEL³, E. GRZĄDKA², ¹Uniwersytet Marii Curie-Skłodowskiej, Wydział Chemii, Laboratorium Analityczne, pl. Marii Skłodowskiej-Curie 3, 20-031 Lublin, ²Uniwersytet Marii Curie-Skłodowskiej, Wydział Chemii, Instytut Nauk Chemicznych, Katedra Chemii Fizycznej, pl. Marii Skłodowskiej-Curie 3, 20-031 Lublin, ³Uniwersytet Marii Curie-Skłodowskiej, Instytut Nauk Chemicznych, pl. Marii Skłodowskiej-Curie 3, 20-031 Lublin.

Abstrakt: Celem pracy było zbadanie wpływu dodatku polimerów o różnym charakterze chemicznym (anionowy kwas alginowy, kationowa celuloza i niejonowa hydroksytyloceluloza) na właściwości stabilizacyjno-flokulacyjne wodnych suspensji haloizytu. Uzyskane wyniki pokazują, że kwas alginowy, kationowa celuloza i hydroksytyloceluloza mogą być stosowane jako skuteczne stabilizatory wodnych suspensji haloizytu. Pomiary wykonano metodą spektrofotometryczną UV-Vis. Najbardziej prawdopodobny mechanizm stabilizacji określono na podstawie badań adsorpcyjnych.

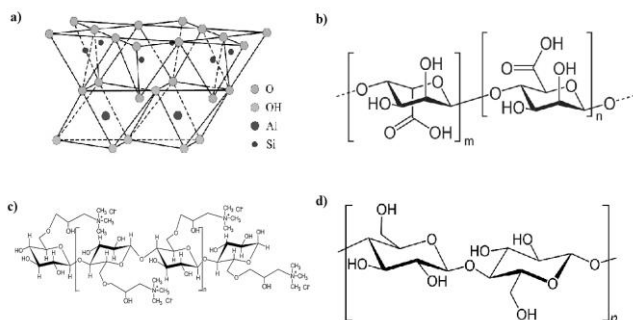
Wprowadzenie: Haloizyt (N-H) jest naturalnym minerałem ilastym o wzorze chemicznym $Al_2Si_2O_5(OH)_4 \cdot nH_2O$ [1]. „Glinka haloizytowa” znajduje zastosowanie jako nośnik leków, składnik kosmetyków (pudrów, podkładów, kremów, maseczek i toników) i przy produkcji nawozów [2]. Ze względu na unikalne właściwości N-H (doskonale właściwości mechaniczne, biokompatybilność i trudnopalność), haloizyt ostatnio wzbudza duże zainteresowanie przy produkcji nanokompozytów polimerowych. Nanokompozyty te mają znacznie lepsze właściwości w porównaniu z czystymi polimerami [3]. Co ciekawe, nanorurki haloizytowe (HNT) stały się obecnie przedmiotem zainteresowania naukowców jako skuteczny środek do usuwania pestycydów ze względu na ich specyficzne cechy, takie jak niska cena, biokompatybilność, biogodność, dobra zdolność adsorpcji, duża powierzchnia i nietoksyczny charakter [4].

Kwas alginowy (KA) to ujemnie naładowany biopolisacharyd, kopolimer kwasu mannuronowego i kwasu guluronowego połączonych wiązaniem β -1,4-glikozydowym [5]. Alginiany występują zarówno jako składnik strukturalny w morskich algach brunatnych (*Phaeophyceae*), ale także jako polisacharydy otoczkowe w niektórych bakteriach. Natomiast wszystkie dostępne w handlu alginiany są obecnie pozyskiwane wyłącznie z alg [6]. KA znajduje zastosowanie w przemyśle spożywczym głównie jako zagęstnik i emulgator (E400). Ponadto, kwas alginowy ze względu na swoje właściwości stosowany jest jak składnik kosmetykach (szamponów, past do zębów i mydeł) [7].

Kationowa celuloza (KC) to rozpuszczalna w wodzie pochodna amoniowo-celulozowa należąca do grupy biopolisacharydów [8]. Znajduje szereg zastosowań w przemyśle kosmetycznym np. w produkcji preparatów do pielęgnacji włosów i skóry głowy. KC można także stosować jako zagęszczacz i utrwalcacz [9]. W ostatnim czasie bardzo obiecujące właściwości wykazują nanokryształy kationowej celulozy (CNC), które w przyszłości będą mogły zastąpić materiały syntetyczne. Na szczególną uwagę zasługują ich biokompatybilność, odnawialność, trwałość, a także odporność mecha-

niczna i chemiczna. Dlatego CNC są wykorzystywane w materiałoznawstwie i nanotechnologii, ale zyskują też większe zastosowania biologiczne, takie jak bioczuJNIki i rusztowania medyczne [10].

Hydroksyetyloceluloza (HEC) to niejonowa pochodna celulozy, którą otrzymuje się w wyniku wprowadzenia aktywowanej amoniakiem celulozy do wodnego roztworu wodorotlenku sodu [11]. HEC jest wykorzystywana w przemyśle kosmetycznym jako środek żelujący i zagęszczający, w przemyśle naftowym i gazowym jako dodatek do płuczki wiertniczej, a także w zastosowaniach przemysłowych - powłokach i lakierach [12]. W przemyśle kosmetycznym HEC jest stosowana jako środek wiążący, stabilizujący emulsje, błonotwórczy i regulujący lepkość w kosmetykach. Używa się jej także jako środka zagęszczającego, modyfikatora właściwości reologicznych i środka kontrolującego synerezę w pastach do zębów, w których wymagana jest wysoka tolerancja soli dwu- i trójwartościowych. Polimer ten skutecznie też zagęszcza szampony, płyny do mycia ciała i zele pod prysznic [13].

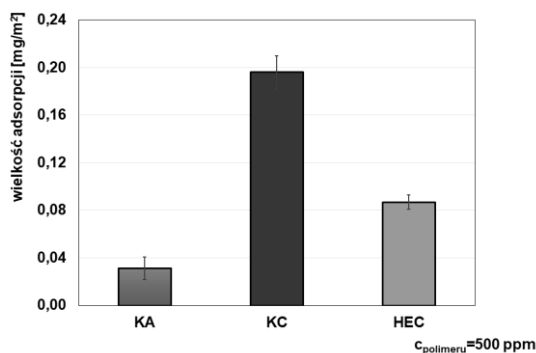


Rys.1. Struktura chemiczna haloizytu (a) i wzory chemiczne kwasu alginowego (b), kationowej celulozy (c) i hydroksyetylocelulozy (d).

Właściwości adsorpcyjne i stabilizacyjno-flokulacyjne układów zdyspergowanych są ważnym zagadnieniem, ponieważ układy koloidalne zawierające biopolisacharydy i minerały ilaste mają duży potencjał aplikacyjny w przemyśle kosmetycznym, oczyszczaniu ścieków i uzdatnianiu wody [14]. Stabilność układów koloidalnych zależy od wielu czynników. Jednym z nich jest dodatek związku wielkocząsteczkowego i jego charakter chemiczny [15]. Dlatego też wyniki przeprowadzonych badań poszerzą wiedzę z zakresu chemii koloidów.

Część eksperymentalna: Przeprowadzono analizę wpływu biopolisacharydów o różnym charakterze chemicznym – anionowego kwasu alginowego, kationowej celulozy i niejonowej hydroksyetylocelulozy na właściwości stabilizacyjno-flokulacyjne wodnych suspensji haloizytu metodą spektrofotometryczną UV-Vis. Mechanizm stabilizacji określono na podstawie badań adsorpcyjnych.

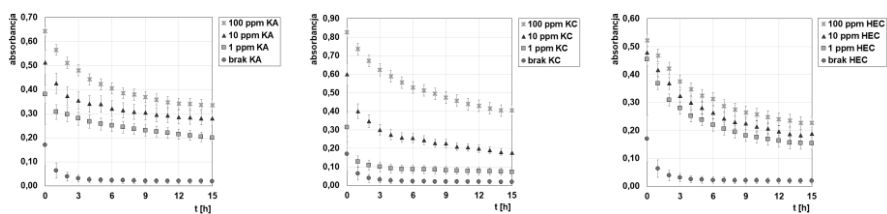
Wyniki: Rysunek 2 przedstawia wielkość adsorpcji kwasu alginowego (KA), kationowej celulozy (KC) i hydroksyetylocelulozy (HEC) na powierzchni haloizytu (N-H) przy stężeniu polimerów równym 500 mg/dm³.



Rys.2. Wielkość adsorpcji kwasu alginowego (KA), kationowej celulozy (KC) i hydroksyetylocelulozy (HEC) na powierzchni haloizytu; pH neutralne, 0,01 mol/dm³ NaCl.

Z wykresu wynika, że wszystkie polisacharydy dobrze adsorbują się na powierzchni haloizytu, a adsorpcja wynosi odpowiednio około 0,03, 0,20 i 0,09 mg/m². Najlepiej adsorbuje się kationowa celuloza, ponieważ w tym układzie występuje duże przyciąganie pomiędzy dodatnio naładowanym polisacharydem i ujemnie naładowaną powierzchnią minerału ilastego. Dlatego też można stwierdzić, że za mechanizm adsorpcji odpowiedzialne są oddziaływania elektrostatyczne [16]. W przypadku KA obserwuje się najmniejszą wielkość adsorpcji. W związku z tym, że kwas alginowy jest ujemnie naładowanym polimerem, najbardziej prawdopodobne jest to, że za proces adsorpcji odpowiedzialne są wiązania wodorowe i oddziaływania hydrofobowe, co przekłada się na najmniejszą wielkość adsorpcji [17]. Natomiast w przypadku HEC obserwuje się średnią wielkość adsorpcji (mniejszą niż w przypadku KC, ale większą niż w przypadku KA). Wynika to z niejonowego charakteru polimeru, dlatego też można stwierdzić, że proces adsorpcji ma charakter nieelektrostatyczny [18].

Rysunek 3 przedstawia wpływ kwasu alginowego (KA), kationowej celulozy (KC) i hydroksyetylocelulozy (HEC) na stabilność wodnych suspensji haloizytu



Rys.3. Wpływ kwasu alginowego (KA), kationowej celulozy (KC) i hydroksyetylocelulozy (HEC) na stabilność wodnych suspensji haloizytu; pH neutralne, 0,01 mol/dm³ NaCl.

Z wykresu wynika, że wodna suspensja haloizytu bez dodatku polisacharydów jest całkowicie niestabilna, o czym świadczą niskie wartości absorbancji i jej gwałtowny spadek w czasie. Dodatek związków wielkocząsteczkowych drastycznie zmienia sytuację. Z wykresu wynika, że we wszystkich przypadkach wzrasta stabilność badanych układów. Co więcej, wraz ze wzrostem stężenia polimerów suspensje stają się bardziej

stabilne. Wynika to z tego, że wraz ze wzrostem stężenia polimerów wzrasta wielkość adsorpcji, co przekłada się na wzrost stabilności. W związku z tym, najbardziej prawdopodobnym mechanizmem odpowiedzialnym za stabilność w przypadku kationowej celulozy i kwasu alginowego jest stabilizacja elektrosteryczna [19], natomiast w przypadku hydroksyetylocelulozy – stabilizacja steryczna [20]. Oznacza to, że długie łańcuchy polimerowe zaadsorbowane na ciele stałym i całkowicie pokrywające jego powierzchnię powodują, że dwie cząstki fazy stałej nie mogą się do siebie zbliżyć i w ten sposób układ jest stabilny.

Wnioski: Kwas alginowy, kationowa celuloza i hydroksyetyloceluloza mogą być stosowane jako skuteczne stabilizatory wodnych suspensji haloizytu. Z danych adsorpcyjnych wynika, że najbardziej prawdopodobnym mechanizmem odpowiedzialnym za stabilność układów jest stabilizacja elektrosteryczna (w przypadku KA i KC) i stabilizacja steryczna (w przypadku HEC), wynikająca z efektywnej adsorpcji polimerów na powierzchni minerału ilastego.

Literatura:

1. S. Erdem, M. Öztekin, Y.S. Açıkel, *Environmental Nanotechnology, Monitoring & Management*, 16 (2021) 100576.
2. Y.J. Suh, *Economic and Environmental Geology*, 48 (2015) 247.
3. J. Huang, Z.H. Tang, X.H. Zhang, B.C. Guo, *Developments in Clay Science*, 7 (2016) 509.
4. S. Singh, V. Kumar, D. Kapoor, D.S. Dhanjal, A.B. Wani, S. Bhardwaj, P.C. Ramamurthy, J. Singh, *Pesticides Remediation Technologies from Water and Wastewater*, 1 (2022) 253.
5. X. Guo, Y. Wang, Y. Qin, P. Shen, Q. Peng, *International Journal of Biological Macromolecules*, 162 (2020) 618.
6. Y. Qin, J. Jiang, L. Zhao, J. Zhang, F. Wang, *Applications of alginate as a functional food ingredient*, Academic Press, Cambridge 2018.
7. A. M. Manuszak-Guerrini, B. Rouge, D.A. Culberson, P. Fla, W. H. Daly, Patent number: 6 071 505, United States, 2000.
8. G. Skjåk-Bræk, K.I. Draget, *Polymer Science: a Comprehensive Reference*, 10 (2012) 213.
9. J. Blockx, V.S. Eyley, O. Deschaume, C. Bartic, K. Muylaert, W. Thielemans, *Langmuir*, 23 (2007) 1081.
10. Q. Liu, Z. Meng, A. Korpi, E. Kontturi, M.A. Kostianen, *Chemical Engineering Journal*, 420 (2021) 129811.
11. Ł. Szymański, B. Grabowska, K. Kaczmarska, Ż. Kurleto, *Archives of Foundry Engineering*, 15 (2015) 129.
12. K. Liu, H. Du, T. Zheng, H. Liu, M. Zhang, R. Zhang, H. Lie, H. Xie, X. Zhang, M. Ma, C. Si, *Carbohydrate Polymers*, 259 (2021) 117740.
13. L. Rhein, *Handbook for Cleaning/Decontamination of Surfaces*, 1 (2007) 305.
14. S.M. Abdo, R.H. Mahmoud, M. Youssef, M.E. El-Naggar, *Groundwater for Sustainable Development*, 10 (2020) 100331.
15. A.M.C. Leite, É.L. Reis, *Minerals Engineering*, 148 (2020) 106195.
16. J.F. Lambert, *Origins of Life and Evolution of Biospheres*, 38 (2008) 21.
17. C. Huang, H. Liao, X. Ma, M. Xiao, X. Liu, S. Gong, X. Shu, X. Zhou, *Chemical Physics Letters*, 780 (2021) 138958.
18. A. Kumar, K. Singh, R.A. Bhat, U. Dixit, *JCIS Open*, 3 (2021) 100017.
19. E. Grządka, J. Matusiak, E. Godek, U. Maciołek, *Journal of Molecular Liquids*, 343 (2021) 117677.
20. H. Ghaedamini, M.C. Amiri, *Journal of Molecular Liquids*, 282 (2019) 213.

ROZPUSZCZALNIKI GŁĘBOKO EUTEKTYCZNE JAKO CZYNNIKI ŁUGUJĄCE METALE Z SUROWCÓW WTÓRNYCH

M. EMMONS-BURZYŃSKA, M. WYSOKOWSKI, M. REGEL-ROSOCKA, Politechnika Poznańska, Wydział Technologii Chemicznej, Instytut Technologii i Inżynierii Chemicznej, ul. Berdychowo 4, 60-965 Poznań.

Abstrakt: Poniższa praca dotyczy wydzielania cennych metali (Cu(II) i Ag(I)) z e-odpadów z zastosowaniem czynników ługujących zawierających rozpuszczalniki głąboko eutektyczne (DES) oraz wpływu warunków prowadzenia ługowania na jego wydajność. Badania przeprowadzono z zastosowaniem różnych DES na bazie chlorku choliney zawierających, jako donory wiązania wodorowego, kwasy organiczne (szczawiowy, jabłkowy, mlekowy i mrówkowy). Analizowano wpływ składu oraz stężenia czynnika ługującego, stosunku S/L jak również obecności dodatku czynnika utleniającego. Zawartość metali w mieszaninach po ługowaniu określono przy użyciu atomowej spektroskopii absorpcyjnej. Uzyskane wyniki jednoznacznie wskazują na możliwość stosowania DES jako skutecznych czynników ługujących. Przeprowadzone badania wskazują na znaczący wpływ dodatku czynnika utleniającego oraz stosunku S/L na wydajność ługowania. Zaobserwowano również wpływ rodzaju zastosowanego kwasu organicznego na przebieg ługowania e-odpadów.

Wprowadzenie: Elektroniczne śmieci lub „e-odpady” to ogólnoswiatowy problem który stanowi poważne zagrożenie dla zdrowia ludzkiego i ekosystemów [1,2]. Każdego roku na całym świecie wytwarza się ponad 50 milionów ton metrycznych e-odpadów i przewiduje się, że liczba ta wzrośnie wykładniczo do 74,7 Mt w 2030 r. Oprócz negatywnego wpływu na środowisko naturalne konieczność zagospodarowania e-odpadów związana jest z faktem, że zawierają one wiele pierwiastków o dużej wartości ekonomicznej [3]. W związku z tym, że elektroodpady zawierają szereg materiałów, takich jak tworzywa sztuczne, metale i szkło, z których część można systematycznie odzyskiwać, stanowią one cenny surowiec wtórny [4]. Należy zwrócić uwagę, że e-odpady zawierają cenne metale w znacznie wyższych stężeniach niż ich podstawowe zasoby – rudy metali [5]. Metody hydrometalurgiczne to w ostatnich latach coraz częściej stosowane techniki wydzielania metali z e-odpadów [6,7]. Pomimo szerokiej gamy stosowanych środków ługujących, takich jak kwasy organiczne np. szczawiowy, cytrynowy [8,9] czy kwasy nieorganiczne (H_2SO_4 z H_2O_2 [10]), nadal trwają poszukiwania nowych, skutecznych, selektywnych i przyjaznych dla środowiska czynników ługujących jony metali. Stosunkowo nowym zagadnieniem w dziedzinie odzyskiwania jonów metali jest zastosowanie rozpuszczalników głąboko eutektycznych (DES) jako czynników ługujących. Rozpuszczalniki te są uważane za zrównoważoną alternatywę dla szkodliwych lub silnie korozyjnych roztworów ługujących i stanowią odpowiedź na wymagania prawdziwie zielonej chemii [11]. W przeciwieństwie do cieczy jonowych, uważanych za „zielone” rozpuszczalniki, DES można wytworzyć łącząc ich składniki w odpowiednich proporcjach – bez konieczności stosowania skomplikowanych reakcji, operacji jednostkowe ani procedur. Dodatkowo niemal nieograniczona gama skrajnie różnych dostępnych związków stanowiących donor i akceptor wiązania wodorowego (HBA i HBD), skutkuje dostosowaniem i modyfikacją

kluczowych właściwości DES jako rozpuszczalnika. W efekcie pozwala to na zmniejszenie toksyczności oraz obniżenia kosztów produkcji. Ostatnie badania potwierdzają, że DES może być skutecznie wykorzystywany do separacji, recyklingu i odzyskiwania strategicznie ważnych metali [12]. W związku z powyższym celem tej pracy jest ocena możliwości zastosowania wodnych roztworów DES w odzysku metali ze zużytych płyt głównych oraz określenie wpływu zastosowanych warunków ługowania (rodzaj użytego HBD, dodatek utleniacza, stężenie zastosowanych DES) na efektywność i selektywność ekstrakcji metali.

Część eksperymentalna: Zastosowane w badaniach odpady elektroniczne stanowiące, płyty główne (PCBs) z komputerów stacjonarnych, pochodziły z belgijskiej firmy zajmującej się przetwarzaniem odpadów. Rozpuszczalniki głęboko eutektyczne (DES) stosowane jako czynnik ługujący zawierały chlorek choliny pełniący funkcję akceptora wiązań wodorowych oraz kwas mrówkowy (For), mlekowy (Lac), jabłkowy (Mal) oraz szczawiowy (Ox) jako donory wiązania wodorowego. W pracy stosowano rozcieńczone wodne roztwory DES w stosunku objętościowym (v/v) 1:2 oraz 1:4. Rolę czynnika utleniającego w przeprowadzonych badaniach pełniła 30% woda utleniona (Avantor, Gliwice, cz.d.a.). W celu określenia składu badanego materiału przeprowadzono mineralizację próbki w środowisku stężonego HNO_3 , przy użyciu mineralizatora MARS 6 (CEM Corporation).

Ługowanie każdorazowo odbywało się w reaktorze o objętości 20 cm^3 , do którego wprowadzano 0,5 lub 0,05 g zmielonego materiału (PCBs) w zależności od zastosowanego S/L, odpowiednio $1/10 \text{ g/cm}^3$ oraz $1/100 \text{ g/cm}^3$. Czynnikiem ługującym o objętości 5 cm^3 stanowił roztwór DES o stosunku objętościowym v/v wynoszącym 1:2 lub 1:4 oraz w niektórych przypadkach dodatek H_2O_2 . Wszystkie eksperymenty przeprowadzono w temperaturze $23 \pm 2 \text{ }^\circ\text{C}$. Ługowanie prowadzono przez 24 h stosując wytrząsarkę obrotową (GFL, 3025). Mieszanki po ługowaniu oddzielano od ługowanego materiału przy użyciu wirówki (Eppendorf, 5804) i rozcieńczano w celu przeprowadzenia analizy zawartości jonów Cu(II) oraz Ag(I).

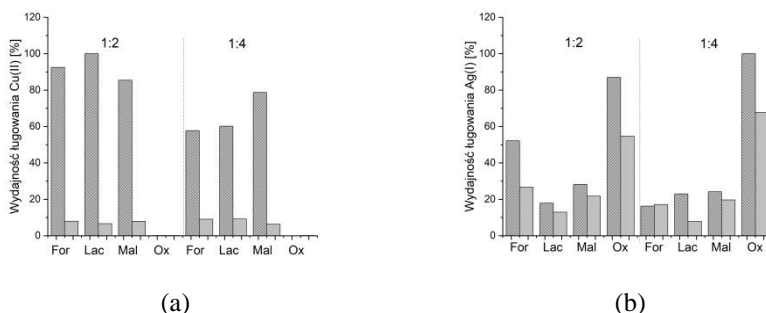
Wydajność ługowania (W_{lug}) została obliczona w oparciu o wzór:

$$W_{\text{lug}} = \frac{m_{\text{lug}}}{m_0} * 100\% \quad (1)$$

gdzie: m_0 oraz m_{lug} oznacza odpowiednio masę metalu przed i po ługowaniu. Analiza zawartości Cu(II) oraz Ag(I) w roztworach wodnych została przeprowadzona przy użyciu atomowej spektroskopii absorpcyjnej (ContraAA300, Analytic Jena, Jena Germany).

Wyniki: W przedstawionej pracy badano możliwość zastosowania rozpuszczalników głęboko eutektycznych na bazie chlorku choliny zawierających jako donor wiązań wodorowych: kwas mrówkowy, mlekowy, jabłkowy oraz szczawiowy w procesie ługowania metali z e-odpadów. Uzyskane z analizy ilościowej stężenia Cu(II) i Ag(I) w mieszaninach po ługowaniu przeliczono na masę metalu (mg) na gram e-odpadu. Uzyskane wyniki wskazują jednoznacznie na pozytywny wpływ dodatku czynnika utleniającego na skuteczność ługowania Cu(II). Maksymalna wydajność wyługowania Cu(II) w układach bez dodatku H_2O_2 wyniosła około 9% natomiast w układzie z dodatkiem utleniacza 100%. W przypadku Ag(I) wpływ dodatku utleniającego był

również dodatni, jednakże nie tak znaczący jak w przypadku Cu(II). Znaczenie miał również zastosowany stosunek S/L, jednakże jego wpływ na wydajność ługowania uzależniony był od obecności dodatku czynnika utleniającego. W układach z wodą utlenioną lepszą skuteczność ługowania uzyskiwano przy zastosowaniu wyższego stosunku S/L i wydajność ługowania wynosiła powyżej 80 oraz 60% odpowiednio dla stężenia DES (v/v) wynoszącego 1:2 i 1:4. W przypadku eksperymentów przeprowadzonych bez H₂O₂ obserwowano odwrotną tendencję. Zastosowanie DES z kwasem szczawiowym pozwalało na uzyskanie bardzo wysokich wydajności ługowania Ag(I) przy jednoczesnej minimalnej skuteczności ługowania Cu(II) (rys.1).



Rys.1. Porównanie wydajności ługowania (a) Cu(II) i (b) Ag(I) w roztworach zawierających H₂O₂ dla różnych stosunków S/L (▨ - 1/10 g/cm³; ▩ - 1/100 g/cm³) oraz różnych stężeń DESs.

Wnioski: Przeprowadzone badania jednoznacznie wskazują na możliwość zastosowania DES na bazie cholinylu w układzie z kwasami organicznymi pełniącymi funkcję donorów wiązania wodorowego. Zarówno w przypadku Cu(II), jak i Ag(I) udało się uzyskać całkowite wylugowanie metali z użytego materiału. Analizując skuteczność ługowania pod kątem zastosowanego kwasu organicznego można stwierdzić, że skuteczność działania DES z kwasami mrówkowym, mlekowym oraz jabłkowym jest zbliżona w zależności od zastosowanych warunków zarówno w przypadku Cu(II), jak i Ag(I) natomiast obecność kwasu szczawiowego w DES powoduje bardzo odmienny przebieg ługowania.

Literatura:

1. R.L. Grant, C. Yao, D. Gabaldon, D. Acosta, *Toxicology*, 76 (1992) 153.
1. O.A. Ogunseitan, J.M. Schoenung, J.D.M. Saphores, A.A. Shapiro, *Science*, 326 (2009) 670.
2. D.N. Perkins, M.N. Brune Drisse, T. Nxele, P.D. Sly, *Annals of Global Health*, 80 (2014) 286.
3. N.E. Petridis, K. Petridis, E. Stiakakis, *Resources, Conservation and Recycling*, 158 (2020) 104742.
4. M. Kaya, *Waste Manage.*, 57 (2016) 64.
5. A.K. Awasthi, F. Cucchiella, I. D'Adamo, J. Li, P. Rosa, S. Terzi, G. Wei, X. Zeng, *Science of the Total Environment*, 613-614 (2018) 46.
6. G. Chauhan, P.R. Jadhav, K. K. Pantb, K.D.P Nigamb, *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 6 (2018) 1288.
7. J. Jui, L. Zhang, *Journal of Hazardous Materials*, 158 (2008) 228.
8. A. Janani, G.P. Arulraj, *International Journal of Engineering and Advanced Technology*, 8 (2019) 329.
9. M. Kolenčík, M. Urik, S. Čerňanský, M. Molnářová, P. Matuš, *Fresenius Environmental Bulletin*, 22 (2013) 3673.
10. A. Behnamfard, M.M Salarirad, F. Veglio, *Waste Manage.*, 33 (2013) 2354.
11. C. Florindo, F. Lima, B.D. Ribeiro, I.M. Marrucho, *Green and Sustainable Chemistry*, 18 (2019) 31.
12. Z. Yuan, H. Liu, W.F Yong, Q. She, J. Esteban, *Green Chemistry*, 24 (2022) 1895.

TLENKOWE KATALIZATORY GLINOWO-MAGNEZOWE DO PROCESU OKSYETYLENOWANIA ESTRÓW METYLOWYCH WYŻSZYCH KWASÓW TŁUSZCZOWYCH

M. BŁASZCZYK¹, M. EMMONS-BURZYŃSKA¹, M. LUKOSEK², K. ALEJSKI¹, ¹Politechnika Poznańska, Wydział Technologii Chemicznej, Instytut Technologii i Inżynierii Chemicznej, ul. Berdychowo 4, 60-965 Poznań, ²Sieć Badawcza Łukasiewicz – Instytut Ciężkiej Syntezy Organicznej "Blachownia", ul. Energetyków 9, 47-225 Kędzierzyn-Koźle.

Abstrakt: Poniższa praca dotyczy syntezy tlenkowych katalizatorów glinowo-magnezowych do procesu oksyetylenowania estrów metylowych wyższych kwasów tłuszczowych. Tlenki glinowo-magnezowe otrzymywano metodą impregnacji mokrej w oparciu o pełny plan czynnikowy na trzech poziomach (3^2). Parametrami (czynniki) badanymi były: czas mieszania oraz objętość roztworu impregnującego ($1,4 \text{ mol/dm}^3$, $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$). Uzyskane wyniki przeanalizowano przy użyciu programu Statistica 13.1 software w celu określenia wpływu parametrów ługowania na stopień nanoszenia MgO. Przeprowadzone badania wskazują na niskie zróżnicowanie właściwości fizykochemicznych oraz aktywności katalitycznej w zależności od zastosowanych warunków otrzymywania.

Wprowadzenie: W procesie oksyetylenowania powstają niejonowe związki powierzchniowe, mające szerokie zastosowanie w wielu dziedzinach przemysłu. Udział w rynku światowym niejonowych środków powierzchniowo-czynnych to około 37%, a do 2025 roku zapotrzebowanie ma wzrosnąć [1]. Związki te wyróżniają się niską cytotoxycywnością w porównaniu z innymi grupami ZPC [1]. Oksyetylowanie polega na wprowadzeniu tlenu etylenu do hydrofobowego substratu, który stanowić mogą m. in. estry metylowe wyższych kwasów tłuszczowych (EMWKT) [2]. Ze względu na obecność grupy estrowej i liniowych łańcuchów alkiłowych surowiec ten, należy do związków przyjaznych środowisku [3]. Bezpośrednie oksyetylowanie wymaga zastosowania selektywnego katalizatora. W przypadku oksyetylowania EMWKT z powodzeniem mogą być stosowane heterogeniczne tlenkowe katalizatory glinowo-magnezowe [4,5]. Tlenki glinowo-magnezowe mogą być otrzymywane w wyniku kalcynacji wodo-rotlenkowych prekursorów preparowanych na drodze współstrącania [6], impregnacji [7] lub nanoszenia [8]. Badania własne dotyczące otrzymywania katalizatorów tlenkowych metodą współstrącania, pozwoliły na określenie składu aktywnego i selektywnego katalizatora do procesu oksyetylowania EMWKT [5]. Forma proszkowa otrzymanych tlenków, znacznie jednak ogranicza ich użytkowanie w zastosowaniach przemysłowych. Z tego względu korzystając z metody impregnacji suchej, naniesiono na nośnik w postaci Al_2O_3 , kationy glinu i magnezu w określonym wejściowym stosunku molowym, w celu otrzymania powierzchni o charakterze zbliżonym do tlenków syntezowanych metodą współstrącania [9]. Uzyskane wyniki jednoznacznie wskazują na niski uzyskany stopień naniesienia MgO w porównaniu do założonych wartości z tego względu w tej pracy podjęto próbę modyfikacji metodologii nanoszenia kationów magnezu na nośnik. Przedstawione badania dotyczą zastosowania impregnacji mokrej w syntezie tlenków glinowo-magnezowych aktywnych w procesie

oksyetylenowania EMWKT oraz określenia wpływu warunków syntezy na ich właściwości fizykochemiczne.

Część eksperymentalna: Podczas otrzymywania tlenków glinowo-magnezowych stosowano sześciowodny azotan(V) magnezu – $Mg(NO_3) \cdot 6H_2O$ (Chempur, cz.d.a.). Do syntezy przygotowano roztwór o maksymalnym stężeniu molowym, wynikającym z rozpuszczalności tej soli, wynoszącym $1,4 \text{ mol/dm}^3$. Materiałem, na który nanoszono jony magnezu, był tlenek glinu(III) Al_2O_3 (Sasol) w postaci kulek o średnicy 1,8 mm, powierzchni właściwej wynoszącej $211 \text{ m}^2/\text{g}$ oraz gęstości nasypowej równej $0,56 \text{ g/cm}^3$. Syntezę tlenków glinowo-magnezowych poprzedzało przygotowanie nośnika, poprzez prażenie tlenku glinu w temperaturze $800 \text{ }^\circ\text{C}$ przez 5h.

Otrzymywanie tlenków glinowo-magnezowych odbywało się w warunkach wynikających z zastosowanego planu czynnیکowego trójpoziomowego PS/DK 3^2 . Przyjęty plan czynnیکowy obejmował dwa czynniki wejściowe – czas mieszania (A) oraz objętość roztworu impregnującego, $Mg(NO_3) \cdot 6H_2O$ (B) (Tabela 1).

Tabela 1. Poziomy i odpowiadające im wartości dla czynników wejściowych wg planu 3^2 .

Zmienne	Czynniki	Poziomy czynnika		
		-1	0	1
A	Czas mieszania, godz.	1	2	3
B	Objętość roztworu impregnującego, cm^3	32	80	128

Przyjęte objętości roztworu azotanu(V) magnezu miały na celu osiągnięcie wyższych teoretycznych stopni naniesienia jonów magnezu sięgających maksymalnej wartości 80%. Założone wartości objętości wynikały z przeprowadzonych obliczeń dla impregnacji suchej gdzie całkowite wypełnienie porów nasyconym roztworem pozwala na otrzymanie stopienia naniesienia tlenku magnezu równego około 5%. Kompletny plan czynnیکowy wygenerowano korzystając z oprogramowania Statistica 13.1 (oprogramowanie TIBC Statistica, wersja 13.3, 1984-2017) (Tabela 2). Czynnikiem wyjściowymi była procentowa zawartość MgO w masie katalizatora.

Tabela 2. Warunki doświadczeń dla planu 2-czynnیکowego na trzech poziomach.

Nr dośw.	Czynniki		Poziomy		Zawartość MgO [%]
	A, godz.	B, cm^3	A	B	
1	1	32	-1	-1	4,7
2	1	80	-1	0	5,2
3	1	128	-1	1	6,1
4	2	32	0	-1	5,5
5	2	80	0	0	5,0
6	2	128	0	1	4,0
7	3	32	1	-1	4,1
8	3	80	1	0	4,9
9	3	128	1	1	4,4

Doświadczenia prowadzono według przygotowanego planu (Tabela 2) seriami, po trzy doświadczenia w serii, zmieniając czas mieszania reagentów. Stosowano zlewki

o objętości 100, 150 i 250 cm³ gdzie wprowadzano sporządzony roztwór Mg(NO₃)₂·6H₂O o objętości z zakresu 32-128 cm³. Każdorazowo dodawano 10 g uprzednio kalcynowanego tlenku glinu(III). Układy mieszano z szybkością 500 obr/min w temperaturze pokojowej. Czas mieszania w zależności od serii wynosił 1, 2 lub 3 godziny. Po procesie mieszania reagenty sączone próżniowo, suszono w temperaturze 105 °C przez 24 godziny i kalcynowano w 800 °C w atmosferze azotu przez 5 h w piecu komorowym typu FCF 3,5/1350P firmy CZYLOK.

Stopień naniesienia MgO na nośnik obliczono w oparciu o przeprowadzoną analizę składu. Zawartość jonów Mg(II) oznaczano w roztworach po mineralizacji otrzymanych tlenków glinowo-magnezowych. Procedura roztwarzania obejmowała podgrzewanie, przy intensywnym mieszanii, próbki 0,1 g tlenku glinowo-magnezowego w obecności mieszaniny stężonych kwasów H₂SO₄, HNO₃ oraz HCl. Przed analizą składu roztwory po mineralizacji rozcieńczano 10-krotnie. Analiza zawartości jonów Mg(II) w roztworach wodnych po mineralizacji katalizatorów została przeprowadzona przy użyciu atomowej spektroskopii absorpcyjnej (ContraAA300, Analytic Jena, Jena Germany). Otrzymane wartości stężeń jonów Mg(II) w roztworach przeliczono na masę MgO a następnie na zawartość procentową MgO w masie katalizatora.

Aktywność otrzymanych tlenkowych katalizatorów glinowo-magnezowych badano za pomocą instalacji ciśnieniowej umiejscowionej w ICSO „Blachownia” w Kędzierzynie-Koźlu w Zakładzie Środków Powierzchniowo-Czynnych. Reakcję oksyetylowania prowadzono w temp 160 °C, w półkresowym reaktorze ciśnieniowym wykonanym z kwasoodpornej stali nierdzewnej (Autoclave Engineers, Erie, PA, USA) o pojemności 2 dm³. Jako substrat stosowano alkohol laurylowy oraz estry metylowe kwasu laurylowego w obecności katalizatora glinowo-magnezowego w ilości 0,3% wag. (w przeliczeniu na oksyetylowany produkt). Dozowanie oksiranu (ChemoGas NV Belgia, cz. 99,9% (m/m)) odbywało się małymi porcjami aby jego ciśnienie znajdowało się w ustalonych granicach. Powstały produkt zważono i poddano analizie.

Wyniki: W przedstawionej pracy badano wpływ warunków otrzymywania tlenków glinowo-magnezowych na ich właściwości fizykochemiczne. Procentowa zawartość tlenku magnezu obliczona na podstawie oznaczonego stężenia jonów Mg(II) w roztworach po mineralizacji wyniosła od 4% do 6,1% (Tabela 2). Otrzymane wyniki nie odzwierciedlają teoretycznego założonego stopnia naniesienia tlenku magnezu na nośnik. Zróżnicowanie objętości stosowanego roztworu Mg(NO₃)₂·6H₂O w trakcie impregnacji mokrej nośnika nie przyniosło oczekiwanych efektów. Na podstawie uzyskanych rezultatów można wnioskować, że krótszy czas mieszania wpłynął pozytywnie na masę naniesionego tlenku magnezu.

W celu określenia, które wielkości wejściowe wpływają znacząco na wielkość wyjściową i w jak dużym stopniu, przeprowadzono analizę zmienności (ANOVA) przy użyciu oprogramowania Statistica 13.1. W Tabeli 3 przedstawiono efekty analizy ANOVA tj. sumę kwadratów i testy F oraz istotność statystyczną (p) obliczaną dla liniowych (L) i kwadratowych (Q) efektów głównych oraz dla interakcji liniowo-liniowej.

Tabela 3. Tabela ANOVA – analiza czynnikowa.

Wielkość	Suma kwadratów	f	Średni kwadrat	F	p
A (L)	0,0060	1	0,0060	0,0102	0,9258
A (Q)	0,1013	1	0,1013	0,1724	0,7059
B (L)	1,0753	1	1,0753	1,8310	0,2689
B (Q)	0,0098	1	0,0098	0,0167	0,9054
AB (L)	0,2809	1	0,2809	0,4783	0,5389
Błąd	1,7618	3	0,5873		
Całkowita SK	3,2350	8			
R ²	0,4654				

W przeprowadzonych analizach wartością graniczną poziomu istotności jest wartość $p \leq 0,05$. Poniżej tej wartości rezultat oceniany jest jako statystycznie istotny. Rezultaty analizy wskazują na to, że żaden z badanych efektów wielkości wejściowych nie jest statystycznie znaczący, gdyż wartość p dla każdego z nich wynosi więcej niż 0,05. W związku z tym nie udało się stworzyć modelu matematycznego procesu.

Reakcja bezpośredniego oksyetylowania wobec tlenkowego katalizatora glinowo-magnezowego z udziałem estrów metylowych kwasu laurylowego przebiegała bardzo wolno, w związku z tym testy aktywności katalitycznej katalizatora przeprowadzono jedynie z wykorzystaniem alkoholu laurylowego jako hydrofobowego substratu. Większość otrzymanych tlenków glinowo-magnezowych charakteryzowała się aktywnością katalityczną, wyrażoną szybkością przyłączenia tlenu etylenu $v_{sr} \text{ mol}_{EO}/\text{mol}_{sub} \cdot h$, wyższą niż nośnik przed impregnacją. Największą aktywność, dwukrotnie wyższą w porównaniu do nośnika glinowego, wykazywał tlenek otrzymany w warunkach nr 5 (Tabela 2). Wszystkie otrzymane produkty były bezbarwne i stałe w temperaturze pokojowej.

Wnioski: Analiza właściwości fizykochemicznych nie wykazała zróżnicowania w składzie katalizatorów pod względem zawartości tlenu magnezu, jak zakładano. Wybrane czynniki wejściowe okazały się nie być statystycznie istotne w procesie preparatyki katalizatorów. Otrzymane tlenki glinowo-magnezowe nie wykazały zadawalającej aktywności katalitycznej wobec estrów metylowych wyższych kwasów tłuszczowych, jednak były aktywne wobec alkoholu laurylowego.

Literatura:

1. R.L. Grant, C. Yao, D. Gabaldon, D. Acosta, Toxicology, 76 (1992) 153.
2. M. Lukosek, M. Emmons-Burzyńska, K. Alejski, I. Szwach, Frontiers in Chemical Engineering, 3 (2021) 123.
3. K. Alejski, E. Białowąs, La Rivista Italiana Delle Sostanze Grasse, 80 (2003) 317.
4. Pat. USA 6 184 400 (2001).
5. M. Emmons-Burzyńska, M. Lukosek, D. Pauksza, K. Alejski, Przemysł Chemiczny, 97 (2018) 2004.
6. Pat. USA 6 504 061 (2003).
7. Pat. USA 5 012 012 (1991).
8. Pat. USA 5 374 750 (1994).
9. M. Emmons-Burzyńska, M. Lukosek, K. Alejski, Practical Aspects of Chemical Engineering, Springer International Publishing, 2020.

SKŁAD CHEMICZNY I AKTYWNOŚĆ ANTYOKSYDACYJNA ETANOLOWYCH EKSTRAKTÓW Z *CISTUS INCANUS*

M. SAMSONOWICZ, A. DOWBYSZ, G. ŚWIDERSKI, Politechnika Białostocka, Wydział Budownictwa i Nauk o Środowisku, Katedra Chemii, Biologii i Biotechnologii, ul. Wiejska 45E, 15-351 Białystok.

Abstrakt: Przygotowano ekstrakty etanolowe z suszu z *Cistus incanus* pochodzącego z Turcji i Albanii (sprzedawanych na polskim rynku jako preparaty ziołowe), stosując ekstrakcję prostą. W ekstraktach oznaczano a) zawartość związków fenolowych, b) właściwości antyoksydacyjne. W celu oceny aktywności antyoksydacyjnej otrzymanych ekstraktów wykorzystano spektroskopowe metody z rodnikiem DPPH[•], kationorodnikiem ABTS^{•+} oraz z rodnikiem OH[•], testy FRAP (ang. ferric reducing antioxidant power), a także określono zdolność ekstraktów do chelatowania jonów Fe(II). Zawartość wybranych związków fenolowych oznaczano z zastosowaniem GC-MS oraz metodą Folina-Ciocalteu'a (całkowita zawartość związków polifenolowych). Wyniki badań wskazują na duży potencjał antyoksydacyjny etanolowych ekstraktów z czystka oraz o jego wyraźnym potencjale prozdrowotnym.

Wprowadzenie: Czystek szary jest rośliną, która była od wieków stosowana w tradycyjnej medycynie bliskowschodniej i śródziemnomorskiej, z tego powodu jest przedmiotem zainteresowania badaczy, poszukujących nowych związków pochodzenia roślinnego o dużej aktywności biologicznej. Przypisuje się jej szereg cech związanych ze wzmocnieniem układu immunologicznego, działaniem przeciwrzodowym, przeciwzapalnym antyalergicznym oraz zwalczającym szereg infekcji mikrobiologicznych. Wykazuje on również aktywność wzmacniającą i przeciwwirusową [1-3]. Stwierdzono, że *Cistus incanus* dzięki działaniu antywirusowemu, jest wykorzystywany do leczenia zakażeń wirusem HIV i filowirusami, takimi jak Ebola oraz Marburg [2]. Napary z czystka hamowały działanie izolatów wirusa HIV, w tym izolatów wirusa z wieloma opornościami na konwencjonalne leki. Badania wykazały, iż usuwa on białka znajdujące się na otoczce wirusa, hamując proces przyłączenia się patogenu do komórki gospodarza. Podobne właściwości wykazał ekstrakt w stosunku do wirusa Ebola. Składniki naparu czystka uniemożliwiają wirusom reprodukcję własnego materiału genetycznego, przez co nie dopuszczają do zmian w komórce organizmu gospodarza [4,2].

Odnotowano w badaniach *in vitro* działanie przeciwdrobnoustrojowe i przeciwgrzybicze ekstraktów pochodzących z liści, owoców i pąków kwiatowych różnych gatunków czystka [5,6]. Silne właściwości przeciwgrzybicze w stosunku do grzybów z rodzaju *Candidia* charakteryzujących się wysoką odpornością w przypadku stosowania tradycyjnych metod leczenia grzybic z zastosowaniem antybiotyków wykazały napary z *Cistus ladaniferus*. Viapiana i in. [7] wykazali aktywność przeciwdrobnoustrojową wodnych ekstraktów otrzymanych z dostępnych na polskim rynku próbek handlowych czystka. Do badań użyto trzech szczepów bakterii Gram-ujemnych i siedmiu Gram-dodatnich oraz dwóch szczepów grzybów. Badane ekstrakty wykazywały większą aktywność przeciwbakteryjną niż przeciwgrzybiczą. Wśród szczepów bakterii ekstrakty wodne wykazywały silniejszą aktywność przeciwbakteryjną wobec bakterii Gram-dodatnich, głównie *S. aureus* i *S. epidermidis*.

Gatunek *C. incanus* uznawany jest za bogate źródło polifenoli i kwasów fenolowych, które determinują część wykazywanych przez tę roślinę właściwości biologicznych, w tym antyoksydacyjnych. Głównymi kwasami fenolowymi obecnymi w czystku szarym są: kwas galusowy oraz jego pochodne a także hydroksylowe pochodne kwasu cynamonowego [7,8]. Główne polifenole znajdujące się w czystku to flawonole (rutyna, kwercetyna, kemferol, mirycetyna) i flawanole: katechina, galokatechina i ich formy polimeryczne) [8].

W obecnej pracy wykonano ekstrakty etanolowe z liści *Cistus incanus* pochodzącego z Turcji i Albanii i dostępnego na polskim rynku. Określono aktywność antyoksydacyjną ekstraktów (antyrodnikową oraz redukcyjną) z zastosowaniem metod spektrofotometrycznych: testy z rodnikiem DPPH[•] (rodnik 2,2-difenyl-1-pikrylohydrazylowy), kationorodnikiem ABTS^{•+} (sól amonowa kwasu 2,2'-azyno-bis-(2-etylobenzotiazolin-6-sulfonowego) i rodnikiem OH[•], oparte na pomiarze spadku absorbancji roztworów przy długościach fali, odpowiednio 516, 734 i 510 nm, (zmniejszenie absorbancji związane jest z ubytkiem stężenia rodników na skutek ich reakcji z antyutleniaczem). Oznaczano również zdolność ekstraktów do chelatowania jonów żelaza(II) oraz zdolność do redukcji jonów Fe³⁺ metodą FRAP (ang. ferric reducing antioxidant power). Ponadto wykonano jakościową i ilościową analizę zawartości wybranych związków polifenolowych w wysuszonym surowcu stosując metodę GC-MS.

Część eksperymentalna: W celu otrzymania ekstraktów etanolowych z czystka, przeprowadzono ekstrakcję 2 g suszu za pomocą 70% etanolu (cz.d.a. Chempur) stosując ekstrakcję prostą (inkubator z wytrząsaniem KS 3000 ic control IKA; 3x30 min; 3x50 ml rozpuszczalnika; 60 °C, wytrząsanie). Przeprowadzono trzy niezależne ekstrakcje. Zawartość związków fenolowych ustalono przy użyciu metody spektrofotometrycznej, z odczynnikiem Folina-Ciocalteu (FC), w przeliczeniu na krzywą wzorcową kwasu galusowego ($y=0,1405x-0,0153$), zgodnie z metodyką opisaną w [9]. Aktywność antyrodnikową zbadano spektrofotometryczną metodą z rodnikiem DPPH[•], kationorodnikiem ABTS^{•+} oraz rodnikiem OH[•] [9] i wyrażono jako procent inhibicji rodnika DPPH[•], kationorodnika ABTS^{•+} lub rodnika OH[•]:

$$\%inh. = \frac{A_{kontrola} - A_{próba}}{A_{kontrola}} \cdot 100\%$$

gdzie: A– absorbancja mierzona przy długości fali, odpowiednio 516, 734 i 510 nm.

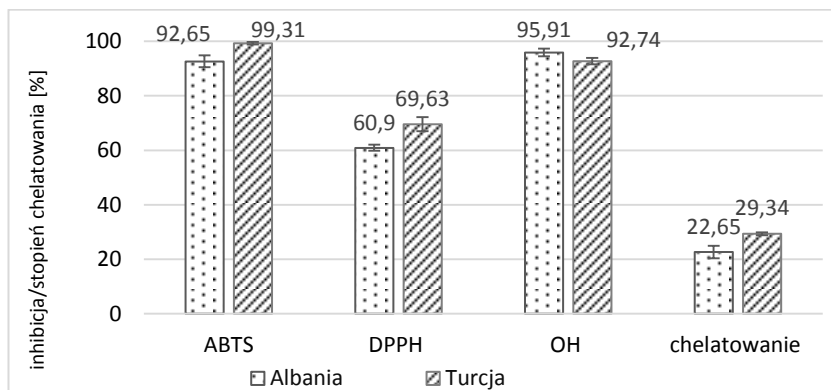
Aktywność redukcyjną ekstraktów określono metodą FRAP zgodnie z metodyką opisaną w pracy [9]. Wyniki końcowe przeliczano na podstawie krzywy wzorcowych sporządzonych dla siarczanu(VI) żelaza(II) ($y = 23,846x - 0,0135$; metoda FRAP) i wyrażono w jednostkach FRAP (mmol Fe²⁺/dm³). Zdolność do chelatowania jonów Fe(II) oznaczano metodą z zastosowaniem ferrozyny opisaną w [10], a efekt chelatowania jonów Fe²⁺ obliczano w procentach, wg wzoru:

$$\text{efekt chelatowania (\%)} = \frac{A_{kontrola}^{562} - A_{próba}^{562}}{A_{kontrola}^{562}} \cdot 100\%$$

gdzie: $A_{\text{kontrola}}^{562}$ – absorbancja próby kontrolnej bez dodatku ekstraktu, $A_{\text{próba}}^{562}$ – absorbancja próby z dodatkiem ekstraktu.

Analizę GC-MS przeprowadzono na chromatografie gazowym sprzężonym ze spektrometrem masowym (Agilent GC/MS Triple Quad 7000C) wyposażonym w dozownik typu split/splitless i kolumnę kapilarną HP-5MS o wymiarach 30 m x 0,25 mm i grubości warstwy 0,25 μm . Temperatura dozownika wynosiła 260 °C. Temperatura pieca wynosiła początkowo 40°C, następnie wzrastała z szybkością 3 °C/min do 300 °C (15 min izoterma). Szybkość przepływu gazu nośnego helu wynosiła 1,0 ml/min przy stosunku rozdziału 1:20. Pełne skanowanie mieściło się w przedziale 40-700 m/z. Sposób przygotowania próbki do analizy opisano w [9].

Wyniki: Wyniki badań aktywności antyoksydacyjnej ekstraktów etanolowych z czystka pochodzącego z Albanii (czystek A) i Turcji (czystek T) przedstawiono na rys.1. W Tabeli 1 zebrano wartości parametru EC_{50} (oznaczającego takie stężenie antyutleniaacza, przy którym rodnik jest neutralizowany w 50%) wyznaczone różnymi metodami. Zarówno ekstrakty otrzymane z czystka T jak i czystka A posiadają aktywność antyoksydacyjną mierzoną za pomocą użytych testów spektrofotometrycznych, opierających się na różnych mechanizmach reakcji. Etanolowe ekstrakty z czystka T wykazywały nieco wyższą aktywność antyutleniającą badaną testem DPPH i ABTS (stężenie rodnika DPPH $^{\bullet}$ zmniejszyło się o 69,63%, a stężenie kationorodnika zmniejszyło się o 99,31%) oraz metodą chelatowania jonów Fe(II) (zdolność chelatowania na poziomie 29,34%). Natomiast ekstrakty z czystka A charakteryzowały się wyższą aktywnością antyoksydacyjną w stosunku do rodnika OH \cdot (stężenie rodnika zmniejszyło się o 92,74%).



Rys.1. Wyniki pomiaru aktywności antyoksydacyjnej ekstraktów etanolowych z czystka o różnym pochodzeniu.

Wartości parametru EC_{50} (Tabela 1) wskazują również na nieco większą aktywność antyoksydacyjną ekstraktów z czystka T.

Aktywność redukcyjna ekstraktów wyrażona jednostkami FRAP wynosiła dla czystka T $0,042 \pm 0,002$ mmol Fe $^{2+}$ /dm 3 , a dla czystka A była prawie dwukrotnie mniejsza ($0,029 \pm 0,002$ mmol Fe $^{2+}$ /dm 3). Badane ekstrakty charakteryzowały się różną zawartością

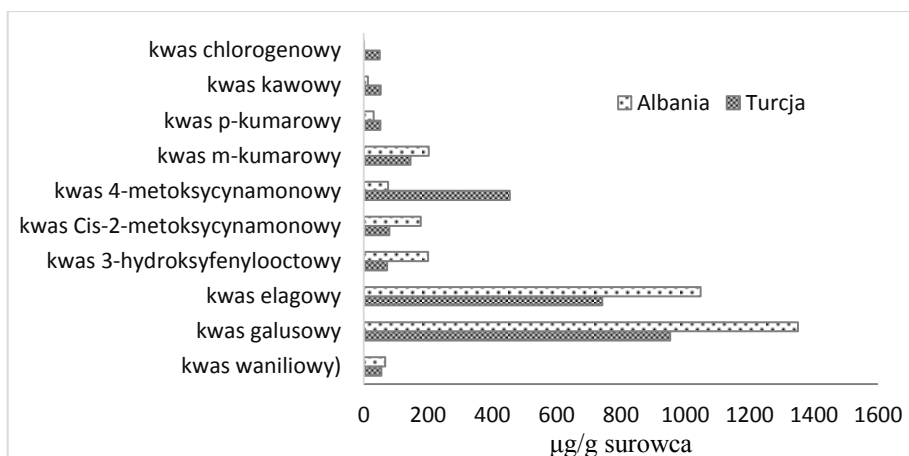
związków fenolowych, określaną metodą z odczynnikiem Folina-Ciocalteu. Ekstrakty etanolowe czystka T posiadały większą całkowitą zawartość związków fenolowych niż ekstrakty z czystka a i wynosiły one odpowiednio: 76,752±4,598 mgGA/g_{s.m} dla ekstraktów czystka T i 60,622±2,173 mgGA/g_{s.m} dla ekstraktów czystka A.

Tabela 1. Wartości EC₅₀ dla ekstraktów etanolowych czystka pochodzącego z Albanii i Turcji.

Pochodzenie czystka	Wartości EC ₅₀ [mg/ml]			
	ABTS	DPPH	Metoda z rodnikiem hydroksylowym	Chelatowanie jonów Fe(II)
Albania	0,016±0,001	0,028±0,001	0,080±0,002	1,769±0,049
Turcja	0,012±0,000	0,023±0,001	0,073±0,002	1,418±0,049

W wyniku badań surowca (suszu z nadziemnych części *Cistus incanus*) stwierdzono, że zawiera on polifenole, w tym kwasy fenolowe pochodne kwasu cynamonowego, fenylooctowego i benzooesowego oraz niektóre flawonoidy, takie jak kwercetyna, kemferol, mirycetyna i florydżina, odpowiedzialne za właściwości antyutleniające i przeciwrodnikowe badanych ekstraktów.

Na rys.2 przedstawiono porównanie zawartości wybranych (głównych składników) związków fenolowych w suszu z czystka pochodzącego z Albanii i Turcji oznaczone metodą GC-MS.



Rys.2. Wyniki oznaczenia zawartości wybranych związków fenolowych w czystku pochodzącym z Albanii i Turcji metodą GC-MS.

Kwasy galusowy i elagowy są najliczniej reprezentowane w badanych próbkach niezależnie od ich pochodzenia. Największą zawartość kwasu galusowego stwierdzono w próbce czystka a 1351 µg/g, natomiast w próbce z czystka T - 953 µg/g. Odpowiednie wartości otrzymane dla kwasu elagowego wyniosły odpowiednio 1048 i 743 µg/g. Stwierdzono, że próbki z czystka a zawierały zazwyczaj większe ilości odpowiednich polifenoli niż próbki z czystka T, chociaż np. kwas 4-metoksycynamonowy oznaczono w próbkach czystka T w ilości 454 µg/g, podczas gdy w próbce czystka a stwierdzono sześciokrotnie mniej tego kwasu (76 µg/g).

Wnioski: Etanolowe ekstrakty z nadziemnych części *Cistus incanus*, niezależnie od jego pochodzenia wykazywały silne działanie przeciwutleniające wobec rodników, ABTS^{•+} i OH[•], nieco niższe wobec rodnika DPPH[•]. Wyniki te sugerują, że ekstrakty etanolowe mogą mieć potencjał terapeutyczny przeciwko chorobom związanym ze stresem oksydacyjnym.

Badania zostały zrealizowane w ramach pracy badawczej WZ/WB-IIS/2/2023 w Katedrze Chemii, Biologii i Biotechnologii Politechniki Białostockiej i sfinansowane z subwencji 2023 przekazanej przez Ministra Nauk i Szkolnictwa Wyższego

Literatura:

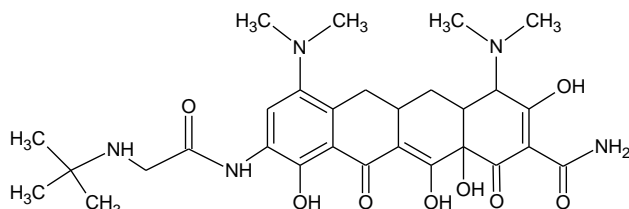
1. G.Wittpahl, I. Kölling-Speer, S. Basche Herrmann, M. Hannig, K. Speer, C. Hannig, *Planta Medica*, 81 (2015) 1727.
2. S. Rebensburg, M. Helfer, M. Schneider, H. Koppensteiner, J. Eberle, M. Schindler, L. Gürtler, R. Brack-Werner, *Scientific Reports*, 6 (2016) 20394.
3. J. Newerli-Guz, M. Erdman, *Problemy Higieny i Epidemiologii*, 96 (2015) 693.
4. L.Tomás-Menor, A.Morales-Soto, E. Barrajón-Catalán, C. Roldán-Segura, A. Segura-Carretero, V. Micol, *Food and Chemical Toxicology*, 55 (2013) 313.
5. B. Houamama, T. Noël, J. Villard, A.Benharre, M. Jana, *Journal of Ethnopharmacology*, 104 (2006) 104.
6. G. Aüvenç, S.Yıldız, A.M. Özkan, C.S. Erdurak, M. Coşkun, G. Yılmaz, T. Okuyama, Y. Okada, *Pharmaceutical Biology*, 43 (2005) 178.
7. A.Viapiana, A.Konopacka, K.Waleron, M.Wesolowski, *Industrial Crops and Products*, 107 (2017) 297.
8. M. Jeszka-Skowron, A. Zgoła-Grzeškowiak, R. Frankowski, *Journal of Food Composition and Analysis*, 74 (2018) 71.
9. M. Samsonowicz, E. Regulska, D. Karpowicz, B. Leśniewska, *Food Chemistry*, 278 (2019) 101.
10. D. Kusztal, C. Mielczarek, *Bromatologia i Chemia Toksykologiczna*, 4 (2011) 1097.
11. U. Gawlik-Dziki, *Żywność. Nauka. Technologia. Jakość*, 4 (2004) 29.

MIKROEKSTRAKCJA TYGECYKLINY ZA POMOCĄ HYDROFOBOWYCH CIECZY GŁĘBOKO EUTEKTYCZNYCH

I. KISZKIEL-TAUDUL, Uniwersytet w Białymstoku, Wydział Chemii, Katedra Chemii Analitycznej i Nieorganicznej, Zakład Analiz Farmaceutycznych i Żywności, ul. K. Ciołkowskiego 1K, 15-245 Białystok.

Abstrakt: Ze względu na pojawiające się zjawisko antybiotykooporności, w terapii wielu schorzeń bakteryjnych dąży się do wprowadzania antybiotyków nowej generacji. Przykładem takiego związku jest tygecyklina (TGC) z grupy glicylocyklin, której prawdopodobieństwo występowania w różnych produktach żywnościowych może być zwiększone. W związku z tym, opracowanie nowych metod izolacji i oznaczania tygecykliny jest szczególnie istotne, w celu kontroli jej zawartości w danym produkcie. W procesie mikroekstrakcji antybiotyku wykorzystywane są nowoczesne ekstrahenty: ciecze głęboko eutektyczne (DES), natomiast oznaczanie TGC w uzyskanych ekstraktach przeprowadza się za pomocą metody chromatografii cieczowej sprzężonej z tandemową spektrometrią mas (LC-MS/MS).

Wprowadzenie: Antybiotyki tetracyklinowe (np. oksytetracyklina, tetracyklina) są szeroko stosowane w medycynie weterynaryjnej, co może przyczyniać się do powstawania zjawiska oporności drobnoustrojów na te związki. Z tego względu, w celu poprawy aktywności antybiotyków oraz zakresu i skuteczności ich działania, przeprowadza się modyfikację struktur tego rodzaju substancji pochodzenia naturalnego [1]. Pierwszym związkiem przeciwbakteryjnym z grupy glicylocyklin oraz przedstawicielem tetracyklin III generacji jest tygecyklina, powstała w wyniku modyfikacji pierścienia tetracenu poprzez wprowadzenie ugrupowania t-butyloglicyloamidynowego (rys.1).



Rys.1. Wzór strukturalny tygecykliny.

Ze względu na możliwość wykorzystania nowych antybiotyków (w tym tygecykliny) w terapii zwierząt hodowlanych, istnieje prawdopodobieństwo ich występowania w żywności (np. w produktach nabiałowych) [2,3]. Z uwagi na szkodliwe działanie tego rodzaju związków, istotne jest opracowywanie nowych metod, umożliwiających monitorowanie ich obecności i określanie zawartości w danym produkcie. W celu efektywnego wydzielenia i wzbogacania antybiotyków ze złożonych matryc badanych próbek stosowane są zminiaturyzowane techniki ekstrakcji, przebiegające dodatkowo z zastosowaniem nowoczesnych ekstrahentów, np. ciecze głęboko eutektycznych [4-6]. Metody chromatograficzne z odpowiednim rodzajem detekcji wykorzystywane do analizy omawianych związków, powinny umożliwiać ich selektywne oznaczanie na niskim poziomie stężeń (rzędu $\mu\text{g/L}$) [7]. Można przypuszczać, iż zawartości nowych

antybiotyków w produktach żywnościowych, normowane odpowiednim Rozporządzeniem, zostaną w odpowiednim czasie przedstawione.

Część eksperymentalna: Mikroekstrakcję ciecz-ciecz (LLME) tygecykliny przeprowadzono dla próbek mleka krowiego, które na wstępie poddawano procesowi odbiałczania z wykorzystaniem acetonitrylu oraz roztworu kwasu trichlorooctowego. Do wydzielania badanego związku zastosowano hydrofobowe cieczy głęboko eutektyczne, będące doskonałym medium ekstrakcyjnym, m.in. Ze względu na zdolność selektywnego oddziaływania z analitem. Ekstrahenty te zawierają w swojej strukturze związki będące donorem (np. kwas oktanowy) oraz akceptorem wiązania wodorowego (np. mentol) i charakteryzują się niższymi wartościami temperatur topnienia w porównaniu do substancji wchodzących w ich skład. Otrzymane ekstrakty analizowano z wykorzystaniem metody chromatografii cieczowej sprzężonej z tandemową spektrometrią mas (LC-MS/MS) w trybie MRM (monitorowania wielokrotnych reakcji) z zastosowaniem jonizacji przez elektrorozpraszanie (ESI). Pomiary chromatograficzne rejestrowano monitorując charakterystyczne reakcje fragmentacji dodatnich jonów macierzystych badanego analitu o wybranym stosunku ich masy do ładunku (m/z).

Wyniki: Zastosowanie zminiaturyzowanej metody ekstrakcji z udziałem hydrofobowych cieczy głęboko eutektycznych w roli rozpuszczalników ekstrahujących, zapewnia efektywne wydzielanie tygecykliny z badanej próbki mleka. Ponadto, omawiane media ekstrakcyjne charakteryzują się niską toksycznością oraz podatnością na biodegradację. Dobrane optymalne parametry techniki LLME, m.in. stosunek molowy składników stosowanych cieczy głęboko eutektycznych, objętość ekstrahentów oraz czas i szybkość wytrząsania próbek, umożliwiły skuteczne przeprowadzenie omawianego procesu. Miniaturyzacja opracowywanej metody wydzielania pozwoliła na wykorzystanie procedur ekstrakcji przebiegających z użyciem mikrolitrowych objętości stosowanych cieczy głęboko eutektycznych. Działanie to pozwala na wzbogacenie badanego analitu na etapie przygotowania próbki mleka do analizy, zwłaszcza iż normowana wartość maksymalnego limitu pozostałości dla tetracyklin (np. oksytetracykliny) dotychczas objętych odpowiednim Rozporządzeniem Komisji UE (nr 37/2010), wynosi 100 $\mu\text{g}/\text{kg}$. Dopuszczalna zawartość antybiotyków w próbkach mleka jest niższa w porównaniu do produktów mięsnych, co wiąże się z potrzebą opracowania efektywnych procedur izolacji oraz czułych metod oznaczania. Dlatego wykorzystanie techniki chromatografii cieczowej sprzężonej z tandemową spektrometrią mas do analizy badanych próbek po przeprowadzeniu mikroekstrakcji LLME, może doskonale uzupełniać wyżej wymienioną potrzebę. Sporządzone krzywe kalibracyjne oznaczania tygecykliny z zastosowaniem opracowanych procedur oraz oszacowane parametry analityczne metod (np. powtarzalność, odtwarzalność oraz wartości granic wykrywalności i oznaczalności) dają możliwość detekcji analitu na niskim poziomie stężeń, zgodnie z wartościami normowanymi. Badaniom na obecność omawianego antybiotyku z wykorzystaniem metody DES-LLME-LC-MS/MS mogą być poddawane próbki mleka różniące się składem matrycy, m.in. Zawartością takich składników jak tłuszcze, laktoza czy też dodatek substancji smakowych.

Wnioski: Opracowane metody oznaczania tygecykliny w próbkach mleka z wykorzystaniem techniki chromatografii cieczowej sprzężonej z tandemową spektrometrią mas

pozwalają na czułe i selektywne oznaczanie analitu na niskim poziomie stężeń. Zastosowanie na etapie przygotowania próbek metody mikroekstrakcji przebiegającej z udziałem nowoczesnych ekstrahentów: cieczy głęboko eutektycznych o właściwościach hydrofobowych, umożliwia efektywne wydzielanie i wzbogacanie TGC. Zastąpienie konwencjonalnych rozpuszczalników organicznych nowym rodzajem mediów ekstrakcyjnych i dodatkowo zmniejszenie ich objętości podczas przeprowadzania izolacji, doskonale wpisuje się w trendy zielonej chemii. Połączenie zminiaturyzowanej metody wydzielania oraz techniki LC-MS/MS pozwala na precyzyjne oznaczanie badanego antybiotyku zgodnie z wartościami normowanymi, charakterystycznymi dla tetracyklin. Opracowane metody mogą być stosowane do analizy próbek mleka pochodzących od różnych gatunków zwierząt hodowlanych, co może przyczynić się do oceny stopnia czystości tego rodzaju produktów. Oszacowanie efektu matrycowego podczas oznaczania TGC z wykorzystaniem opracowanych procedur, wskazywało na dokładne oczyszczenie analitu od pozostałych składników próbek mleka. Dlatego opracowane procedury mikroekstrakcji z wykorzystaniem cieczy głęboko eutektycznych w połączeniu z chromatograficzną metodą oznaczania sprzężoną z tandemową spektrometrią mas, dają możliwość monitorowania obecności tygocykliny w produktach nabiałowych, jako nowego rodzaju antybiotyku. Omawiany związek potencjalnie może być stosowany w leczeniu różnego rodzaju schorzeń, ze względu na zwiększające się ryzyko oporności bakterii chorobotwórczych.

Badania zostały sfinansowane przez Narodowe Centrum Nauki w wyniku realizacji projektu Miniatura 5 nr 2021/05/X/ST4/00517

Literatura:

1. B. Leng, G. Yan, C. Wang, C. Shen, W. Zhang, W. Wang, *Journal of Global Antimicrobial Resistance*, 25 (2021) 315.
2. Y. Tu, *International Journal of Mass Spectrometry*, 434 (2018) 164.
3. G. Wang, H. C. Zhang, J. Liu, J. P. Wang, *Analytical Biochemistry*, 564-565 (2019) 40.
4. K. Li, Y. Jin, D. Jung, K. Park, H. Kim, J. Lee, *Journal of Chromatography A*, 1614 (2020) 460730.
5. D.C. de Andrade, S.A. Monteiro, J. Merib, *Advances in Sample Preparation*, 1 (2022) 100007.
6. L. Jia, X. Huang, W. Zhao, H. Wang, X. Jing, *Food Chemistry*, 317 (2020) 126424.
7. Y. Guo, Z. He, P. Gao, S. Liu, Y. Zhu, K. Xie, Y. Dong, *Molecules*, 27 (2022) 6139.

POLIMERY KOORDYNACYJNE LANTANOWCÓW(III) JAKO DODATKI FUNKCJONALNE DO MATERIAŁÓW HYBRYDOWYCH

**D. VLASYUK¹, R. ŁYSZCZEK¹, H. GŁUCHOWSKA¹, L. MAZUR¹,
Z. HNATEJKO²,** ¹Uniwersytet Marii Curie-Skłodowskiej, Wydział Chemii, Instytut
Nauk Chemicznych, Katedra Chemii Ogólnej, Koordynacyjnej i Krystalografii, pl. Marii
Curie-Skłodowskiej 2, 20-031 Lublin, ²Uniwersytet im. Adama Mickiewicza
w Poznaniu, Wydział Chemii, Zakład Ziem Rzadkich, ul. Uniwersytetu Poznańskiego 8,
61-614 Poznań.

Abstrakt: Zsyntezowano nowe polimery koordynacyjne wybranych jonów Ln(III) na bazie kwasu chinolino-2,4-dikarboksylowego jako dodatki funkcjonalne do materiałów hybrydowych. Metodą rentgenowskiej analizy strukturalnej wyznaczono ich strukturę krystaliczną i określono sposoby koordynacji zastosowanego ligandu organicznego. Spektroskopię w podczerwieni (ATR-FT-IR) wykorzystano do wstępnej charakterystyki otrzymanych związków kompleksowych. Badania luminescencyjne potwierdziły występowanie dodatkowej „funkcjonalności” w otrzymanych polimerach koordynacyjnych jonów Eu(III).

Wprowadzenie: Polimery koordynacyjne to związki kompleksowe zbudowane z powtarzających się jednostek koordynacyjnych rozbudowujących się w 1-, 2- lub 3- wymiarach. Wymiarowość polimeru koordynacyjnego oraz jego struktura krystaliczna wynika z geometrii koordynacyjnej centrum metalicznego (liczba koordynacyjna oraz wielościan koordynacyjny) oraz geometrii i zdolności koordynacyjnych ligandów. Polimery koordynacyjne powstają, gdy ligand ma zdolność tworzenia wiele wiązań koordynacyjnych i działa jako mostek między co najmniej dwoma centrami metali. Ligandy polidentne bardzo często oprócz właściwości mostkujących wykazują tendencję do tworzenia połączeń chelatowych. Dzięki czemu powstające związki kompleksowe cechują się nie tylko dużą różnorodnością strukturalną ale także zyskują nowe cechy funkcjonalne [1].

Polimery koordynacyjne lantanowców(III) stanowią atrakcyjną grupę związków, które wykazują właściwości luminescencyjne wynikające z wielu czynników: cech spektroskopowych centr metalicznych, obecności organicznych ligandów chromoforowych, specyficznej struktury połączeń koordynacyjnych a także możliwościami wymiany cząsteczek „gościa” w przypadku porowatych związków kompleksowych. Ligandy organiczne niejednokrotnie pełnią funkcję „anten” skutecznie absorbującej energię, która jest efektywnie przekazywana jonowi Ln(III), dzięki czemu intensywność emisji światła jest dużo większa. Dlatego związki kompleksowe lantanowców(III), w tym także polimery koordynacyjne cieszą się ostatnio dużym zainteresowaniem ze względu na ich potencjalne zastosowania w urządzeniach optoelektronicznych lub jako czujniki i sondy fluorescencyjne [2].

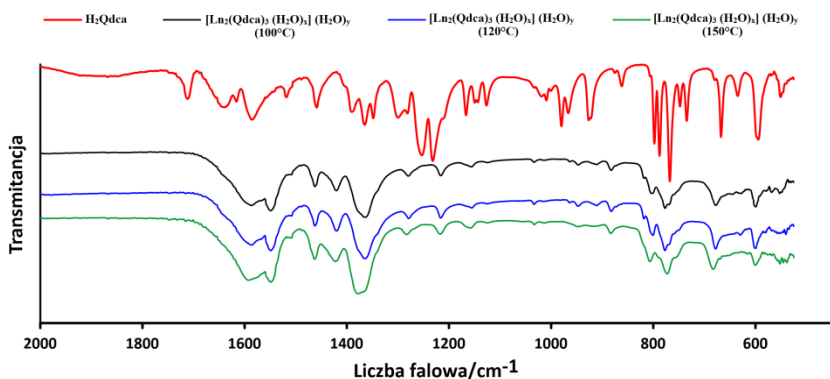
Przedstawione poniżej wyniki badań stanowią kontynuację badań mających na celu syntezy i charakterystykę strukturalną i spektroskopową nowych polimerów koordynacyjnych jonów Ln(III), które będą mogły stanowić domieszki luminescencyjne do materiałów hybrydowych.

Część eksperymentalna: W celu otrzymania kompleksów o wysokiej jakości monokryształów została przeprowadzona synteza w warunkach hydrotermalnych z wykorzystaniem różnych temperatur (100 °C, 120 °C i 150 °C). Synteza polegała na reakcji zdeprotonowanego kwasu chinolino-2,4-dikarboksylowego (H₂Qdca) z azotanami(V) jonów Ln(III)=Nd(III), Eu(III), Tb(III) i Er(III) z zachowaniem stechiometrii. pH mieszanin reakcyjnych wynosiło 4,5-5 a warunki hydrotermalne utrzymywano przez 72 godziny dla każdej użytej temperatury. Otrzymane osady związków kompleksowych przesączono i przemyto wodą destylowaną.

Widma (ATR-FTIR) zeszyntezowanych związków zarejestrowano na spektrofotometrze Nicolet 6700 (Thermo Scientific) z przystawką diamentową w zakresie 4000-600 cm⁻¹. Pomiary rentgenowskie monokryształów dla otrzymanych kompleksów przeprowadzono za pomocą dyfraktometru Rigaku XtaLAB MM7HFMR wyposażonego w goniometr „quarter-chi single”, generator anody obrotowej (grafit monochromowany promieniowaniem Cu K α) oraz detektor Pilatus 200K. Widma wzbudzenia oraz emisji otrzymanych kompleksów zostały zarejestrowane na aparacie Horiba PTI Quanta-Master w temperaturze pokojowej. Zdjęcia kryształów wykonano mikroskopem optycznym MA200 (Nikon)

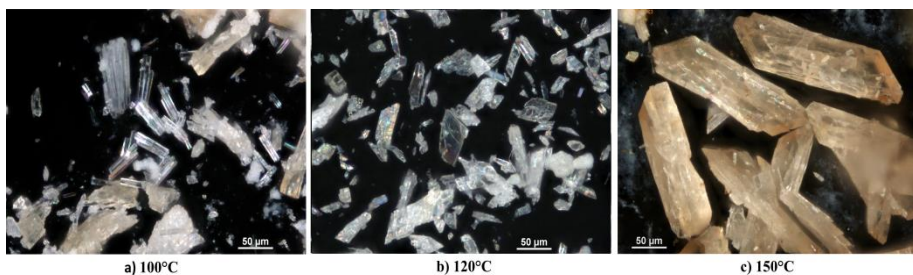
Wyniki: Otrzymane kompleksy o wzorze ogólnym [Ln₂(Qdca)₃(H₂O)_x](H₂O)_y gdzie Ln(III)=Nd, Eu, Tb i Er; Qdca = C₁₁H₅NO₄²⁻ i x=3-4, y=0-4 zawierają różną liczbę cząsteczek wody w wewnętrznej i zewnętrznej sferze koordynacyjnej zależną od temperatury syntezy.

Analiza widm ATR-FT-IR potwierdza utworzenie kompleksów metali we wszystkich zadanych temperaturach. Charakterystyczne pasma dla karboksylanów metali obserwowane są w zakresach 1551-1544 cm⁻¹ $\nu_{as}(\text{COO})$ oraz 1369-1367 cm⁻¹ $\nu_s(\text{COO})$ (rys.1).



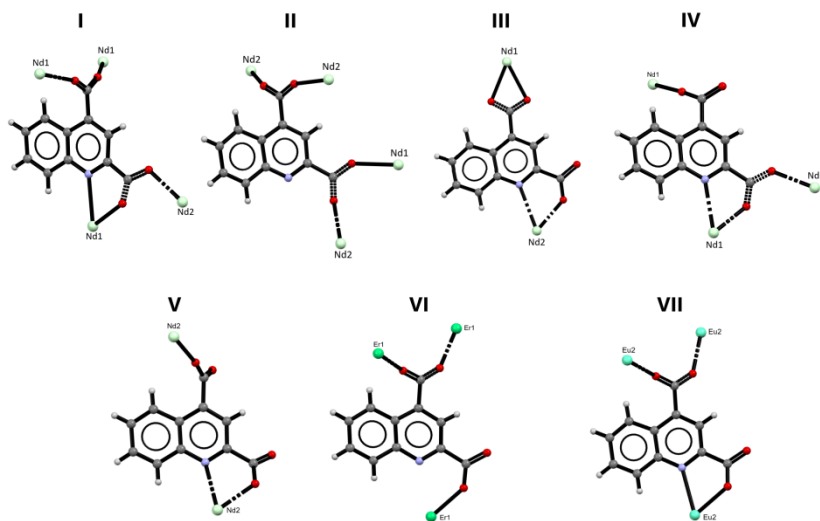
Rys.1. Porównanie widm ATR-FT-IR liganda oraz kompleksów otrzymanych w różnych temperaturach (100 °C, 120 °C oraz 150 °C).

Dyfrakcja rentgenowska monokryształów pozwoliła na wyznaczenie struktury krystalicznej związków kompleksowych. Przykładowe zdjęcia badanych kryształów dla kompleksów z jonem Nd(III) przedstawiono na rys.2.



Rys.2. Zdjęcia kryształów wykonane mikroskopem optycznym: a) $[\text{Nd}_2(\text{Qdca})_3(\text{H}_2\text{O})_3]$ 100 °C; b) $[\text{Nd}_2(\text{Qdca})_3(\text{H}_2\text{O})_4]$ 120 °C; c) $[\text{Nd}_2(\text{Qdca})_3(\text{H}_2\text{O})_4]$ 120 °C.

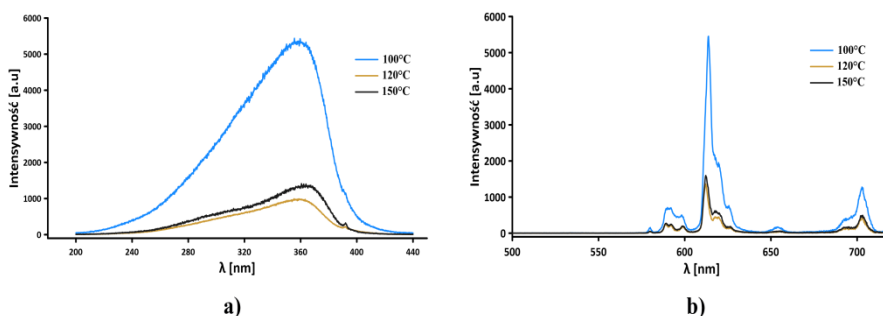
Otrzymane kompleksy krystalizują głównie w układzie trójskośnym w grupie przestrzennej $P-1$. Jedynie kompleks z jodem Nd(III) zsyntezowany w 100 °C krystalizuje w układzie rombowym w grupie przestrzennej $Pna2_1$. Wszystkie związki mają charakter trójwymiarowych polimerów koordynacyjnych. W strukturach kompleksów można wyróżnić: dwa rodzaje atomów centralnych o tej samej liczbie koordynacyjnej 8 i odmiennych otoczeniach koordynacyjnych oraz trzy formy liganda Qdca^{2-} , które różnią się sposobem koordynacji i konformacją cząsteczki. Na podstawie danych strukturalnych określono 7 sposobów koordynacji liganda Qdca^{2-} w badanych związkach kompleksowych (rys.3).



Rys.3. Sposoby koordynacji liganda chinolino-2,4-dikarboksylanowego (Qdca^{2-}).

Atomy tlenu grup karboksylanowych podstawionych w pozycjach 2 i 4, oraz pirydynowy atom azotu biorą udział w tworzeniu wiązań koordynacyjnych z jonami metali Ln(III).

Właściwości luminescencyjne zaobserwowane zostały tylko w kompleksach z jonami Eu(III). Widma wzbudzenia kompleksów $[\text{Eu}_2(\text{Qdca})_3(\text{H}_2\text{O})_4](\text{H}_2\text{O})_{1-3}$ (rys.4a) zarejestrowano przy 614 nm. Widmo składa się z szerokiego pasma w zakresie 200–440 nm (maksimum przy 360 nm) pochodzącego od H_2Qdca . Widma emisyjne kompleksów zarejestrowano przy wzbudzeniu światłem o długości 360 nm przedstawiono na rys.4b. Kompleksy wykazują intensywne świecenie w zakresie widzialnym (dominujące pasma w zakresie czerwonym) przy pobudzeniu pasmem wzbudzenia ligandu. Zaobserwowano większe natężenie emisji w przypadku kompleksu zsyntezowanego w temperaturze 100 °C, w porównaniu do kompleksów otrzymanych w temperaturach 120 °C oraz 150 °C. Powodem tego jest prawdopodobnie mniejsza liczbą cząsteczek wody w strukturze kompleksu otrzymanego w niższej temperaturze.



Rys.4. Widma wzbudzenia kompleksów $[\text{Eu}_2(\text{Qdca})_3(\text{H}_2\text{O})_4](\text{H}_2\text{O})_{1-3}$, $\lambda_{\text{em}} = 614$ nm (a); widma emisyjne kompleksów $[\text{Eu}_2(\text{Qdca})_3(\text{H}_2\text{O})_4](\text{H}_2\text{O})_{1-3}$, $\lambda_{\text{wzb}} = 360$ nm (ligand) (b).

Wnioski: W wyniku syntezy hydrotermalnej otrzymano szereg nowych trójwymiarowych polimerów koordynacyjnych jonów Ln(III) z kwasem chinolino-2,4-dikarboksylovym. Analiza strukturalna umożliwiła ustalenie struktur nowych związków oraz określenie 7 możliwych sposobów koordynacji liganda z jonami centralnymi. Badania luminescencyjne wykazały wysoką emisję światła czerwonego w kompleksach $[\text{Eu}_2(\text{Qdca})_3(\text{H}_2\text{O})_4](\text{H}_2\text{O})_{1-3}$ co kwalifikuje je jako potencjalne funkcjonalne dodatki do materiałów hybrydowych. Natężenie emisji światła jest zależne od sposobu koordynacji oraz liczby cząsteczek wody w sferze koordynacyjnej (wewnętrznej i zewnętrznej) atomu centralnego. Wyniki badań wskazują, że zastosowany ligand pełni rolę efektywnej anteny w procesach luminescencji kompleksów Eu(III).

Literatura:

1. K. Fromm, Coordination Chemistry Reviews, 252 (2008) 856.
2. S.R. Batten, S.M. Neville, D.R. Turner, Coordination Polymer: Design, Analysis and Application, RSC, E-book, 2008.

BADANIA SPEKTROSKOPOWE KOMPLEKSÓW METALI PRZEJŚCIOWYCH Z LIGANDEM 4,4'-STILBENODIKARBOKSYLANOWYM: BADANIA IN-SITU ORAZ W FAZIE STAŁEJ

M. GROSZEK, R. ŁYSZCZEK, A. OSTASZ, Uniwersytet Marii Curie-Skłodowskiej, Wydział Chemii, Instytut Nauk Chemicznych, Katedra Chemii Ogólnej, Koordynacyjnej i Krystalografii, pl. Marii Skłodowskiej-Curie 2, 20-031 Lublin.

Abstrakt: Przeprowadzono charakterystykę spektroskopową związków kompleksowych jonów Cu(II) i Fe(III) z kwasem 4,4'-stilbenodikarboksylowym (H_2SDC), które otrzymano metodą sonochemiczną. Ponadto monitorowano proces kompleksowania jonów centralnych w mieszaninie stosowanych rozpuszczalników DMF/DMSO za pomocą sondy IR metodą *in-situ*. Potwierdzenie procesu deprotonacji grup COOH oraz zajęcie koordynacji jonów metali przez powstały ligand anionowy dokonano na podstawie analizy widm FT-IR stałych kompleksów, które rejestrowano metodą transmisyjną. Wyznaczono także stabilność termiczną otrzymanych polikrystalicznych połączeń koordynacyjnych oraz mechanizm ich rozkładu.

Wprowadzenie: Spektroskopia w podczerwieni z transformacją Fouriera (FT-IR) jest jedną z częściej stosowanych technik spektroskopowych, głównie do charakterystyki grup funkcyjnych w danej cząsteczce, którą można wykonać w relatywnie krótkim czasie. Spektroskopia w podczerwieni jest również cennym narzędziem do poznawania mechanizmów reakcji w tym określenia ich kinetyki, ponieważ może być stosowana *in-situ* do monitorowania reagentów reakcji także w podwyższonej temperaturze oraz w podwyższonym ciśnieniu [1,2]. Jednym z przykładów wykorzystania spektroskopii *in-situ* FT-IR jako metody analitycznej jest monitorowanie tworzenia się biofilmu w czasie rzeczywistym jak również w dalszej analizie adhezji drobnoustrojów na różnego rodzaju powierzchniach co umożliwi kontrolowanie procesów molekularnych od wczesnych do późnych etapów tworzenia biofilmu [3,4]. Innym przykładem wykorzystania spektroskopii *in-situ* FTIR są reakcje fotokatalityczne, których opis z zastosowaniem tej metody znacząco różni się w interpretacji w porównaniu do spektroskopii w fazie stałej. Interpretacja uzyskanych widm IR metodą *in-situ* wymaga innego podejścia, w którym wiodącą rolę odgrywa rozpuszczalnik reakcji występujący w największym stężeniu. Powyższa metoda stanowi kompatybilną metodę analityczną wykorzystywaną w analizie różnych procesów chemicznych [5,6].

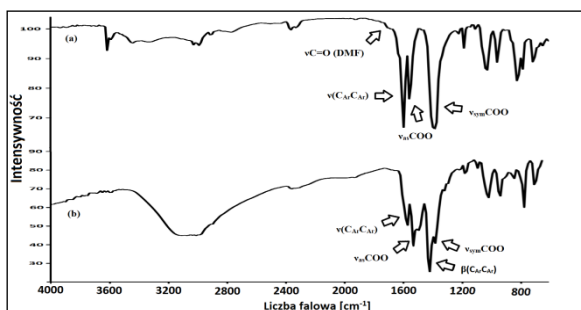
Celem pracy była charakterystyka spektroskopowa w podczerwieni nowych połączeń koordynacyjnych jonów miedzi(II) oraz żelaza(III) z kwasem 4,4'-stilbenodikarboksylowym (H_2SDC) jako ligandem mostkowym ze środowiska rozpuszczalników mieszanych DMF/DMSO. W badaniach wykorzystano sondę pomiarową IR, która pozwoliła *in-situ* na monitorowanie procesu kompleksowania w roztworze. Badania spektroskopowe w podczerwieni uzyskanych stałych faz wykonano techniką transmisyjną. Dodatkowo przeprowadzono analizę termiczną (TG-DTG-DSC) związków oraz zarejestrowano ich dyfraktogramy proszkowe.

Część eksperymentalna: Polimery koordynacyjne zsyntezowane metodą sonochemiczną, w której użyto 0,4 g kwasu 4,4'-stilbenodikarboksylego ($C_{16}H_{12}O_4$, H_2SDC) i 0,299 g octanu miedzi(II) $Cu(CH_3COO)_2 \cdot H_2O$ (stosunek molowy 1:1) oraz takich samych ilości kwasu H_2SDC i 0,404 g azotanu żelaza(III) $Fe(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$ (stosunek molowy 2:3). Zarówno octan miedzi(II) jak i azotan(V) żelaza(III) rozpuszczono w 25 ml H_2O , natomiast kwas H_2SDC w 60 ml mieszaniny rozpuszczalników DMF/DMSO (w stosunku objętościowym 2:1). W pierwszej kolejności przeprowadzono aktywację sonochemiczną substratów tj. rozpuszczonych soli metali oraz liganda w temperaturze 60 °C przez 30 min. Następnie po zmieszaniu reagentów prowadzono reakcję sonochemiczną w tych samych warunkach. Powstała zawiesina z jonami miedzi(II) miała pH=4,7 natomiast z jonami żelaza(III) pH=4,2. Powstałe osady zostały przesączone, przemyte i pozostawione do wysuszenia w temperaturze pokojowej.

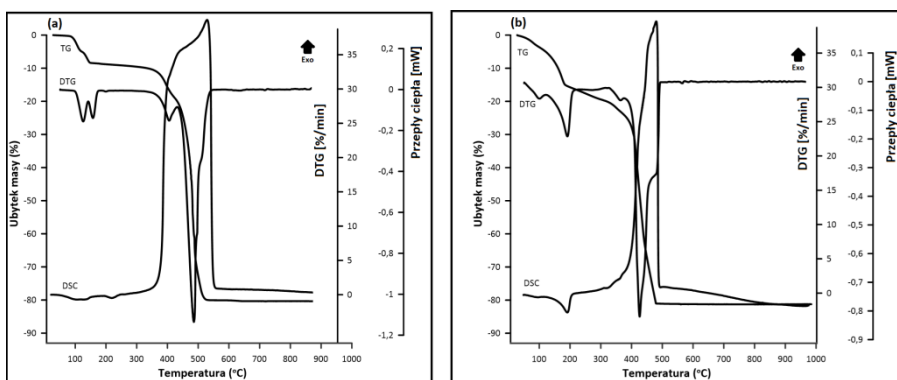
Widma KBr-FTIR użytego ligandu oraz otrzymanych kompleksów zarejestrowano na spektrofotometrze FT-IR-4600 (JASCO) w zakresie 4000-350 cm^{-1} . Krzywe TG-DTG-DSC w atmosferze powietrza zarejestrowano na analizatorze Setsys 16/18 (Setaram). Rentgenogramy XRD wykonano na dyfraktometrze Empyrean Panalytical w zakresie $2\theta = 5-60^\circ$ z metodą Bragg-Brentano. Widma FTIR w roztworze (*in-situ*) rejestrowano przy użyciu sondy spektroskopowej ReactIR 700 (Mettler Toledo).

Wyniki: Wstępna analiza widm FTIR zarejestrowanych przy użyciu sondy *in-situ* wskazuje, że pierwszy etap procesu kompleksowania jonów metali związany jest z wymianą cząsteczek rozpuszczalnika obecnych w wewnętrznej sferze koordynacyjnej centr metalicznych. Z zarejestrowanych widm FT-IR wolnych rozpuszczalników tj. DMF-u oraz DMSO a także rozpuszczonych w nich reagentów, zaobserwowano przesunięcie położenia pasm pochodzących od drgań rozciągających grupy karbonylowej z N,N'-dimetyloformamidu. Powyższa obserwacja świadczy o tworzeniu połączeń koordynacyjnych jonów metali z cząsteczkami DMF-u, które są dominującymi formami kompleksów w ciekłej mieszaninie reakcyjnej.

Przeprowadzono także analizę widm w podczerwieni związków kompleksowych kwasu 4,4'-stilbenodikarboksylowego z jonami miedzi(II) i żelaza(III) w fazie stałej, które zsyntezowano metodą sonochemiczną. Na widmach FT-IR polimerów koordynacyjnych (rys.1) nie obserwuje się charakterystycznych pasm grup COOH od zastosowanego kwasu H_2SDC , co potwierdza deprotonację obydwu grup karboksylowych. Przy liczbach falowych 1611 cm^{-1} oraz 1608 cm^{-1} widoczne są pasma od drgań rozciągających $\nu(C_{Ar}C_{Ar})$ kolejno dla kompleksu Cu(II) oraz kompleksu Fe(III). Pasma od drgań $\nu_{as}(COO)$ są obecne przy 1541 cm^{-1} dla kompleksu Cu(II) oraz przy 1533 cm^{-1} dla kompleksu Fe(III). Na widmie związku kompleksowego żelaza(III) przy 1420 cm^{-1} znajduje się pasmo od drgań zginających $\beta(C_{Ar}C_{Ar})$. Pasma od drgań rozciągających symetrycznych $\nu_{sym}(COO)$ dla kompleksów Cu(II) oraz Fe(III) występują odpowiednio przy liczbach falowych równych 1382 i 1380 cm^{-1} . Zbliżone liczby falowe pasm pochodzących od grup COO świadczą o podobnym charakterze koordynacji jonu centralnego przez zastosowany ligand. Analiza widm FT-IR w fazie stałej wykazała, że proces deprotonacji kwasu 4,4'-stilbenodikarboksylowego oraz kompleksowania jonów metali przejściowych zaszedł całkowicie.

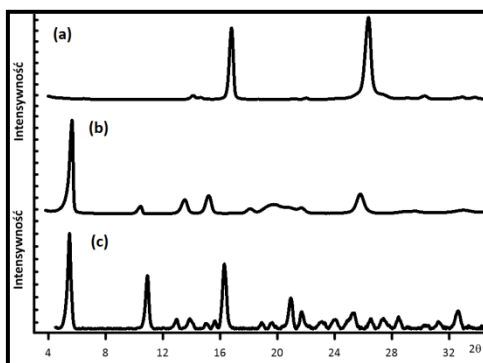


Rys.1. Widma FTIR związków kompleksowych otrzymanych metodą sonochemiczną z kwasem H₂SDC i (a) jonami miedzi(II) oraz (b) z jonami żelaza(II).



Rys.2. Krzywe TG-DTG-DSC związków kompleksowych zsyntezowanych metodą sonochemiczną z kwasem H₂SDC i (a) jonami miedzi(II) oraz (b) jonami żelaza(III).

Rozkład termiczny związku kompleksowego z jonami Cu(II) (rys.2a) jest dwuetapowy. Pierwszy etap obserwuje się w zakresie temperatury 70-152 °C, natomiast drugi ubytek masy jest widoczny na krzywej TG w zakresie 325-540 °C z maksimum piku w 514 °C. Pierwszy etap jest związany z dwustopniową desolvatacją polimeru koordynacyjnego, natomiast drugi z rozłożeniem i spalaniem liganda SDC²⁻. Łączny ubytek masy wyniósł 80%. Krzywa TG kompleksu z jonami Fe(III) (rys.2b) wskazuje na proces desolvatacji zachodzący w zakresie temperatury 88-208 °C i odpowiada on ubytkowi masy równemu 16%. Drugi ubytek masy jest widoczny na krzywej TG w zakresie 340-495 °C i towarzyszy mu bardzo silny efekt egzotermiczny, który obserwuje się na krzywej DSC. Całkowity ubytek masy dla kompleksu z jonami żelaza(III) wyniósł 81%. Dyfraktogramy proszkowe dla wolnego kwasu H₂SDC oraz polikrystalicznych związków kompleksowych z jonami Cu(II) oraz Fe(III) umieszczono na rys.3.



Rys.3. Dyfraktogramy proszkowe: (a) kwasu 4,4'-stilbenodikarboksylowego, związków kompleksowych zsyntezowanych metodą sonochemiczną z (a) jonami miedzi(II) oraz (b) jonami żelaza(III).

Wnioski: Zsyntetyzowano metodą sonochemiczną nowe polimery koordynacyjne jonów miedzi(II) i żelaza(III) z kwasem 4,4'-stilbenodikarboksylowym. Analiza widm w podczerwieni *in-situ* wykazała, że proces kompleksowania ligandem karboksylanowym jest poprzedzony wymianą cząsteczek rozpuszczalnika w sferze koordynacyjnej atomu centralnego. Widma FTIR związków kompleksowych w fazie stałej, potwierdzają całkowitą deprotonację obydwu grup COOH kwasu H₂SDC oraz kompleksowanie jonów metali przez zastosowany ligand. Na podstawie analizy dyfraktogramów proszkowych (rys.3) stwierdzono, że związki kompleksowe otrzymano w formach polikrystalicznych a ich struktury są odmienne. Metoda termogravimetryczna pozwoliła określić stabilność termiczną otrzymanych kompleksów metali. Uzyskane wstępne wyniki stanowią fragment szerszych badań mających na celu określenie wpływu warunków syntezy oraz sposobu dostarczania energii do układu reakcyjnego na strukturę i właściwości nowych połączeń koordynacyjnych jonów metali bloku d z ligandem 4,4'-stilbenodikarboksylanowym.

Literatura:

1. G.M. Hamminga, G. Mul, J.A. Moulijn, *Chemical Engineering Science*, 59 (2004) 5479.
2. G.M. Haselmann, B. Baumgartner, J. Wang, K. Wieland, T. Gupta, C. Herzig, A. Limbeck, B. Lendl, D. Eder, *ACS Catalysis*, 10 (2020) 2964.
3. D. Bajrami, S. Fischer, H. Barth, M. A. Sarquis, V. M. Ladero, M. Fernández, M. C. Sportelli, N. Cioffi, C. Kranz, B. Mizaikoff, *Biofilms and Microbiomes*, 8 (2022) 92.
4. D. Chirman, N. Pleshko, *Applied Spectroscopy Reviews*, 56 (2021) 673.
5. L. Ye, Z. Ma, Y. Deng, Y. Ye, W. Li, M. Kou, H. Xie, X. Zhikun, Y. Zhou, D. Xia, P. K. Wong, *Applied Catalysis B: Environmental*, 257 (2019) 117897.
6. J. Yang, S. Ren, Y. Zhou, Z. Su, L. Yao, J. Cao, L. Jiang, G. Hu, M. Kong, J. Yang, Q. Liu, *Chemical Engineering Journal*, 397 (2020) 125446.

KOMPLEKS MANGANU(II) Z KWASEM ACETYLOSALICYLOWYM – STRUKTURA I WŁAŚCIWOŚCI ANTYOKSYDACYJNE

M. KOZŁOWSKI, K. KALINOWSKA, Politechnika Białostocka, Wydział Budownictwa i Nauk o Środowisku, Katedra Chemii, Biologii i Biotechnologii, ul. Wiejska 45 E, 15-351 Białystok.

Abstrakt: Kwas acetylosalicylowy (kwas 2-acetoksybenzoesowy) należy do grupy niesteroidowych leków przeciwzapalnych (NLPZ). W ramach pracy przeprowadzono syntezę kompleksu manganu(II) z kwasem acetylosalicylowym, zbadano strukturę powstałego kompleksu z wykorzystaniem spektroskopii w podczerwieni (FT-IR) i absorpcyjnej spektroskopii elektronowej w zakresie UV oraz określono jego właściwości antyoksydacyjne metodami spektroskopowymi: DPPH• (2,2-difenylo-1-pikrylohydrazyl) i FRAP (ang. *ferric ion reducing antioxidant parameter*). Badania wykazały, iż kompleks manganu(II) posiada większą aktywność antyrodnikową i redukującą niż sam ligand.

Wprowadzenie: Kwas acetylosalicylowy, powszechnie znany jako aspiryna, jest jednym z najpopularniejszych leków stosowanym do zwalczania stanów zapalnych, gorączki i bólu [1]. Skuteczność aspiryny wynika z jej zdolności do hamowania produkcji prostaglandyn, które są cząsteczkami promującymi stan zapalny i ból w organizmie. Badania wykazały, że kwas acetylosalicylowy może również chronić komórki przed uszkodzeniem oksydacyjnym i potencjalnie zapobiegać wystąpieniu m.in.: chorób układu krążenia, nowotworów, choroby Alzheimera oraz zmniejszać śmiertelność z powodu raka płuc, piersi, jajnika czy żołądka [2,3]. Kwas acetylosalicylowy może „zmiatać” reaktywne formy tlenu (RFT) i hamować ich produkcję poprzez inhibicję aktywności enzymów zaangażowanych w produkcję RFT [4]. Tworzenie kompleksów metali ze związkami bioaktywnymi może zwiększać ich aktywność biologiczną, właściwości antyoksydacyjne, przeciwdrobnoustrojowe, lipofilowość lub rozpuszczalność w wodzie w porównaniu z ligandem [5,6].

Niniejsza praca obejmuje syntezę kompleksu manganu(II) z kwasem acetylosalicylowym, badania strukturalne powstałego kompleksu przy użyciu spektroskopii w podczerwieni (FT-IR) i absorpcyjnej spektroskopii elektronowej w zakresie UV oraz określenie właściwości antyoksydacyjnych związków metodami spektroskopowymi: DPPH i FRAP.

Część eksperymentalna: W celu syntezy kompleksu manganu(II) z kwasem acetylosalicylowym przygotowano mieszaninę metanol-woda w stosunku objętościowym 1:1, w której rozpuszczono kwas acetylosalicylowy. Do tak przygotowanego roztworu dodano 0,1 mol/dm³ roztwór MnCl₂, w stosunku molowym kwasu do chlorku 2:1. Roztwór pozostawiano w temperaturze pokojowej na kilka dni do wytworzenia się kryształów, które następnie przechowywano w probówkach typu Eppendorf.

Widma FT-IR zarejestrowano metodą z pastylką KBr za pomocą spektrometru Alfa firmy Bruker w zakresie 4000-400 cm⁻¹.

Sporządzono roztwory kwasu i jego kompleksu w metanolu o stężeniu 10^{-4} mol/dm³. Widma UV-Vis metanolowych roztworów badanych związków (10^{-4} mol/dm³) zarejestrowano w zakresie 190-800 nm przy użyciu spektrofotometru firmy Macherey-Nagel.

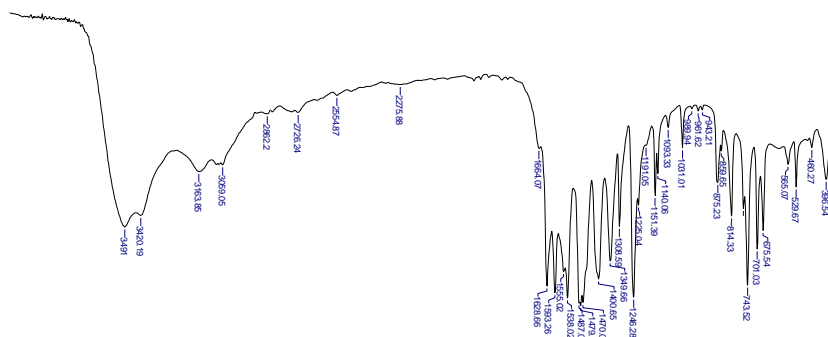
Aktywność antyrodnikową związków określono zgodnie z metodyką podaną w pracy [6]. Zmieszano w probówkach w stosunku objętościowym 1:1:1 metanolowy roztwór DPPH• (60 μmol/dm³), metanolowy roztwór badanego związku (10^{-2} mol/dm³) i alkohol metylowy, tak by końcowa objętość próbki wynosiła 3 cm³. Próby inkubowano przez 60 min. Przeprowadzono pomiar absorbancji za pomocą spektrofotometru firmy Macherey-Nagel przy długości fali 516 nm.

W celu określenia aktywności redukcyjnej wykonano oznaczenie zgodnie z metodyką zawartą w [6]. Przygotowano roztwór roboczy mieszając w stosunku objętościowym 10:1:1 bufor octanowy (0,3 mol/dm³, pH=3,6) roztwór TPTZ (2,4,6-tri(2-pirydylo)-s-triazyna) w kwasie solnym (10 mol/dm³) i wodny roztwór chlorku żelaza (III) (0,02 mol/dm³). Oznaczenia wykonano mieszając w próbówce 3000 μl roztworu roboczego FRAP z 400 μl roztworu metanolowego próbki (10^{-3} mol/dm³). Próby inkubowano w temperaturze pokojowej przez 8 minut. Pomiar absorbancji prowadzono przy długości fali 595 nm za pomocą spektrofotometru firmy Macherey-Nagel.

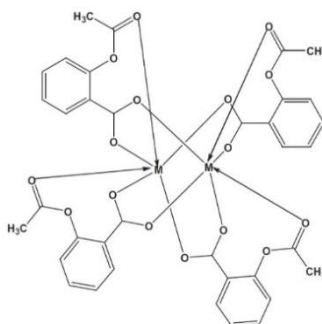
Wyniki: Na podstawie różnic w widmach FT-IR ligandu i kompleksu można wnioskować o poprawności syntezy [7,8]. W widmie kompleksu nie występuje pasmo pochodzące od drgań rozciągających grupy karbonylowej $\nu(\text{C}=\text{O})$, która na widmie kwasu występuje przy 1691 cm⁻¹. W widmie kompleksu obserwuje się pojawienie pasm należących do drgań anionu karboksylanowego COO⁻ (rys.1, Tabela 1). Pasma drgań asymetrycznych rozciągających jonu karboksylanowego $\nu_{\text{as}}(\text{COO}^-)$ występują przy 1538 cm⁻¹, pasma drgań symetrycznych $\nu_{\text{s}}(\text{COO}^-)$ przy 1400 cm⁻¹. Dodatkowo na widmie kompleksu obecne jest pasmo przy 460 cm⁻¹ przypisane drganiom rozciągającym wiązania jonu metalu z tlenem $\nu(\text{Mn}-\text{O})$. Na podstawie otrzymanych wyników i danych literaturowych zaproponowano strukturę kompleksu rys.2 [7].

Tabela 3. Wartości liczb falowych [cm⁻¹] wybranych pasm widm FT-IR acetylanu manganu(II).

Przypisanie	Kwas acetylosalicylowy	Acetylan manganu(II)
$\nu(\text{OH})$	3489, 3427	3491, 3420
$\nu(\text{CH})$	2998, 2870	3163, 3059
$\nu_{\text{as}}(\text{CH}_3)$	2697	2723, 2862
$\nu_{\text{s}}(\text{CH}_3)$	2587	2554
$\nu(\text{C}=\text{O})$ karboksylowe	1690	-
$\nu(\text{C}=\text{C})$ pierścień aromatyczny	1606	1628
$\nu_{\text{as}}(\text{COO}^-)$	-	1538
$\nu_{\text{s}}(\text{COO}^-)$	-	1400
$\nu(\text{C}-\text{O})$	1256	1246
$\nu(\text{C}-\text{O}) + \delta(\text{CH}_3)$	1186, 1134, 1012	1151, 1140, 1031
$\nu(\text{Mn}-\text{O})$	-	460

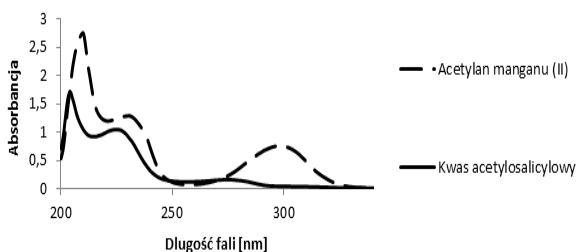


Rys.1. Widmo FT-IR acetylenu manganu(II).



Rys.2. Propozycja struktury powstałego kompleksu kwasu acetylosalicylowego, gdzie M= metal [7].

W widmie roztworu kwasu acetylosalicylowego obecne są trzy maksima absorpcji (rys.3), które przypisano przejściom $\pi \rightarrow \pi^*$ oraz $n \rightarrow \pi^*$ w obrębie pierścienia aromatycznego, grup karboksylowych i estrowych [7]. W widmie kompleksu pasma te ulegają przesunięciu w stronę wyższych liczb faliowych (przesunięcie batochromowe). Jednocześnie wzrasta intensywność pasm w widmie kompleksu w porównaniu z widmem kwasu.

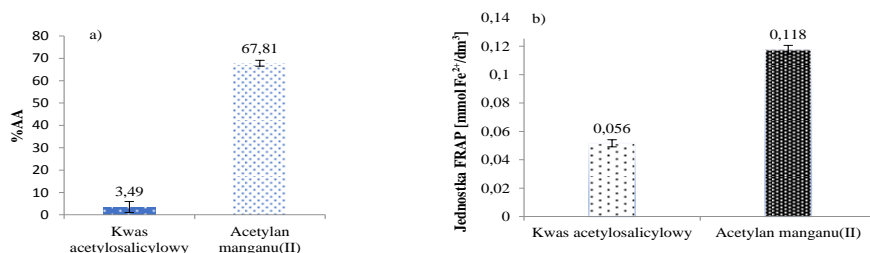


Rys.3. Widma UV roztworów metanolowych kwasu acetylosalicylowego i jego kompleksu manganu(II).

Badania wykazały, że kompleks manganu(II) z kwasem acetylosalicylowym wykazuje większe zdolności redukcyjne w stosunku do DPPH• (AA%= 67,81%) w porównaniu do kwasu acetylosalicylowego (AA%= 3,49%) (rys.4).

Jednocześnie badania wykazały, że kompleks wykazuje większą zdolność redukcyjną w porównaniu z ligandem (rys4). Aktywność redukcyjna wyrażona w jednostkach FRAP

wynosiła 0,118 mmol Fe²⁺/dm³ w przypadku kompleksu manganu(II) i 0,056 mmol Fe²⁺/dm³ w przypadku kwasu acetylosalicylowego (rys. 4).



Rys.4. Procentowy stopień inhibicji rodnika DPPH• (%AA) przez kwas acetylosalicylowy i jego kompleksu manganu(II) (a); aktywność antyutleniająca kwasu acetylosalicylowego i jego kompleksu manganu(II) wyrażona w jednostkach FRAP (ilość zredukowanych przez antyutleniacz jonów Fe(II)) (b).

Wnioski: Analiza widm w podczerwieni i absorpcyjnych widm elektronowych w zakresie UV wskazuje na poprawne wykonanie syntezy kompleksu manganu(II) z kwasem acetylosalicylowym. Kompleks ten charakteryzuje się lepszymi właściwościami antyrodnikowymi w stosunku do rodnika DPPH• oraz redukcyjnymi (w teście FRAP) niż kwas acetylosalicylowy. Synteza kompleksów metali z aktywnymi biologicznie molekułami może zdecydowanie zmienić ich właściwości fizykochemiczne i biologiczne.

Praca wykonana w ramach grantu nr 2021/43/B/NZ9/03102 finansowanego przez Narodowe Centrum Nauki

Literatura:

1. S. Korkmaz, A. Atmanli, S. Li, T. Radovits, P. Hegedűs, E. Barnucz, *Experimental Biology and Medicine*, 240 (2015) 1247.
2. K. Schrör, *Acetylosalicylic Acid*, Wiley-Vch Verlag GmbH & Co. KGaA Weinheim, 2009.
3. M. Poyraz, C.N. Banti, N. Kourkoumelis, V. Dokorou, M.J. Manos, M. Simčič, S. Golič-Grdadolnik, T. Mavromoustakos, A.D. Giannoulis, I.I. Verginadis, K. Charalabopoulos, S.K. Hadjikakou, *Inorganica Chimica Acta*, 375 (2011) 114.
4. G. Ribeiro, M. Benadiba, A. Colquhoun, D. de Oliveira Silva, *Polyhedron*, 27 (2008) 1131.
5. M. Samsonowicz, E. Regulska, M. Kalinowska, *Chemico-Biological Interactions*, 273 (2017) 245.
6. M. Kalinowska, J. Sienkiewicz-Gromiuk, G. Świdorski, A. Pietryczuk, A. Cudowski, W. Lewandowski, *Materials*, 13 (2020) 3745.
7. M.S. Refat, T. Sharshar, K.M. Elsabay, Z.K. Heiba, *Journal of Molecular Structure*, 1047 (2013) 37.
8. M.S. Refat, G.G. Mohamed, M.Y. El-Sayed, H.M.A. Killa, H. Fetoo, *Arabian Journal of Chemistry*, 10 (2017) 2376.

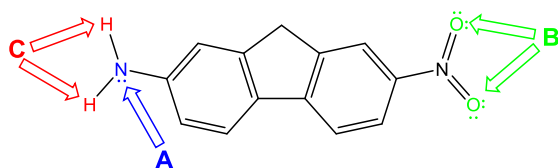
WŁAŚCIWOŚCI ABSORPCYJNE KOMPLEKSÓW 2-AMINO-7-NITROFLUORENU Z ROZPUSZCZALNIKAMI APROTYCZNYMI

E. KRYSKOWIAK, E. REFERMAT, A.K. PRZYBYŁ, Uniwersytet im. Adama Mickiewicza w Poznaniu, Wydział Chemii, ul. Uniwersytetu Poznańskiego 8, 61-614 Poznań.

Abstrakt: Na podstawie absorpcyjnych badań spektralnych 2-amino-7-nitrofluorenu, ANF, wyznaczono widma i stałe tworzenia kompleksów ANF–rozpuszczalnik. Wybrano rozpuszczalniki charakteryzujące się zdolnością tworzenia wiązań wodorowych z ANF wyłącznie typu akceptorowego. Dyskutowano wpływ parametru zasadowości Kamleta-Tafta oraz polarności rozpuszczalników na wartości stałych tworzenia kompleksów. Stwierdzono, że stosując odpowiednią procedurę obliczeniową możliwe jest wyznaczenie wartości stałych tworzenia nawet dla bardzo słabych kompleksów 2-amino-7-nitrofluorenu–rozpuszczalnik.

Wprowadzenie: Wpływ rozpuszczalnika na elektronowe widma absorpcji rozpatruje się zwykle pod kątem jego polarności, określając zależność położenia maksimów pasm od funkcji polarności rozpuszczalnika. Badania solwatochromowe prowadzi się jednak często dla związków chemicznych o złożonej strukturze. Częsteczki tych związków zawierają liczne heteroatomy (np. N, O, S) lub grupy funkcyjne zawierające protyczny atom wodoru (np. –OH, –NH₂, –NHR). Mogą one tworzyć wiązania wodorowe z cząsteczkami rozpuszczalników protycznych i aprotycznych. Ponieważ wzbudzenie elektronowe cząsteczek o takiej budowie prowadzi do znaczącej zmiany gęstości elektronowej, zmienia się również energia wiązań wodorowych badany związek –rozpuszczalnik. Konsekwencją jest duży wpływ na mierzone widma absorpcji zarówno polarności rozpuszczalnika, jak i jego zdolności do tworzenia wiązań wodorowych. Dlatego konieczny jest staranny dobór rozpuszczalników o określonych właściwościach donorowo-akceptorowych w zależności od celu badań [1,2].

Amino-7-nitrofluoren, ANF, stosowany jest często jako sonda do badań solwatochromowych. Częsteczki tego związku mają w strukturze grupę donorową – aminową i grupę akceptorową – nitrową. Mogą one tworzyć kompleksy z cząsteczkami rozpuszczalników protycznych przez wiązania wodorowe dwóch typów, A i B, oraz z cząsteczkami rozpuszczalników aprotycznych przez wiązania wodorowe typu C (rys.1). Długofalowe pasmo w widmie absorpcji kompleksów tworzonych przez wiązania wodorowe typu A jest przesunięte hipschromowo a kompleksów tworzonych przez wiązania typu B lub C przesunięte batochromowo, w porównaniu z pasmem S₀→S₁ w widmie absorpcji ANF. Na podstawie położenia maksimów pasm możliwe jest rozróżnienie kompleksów tworzonych przez wiązania typu B i C [3-6].



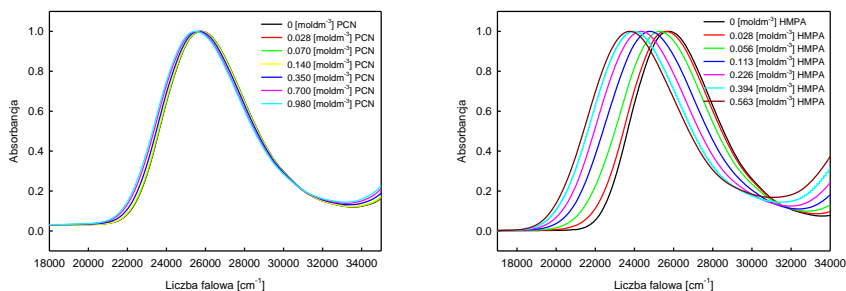
Rys.1. Wzór strukturalny cząsteczki 2-amino-7-nitrofluorenu, ANF z zaznaczonymi miejscami tworzenia wiązań wodorowych typu A, B i C.

Celem badań jest określenie wpływu polarności rozpuszczalnika i jego zdolności tworzenia wiązań wodorowych na położenie długofalowego pasma w widmie absorpcji oraz na wartości stałych tworzenia kompleksów ANF–rozpuszczalnik. Dla pewności, że badany jest wpływ jednego typu wiązań wodorowych ANF–rozpuszczalnik, zastosowane zostały rozpuszczalniki charakteryzujące się zdolnością tworzenia wiązań wodorowych wyłącznie typu akceptorowego (typu C). Wybrane zostały rozpuszczalniki o podobnej wartości funkcji polarności, $f(\epsilon, n^2)$, dla których wartość parametru zasadowości Kamleta-Tafta $0,37 \leq \beta \leq 1,0$ oraz różniące się polarnością (Tabela 1).

Część eksperymentalna: 2-amino-7-nitrofluorenu, ANF, (Aldrich, 99%) oraz rozpuszczalniki: eter di-*n*-butylowy, DBE, (Sigma-Aldrich, $\geq 99\%$), propionitryl, PCN, (Fluka, $\geq 99\%$), *N,N*-dimetyloformamid, DMF, (chemsolve, $\geq 99,9\%$), dimetylosulfotlenek, DMSO, (Sigma-Aldrich, $\geq 99,9\%$), heksametylofosforoamid, HMPA, (Aldrich, $\geq 99\%$) zostały użyte bez dodatkowego oczyszczania. 1-Chloro-*n*-butan (POCH, 99,8%) został osuszony sitami molekularnymi (A3).

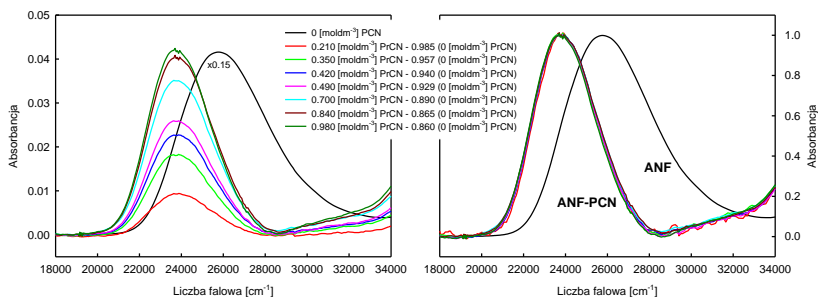
Widma absorpcji zostały zarejestrowane na spektrofotometrze Jasco V-650, w temperaturze pokojowej, dla roztworów ANF o stężeniu $\approx 6 \times 10^{-5}$ mol·dm⁻³ w 1-chloro-*n*-butanie w kwekach kwarcowych o długości drogi optycznej 0,4 cm.

Wyniki: Wykonane zostały pomiary widm absorpcji dla roztworów ANF w 1-chloro-*n*-butanie, rozpuszczalniku oddziałującym z badanym związkiem wyłącznie niespecyficznie, z dodatkiem różnych ilości rozpuszczalników aprotycznych, tworzących wiązania wodorowe wyłącznie typu akceptorowego (typu C). Wraz ze wzrostem stężenia dodawanego rozpuszczalnika obserwuje się batochromowe przesuwanie długofalowego pasma w widmie absorpcji. Wartość przesunięcia różni się znacząco w zależności od rozpuszczalnika (rys.2). Widma absorpcji ANF w 1-chloro-*n*-butanie mierzone w obecności rozpuszczalnika aprotycznego są sumarycznymi widmami absorpcji cząsteczek ANF i kompleksów ANF–rozpuszczalnik tworzonych przez wiązania wodorowe. W celu wyznaczenia widm absorpcji w zakresie długofalowego pasma kompleksów ANF–rozpuszczalnik, od eksperymentalnych widm odejmowane były widma absorpcji ANF w 1-chloro-*n*-butanie, zgodnie z zaproponowaną wcześniej metodyką [5, 6].



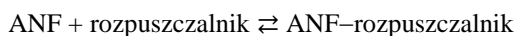
Rys.2. Zmiana położenia długi-falowego pasma w widmie absorpcji ANF w 1-chloro-n-butanie po dodaniu różnych stężeń PCN lub HMPA (widma unormowane).

Otrzymane po odjęciu wkładu ANF widma charakteryzują się jednym wyraźnym pasmem przesuniętym bathochromowo w odniesieniu do pasma $S_0 \rightarrow S_1$ dla ANF (rys. 3). Intensywność pasma rośnie ze wzrostem zawartości dodawanego rozpuszczalnika aprotycznego. W przypadku każdego z rozpuszczalników można określić zakres stężeń, w którym kształt i położenie pasma nie zmieniają się. W tym zakresie stężeń dodawanego rozpuszczalnika tworzą się, poprzez wiązania wodorowe typu C, wyłącznie kompleksy ANF z pojedynczymi cząsteczkami rozpuszczalnika, ANF–rozpuszczalnik (rys.3). Dla większych stężeń dodawanego rozpuszczalnika pasmo $S_0 \rightarrow S_1$ przesunąć się bathochromowo, co oznacza tworzenie dodatkowo kompleksów ANF z dwiema cząsteczkami rozpuszczalnika.



Rys.3. Zestawienie widm absorpcji ANF w 1-chloro-n-butanie z dodatkiem różnych stężeń PCN po wyeliminowaniu udziału ANF w absorpcji (widma nieunormowane i unormowane).

Położenia maksimum, ν_A^{\max} (λ_A^{\max}), i szerokości w połowie wysokości, $\Delta\nu_A^{1/2}$, długi-falowego pasma w widmach absorpcji ANF i kompleksów ANF–rozpuszczalnik tworzonych przez wiązania wodorowe typu C w roztworze 1-chloro-n-butanu wraz z wartościami zmian energii tych wiązań, ΔE_{HB} , w wyniku wzbudzenia $S_0 \rightarrow S_1$ (obliczonymi jako różnica w położeniu maksimum pasma, ν_A^{\max} , dla ANF i kompleksu ANF–rozpuszczalnik) wyznaczone zostały dla kompleksów z jedną cząsteczką rozpuszczalnika (Tabela 1). Dla tych kompleksów wyznaczone zostały również wartości stałych tworzenia, K_a , na podstawie równania:



$$K_a = \frac{[\text{ANF} - \text{rozpuszczalnik}]}{[\text{ANF}] \cdot [\text{rozpuszczalnik}]}$$

gdzie: [ANF], [rozpuszczalnik], [ANF–rozpuszczalnik] – stężenia roztworu ANF [mol·dm⁻³], rozpuszczalnika oraz kompleksu ANF–rozpuszczalnik.

Na podstawie uzyskanych wyników można stwierdzić, że położenie maksimum długofalowego pasma w widmie absorpcji kompleksów ANF–rozpuszczalnik jest przesunięte bathochromowo w porównaniu z widmem ANF i jest podobne dla wszystkich badanych kompleksów. Szerokość tego pasma jest znacznie mniejsza niż pasma w widmie ANF. Oznacza to, że zmiana energii wiązania wodorowego typu C w wyniku wzbudzenia S₀→S₁ kompleksu ANF–rozpuszczalnik nie zależy od polarności i zdolności tworzenia wiązań wodorowych przez dany rozpuszczalnik. Wartości stałych tworzenia kompleksów ANF–rozpuszczalnik dla rozpuszczalników o podobnej wartości funkcji polarności, $f(\epsilon, n^2)$, maleją wraz ze zmniejszaniem się wartości parametru zasadowości Kamleta-Tafta, β , rozpuszczalnika. Najmniejszą wartością stałej tworzenia charakteryzuje się kompleks tworzony przez ANF z DBE, rozpuszczalnikiem o znacznie mniejszej polarności od pozostałych.

Tabela 1. Porównanie spektralnych właściwości absorcyjnych ANF i kompleksów ANF-rozpuszczalnik tworzonych przez wiązania wodorowe typu C w 1-chloro-n-butanie.

Indywidualium	ϵ^a	n^a	$f(\epsilon, n^2)^a$	α^a	β^a	λ_A^{\max} [nm]	ν_A^{\max} [cm ⁻¹]	$\Delta\nu_A^{1/2}$ [cm ⁻¹]	$\Delta E_{\text{HB}} = \Delta\nu_A^{\max}$ [cm ⁻¹]	K_a [mol ⁻¹ ·dm ³]
ANF	7,39	1,400	0,209	0,00	0,00	388	25770	4940	–	–
ANF-HMPA	29,30	1,457	0,261	0,00	1,00	427	23400	3760	2370	5,00
ANF-DMSO ^b	46,45	1,477	0,264	0,00	0,76	423	23640	3570	2130	2,10
ANF-DMF	36,71	1,428	0,275	0,00	0,69	423	23640	3740	2130	1,10
ANF-PCN	28,26	1,363	0,292	0,00	0,37	424	23580	3470	2190	0,18
ANF-DBE	3,08	1,397	0,096	0,00	0,46	423	23640	3390	2130	0,08

$f(\epsilon, n^2) = ((\epsilon - 1) / (2\epsilon + 1)) - ((n^2 - 1) / (2n^2 + 1))$ – funkcja polarności Liperta-Matagi, n – współczynnik załamania światła, ϵ – przenikalność elektryczna, α – parametr kwasowości Kamleta-Tafta, β – parametr zasadowości Kamleta-Tafta, ^az pracy [7], ^bz pracy [6]

Wnioski: Zastosowanie prostej metody pomiarowej spektroskopii absorcyjnej w zakresie UV-VIS oraz odpowiedniej procedury opracowania wyników pozwala na wyznaczenie widm absorpcji i dokładnych wartości stałych tworzenia nawet dla bardzo słabych kompleksów 2-amino-7-nitrofluorenu–rozpuszczalnik.

Literatura:

1. K.-L. Han, G.-J. Zhao (ed.), Hydrogen Bonding and Transfer in the Excited State, Wiley, Chhippenham 2011.
2. E. Krystkowiak, Effect of Solute–Solvent Hydrogen-Bonding on Spectral and Photophysical Properties of Aromatic Probes, w: Hydrogen-Bonding Research in Photochemistry, Photobiology, and Optoelectronic Materials, World Scientific, New Jersey 2019.
3. V. Karunakaran, M. Pfaffe, I. Ioffe, T. Senyushkina, S.A. Kovalenko, R. Mahrwald, V. Fartzdinov, H. Sklenar, N.P. Ernsting, Journal of Physical Chemistry A, 112 (2008) 4294.
4. V. Karunakaran, T. Senyushkina, G. Saroja, J. Liebscher, N. P. Ernsting, Journal of Physical Chemistry A, 111 (2007) 10944.
5. E. Krystkowiak, N. Tarczyńska, A. Maciejewski, Właściwości absorcyjne kompleksów tworzonych przez związki o właściwościach donorowo-akceptorowych z rozpuszczalnikami protycznymi, w: Nauka i przemysł –

metody spektroskopowe w praktyce, nowe wyzwania i możliwości, Wydawnictwo Uniwersytetu Marii Curie-Skłodowskiej, Lublin 2020.

6. E. Krystkowiak, B. Pinkiewicz, T. Łuczak, A. Maciejewski, Badania absorpcyjne wiązań wodorowych w kompleksach tworzonych przez związki typu donorowo-akceptorowego, w: *Nauka i przemysł – metody spektroskopowe w praktyce, nowe wyzwania i możliwości*, Wydawnictwo Uniwersytetu Marii Curie-Skłodowskiej, Lublin 2022.

7. Y. Marcus, *The Properties of Solvents*, Wiley, Chichester, U. K. 1998.

SYNTEZA, CHARAKTERYSTYKA SPEKTROSKOPOWA I WŁAŚCIWOŚCI FLUORESCENCYJNE KOMPLEKSU JONÓW TERBU(III) Z KWASEM NALIDYKSOWYM

M. KOSIŃSKA-PEZDA¹, U. MACIOLEK², A. NOWICKA², M. DREWNIAK²,
¹Politechnika Rzeszowska, Wydział Chemiczny, Katedra Chemii Nieorganicznej
i Analitycznej, Al. Powstańców Warszawy 6, 35-959 Rzeszów, ²Uniwersytet Marii
Curie-Skłodowskiej, Wydział Chemii, Instytut Nauk Chemicznych, Laboratorium
Analityczne, Pl. Marii Skłodowskiej-Curie 3, 20-031 Lublin.

Abstrakt: W pracy omówiono syntezę, skład chemiczny, właściwości fizykochemiczne, właściwości spektralne, dyfrakcyjne, mikroskopowe oraz potencjalne, aplikacyjne właściwości fotoluminescencyjne kompleksu kwasu nalidyksowego z jonami Tb(III).

Wprowadzenie: Kwas nalidyksowy (HNaI) był pierwszym przedstawicielem chinolonów zastosowanym w medycynie pod nazwą Negram. Jest to związek o działaniu przeciwbakteryjnym wobec bakterii Gram-ujemnych, stosowany w leczeniu różnych chorób zakaźnych, takich jak infekcje dróg moczowych, infekcje tkanek miękkich, infekcje dróg oddechowych, infekcje stawów kostnych, dur brzuszny, choroby przenoszone drogą płciową, zapalenie gruczołu krokowego, pozaszpitalne zapalenie płuc, ostre zapalenie oskrzeli i zapalenie zatok [1]. Jednak ten chinolon przestał być stosowany w farmacji w czystej postaci ze względu na małą biodostępność wynikającą z niewielkiej rozpuszczalności, skutków ubocznych i oporności na środki przeciwdrobnoustrojowe i został zastąpiony podobnie działającymi antybiotykami kolejnych generacji [2]. Z analizy danych literaturowych wynika, że kwas nalidyksowy nie został całkowicie zapomniany przez naukowców i podejmowane są próby jego rewitalizacji metodami mogącymi poprawić właściwości farmakologiczne. Jednym z takich podejść jest konwersja do metalofarmaceutyków. Udowodniono, że mogą one znacząco zwiększać aktywność leków i poprawiać ich biodostępność, wykazując często odmienne mechanizmy działania w porównaniu do pierwotnej substancji biologicznie czynnej [2]. Przegląd literatury wskazuje jednoznacznie, że kompleksy kwasu nalidyksowego są przedmiotem zainteresowania badaczy, a dwu- i trójskładnikowe kompleksy z metalami przejściowymi są już dobrze scharakteryzowane w literaturze i wiele z nich wykazuje obiecujące właściwości terapeutyczne [3].

W porównaniu z kompleksami metali przejściowych związki kwasu nalidyksowego z jonami lantanowców w stanie stałym są wciąż słabo zbadane, pomimo że mogą wykazywać obiecujące właściwości fluorescencyjne.

Część eksperymentalna: Synteza kompleksu została przeprowadzona przy wyjściowym stosunku molowym Tb:HNaI równym 1:3. Do ogrzanego (40 °C) wodnego roztworu chlorku terbu(III) (100 cm³; 0,01 mol/dm³) wprowadzono wodny roztwór liganda (300 cm³; 0,01 mol/dm³), który otrzymano uprzednio neutralizując równomolową ilość wodorotlenku sodu zawieszinę kwasu nalidyksowego w wodzie. Następnie układ mieszano przez pół godziny, utrzymując temperaturę 4 °C. Wytrącony osad z roztworem macierzystym pozostawiono na 24 h. Osad odfiltrowano, przemyto wodą i wysuszono w temperaturze pokojowej. Skład i właściwości zsyntezowanego związku zbadano

z wykorzystaniem wybranych technik fizykochemicznych, mikroskopowych i spektroskopowych, tj. analizy elementarnej, oznaczenia zawartości metalu metodą XRF, wagowego oznaczenia zawartości wody, spektrofotometrycznego oznaczenia rozpuszczalności, UV-VIS, FT-IR, XRD, SEM oraz spektrofluymetrii.

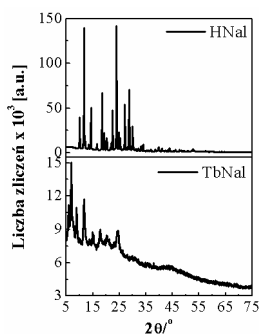
Wyniki: Dzięki analizie elementarnej, XRF i wagowej ustalono, że kompleks otrzymano w postaci hydratu, a dane eksperymentalne są zgodne z obliczonymi dla wzoru $[\text{Tb}(\text{Nal})_3] \cdot 5,5\text{H}_2\text{O}$ (gdzie: $\text{Nal} = \text{C}_{12}\text{H}_{11}\text{N}_2\text{O}_3$) (Tabela 1).

Tabela 1. Wyniki analizy chemicznej dla kompleksu jonów terbu(III) z kwasem nalidyksowym.

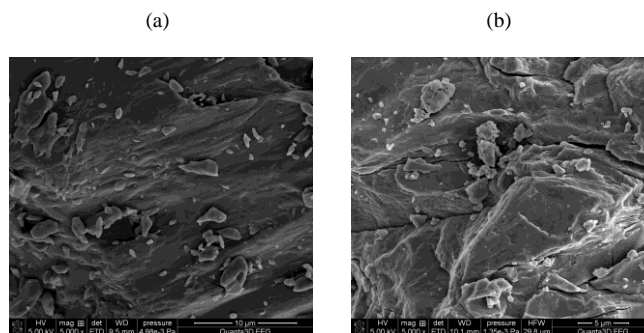
Związek	Zawartość procentowa doświadczalna (obliczona)%				
	Tb	C	H	N	H ₂ O
[Tb(C ₁₂ H ₁₁ N ₂ O ₃) ₃]·5,5H ₂ O (TbNal)	17,00 (16,70)	45,86 (45,43)	5,08 (4,66)	9,26 (8,83)	10,82 (10,41)
	Rozpuszczalność				
	w metanolu		w wodzie		
	mg/cm ³	mol/dm ³	μg/cm ³	mol/dm ³	
	86,4	9,1·10 ⁻²	70	7,0·10 ⁻⁵	

Oznaczenie rozpuszczalności w wodzie i metanolu (tab. 1) przeprowadzone metodą spektrofotometrycznego oznaczenia stężenia roztworu nasyconego wykazało, że kompleks rozpuszcza się w metanolu w dużym stopniu, ale w wodzie stopniu niewielkim. Ponadto rozpuszczalność kompleksu w metanolu jest zdecydowanie lepsza w porównaniu z wolnym kwasem nalidyksowym (1,05 mg/cm³). Porównując wyniki otrzymane dla roztworów wodnych stwierdzono, że rozpuszczalność kompleksu w wodzie jest również wyższa w porównaniu z kwasem nalidyksowym HNal (20 μg/cm³).

Porównanie zarejestrowanych dyfraktogramów proszkowych wyjściowego kwasu oraz zsyntezowanego kompleksu (rys.1) wskazuje, że TbNal jest nową fazą o odmiennej strukturze niż HNal. Na (rys.2) zostały przedstawione mikrografie SEM kwasu nalidyksowego i niekryształowanego kompleksu z jonami Tb(III).



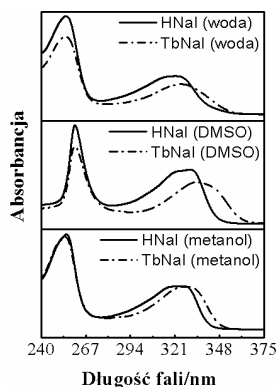
Rys.1. Dyfraktogramy proszkowe HNal i TbNal.



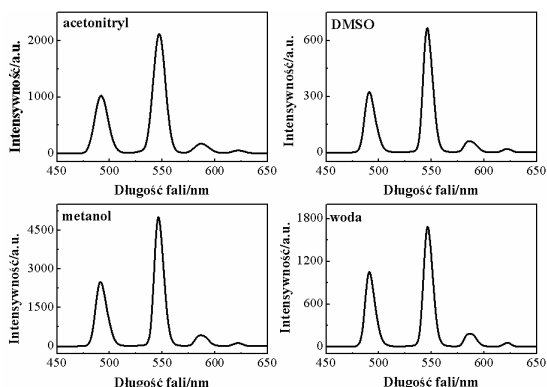
Rys.2. Mikrografie SEM dla: (a) HNal i (b) TbNal.

Widma absorpcyjne kwasu nalidyksowego i kompleksu z jonami Tb(III) w metanolu, DMSO i wodzie przedstawiono na rys.3. Widma kompleksu wykazują dwa intensywne pasma absorpcji, które są praktycznie identyczne z widmami kwasu nalidyksowego. Niezależnie od użytego rozpuszczalnika, pasmo II odpowiadające przejściom wewnątrzligandowym $\pi-\pi^*$ i położone przy 260 nm (w DMSO) lub 254 nm (w wodzie i metanolu) jest słabo przesunięte w porównaniu z widmami kwasu nalidyksowego. Z drugiej strony, maksimum położone przy wyższej długości fali, związane z przejściem $n\rightarrow\pi^*$ wewnątrz układu węgiel – tlen w pierścieniu pirydonu i węgiel – grupa karboksylowa, jest nieznacznie przesunięte ku czerwieni w widmach elektronowych kompleksu w porównaniu z widmami wolnego liganda. Zmiana ta wskazuje, że grupa karboksylanowa i grupa ketonowa liganda organicznego biorą udział w kompleksowaniu jonów Tb(III) [1]. Wyniki te są zgodne z wynikami widm FT-IR omówionych poniżej.

Dane dotyczące położenia wybranych pasm w widmach FT-IR kwasu nalidyksowego i badanego kompleksu zestawiono w Tabeli 2.



Rys.3. Zestawienie widm UV-VIS badanych związków.



Rys.4. Widma emisyjne rozтворów kompleksu kwasu nalidyksowego z jonami Tb(III) ($\lambda_{ex} = 255$ nm).

Tabela 2. Położenie wybranych pasm (cm^{-1}) w widmach FT-IR badanych związków.

Związek	$\nu_{\text{O-H}}$ (H_2O)	$\nu_{\text{O-H}}$ ($-\text{COOH}$)	$\nu_{\text{C=O}}$ ($-\text{COOH}$)	$\nu_{\text{C=O}}$	$\nu_{\text{as}(\text{COO}^-)}$	$\nu_{\text{s}(\text{COO}^-)}$	$\Delta\nu = \nu_{\text{as}(\text{COO}^-)} - \nu_{\text{s}(\text{COO}^-)}$	$\nu_{\text{O-H}}$ ($-\text{COOH}$)	$\nu_{(\text{M-O})}$
HNaI	-	2800-2200	1708	1647	-	-	-	971	-
NaNaI	3700-3200	-	-	1668	1574	1386	188	-	-
TbNaI	3700-3200	-	-	1641	1567	1386	181	-	561, 430

W porównaniu z widmem kwasu nalidyksowego, w widmie otrzymanego kompleksu pojawia się nowe pasmo o znacznej intensywności w zakresie $3700-3100 \text{ cm}^{-1}$, charakterystyczne dla drgań rozciągających OH w cząsteczkach wody.

W widmie kompleksu zanikły pasma charakterystyczne dla ugrupowania karboksylowego, co potwierdza całkowitą deprotonację grupy $-\text{COOH}$ liganda. Zamiast pasma drgań rozciągających grupy karbonylowej w grupie karboksylowej w widmie NaNaI i TbNaI

obecne są dwa nowe, intensywne pasma pochodzące od drgań rozciągających asymetrycznych i symetrycznych grupy COO^- . Z danych przedstawionych w Tabeli 2 wynika, że wartość $\Delta\nu$ dla badanego kompleksu jest mniejsza niż dla NaNaI i biorąc pod uwagę powszechnie stosowane kryteria spektroskopowe można stwierdzić, że w otrzymanym związku ligandy koordynują jony Tb(III) poprzez bidentną mostkującą grupę karboksylanową [4]. Zmianie ulega także położenie pasma odpowiadającego drganiom rozciągającym grupy karbonylowej ugrupowania pirydonu liganda, które w widmie kompleksu jest przesunięte w kierunku niższych liczb falowych, co potwierdza udział tej grupy w koordynacji jonów metalu [5]. Można zatem wnioskować, że ligandy w otrzymanym kompleksie koordynują jony metalu w trybie mostkująco-chelatującym poprzez tlen pirydynowy i jeden tlen grupy karboksylanowej, podczas gdy drugi tworzy mostek z innym jonom Tb(III) . Dodatkowo koordynację jonów lantanowców przez dwie grupy funkcyjne liganda potwierdza pojawienie się dwóch nowych pasm o średniej intensywności w zakresie niskich częstotliwości.

Widma emisyjne roztworów kompleksu Tb(III) składają się z czterech głównych pasm emisyjnych przy 491 nm ($^5\text{D}_4 \rightarrow ^7\text{F}_6$), 547 nm ($^5\text{D}_4 \rightarrow ^7\text{F}_5$), 585 nm ($^5\text{D}_4 \rightarrow ^7\text{F}_4$) i 622 nm ($^5\text{D}_4 \rightarrow ^7\text{F}_3$) (rys. 4). Ich obecność świadczy o tym, że kwas nalidyksowy jest skutecznym sensybilizatorem luminescencji jonów Tb(III) . Najbardziej intensywnym jest pasmo położone przy 547 nm, co jest typowym dla materiałów domieszkowanych jonami Tb(III) . Intensywność luminescencji zauważalnie zależy od użytego rozpuszczalnika. Wzmacniający wpływ rozpuszczalników organicznych na fluorescencję zsyntetyzowanego kompleksu terbu z kwasem nalidyksowym występuje w kolejności $\text{DMSO} < \text{H}_2\text{O} < \text{CH}_3\text{CN} < \text{CH}_3\text{OH}$. Zatem w roztworze metanolowym TbNaI ma najsilniejszą luminescencję, co może wynikać z większej zdolności koordynacyjnej między metanolem a jonami terbu.

Wnioski: W wyniku przeprowadzonej syntezy otrzymano związek o składzie $[\text{Tb}(\text{NaI})_3] \cdot 5,5\text{H}_2\text{O}$. Metodami spektroskopowymi potwierdzono udział w koordynacji jonów terbu(III) zarówno grupy karboksylanowej anionu kwasu nalidyksowego jak i grupy karbonylowej ugrupowania pirydonu. Widma emisyjne roztworów kompleksu potwierdziły obecność pasm emisji charakterystycznych dla Tb(III) , a tym samym właściwości fluorescencyjne o potencjale aplikacyjnym.

Literatura:

1. A. Debnath, N.K. Mogha, D.T. Masram, Applied Biochemistry and Biotechnology, 175 (2015) 2659.
2. C. Bravo, F. Galego, V. André, CrystEngComm Journal, 21 (2019) 7199.
3. F. Arjmand, I. Yousuf, T. ben Hadda, L. Toupet, European Journal of Medicinal Chemistry, 81 (2014) 76.
4. K. Nakamoto, Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds, 4th ed., John Wiley & Sons, 1986.
5. M. Bashir, I. Yousuf, C.P. Prasad, Spectrochimica Acta A, 271 (2022) 120910.

KONIUGATY (1R,5S)-1,2,3,4,5,6-HEKSAHYDRO-8H-1,5-METANOPIRYDO[1,2-a][1,5]DIAZOCIN-8-ON Z KWASAMI DIKARBOKSYLOWYMI

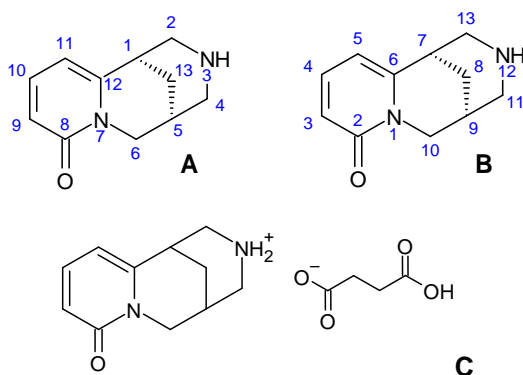
A.K. PRZYBYŁ, M. MASŁOWSKA, E. KRYSZKOWIAK, Uniwersytet im. Adama Mickiewicza w Poznaniu, Wydział Chemii, ul. Uniwersytetu Poznańskiego 8, 61-614 Poznań.

Abstrakt: Neuronalne receptory nikotynowe są powiązane z wieloma chorobami ośrodkowego układu nerwowego, w tym z chorobami neurodegeneracyjnymi, takimi jak choroba Parkinsona, Alzheimer, schizofrenia, niektóre formy padaczki. Związek (-)-(1R,5S)-1,2,3,4,5,6-heksahydro-1,5-metano-8H-pyridol[1,2a][1,5]diazocin-8-on oraz jego pochodne oddziałują z receptorami nikotynowo-acetylocho-linowymi i dzięki temu znalazły zastosowanie jako związki modelowe pomagające w zrozumieniu działania receptorów nACh, a także jako substancje czynne w leczeniu uzależnienia od nikotyny. Jednak jedną z głównych wad tego alkaloidu jest jej niska lipofilowość, która przekłada się na mało efektywne przenikanie bariery krew-mózg. Stąd eksperyment nastawiony jest na otrzymywanie soli kwasów organicznych dikarboksylowych, które będą dobrze rozpuszczały się w wodzie i łatwo przekraczały barierę krew-mózg, co też wpłynie na przyspieszenie działania i zwiększenie przyswajalności substancji aktywnej. W literaturze opisane są sole analizowanego związku z prostymi kwasami nieorganicznymi oraz z kwasem bursztynowym jednak do tej pory pojawiły się doniesienia odnośnie soli tego alkaloidu z kwasem winowym oraz kwadratowym.

Wprowadzenie: Niniejsza praca koncentruje się na otrzymywaniu nowych soli związku (1R,5S)-1,2,3,4,5,6-heksahydro-1,5-metano-8H-pyridol[1,2a][1,5]diazocin-8-on (rys.1), popularnie nazywana cytyzyną [1,2], z ukierunkowaniem na bezproblemowe przekraczanie przez związki bariery krew-mózg. Jedną z głównych wad tego alkaloidu jest jego niska lipofilowość, która przekłada się na mało efektywne przenikanie bariery krew-mózg, a tym samym na słabsze działanie i przyswajalność [3]. Z tego powodu poszukiwane są pochodne oraz sole cytyzyny, które będą przenikały przez barierę krew-mózg bardziej efektywnie i będą wykazywały się zwiększoną bioaktywnością. Dotychczas opisano bardziej szczegółowo sole cytyzyny z kwasami nieorganicznymi (HCl, HBr i HI). Wyróżniono kilka form kationu cytyzyniowego: monokation, który zawsze jest protonowany na atomie azotu; dikation, który protonowany jest zarówno na atomie azotu, jak i tlenu; sesqui-kation, który składa się z dwóch cząsteczek cytyzyny połączonych krótkim wiązaniem wodorowym [4,5]. Ponadto, przeanalizowano sole 12-N-benzoilocytyzyny, 12-N-acetyloocytyzyny oraz 12-N-propionilocytyzyny z kwasem nadchlorowym. Struktury otrzymanych soli zostały ustalone przy użyciu metod krystalograficznych i ustalono, że jedynie w soli N-benzoilocytyzyny protonowany jest atom tlenu z cyklicznego amidu. Atom azotu oraz atom tlenu znajdujący się w podstawniku benzoilowym nie ulegają protonacji [6].

Dotychczasowe doniesienia literaturowe, omawiające sole cytyzyny z kwasami organicznymi są raczej skromne i wspominają o niepowodzeniach z kwasem benzoowym, kwasem glukuronowym oraz askorbinowym, ale także o stabilnych solach z kwasem mesylovym, gentyzynowym, maleinowym oraz bursztynowym [7,8].

Preferowaną formą soli jest wodorobursztynian cytyzyny (rys.1), który wykazuje się nawet wyższą stabilnością w obecności laktozy [7], co jest bardzo istotne ze względu na fakt, że laktoza (również celuloza i skrobia) w lekach stosowana jest jako substancja pomocnicza. Dzięki zwiększonej stabilności, preparaty zawierające bursztynian cytyzyny i laktozę mogą być przechowywane przez ponad 2 lata. Niestety, w przypadku soli mesylanowych oraz gentyzynowych istnieje podejrzenie, że laktoza destabilizuje cytyzynę w wyniku zachodzącej w mieszaninie reakcji Mailarda [7,8]. Z tego powodu poszukiwane są nowe formy cytyzyny, które będą w mniejszym stopniu ulegać degradacji pod wpływem laktozy.



Rys.1. (1R,5S)-1,2,3,4,5,6-heksahydro-1,5-metano-8Hpyridol[1,2a][1,5]diazocin-8-on z numeracją IUPAC (A) oraz cytyzyna z numeracją tradycyjną (B), bursztynian cytyzyny (C).

Kwasy dikarboksyłowe (szczawiowy, winowy, mlekowy, bursztynowy oraz kwas kwadratowy), charakteryzujące się dobrą rozpuszczalnością w wodzie są coraz częściej stosowane w próbach otrzymywania soli substancji aktywnych leków. W przemyśle farmaceutycznym to kwas winowy stosowany jest przede wszystkim jako substancja pomocnicza oraz nośnik substancji czynnej. Natomiast pochodne kwasu kwadratowego wykazują właściwości przeciwbakteryjne, przeciwgrzybicze i przeciwwirusowe [9]. W większości stosowanych leków substancja czynna występuje w postaci stałej soli, co ma korzystny wpływ nie tylko na rozpuszczalność, ale także na stabilność oraz biodostępność, także proces produkcji jest łatwiejszy i tańszy, mniejsze są też koszty przechowywania [10].

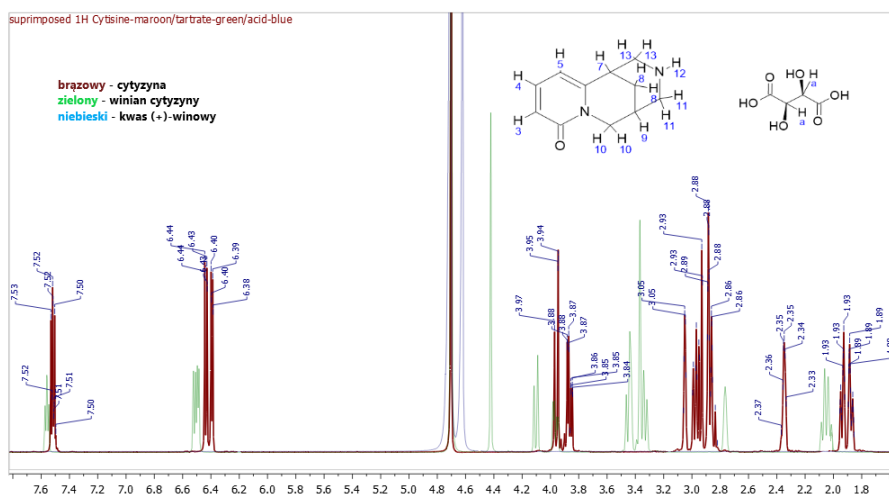
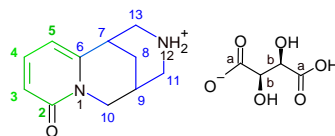
Część eksperymentalna: (-)-Cytyzynę (**1**) wyizolowano z nasion złotokapu (*Laburnum anagyroides* oraz *Laburnum alpinum*) [11,12]. Oczyszczanie związków i wstępne analizy MS przeprowadzono za pomocą aparatu CombiFlash Rf+ Purion (Teledyne ISCO). Przy ESI+ temperatura kapilary 300 °C/150 [V] oraz gaz temp. 350 °C przy 3,5 kV. Widma NMR związków zmierzono na aparacie Bruker ADVANCE II 600 MHz. Widma FT-IR analizowanych związków (tabletki KBr) mierzone były na aparacie IFS 113v FT-IR Spectrofotometr Bruker.

Wyniki i wnioski: W celu otrzymania odpowiednich soli otrzymywaniu nowych soli alkaloidu (1R,5S)-1,2,3,4,5,6-heksahydro-1,5-metano-8H-pyridol[1,2a][1,5]di-azocin-8-on zastosowano kwasy dikarboksyłowe: szczawiowy, winowy, mlekowy, bursztynowy

oraz kwas kwadratowy. W postaci przejrzystych kryształów otrzymano tylko winian cytyzyny oraz kwadratan cytyzyny. Bursztynian i szczawian wypadły jako szkliste ciała stałe. Otrzymane sole są rozpuszczalne w wodzie, nierozpuszczalne w metanolu, a w DMSO rozpuszczają się dopiero po podgrzaniu. Pozyskane sole poddano analizie ESI-MS i NMR.

Tabela 1. Analiza porównawcza przesunięć chemicznych $[\delta]$ winianu cytyzyny i (-)-cytyzyny na podstawie widm ^{13}C NMR (D_2O , 600 MHz).

At. C	Cytyzyna δ [ppm]	Winian cytyzyny δ [ppm]	$\Delta\delta$ - różnice wartości przesunięć chemicznych
C2	164.93	165.02	0.09
C3	115.05	117.00	1.95
C4	141.42	141.66	0.24
C5	109.20	109.94	0.74
C6	151.85	147.07	-4.78
C7	34.45	31.51	-2.94
C8	24.54	22.62	-1.92
C9	26.76	24.90	-1.86
C10	50.79	48.71	-2.08
C11	50.12	48.30	-1.82
C13	51.98	49.57	-2.41



Rys.2. Analiza porównawcza przesunięć chemicznych $[\delta]$ winianu cytyzyny i (-)-cytyzyny na podstawie widm ^1H NMR (D_2O , 600 MHz).

W Tabeli 1 przedstawione zostały zestawienia i porównania przesunięć chemicznych alkaloidu z otrzymanym winianem cytyzyny jak i zestawienie nałożonych widm ^{13}C NMR kwasu winowego, winianu cytyzyny oraz wyjściowego alkaloidu.

Dane te potwierdzają otrzymanie pożądanej soli. Analogicznie sytuacja przedstawia się do soli kwasu kwadratowego. Największe wartości różnic w przesunięciach chemicznych dotyczą atomów z pierścienia B oraz C cytyzyny, co też świadczy o wytworzeniu wiązania wodorowego pomiędzy atomem azotu N-12 w pierścieniu piperidynowym a atomem tlenu kwasu karboksylowego.

Ponadto, na podstawie widm FT-IR dla wszystkich zmierzonych soli wyraźnie widoczna jest zmiana i zanik pasma drgań rozciągających charakterystycznych dla amin drugorzędowych v -N-H przy 3250 cm^{-1} oraz obecność szerokiego pasma wodorowego pomiędzy $3100\text{-}2200\text{ cm}^{-1}$.

Otrzymane nowe sole alkaloidu (1R,5S)-1,2,3,4,5,6-heksahydro-1,5-metano-8H-pyridol[1,2a][1,5]di-azocin-8-onu będą dalej analizowane z punktu możliwości zastosowania w medycynie oraz porównywane z kolejnymi solami kwasów organicznych.

Nasiona złotokapu (*Laburnum anagyroides*) pozyskano dzięki uprzejmości Dyrekcji i Pracowników Ogrodo Botanicznego UAM w Poznaniu, Dział Dendrologii i Geografii Roślin (ul. Dąbrowskiego 165, Poznań).

Literatura:

1. J. Rouden, M.-C. Lasne, J. Blanchet, J. Baudoux; *Chemical Review*, 114 (2014) 712.
2. C.L. Morales-Perez, C.M. Noviello, R.E. Hibbs, *Nature*, 538 (2016) 411.
3. C.C. Boido, B. Tasso, V. Boido, F. Sparatore, *Il Farmaco*, 58 (2003) 265.
4. A. Owczarzak, A.K. Przybył, M. Kubicki, *Acta Crystallographica*, C74 (2018) 1518.
5. J. Niedźwiecka, A.K. Przybył, M. Kubicki; *Przegląd Lekarski*, 69 (2012) 998.
6. A.K. Przybył, M. Kubicki, M. Hoffmann, *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 129 (2014) 1.
7. A. Clarke, R.A. Stewart, *Succinate Salt of Cytisine and Use Thereof*. US010300050B2 (2019).
8. Clarke, A.; Stewart, R. A. *Salts*. GB2567279, April 10, 2019.
9. J. Chasák, V. Šlachtová, M. Urban, L. Brulíková, *European Journal of Medicinal Chemistry*, 209 (2021) 112872.
10. L.F. Diniz, J.C. Tenorio, C. Ribeiro, P.S. Carvalho, *Journal of Molecular Structure*, 1273 (2023) 134293.
11. E. Marriere, J. Rouden, V. Tadino, M.-C. Lasne, *Organic Letter*, 8 (2000) 1121.
12. A.K. Przybył, M. Kubicki, *Journal of Molecular Structure*, 985 (2011) 157.

SPEKTROSKOPOWE i TEORETYCZNE BADANIA KOMPLEKSÓW KWASU 3,4-DIMETOKSYBENZoesOWEGO Z CYNKIEM I MIEDZIĄ(II)

R. ŚWISŁOCKA, A. ZINIEWICZ, G. ŚWIDERSKI, W. LEWANDOWSKI,
Politechnika Białostocka, Wydział Budownictwa i Nauk o Środowisku, Katedra Chemii,
Biologii i Biotechnologii, ul. Wiejska 45 E, 15-351 Białystok.

Abstrakt: W pracy zaprezentowano wyniki badań dotyczących właściwości fizykochemicznych kwasu 3,4-dimetoksybenzoesowego oraz jego kompleksów z cynkiem i miedzią(II) z zastosowaniem spektroskopii w podczerwieni (FT-IR) oraz obliczeń kwantowo-mechanicznych.

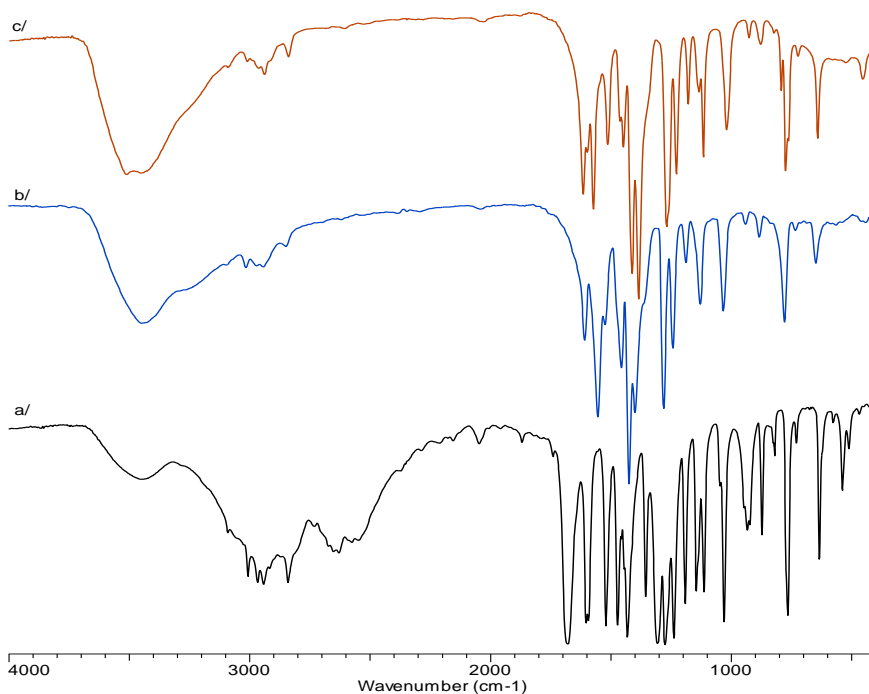
Wprowadzenie: Kwas 3,4-dimetoksybenzoesowy, inaczej zwany kwasem weratrowym, to pochodna kwasu anyżowego z dodatkową grupą metoksyłową. Kwas weratrowy wykryto, ale nie oznaczono ilościowo, w kolendrze i oliwkach. Może więc być potencjalnym biomarkerem tych produktów [1]. Kwas ten występuje w różnych gatunkach ciemnicy (*Veratrum*), m.in. w *Veratrum sabadilla*, oraz w nasionach sabadyli lekarskiej (*Schoenocaulon officinale*) [2]. Kwas weratrowy można również otrzymać poprzez reakcję utleniania aldehydu weratrowego nadmanganianem(VII) potasu. Ponadto, można go także otrzymać w ciągu trzech reakcji: (1) sulfonowania kwasu 4-hydroksybenzoesowego, (2) działania wodorotlenkiem potasu na tak powstały kwas 4-hydroksy-3-sulfobenzoesowy, (3) metylowania otrzymanego kwasu protokatechowego jodkiem metylu w obecności wodorotlenku sodu [3]. Liczne badania nad kwasem weratrowym wykazały, że ma on działanie przeciwbakteryjne, przeciwgrzybicze, przeciwzapalne, przeciwskurczowe [4] i przeciwutleniające [5]. Ponadto udowodniono, że kwas weratrowy może zmniejszać uszkodzenia skóry wywołane promieniowaniem UV (uszkodzenie DNA i stan zapalny). Kwas ten może więc być skutecznym środkiem terapeutycznym zapewniającym ochronę przed chorobami skóry wywołanymi promieniowaniem UVB.

Celem niniejszej pracy było zbadanie właściwości fizykochemicznych kwasu 3,4-dimetoksybenzoesowego oraz jego kompleksów z cynkiem i miedzią(II) z zastosowaniem spektroskopii w podczerwieni (FT-IR) oraz obliczeń kwantowo-mechanicznych. Do obliczeń stosowano program Gaussian 09 [6].

Część eksperymentalna: Przeprowadzono syntezę kompleksów kwasu 3,4-dimetoksybenzoesowego z miedzią i cynkiem(II). Odważono po 0,1 g kwasu i dodano stechiometryczne ilości roztworu NaOH o stężeniu 0,1 mol/dm³ (stosunek 1:1). Zlewki umieszczono w łaźni ultradźwiękowej rozgrzanej do temperatury 60 °C w celu całkowitego rozтворzenia kwasu. Następnie roztwory soli sodowej kwasu zmieszano z roztworami chlorków cynku i miedzi(II) (w stosunku 2:1) i odstawiono do momentu wytrącenia się kompleksów. Po kilku dniach zaobserwowano powstanie kompleksów w postaci osadów. Otrzymane kompleksy poddano analizie spektroskopowej. Próby do badań spektroskopowych FT-IR przygotowano w postaci pastylki z KBr. Widma zostały zarejestrowane na spektrofotometrze FT-IR Alpha Transmission firmy Bruker

w zakresie 4000-400 cm^{-1} . Optymalizację geometryczną kwasu 3,4-dimetoksybenzoesowego oraz jego kompleksów z cynkiem i miedzią przeprowadzono metodą DFT. Obliczenia wykonane zostały metodą B3LYP stosując bazę LANL2DZ w programie Gaussian 09. Wizualizacje cząsteczek wykonano w programie Gauss View 09. Ponadto, dla zoptymalizowanych struktur obliczono rozkład ładunku elektronowego oraz parametry geometryczne, takie jak: energia, moment dipolowy oraz zwizualizowano kształt orbitali HOMO/LUMO.

Wyniki: Na rys.1 przedstawiono widma FT-IR kwasu 3,4-dimetoksybenzoesowego oraz jego kompleksów z cynkiem i miedzią.



Rys.1. Widma FT-IR kwasu 3,4-dimetoksybenzoesowego (a), 3,4-dimetoksybenzoesanu cynku (b) i 3,4-dimetoksybenzoesanu miedzi(II) (c) w zakresie 4000-400 cm^{-1} .

W Tabeli 1 zestawiono wartości liczb falowych pasm obecnych w widmach. Pasma zostały przypisane na podstawie doświadczeń własnych oraz danych literaturowych [3]. Porównano widmo FT-IR kwasu 3,4-dimetoksybenzoesowego i otrzymanych kompleksów. W widmach kompleksów pojawiło się szerokie pasmo o średniej intensywności charakterystyczne dla drgań rozciągających O-H w cząsteczce H_2O wskazujące, że otrzymane związki są hydratami. W widmach otrzymanych kompleksów zanikają pasma, które są charakterystyczne dla grupy karbonylowej obecnej w ligandzie, m.in. intensywne pasmo leżące przy 1677 cm^{-1} pochodzące od drgań rozciągających $\nu\text{C=O}$ i pasmo drgań deformacyjne poza płaszczyznę tej grupy leżące przy 632 cm^{-1} oraz pasmo przy częstotliwości 1303 cm^{-1} pochodzące od drgań rozciągających $\nu\text{C-OH}$.

Tabela 1. Wartości liczb falowych [cm^{-1}] i intensywność pasm w widmach FT-IR kompleksów kwasu 3,4-dimetoksybenzoesowego z cynkiem i miedzią(II).

Kwas 3,4-dimetoksybenzoesowy	3,4-Dimetoksybenzoesan		
	cynku	miedzi(II)	Przypisanie
3442 m	3445 m	3453 m	$\nu(\text{OH})$
3004 s	2939 m	2940 m	$\nu_{\text{as}}(\text{CH}_3)$
2838 s	2841 w	2844 w	$\nu_{\text{s}}(\text{CH}_3)$
1677 vs			$\nu(\text{CO})$
1599 vs	1601 s	1619 m	8a $\nu(\text{CC})$
	1548 s	1576 s	$\nu_{\text{as}}(\text{COO})$
1518 vs	1517 m	1517 m	19b $\nu(\text{CC})$
1469 vs	1448 m	1452 m	$\beta(\text{CH}_3)$
1429 vs	1418 vs	1416 s	19a $\nu(\text{CC})$
	1392 s	1389 vs	$\nu_{\text{s}}(\text{COO})$
1303 vs			$\nu(\text{C-OH})$
1272 vs	1273 s	1272 s	14 $\nu(\text{CC})$
1235 vs	1235 m	1232 m	7a $\nu(\text{CH})$
1187 s	1181 w	1183 m	$\nu(\text{O-CH}_3)$
1110 s	1122 m	1120 m	18a $\beta(\text{CH})$
1027 vs	1025 m	1024 m	$\beta_{\text{as}}(\text{CH}_3)$
931 m	933 w	931 w	7b $\nu(\text{CH})$
	877 w	882 w	$\beta_{\text{s}}(\text{COO})$
	772 m	779 m	$\gamma_{\text{s}}(\text{COO})$
632 s			$\gamma(\text{CO})$
	642 m	646 m	1 $\alpha(\text{CCC})$
	533 vs	530 vs	$\beta_{\text{as}}(\text{COO})$
465 w	452 vw	459 w	6b $\alpha(\text{CCC})$

gdzie: vs – bardzo silne; s – silne; m – średnie; w – słabe; vw – bardzo słabe; v – drgania rozciągające; β – drgania deformacyjne w płaszczyźnie; γ – drgania deformacyjne poza płaszczyzną; $\phi(\text{CC})$ – drgania deformacyjne pierścienia aromatycznego poza płaszczyzną; $\alpha(\text{CCC})$ – drgania deformacyjne pierścienia aromatycznego w płaszczyźnie; as – drgania asymetryczne; s – drgania symetryczne

W widmach kompleksów cynku i miedzi(II) można zaobserwować pojawienie się dwóch nowych pasm przy częstościach 1548 i 1576 cm^{-1} oraz 1392 i 1389 cm^{-1} związanych odpowiednio z drganiami asymetrycznymi $\nu_{\text{as}}(\text{COO})$ i symetrycznymi $\nu_{\text{s}}(\text{COO})$ grupy karboksylanowej. W widmach wszystkich związków występują pasma grupy $-\text{CH}_3$ pochodzące od drgań symetrycznych i asymetrycznych rozciągających, leżące w zakresach 3004-2838 cm^{-1} oraz deformacyjnych w zakresie 1469-1448 i 1027-1024 cm^{-1} . W widmach są też obecne pasma pochodzące od drgania pierścienia aromatycznego, zostały one przypisane odpowiednim drganiom. Szereg pasm obecnych w kwasie weratrowym po skompleksowaniu metalem zmienia swoją intensywność i nieznacznie położenie, co związane jest ze zmianami rozkładu ładunku elektronowego w cząsteczkach.

Drgania rozciągające grupy COO^- , zarówno symetryczne jak i asymetryczne, wskazują na różne typy koordynacji grupy karboksylowej w 3,4-dimetoksybenzoesanach miedzi(II) i cynku. Odniesieniem było położenie tych pasm w widmie 3,4-dimetoksybenzoesanu sodu (Tabela 2). Na podstawie kryterium Nakamoto możemy stwierdzić, iż w kompleksie z cynkiem występuje typ koordynacji dwupozycyjny chelatujący, a w kompleksie z miedzią dwupozycyjny mostkujący.

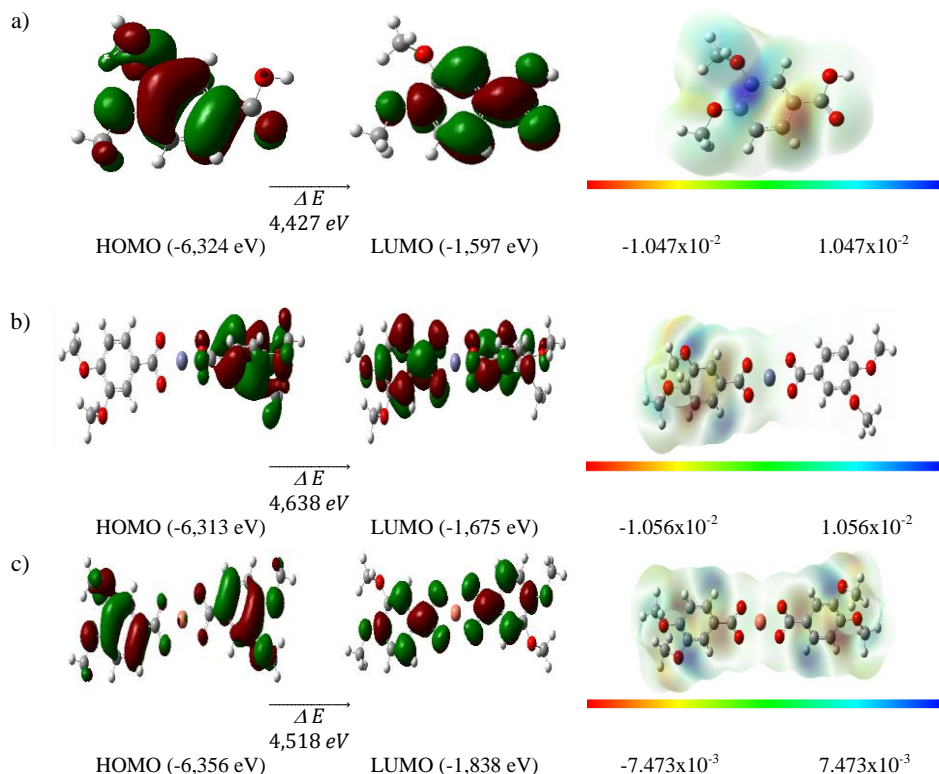
Tabela 2. Wartości liczb falowych pasm rozciągających grupy karboksylanowej w widmach eksperymentalnych FT-IR 3,4-dimetoksybenzoenu miedzi, cynku i sodu.

Związek	ν/cm^{-1}		
	$\nu_{\text{as}}(\text{COO}^-)$	$\nu_{\text{s}}(\text{COO}^-)$	$\Delta\nu(\text{COO}^-)$
3,4-dimetoksybenzoenu miedzi(II)	1576	1389	187
3,4-dimetoksybenzoenu cynku	1548	1392	156
3,4-dimetoksybenzoenu sodu	1559	1375	184

Za pomocą programu Gaussian 09 przeprowadzono obliczenia dotyczące optymalizacji geometrii cząsteczek. Obliczone wartości energii i momentu dipolowego omawianych struktur zebrano w Tabeli 3.

Tabela 3. Wartości energii oraz momentu dipolowego dla kwasu 3,4-dimetoksybenzoowego oraz jego kompleksów z cynkiem i miedzią obliczone w programie Gaussian.

	Kwas 3,4-dimetoksybenzoowy	3,4-dimetoksybenzoenu cynku	3,4-dimetoksybenzoenu miedzi(II)
Energia a.u.	-649,77	-1364,03	-1494,55
Moment dipolowy [D]	3,9697	3,6408	0,0011



Rys.2. Diagram orbitali molekularnych HOMO/LUMO oraz mapy potencjału elektrostatycznego (ESP) cząsteczek: a) kwasu 3,4-dimetoksybenzoowego oraz b) 3,4-dimetoksybenzoenu cynku i c) 3,4-dimetoksybenzoenu miedzi.

W obliczeniach *ab initio* jakościowe wnioski o reaktywności cząsteczki wyciąga się często z map rozkładu molekularnego potencjału elektrostatycznego (ESP) oraz analizy orbitali molekularnych HOMO/LUMO. Na rys.2 przedstawiono kształty oraz położenie orbitali HOMO i LUMO badanych cząsteczek. Różnica energii orbitalnej między LUMO i HOMO (ΔE) jest wskaźnikiem możliwości przeniesienia ładunku w cząsteczce i im mniejsza jest ta różnica, tym większe jest prawdopodobieństwo wystąpienia procesu przeniesienia ładunku. Cząsteczki wykazujące mniejszą wartość ΔE , charakteryzują się niższą wartością globalnej twardości chemicznej, co wiąże się z wyższą reaktywnością chemiczną. Mapa potencjału elektrostatycznego daje obraz ogólnej polaryzacji cząsteczki.

Wnioski: Analiza spektroskopowa widm IR kwasu weratrowego i jego kompleksów z cynkiem i miedzią(II) wykazała, że kompleksy tworzą się poprzez przyłączenie metalu do kwasu za pomocą grup karboksylowych. Zestawienie położenia i różnic liczb falowych drgań rozciągających symetrycznych i asymetrycznych oraz porównanie ich względem położenia i różnicy wartości liczb falowych tych drgań w soli obu kwasów z sodem, pozwoliło na ustalenie typu koordynacji związków. Cząsteczka kwasu 3,4-dimetoksybenzoesowego ma najmniejszą z analizowanych związków różnicę energii między orbitalami HOMO i LUMO, co sugeruje najwyższą jej reaktywność w porównaniu z pozostałymi związkami.

Praca wykonana w ramach grantu Narodowego Centrum Naukowego nr 2020/39/B/NZ9/01894

Literatura:

1. S.W. Shin, E. Jung, S. Kim, K.E. Lee, J.K. Youm, D. Park, *Molecules*, 18 (2013) 5405.
2. M.R. Dobbs, *Clinical Neurotoxicology. Syndromes, Substances, Environments*, 2009.
3. W. Ferenc, A. Walków-Dziewulska, J. Sarzynski, *Journal of the Serbian Chemical Society*, 70 (2005) 1075.
4. N. Balasubramanian, O. Sucheta, O. Ruchita, J. Vikramjeet, N. Rakesh. *European Journal of Medicinal Chemistry*, 44 (2009) 689.
4. D. Szwajgier, J. Pielecki, Z. Targoński, *Acta Scientiarum Polonorum. Technologia Alimentaria*, 4 (2005) 129.
5. Gaussian 09, Revision C.01, M.J. Frisch, G.W. Trucks, Gaussian, Inc., Wallingford CT, 2009.
6. K. Nakamoto, *Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds*. Fourth Edition. John Wiley & Sons, New Jersey 1986.

KOMPLEKOWANIE KWERCETYNY MIEDZIĄ(II) A ZDOLNOŚĆ DO INTERAKCJI Z DNA

A. GOLONKO¹, R. ŚWISŁOCKA², W. LEWANDOWSKI¹, ¹Instytut Biotechnologii Przemysłu Rolno-Spożywczego im. prof. Waława Dąbrowskiego, ul. Rakowiecka 36, 02-532 Warszawa, ²Politechnika Białostocka, Wydział Budownictwa i Nauk o Środowisku, Katedra Chemii, Biologii i Biotechnologii, ul. Wiejska 45E, 15-351 Białystok.

Abstrakt: W badaniach kompleksu QUE-Cu(II) przelizowano jego potencjalne właściwości biologiczne. Stwierdzono, że kompleks wykazuje lepsze właściwości wiązania z DNA niż sam ligand (QUE), co sugeruje, że wprowadzenie jonu miedzi może zwiększyć jego aktywność biologiczną, szczególnie właściwości cytotoksyczne. Analiza widm UV-Vis i FT-IR pozwoliła na zidentyfikowanie charakterystycznych pasm dla soli QUE-Na oraz kompleksu QUE-Cu(II).

Wprowadzenie: Kwercetyna (QUE- ang. *Quercetin*) jest znanym od lat flawonoidem, o udowodnionym działaniu przeciwutleniającym, przeciwbakteryjnym oraz przeciwartretycznym. Biodostępność tego związku różni się pomiędzy poszczególnymi formami np. ramnozylid, galaktozylid czy glukozylid. Potencjał terapeutyczny został wykazany w licznych badaniach in vivo, in vitro, a także badaniach klinicznych [1]. Flawonoid ten jest szczególnie ceniony ze względu na wysoki potencjał antyoksydacyjny, co wynika z unikalnej struktury elektronowej. Jak wiadomo, właściwości przeciwnadcienne w dużej mierze wynikają z liczby i położenia grup hydroksylowych, choć nie jest to jedyna cecha strukturalna która nadaje wysoki potencjał neutralizowania rodników [2]. Istnieje wiele mechanizmów aktywności antyoksydacyjnej tego związku. Na podstawie porównania wartości entalpii uzyskanych metodami chemii teoretycznej można stwierdzić, że mechanizm SET-PT (single electron transfer followed by proton transfer) nie jest korzystną energetycznie reakcją neutralizacji wolnych rodników. W roztworze wodnym najbardziej preferowanym mechanizmem w pierwszym kroku zmiatania jest deprotonacja QUE wg mechanizmu SPLET (*sequential proton loss electron transfer*) [2].

Kwercetyna wykazuje wiele korzystnych działań molekularnych, w szczególności na komórki nowotworu piersi (Tabela 1) m.in. stymuluje ekspresję białka supresorowego P53, hamuje proliferację komórek rakowych poprzez wpływ na cykl komórkowy i redukcję ekspresji cykliny D1, P21 i Twist, działa jako antyoksydant zmniejszając ekspresję FASN (Fatty Acid Synthase), co prowadzi do hamowania lipogenezy i ograniczenia rozwoju nowotworu. Ponadto QUE wpływa na szlaki sygnałowe związane z receptorami hormonów płciowych, jak ER i PR, co skutkuje hamowaniem proliferacji i wzrostu komórek nowotworowych, a także hamuje sygnałowanie STAT3. QUE wykazuje również synergiczne działanie z lekami przeciwnowotworowymi, takimi jak wincryzyna, co może zwiększać ich skuteczność w leczeniu raka piersi [1]. QUE ma niską rozpuszczalność w rozpuszczalnikach organicznych, co utrudnia jej stosowanie w terapii przeciwnowotworowej. W związku z tym, wiele badań koncentruje się na analizie jej pochodnych, w tym kompleksów z metalami, które wykazują podobną lub wyższą aktywność antynowotworową. Takie pochodne QUE mają różne właściwości

funkcjonalne, a specyficzne miejsce funkcjonalizacji w tych pochodnych bezpośrednio kontroluje ich bioaktywność. Interesującą cechą kompleksów z kwercetyną jest ich zdolność do interakcji z DNA, powodując uszkodzenia struktury i doprowadzając komórki na ścieżkę apoptozy.

Tabela 1. Wartości IC₅₀ w testach żywotności MTT w ocenie toksyczności QUE na modelowe linie komórek ludzkich nowotworu piersi.

Linia komórkowa	Wartość IC ₅₀	SD±	Jednostka	Czas,h	Literatura
MCF-7	37,0	-	μM	24	[3]
	20,90	3,44	uM	72	[4]
	105,4	5,2	uM	24	(6)
	52,5	3,28	uM	48	[5]
	13,7	2,61	uM	72	[5]
	80	-	um/mL	48	[6]
	105,4	5,2	μM	24	[5]
	52,5	3,28	μM	48	[5]
	13,7	2,61	μM	72	[5]
	92,4	-	μM	48	[7]
	>100,0	-	μM	48	[3]
	278,0	-	uM	24	[8]
	230,0	3,0	μM	48	[9]
50	-	um/mL	48	[6]	
MDA-MB-157	415,0	-	4 μM	48	[9]
MCF-7ADR	22,15	2,14	uM	72	[4]

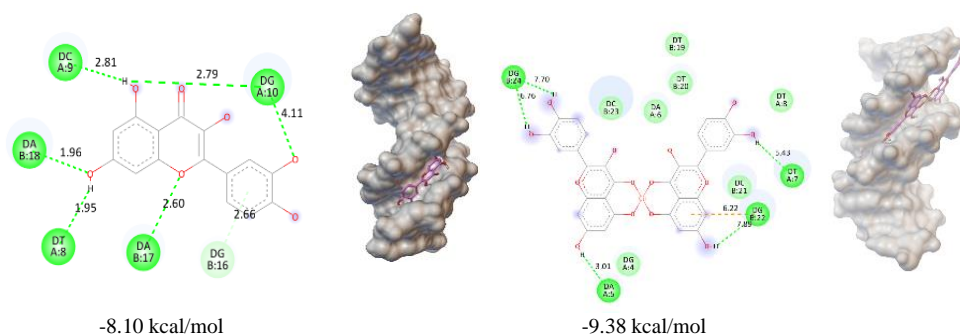
Dotychczas zaobserwowano, że uszkodzenia DNA wywoływane przez kompleks QUE z Zn(II), Ni(II) i Mn(II) prawdopodobnie nie zachodzą poprzez drogę oksydacyjną, lecz hydrolytyczną [10]. Natomiast kompleks QUE-Fe(II) oddziałuje z DNA i powoduje jego rozszczepienie poprzez mechanizm utleniający [11]. Zespół Tan i wsp. Zauważyli, że kompleks QUE-Zn(II) może interkalować z DNA, konkurując z standardowym inkalutorem - bromkiem etyldyny [12]. Komplex Ni(II) z QUE wykazuje znaczną cytotoxyczność wobec trzech linii komórkowych nowotworów A549, SMMC7721, HepG2, co wynika częściowo ze specyficznej interakcji z DNA [13].

Celem przeprowadzonego doświadczenia była ocena energii wiązania QUE oraz związku kompleksowego QUE z Cu(II) do DNA, a także zaproponowanie najbardziej prawdopodobnej struktury uzyskanego eksperymentalnie związku kompleksowego z wykorzystaniem metod spektroskopii FT-IR oraz UV-Vis.

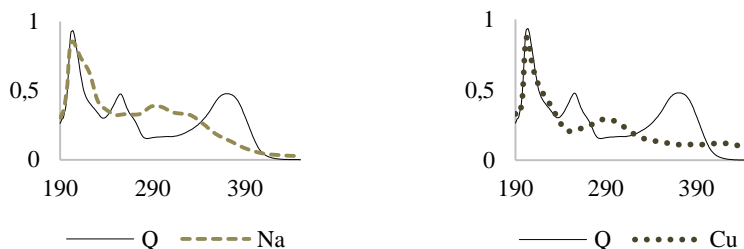
Część eksperymentalna: QUE w postaci stałej rozpuszczono w metanolu do uzyskania stężenia 10 mmol/dm³. Do klarownego roztworu dodano chlorek sodu w celu deprotonacji. Metanolowy roztwór chlorku miedzi(II) dodano w stosunku molowym (1:2). Mieszaninę inkubowano w temperaturze pokojowej przez 24 h a powstały osad przefiltrowano na sączku i przemyto metanolem. Osad okładnie odparowano, a widmo próbki w stanie stałym na matrycy KBr zarejestrowano metodą FT-IR za pomocą spektrometru Alfa (Bruker) w zakresie 400-4000 cm⁻¹. Do wykonania widm UV-Vis roztwory QUE, soli sodowej oraz kompleksu przygotowano w stężeniu 0,1 mmol/dm³. Widma zarejestrowano w zakresie 190-400 nm z użyciem spektrofotometru Hach; model DR 5000. Optymalizację cząsteczki przeprowadzono stosując oprogramowanie Gaussian 09, model obliczeń UB3LYP, baza LANL2DZ. Dokowanie obu

analizowanych związków do DNA (PDB ID: 1BNA). Wykonano w programie AutoDock i AutoGrid z wykorzystaniem interfejsu graficznego AutoDock Tools. Interakcje zoptymalizowanego uprzednio ligandu z DNA zwizualizowano w programie Biovia Discovery Studio. Wynik przedstawiono jako wartość energii wiązania (ang. *binding energy*), która jest sumą sił międzycząsteczkowych działających na kompleks receptor-makromolekuła.

Wyniki: Zaobserwowano spadek wolnej energii wiązania z makromolekułą B-DNA z -8,10 kcal/mol (ligand) do -9,38 kcal/mol (kompleks) oraz istotne obniżenie wartości stałej hamującej (rys.1). Wskazuje to na lepsze właściwości wiązania się z DNA kompleksu w porównaniu do QUE.



Rys.1. Przewidywane miejsca dokowania QUE i QUE-Cu(II) do B-DNA.



Rys.2. Widma UV-Vis soli QUE-Na i kompleksu QUE-Cu(II).

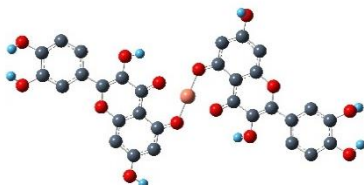
Widmo QUE ma dwa charakterystyczne pasma przy 255 i 373 nm związane z przejściem $\pi \rightarrow \pi^*$. Pasma w zakresie 300-400 pochodzą z układu cynamoidowego, zaś pasmo w zakresie 240-280 powstaje z układu benzoilowego. W przypadku soli z sodem, pojawiają się pasma przy 220, 305 oraz słabsze przy 326 nm, jako efekt deprotonacji ugrupowań hydroksylowych. W kompleksie z Cu(II) pojawia się widoczne pasmo przy 291 nm, a zanika przy 255 i 373 nm. Widoczne przesunięcia i pojawienie się nowego pasma podczas powstawania kompleksu potwierdza tworzenie się go w roztworze metanolowym (rys.2).

Zarejestrowane widma metodą FT-IR wskazują na powstanie istotnych zmian pod wpływem przykordynowania metalu. W widmie FT-IR wolnego ligandu zarejestrowano

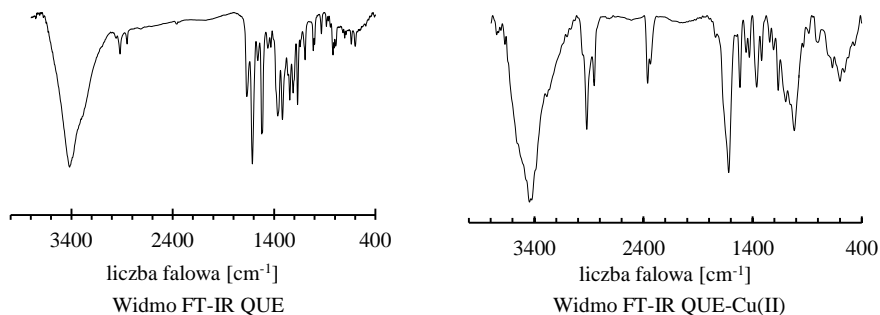
piki przy 1669 oraz 1614 cm^{-1} (Tabela 2), co przypisuje się drganiom rozciągającym C=O. W kompleksie (rys.3), szerokie pasmo występuje przy 1619 cm^{-1} wskazując na udział grupy karbonylowej jako miejsca koordynacji. Obecny pik przy 1462 oraz 1432 cm^{-1} związany głównie z drganiami ugrupowań hydroksylowych traci intensywność po utworzeniu związku kompleksowego, co świadczy również o koordynacji atomu miedzi przez tlen grupy –OH. Ponadto charakterystyczne przesunięcie piku drgań deformacyjnych ugrupowania C-OH z 1245 cm^{-1} w kierunku wyższych liczb falowych (1318 cm^{-1}) potwierdza udział grupy hydroksylowej w tworzeniu tego kompleksu. Obecne piki o niskiej intensywności przy 668 oraz 595 cm^{-1} pochodzą z wiązania miedzy tlenem a atomem Cu(II), stąd – są obserwowane wyłączenie w widmie QUE-Cu(II).

Tabela 2. Liczby falowe wybranych pasm widma FT-IR QUE i QUE-Cu(II).

QUE cm^{-1}	QUE-Cu(II) cm^{-1}	Przypisanie
3418	3424	$\nu\text{O-H}$
1669	1619	$\nu\text{C=O}$
1614	-	$\nu\text{C=O}$
1561	1511	$\nu_{\text{as}}(\text{C}_2-\text{C}_3-\text{C}_4)$
1462,1432	-	$\delta\text{O-H}$, $\nu\text{C-O}$
1364	1363	$\delta_{\text{ip}}\text{C-OH}$
1245	1318	$\delta_{\text{ip}}\text{C-OH}$
843	885	αCCC
-	668, 595	$\nu\text{Cu-O}$



Rys.3. Zoptymalizowana struktura kompleksu QUE-Cu(II) z koordynacją atomu miedzi przez grupę 5-OH i 4-oxo.



Rys.4. Widma FT-IR ligandu (QUE) oraz kompleksu QUE-Cu zarejestrowane w ciele stałym (KBr).

Porównanie wartości liczb falowych widm eksperymentalnych oraz teoretycznych możliwych struktur kompleksu QUE-Cu(II), wskazuje na najbardziej prawdopodobną

koordynację w miejscu 5-OH (pierścień A) i 4-oxo (grupa karbonylowa C=O przy węglu 4. pierścienia C) (rys.4). Drgania asymetryczne $\nu_{as}(C_2-C_3-C_4)$ w przypadku koordynacji wyłącznie do pierścienia C występowałyby wówczas przy wyższych liczbach falowych, przy około 1556-1558 cm^{-1} . Otrzymany związek kompleksowy QUE-Cu(II) o zaproponowanej strukturze został również otrzymany i scharakteryzowany przez inne zespoły badawcze, jednak dotychczas nie opisano modelu porównującego zdolność do wiązania się ze strukturą DNA ze wskazaniem miejsc oddziaływania z makromolekułą biologiczną [14].

Wnioski: Z przeprowadzonych badań wynika, że kompleks QUE-Cu(II) wykazuje większą siłę wiązania niż ligand QUE. Wynik ten sugeruje, że wprowadzenie jonu miedzi może zwiększyć aktywność biologiczną związku QUE. Analiza widm UV-Vis pozwoliła na zidentyfikowanie charakterystycznych pasm dla soli QUE-Na oraz kompleksu QUE-Cu(II). Pojawienie się nowych pasm w przypadku kompleksu sugeruje, że koordynacja metalu z QUE zachodzi przez ugrupowania -OH w pierścienia a i grupę karbonylową pierścienia C. Dokowanie obu analizowanych związków do DNA wykazało, że kompleks QUE-Cu(II) ma niższą energię wiązania z DNA niż sam ligand QUE. Jednak wartość ta (-9.38 kcal/mol) jest wciąż na poziomie umożliwiającym interakcję kompleksu z DNA. Wskazuje to, że kompleks może mieć potencjalne zastosowanie farmakologiczne. Zgadnienia te wymagają jednak dalszych analiz i potwierdzenia w badaniach *in vivo*.

Praca naukowa finansowana ze środków budżetowych na naukę w latach 2019-2023, jako projekt badawczy w ramach programu „Diamentowy Grant” nr 0233/DIA/ 2019/48DIA/ 2019/48

Literatura:

1. M. Ezzati, B. Yousefi, K. Velaei, A. Safa, *Life Sciences*, 248 (2020) 117463.
2. Z. Li, M. Moalin, M. Zhang, L. Vervoort, E. Hursel, A. Mommers, G.R. Haenen, *International Journal of Molecular Sciences*, 21 (2020) 17.
3. S. Ranganathan, D. Halagowder, N. D. Sivasithambaram, *PLoS One*, 10 (2015) 0141370.
4. I.L. Martins, C. Charneira, V. Gandin, J.L. Ferreira, G.C. Justino, J.P. Telo, A. Vieira, C. Marzano, A.M. Antunes, *Journal of Medicinal Chemistry*, 58 (2015) 4250.
5. M. Hashemzadei, A.D. Far, A. Yari, R.E. Heravi, K. Tabrizian, S.M. Taqhdisi, S.E. Sadegh, *Oncology Reports*, 38 (2017) 819.
6. S.F. Tao, H.F. He, Q. Chen, *Molecular and Cellular Biochemistry*, 402 (2015) 93.
7. C.C. Chou, J.S. Yang, H.F. Lu, S.W. Ip, C. Lo, C.C. Wu, J.P. Lin, N.Y. Tang, J.G. Chung, M.J. Chou, Y.H. Teng, D.R. Chen, *Archives of Pharmaceutical Research*, 33 (2010) 1181.
8. S.Y. Chien, Y.C. Wu, J.G. Chung, J.S. Yang, H.F. Lu, M.F. Tsou, W. Wood, S.J. Kuo, D.R. Chen, *Human and Experimental Toxicology*, 28 (2009) 493.
9. A. Sultan, M.I.M. Khalil, B.M. Sami, A. Alkhuriji, O.M. Sadek, *International Journal of Clinical and Experimental Pathology*, 10 (2017) 156.
10. T. Jun, W. Bochu, Z. Liancai, *Bioorganic and Medicinal Chemistry Letters*, 17 (2007) 1197.
11. A. Raza, X. Xu, L. Xia, C. Xia, J. Tang, Z. Ouyang, *Journal of Fluorescence*, 26 (2016) 2023.
12. J. Tan, B. Wang, L. Zhu, *Bioorganic and Medicinal Chemistry*, 17 (2009) 614.
13. J. Tan, L. Zhu, B. Wang, *Biomaterials*, 23 (2010) 1075.
14. W.M.B. da Silva, S. Oliveira Pinheiro, D.R. Alves, J.E.S.A. de Menezes, F.E.A. Magalhães, F.C.O. Silva, J.Silva, E.S. Marinho, S.M. de Moraes, *Neurotoxicity Research*, 37 (2020) 893.

BADANIA FIZYKOCHEMICZNE KOMPLEKSÓW WYBRANYCH METALI Z LIGANDAMI O ZNACZENIU BIOLOGICZNYM. ZALEŻNOŚĆ MIĘDZY STRUKTURĄ MOLEKULARNĄ A AKTYWNOŚCIĄ BIOLOGICZNĄ (ANTYUTLENIAJĄCĄ, MIKROBIOLOGICZNĄ, CYTOSTATYCZNĄ) KOMPLEKSÓW

W. LEWANDOWSKI^{1,2}, M. KALINOWSKA¹, R. ŚWISŁOCKA¹, G. ŚWIDERSKI¹, M. SAMSONOWICZ¹, ¹Politechnika Białostocka, Wydział Budownictwa i Nauk o Środowisku, Katedra Chemii, Biologii i Biotechnologii, ul. Wiejska 45E, 15-451 Białystok, ²Instytut Biotechnologii Przemysłu Rolno – Spożywczego-Państwowy Instytut Badawczy im. prof. W. Dąbrowskiego, ul. Rakowiecka 36, 02-532 Warszawa.

Abstrakt: Przedstawiono konkluzje z badań wpływu czterdziestu metali na układy elektronowe szeregu ligandów o znaczeniu biologicznym. Badania te prowadzono z użyciem różnych komplementarnych metod fizykochemicznych, takich jak spektroskopie: w podczerwieni (FT-IR), ramanowska (FT-Raman), elektronowa absorpcyjna (UV/Vis), magnetyczny rezonans jądrowy (¹H, ¹³C, ¹⁵N, ¹⁷O NMR) oraz dyfrakcję rentgenowską (X-ray) i obliczenia teoretyczne chemii kwantowej. Badania fizykochemiczne uzupełnione zostały analizą aktywności antyoksydacyjnej (testy FRAP, DPPH, CUPRAC, ABTS) mikrobiologiczną i cytostatyczną wybranych ligandów i ich kompleksów z metalami. Badania prowadzono w sposób systematyczny, dobierając „logiczne” serie metali i ligandów. Pogłębiona statystyczna analiza wyników pozwoliła ocenić korelacje między strukturą molekularną i aktywnością biologiczną wybranych ligandów i ich kompleksów z metalami. Dodatkowo zaprezentowano rozwój i postępy problematyki badawczej w zakresie chemii bionieorganicznej Katedry Chemii, Biologii i Biotechnologii w latach 1998-2023.

Wprowadzenie: W artykule opisane są oraz podsumowane wybrane ważne etapy badań struktury molekularnej oraz zależności między strukturą i rozkładem ładunku elektro- nowego a aktywnością biologiczną kompleksów o znaczeniu biologicznym.

Na wstępie krótko przedstawiony będzie (w ujęciu historycznym) rozwój w/w badań, który doprowadził do utworzenia na Politechnice Białostockiej szkoły naukowej w zakresie chemii bionieorganicznej (promocja licznych dyplomantów, doktorantów oraz finalizacja siedmiu habilitacji), a także uzyskania przez zespół w latach 1994-2023 dwudziestu czterech grantów naukowych (KBN, NCN, ministerialnych i NCBiR) zdobytych w drodze konkursów.

Badania te rozpoczęte zostały w Szkole Głównej Gospodarstwa Wiejskiego w 1980 r. oraz kontynuowane w SGGW w latach 1980-1987 i 1990-1997. Rozwinięte zostały w latach 1988 i 1989 we współpracy z grupą prof. Kazuo Nakamoto na Uniwersytecie Marquette (USA). W 1994 r. nawiązana została także bardzo owocna współpraca, trwająca do dnia dzisiejszego z prof. Waldemarem Priebe oraz jego zespołem z M.D. Anderson Cancer Center, należącym do Uniwersytetu Teksaskiego (USA). Szczególny rozwój oraz postęp w w/w badaniach dokonał się od 1998 roku w Katedrze Chemii Politechniki Białostockiej (obecnie Katedra Chemii, Biologii i Biotechnologii).

Celem tego artykułu jest: (a) zaprezentowanie wybranych przykładów ważniejszej problematyki naukowej, realizowanej w Katedrze Chemii, Biologii i Biotechnologii

Politechniki Białostockiej oraz (b) pokazanie drogi rozwoju badań w ramach chemii koordynacyjnej i bionieorganicznej rozpoczętych w SGGW, kontynuowanych w USA (Uniwersytety Marquette i Teksaski), i rozwiniętych w Politechnice Białostockiej.

Przedstawienie procesu integracji nauki w ramach różnych dyscyplin i specjalności (chemia, fizyka, biologia, biotechnologia, farmacja) prowadzonej w kierunku rozwiązywania fundamentalnych problemów technologii żywności i medycyny.

Część I. Przykładowo wybrane nasze ważniejsze tematy naukowe, realizowane w przeszłości

1. Badanie wpływu metali i efektów podstawnikowych na rozkład ładunku elektronowego ligandów o znaczeniu biologicznym

Podstawowe cele tematów są następujące:

- a) Zbadanie właściwości spektroskopowych i zinterpretowanie różnic w widmach analizowanych ligandów i ich kompleksów,
- b) Zbadanie wpływu metali i podstawników na rozkład ładunku elektronowego ligandów o znaczeniu biologicznym,

Ponadto:

- c) Na bazie obszernego materiału doświadczalnego, poszukiwanie ogólnych zależności między strukturą molekularną a aktywnością biologiczną oraz próba praktycznego wykorzystania praktycznego tych wiadomości.

Zakres pracy obejmuje:

- Kwas benzoesowy oraz wybrane ligandy, mające istotne znaczenie biologiczne, takie jak kwas nikotynowy, kwas izonikotynowy, kwas pikolinowy, kwasy hydroksybenzoesowe, kwasy halogenobenzoesowe i szereg innych związków fenolowych,
- Logiczne serie metali takie jak $\text{Li} \rightarrow \text{Na} \rightarrow \text{K} \rightarrow \text{Rb} \rightarrow \text{Cs}$ czy $\text{Na(I)} \rightarrow \text{Ca(II)} \rightarrow \text{La(III)} \rightarrow \text{Th(IV)}$. W serii metali alkalicznych ($\text{Li} \rightarrow \text{Na} \rightarrow \text{K} \rightarrow \text{Rb} \rightarrow \text{Cs}$) stopień utlenienia pozostaje stały, natomiast zmienia się promień atomowy, podczas gdy w serii: $\text{Na(I)} \rightarrow \text{Ca(II)} \rightarrow \text{La(III)} \rightarrow \text{Th(IV)}$ stopień utlenienia metali zmienia się, a ich promień jest w przybliżeniu stały,
- Dodatkowe, wzajemnie komplementarne metody badań (zarówno doświadczalne jak i teoretyczne), pozwalające wyznaczać geometrię i energię układów (Tabela 1),
- Analizę efektów podstawnikowych i wpływu podstawników na rozkład ładunku elektronowego kompleksów.

Szczegółowe cele tematu zawierają m.in.:

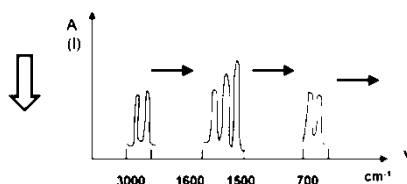
- 1) Lepsze poznanie, na poziomie molekularnym, mechanizmów działania różnych metali na wybrane ligandy traktowane jako układy modelowe mające znaczenie biologiczne,
- 2) Zbadanie wpływu wybranych podstawników (np.: OH, F, Cl, Br, I) na rozkład ładunku elektronowego kwasów benzoesowego i nikotynowego oraz ich kompleksów z wybranymi metalami,
- 3) Zbadanie stopnia zaburzenia rozkładu ładunku elektronowego w zależności od składu kompleksów, ich struktury i stopnia uwodnienia oraz w seriach izostrukuralnych kompleksów,
- 4) Zbadanie, czy występują korelacje między stopniem zaburzenia rozkładu ładunku elektronowego badanych ligandów a parametrami charakteryzującymi metale, jakimi jak: potencjał jonowy, elektroujemność, masa oraz położenie metali w układzie okresowym pierwiastków.

Tabela 1. Metody stosowane w badaniach.

Lp.	Metoda	Wielkości mierzone i analizowane oraz metodyka badań lub wyznaczone parametry
1	Spektroskopia oscylacyjna FT-IR FT-Raman	<ul style="list-style-type: none"> Analiza liczby falowej i intensywności pasm oscylacyjnych – zastosowanie m.in. metody składowych głównych, Widma teoretyczne (liczba falowa, intensywność, PED-y) program Gaussian
2	Magnetyczny rezonans jądrowy	<ul style="list-style-type: none"> Ocena stopnia ekranowania: ^1H, ^{13}C, Ocena intensywności prądów kołowych poprzez określenie przesunięć chemicznych sygnałów protonów aromatycznych ^1H, Widma teoretyczne
3	Absorpcyjna spektroskopia elektronowa UV/Vis	<ul style="list-style-type: none"> Ocena energii delokalizacji elektronów π poprzez analizę przejść $\pi \rightarrow \pi^*$ Oraz delokalizacji orbitali f poprzez analizę przejść $f \rightarrow f$ w jonach lantanowców Stałe trwałości i skład kompleksów w roztworze, np. metoda Joba
4	Dyfrakcja rentgenowska	<ul style="list-style-type: none"> Analiza długości wiązań, kątów między wiązaniami oraz oddziaływań wewnątrz i międzycząsteczkowych Obliczenia indeksów aromatyczności [HOMA, BAC, A_i, I_6]
5	Obliczenia kwantowe	<ul style="list-style-type: none"> Długości wiązań i kąty między wiązaniami i energia Widma teoretyczne IR i NMR Moment dipolowy Rozkład ładunku elektronowego; Stosowane metody: Metoda Hatree Focka (HF), Metoda Funkcjonału Gęstości (DFT)
6	Analiza składu kompleksów	Analiza elementarna C, H, w niektórych przypadkach N i metale (analiza azotu ogólnego, spektrometria atomowa, analiza wagowa)
7	Analiza termogravimetryczna	Analiza składu kompleksów oraz trwałości termicznej związków

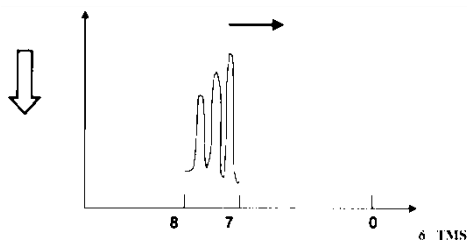
Kryteria zaburzenia rozkładu ładunku elektronowego (rys.1-3):

1) Widma w podczerwieni i ramanowskie



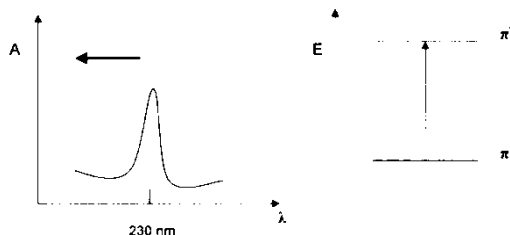
Rys.1. Zmniejszenie liczby pasm układu aromatycznego, ich liczby falowej i intensywności. Wskazuje to na zmniejszenie stałych siłowych i polaryzację wiązań C – C i C – H w pierścieniu aromatycznym.

2) Widma NMR



Rys.2. Zmniejszenie przesunięcia chemicznego. Wskazuje to na zwiększenie ekranowania protonów aromatycznych wskutek osłabienia prądów kołowych w pierścieniu.

3) Widma UV



Rys.3. Przesunięcie hipsochromowe pasm $\pi \rightarrow \pi^*$. Przesunięcie hipsochromowe pasm $\pi \rightarrow \pi^*$ wskazuje na zwiększenie różnic energetycznych między poziomem π wiążącym i π^* antywiążącym i zmniejszenie energii delokalizacji w pierścieniu.

4) Dyfrakcja rentgenowska

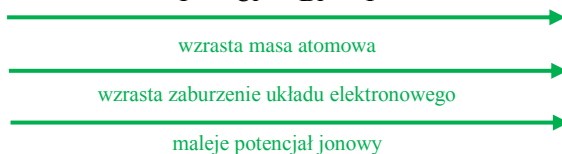
Zróznicowanie długości wiązań i kątów między wiązaniami w pierścieniu aromatycznym.

Wyniki i wnioski: Na podstawie obszernego materiału doświadczalnego, uwzględniającego też podejście statystyczne danych spektroskopowych (IR, R, UV, NMR) oraz obliczeń, stwierdziliśmy ogólnie wzrost stopnia zaburzenia układu elektronowego badanych ligandów w następujących seriach metali i podstawników:

- Li → Na → K → Rb → Cs
- Zn → Cd → Hg
- F → Cl → Br → I
- Al → Mg → Na
- Lu → Yb → Tm → Er → Ho → Dy → Tb → Gd → Eu → Sm → Nd → Pr → Ce → La
- Th(IV) → La(III) → Ca(II) → Na(I).

Jakie parametry wpływają na zaburzenie układu elektronowego metalu i podstawnika?

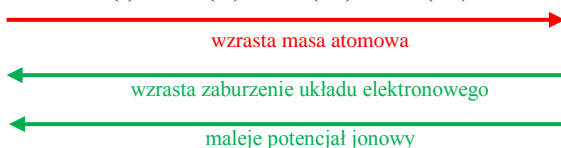
Li → Na → K → Rb → Cs
Zn → Cd → Hg
F → Cl → Br → I



Czyli z powyższych serii wynika, że zaburzeniu układu elektronowego sprzyja wzrost masy i spadek potencjału jonowego.

Ale który z tych parametrów odgrywa decydującą rolę? Analiza w/w serii nie dała odpowiedzi na to pytanie.

- a) Analiza serii: Na → Mg → Al; La → Lu
- b) Analiza serii: Na(I) → Ca(II) → La(III) → Th(IV)

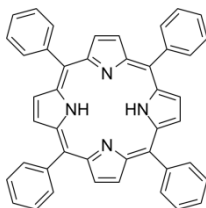


Zatem z analizy serii a) i b) jednoznacznie wynika iż zmiany potencjału jonowego, a nie masy, decydują o stopniu zaburzenia układu elektronowego.

Ostateczne konkluzje:

- 1) Zastosowanie komplementarnych metod spektroskopowych oraz obliczenie widm teoretycznych umożliwiło przypisanie i szczegółową interpretację pasm absorpcyjnych i rozproszenia badanych ligandów i ich kompleksów z metalami.
- 2) Występuje korelacja między stopniem zaburzenia rozkładu ładunku elektronowego badanych ligandów i położeniem metali w układzie okresowym pierwiastków. Ciężkie metale, takie jak: Ag, Hg(I), Hg(II), Pb(II) i alkaliczne (Li, Na, K, Rb, Cs) zaburzają rozkład ładunku elektronowego kwasu benzooesowego, salicylowego, nikotynowego i ich pochodnych, a metale przejściowe stabilizują układ elektronowy.
- 3) Stopień zaburzenia rozkładu ładunku elektronowego pod wpływem badanych podstawników zwiększa się w szeregu $F \rightarrow Cl \rightarrow Br \rightarrow I$.
- 4) Charakter wiązań między metalem i grupami karboksylowymi wpływa na rozkład ładunku elektronowego w pierścieniu.
- 5) Metale alkaliczne zaburzają równomierny rozkład ładunku elektronowego badanych ligandów przez polaryzację wiązań C-C lub wzrost wartości momentu dipolowego całej cząsteczki.
- 6) Parametry spektralne charakteryzujące zmianę rozkładu ładunku elektronowego dobrze korelują z potencjałem jonowym metali i podstawników [1-3].

2. Spektroskopowe badania adduktów tlenowych żelaza, rutenu i osmu z tetrafenyloporfiryną (rys.4) i oktaetyloporfiryną (badania te były prowadzone w Uniwersytecie Marquette (USA) w latach 1988-1999 we współpracy z grupą prof. Kazuo Nakamoto).



Rys.4. Tetrafenyloporfiryna.

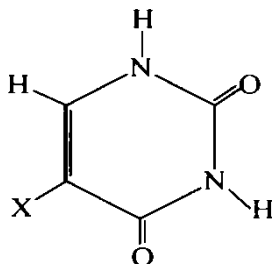
Wyniki:

- A. Opis właściwości spektroskopowych,
- B. Wyznaczenie struktur adduktów tlenowych,
- C. Analiza efektów elektronowych w szeregu badanych kompleksów $[Fe(TPP)]_2O_2$, $[Ru(TPP)]_2O_2$, $[Os(TPP)]_2O_2$, $[Fe(OEP)]_2O_2$, $[Ru(OEP)]_2O_2$, $[Os(OEP)]_2O_2$.

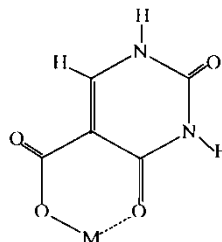
Synteza adduktów tlenowych rutenu(II) i osmu(II), prowadzona w ekstremalnych warunkach doświadczalnych, zakończyła się powodzeniem. Przypisania pasm oscylacyjnych dokonano, stosując komplementarne metody takie jak spektroskopię w podczerwieni i ramanowską oraz podstawienie izotopowe $^{18}O_2/^{16}O_2$. Doświadczenia prowadzone były przy użyciu unikalnej aparatury i technik spektroskopowych (matrycowa spektroskopia izolacyjna w podczerwieni i ramanowska spektroskopia

rezonansowa) oraz w specjalnych warunkach pomiarowych ($T=20-43K$, $p=10^{-3}-10^{-4}$ Pa) [4,5].

3. Spektroskopowe (FT-IR, Raman, NMR) i teoretyczne badania wybranych pochodnych uracylu (rys.5-6) oraz homo- i heterocyklicznych kwasów karboksylowych



Rys.5. Uracyl i 5-halogenouracyle, X = H, F, Cl, Br, I.



Rys.6. 5-karboksyuracyl i izoortotany litowców.
M = H, Li, Na, K, Rb, Cs.

Wyniki:

Zbadaliśmy m.in. właściwości spektroskopowe:

- Uracylu,
- 5-halogenouracyli z fluorem, chlorem, bromem i jodem,
- 5-amino, 5-nitro, 5-karboksyuracylu (kwasu izoortotowego),
- Izoortotanów litu, sodu, potasu, rubidu i cezu.

Do badań zastosowaliśmy: FT-IR, FT-Raman, 1H , ^{13}C , ^{15}N , ^{17}O NMR, spektrometrię mas, spektroskopię izolacyjną w podczerwieni (ArIR) oraz obliczenia metodami chemii kwantowej (długości wiązań i kątów).

4. Badania kompleksów pierwiastków d-elektronowych i cis-platyny z wybranymi cukrami di- i wieloaminowymi. (Badania te realizowane były we współpracy z Narodowym Instytutem Leków oraz Centrum Antyrakowym w Houston, USA – M.D. Anderson Cancer Center)

Główne cele tematu:

- Badanie wpływu metali przejściowych (szczególnie z bloku d) na zmiany rozkładu ładunku elektronowego analizowanych ligandów (ligandów prostych cukrów),
- Poszukiwanie analogów cis-platyny o jeszcze większej skuteczności terapeutycznej i bardziej selektywnym działaniu w stosunku do komórek nowotworowych.

Badania realizowane były w następujący sposób:

- Synteza do tej pory niewykorzystywanych w chemioterapii cukrów diaminowych,
- Synteza kompleksów platyny(II) i palladu(II) z badanymi ligandami,
- Ocena fizykochemicznych właściwości syntezowanych produktów oraz ich badania strukturalne,
- Ocena toksykologiczna oraz testy biologiczne dotyczące właściwości przeciwnowotworowych badanych ligandów i ich kompleksów.

Do badania właściwości fizykochemicznych ligandów i ich kompleksów zastosowane zostały następujące metody: FT-IR, FT-Raman, 1H , ^{13}C , ^{15}N , ^{195}Pt NMR, UV-Vis oraz dyfrakcja rentgenowska.

Najważniejsze wyniki i wnioski:

- A. Wykonaliśmy syntezę nowych kompleksów platyny(II) i palladu(II) z wybranymi cukrami diaminowymi oraz zbadaliśmy ich właściwości fizykochemiczne.
- B. Otrzymane kompleksy palladu i platyny z cukrem o-metylowym wykazują właściwości cytostatyczne. Kompleks platyny jest nieco mniej cytostatyczny od cis-platyny, natomiast kompleks palladu wykazuje cytostatyczność zbliżoną do cis-Pt.
- C. Kompleks z cukrem o-cetylowych w łańcuchu bocznym nie spełnił naszych oczekiwań ze względu na złą jego rozpuszczalność.
- D. Kationowy kompleks platyny(II), w którym jeden anion chlorkowy zastąpiony został cząsteczką dimetylosulfotlenku (DMSO) wykazuje interesujące właściwości cytostatyczne [6,7].
5. Podstawy fizykochemiczne i ocena mikrobiologiczna konserwujących właściwości wybranych pochodnych homo- i heterocyklicznych kwasów karboksylowych.

Wyniki:

- Rozkład ładunku elektronowego w całej cząsteczce jest ściśle związany z potencjałem jonowym metalu przyłączonego do anionu kwasu jonobenzoowego.
- Metal oddziałuje na pierścień poprzez anion karboksylanowy. Zmiana struktury anionu wywołana wpływem różnych metali, powoduje zmiany w rozkładzie ładunku elektronowego pierścienia.
- Jod spośród fluorowców najbardziej wpływa zarówno na rozkład gęstości elektronowej w pierścieniu jak i anionie karboksylanowym. Wpływ jodu na oscylacje anionu karboksylanowego zależy od jego pozycji w pierścieniu.
- Aktywność biologiczna (wyrażona poprzez właściwości przeciwdrobnoustrojowe) badanych benzoesanów zależy od rozkładu ładunku elektronowego (charakteryzowanego przez składowe główne będące pochodną parametrów spektralnych) w cząsteczce związku.
- Spośród badanych związków najsilniejsze właściwości bakteriobójcze wykazywał o-jodobenzoesan cynku. Silne właściwości hamujące rozwój wszystkich badanych drobnoustrojów stwierdzono również w przypadku m-jodobenzoesanu cezu [8,9].

Najważniejsze wyniki (tematy 1-5)

- 1) Zbadaliśmy i zinterpretowaliśmy, stosując różne komplementarne metody, właściwości spektroskopowe szeregu kompleksów z ligandami o znaczeniu biologicznym.
- 2) Na podstawie obszernego materiału doświadczalnego oraz stosując analizę statystyczną wyników, stwierdziliśmy zależności między zaburzeniem rozkładu ładunku elektronowego a położeniem metali i wybranych podstawników w układzie okresowym pierwiastków.
- 3) Spośród wielu nowych analizowanych przez nas soli i kompleksów, niektóre z badanych związków wykazują interesującą aktywność mikrobiologiczną lub cytostatyczną.
- 4) Występują zależności między aktywnością biologiczną a danymi spektralnymi charakteryzującymi rozkład ładunku elektronowego w cząsteczkach.
- 5) Zdobyte doświadczenia i wiedza pozwolą lepiej zrozumieć specyficzne mechanizmy kompleksowania ligandów różnymi metalami.

Jak staramy się prowadzić badania:

- 1) „Logiczne serie” np.: $\text{Li} \rightarrow \text{Na} \rightarrow \text{K} \rightarrow \text{Rb} \rightarrow \text{Cs}$ lub $\text{Na(I)}, \text{Ca(II)}, \text{La(II)}, \text{Th(IV)}$.
- 2) Kompleksy bezwodne lub o tej samej liczbie przyłączonych cząsteczek wody.
- 3) Serie izostrukuralne np.: dla benzoesanów lantanowców trzy takie serie:

- La, Ce, Pr, Nd;
 - Sm, Eu i Gd;
 - Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu.
- 4) Korzystanie z obliczeń i matrycowej spektroskopii izolacyjnej IR (brak oddziaływań międzycząsteczkowych).

Część II. Przykłady tematyki aktualnie realizowanej w Katedrze Chemii, Biologii i Biotechnologii (krótkie zasygnalizowanie tematyki dwóch projektów finansowanych przez NCN, aktualnie realizowanych w Katedrze).

Tytuł projektu: Nowe pochodne roślinnych kwasów karboksylowych jako aktywnych składników biopreparatów bezpiecznych dla człowieka i środowiska naturalnego

Badania na przestrzeni ostatnich lat jednoznacznie potwierdziły, że intensywne generowanie reaktywnych form tlenu (RFT) w komórkach jest odpowiedzią na bodźce zewnętrzne takie jak stres, zanieczyszczenie środowiska, infekcje czy nieprawidłowa dieta. Stanowią one czynniki ryzyka związane z występowaniem przewlekłych chorób cywilizacyjnych- nowotworów, alergii, cukrzycy, otyłości, choroby układu sercowo-naczyniowego oraz zaburzeń neurodegeneracyjnych. Liczne analizy dowiodły, że istnieje ujemna korelacja między dietą bogatą w składniki roślinne (warzywa, owoce, zioła) a zachorowalnością na różne typy nowotworów, a także inne schorzenia o podłożu immunologicznym, kardiologicznym i metabolicznym. Obecnie wiadomo, że prozdrowotny efekt związków fenolowych wynika zarówno z ich bezpośredniej aktywności antyoksydacyjnej, a także pośredniej - w której modulują one ekspresję pewnych genów i aktywność białek sygnałowych, związanych z ryzykiem choroby. Ponadto naturalna funkcja przeciwdrobnoustrojowa tej klasy struktur obecnych w roślinach wykorzystywana jest w syntezie antybiotyków, środków grzybobójczych i przeciwwirusowych. Wśród fitozwiązków węższą klasę stanowią kwasy fenolowe. Ich aktywność biologiczna (w tym antyutleniająca) jest silnie determinowana strukturą molekularną czyli np. rodzajem, liczbą i położeniem grup funkcyjnych. Niestety organizm ludzki metabolizuje i przyswaja związki fenolowe tylko w nieznacznym stopniu - ich biodostępność, przenikalność przez bariery tkankowe i komórkowe, a zatem aktywność terapeutyczna są znacznie ograniczone. Istnieje wiele strategii poprawy biodostępności. Jedną z nich jest tworzenie soli i kompleksów z nietoksycznymi metalami, które wpływając na zmiany w strukturze molekuly i rozkładzie gęstości elektronowej mogą poprawić jej lipofilowość, rozpuszczalność, stabilność w środowisku komórkowym oraz wzmocnić oddziaływanie z błonami komórkowymi. Dzięki takiemu rozwiązaniu możliwa jest (i) poprawa naturalnych właściwości kwasu fenolowego (antyoksydacyjnych), (ii) nadanie nowych cech (cytotoksycznych, przeciwdrobnoustrojowych), a także (iii) poprawa absorpcji i metabolizmu z zachowaniem niskiej toksyczności i bez szkodliwego wpływu na środowisko naturalne. Do naszego projektu wytypowane zostały: (a) metale na podstawie ich znanej aktywności przeciwdrobnoustrojowej lub pełniące rolę makro- i mikroelementów w organizmie człowieka: Ca, K, Na, Mg, Zn(II), Co(II), Fe(III), Mn(II), Ag(I), Cu(II) oraz (b) ligandy sklasyfikowane w trzech grupach: 1) kwas migdałowy i jego hydroksypochodne, 2) kwas winowy i jego koniugaty z kwasem kawowym oraz 3) aromatyczne i alicykliczne kwasy trihydroksykarboksylowe. Część z tych kwasów stosowana jest w medycynie i kosmetologii oraz posiada udowodnione właściwości przeciwbakteryjne (również wobec szczepów antybiotykoopornych) i grzybobójcze [10-13].

Pierwszym etapem badań jest zsyntetyzowanie soli/ kompleksów wytypowanych metali z ligandami oraz zbadanie ich składu i właściwości fizykochemicznych metodami spektroskopowymi i chemii obliczeniowej. Właściwości przeciwdrobnoustrojowe otrzymanych związków są badane na wybranych szczepach bakterii Gram-dodatnich, Gram-ujemnych oraz grzybów pleśniowych i drożdży. W kolejnym etapie sprawdzano aktywność przeciwutleniającą ligandów i ich soli/ kompleksów m. in. metodami spektroskopowymi. Związki o najbardziej obiecujących właściwościach poddajemy badaniom cytotoksyczności na ludzkich liniach komórkowych (fibroblastów, keratynocytów i melanocytów). Ostatnim etapem projektu jest sprawdzenie, czy tak otrzymane substancje wykazują jakikolwiek negatywny wpływ na środowisko naturalne (testy biodegradacji i toksyczności środowiskowej). Nadrzędnym celem tak zaplanowanych badań jest poszukiwanie korelacji między strukturą molekularną, właściwościami fizykochemicznymi i biologiczną aktywnością kompleksów. Systematyczne i wielopłaszczyznowe podejście wykorzystujące różne techniki badawcze zwiększa kompleksowość analiz i pozwala na określenie struktur odpowiedzialnych za pożądany efekt biologiczny. Kluczem do zrozumienia mechanizmów aktywności biologicznej związków jest rozpoznanie roli modyfikacji ich struktur elektronowych. Nowatorski charakter i innowacyjne podejście polega na badaniach nie metodą „prób i błędów” a na poszukiwaniu ogólnych zależności między strukturą elektronową a aktywnością biologiczną. Udział w projekcie specjalistów z różnorodnych dziedzin: chemii, biologii, fizyki, farmacji, mikrobiologii, chemii medycznej oraz technologii żywności zapewnią właściwą realizację projektu. Interdyscyplinarny projekt jest realizowany w konsorcjum (Politechnika Białostocka oraz Instytut Biotechnologii Przemysłu Rolno-Spożywczego) oraz we współpracy z: (a) MD Anderson Cancer Centre, University of Texas, USA; (b) Narodowym Instytutem Leków w Warszawie; (c) Warszawskim Uniwersytetem Medycznym; (d) Uniwersytetem w Białymstoku; (e) Hebreu University of Jerusalem, Izrael. Współpraca znaczących ośrodków z kraju i z zagranicy umożliwia kształcenie młodej wysokokwalifikowanej kadry naukowej. Rezultatem badań będzie odnalezienie nowych, bezpiecznych dla człowieka i środowiska naturalnego związków przeciwdrobnoustrojowych, antyoksydacyjnych lub cytotoksycznych jak również planowanie ukierunkowanych modyfikacji związków poprawiających ich selektywność i biodostępność.

Tytuł projektu: Badania przyczyn wzrostu właściwości antyutleniających związków naturalnych występujących w żywności pod wpływem kompleksowania mikroelementami. Poszukiwanie efektywnych antyutleniaczy

1. Cele i hipotezy:

W opisanym projekcie postawione są ważne pytania, m.in. (a) jak budowa molekularna niezwiązanych ligandów wpływa na ich właściwości antyutleniające i (b) dlaczego kompleksowanie niektórymi metalami wyraźnie poprawia właściwości antyoksydacyjne ligandów?

Jeżeli uzyskamy odpowiedzi na te pytania, to w istotny sposób poszerzymy wiedzę na temat procesów antyoksydacyjnych i w perspektywie będzie ułatwiona dezaktywacja w pożywieniu i organizmie nadmiaru wolnych rodników, co może przyczynić się do polepszenia jakości żywności i efektów odżywiania. W grancie badamy następujące korelacje:

- a) aktywności antyutleniającej od struktury ligandów. Nasze wstępne badania wskazują, iż nie tylko liczba i położenie grup hydroksylowych w ligandzie zwiększa

aktywność antyutleniającą. Istotny jest również rozkład ładunku elektronowego, determinujący właściwości akceptorowo-donorowe, a także długość sprzężonych wiązań podwójnych i delokalizacja ładunku elektronowego w ligandzie, antyutleniaczu;

- b) aktywności antyutleniającej w zależności od kompleksowania różnymi metalami. Podejmujemy badania w celu określenia i podsumowania przyczyn działania antyutleniającego i proutleniającego metali, czyli zbadania powodów wzrostu właściwości antyutleniających wybranych ligandów pod wpływem kompleksowania metalami. Badamy także korelacje między właściwościami biologicznymi a parametrami kompleksujących metali, takimi jak stopień utlenienia, potencjał jonowy, efektywny ładunek jonu, stopień delokalizacji orbitali d i f, elektroujemność i inne.

W tym miejscu należy podkreślić, iż nie spodziewamy się prostych korelacji. Zgromadzenie obszernego materiału doświadczalnego, zastosowanie adekwatnych metod statystycznych, a także konfrontacja naszych wyników z najnowszą literaturą światową, stworzą perspektywy do lepszego poznania mechanizmów molekularnych procesów antyoksydacyjnych. Ułatwi to poszukiwanie nowych, efektywnych antyoksydantów w technologii żywności i żywienia człowieka.

Dodatkowymi celami projektu jest badanie (a) efektów synergicznych ligandów i metali, (b) właściwości anty- i pro-oksydacyjnych w zależności od stężenia roztworów, (c) biodegradacja nowych związków, (d) wpływ ligandów na właściwości antyoksydacyjne jonów metali.

Do badań wyselekcjonowaliśmy: (a) 21 ligandów pochodzenia naturalnego spośród kwasów fenolowych charakteryzujących się wysoką aktywnością antyutleniającą oraz (b) 3 ligandy o dużym znaczeniu biologicznym: glutation, troloks, kwas askorbinowy. W celu całkowitego zrealizowania projektu, ale także analizy reprezentatywnej liczby prób, badania prowadzimy metodą przesiewową. Liczny, dwudziestoosobowy zespół różnych specjalistów z dużym doświadczeniem i dorobkiem naukowym stanowi gwarancję realizacji szeroko zaplanowanego projektu. 4 lub 5 najaktywniejszych antyutleniaczy, także o największym znaczeniu biologicznym, kompleksujemy wybranymi 40 metalami (szczególnie metalami „życia”: mikro, makro i ultramikroelementami, np. Zn, Mn, Fe, Co, Cu, Mg, Ca, K, La), w celu określenia ich wpływu na właściwości antyoksydacyjne ligandów. Nasze badania mają charakter systematyczny poprzez wybór ligandów w tzw. „logiczne serie”. W pięciu seriach ligandów każdy następny związek różni się od poprzedniego określoną grupą funkcyjną np. liczbą, położeniem grup -OH. Przy selekcji metali, oprócz kryteriów prozdrowotnych („pierwiastki życia”) dobraliśmy kationy także w „logiczne serie”. W poszczególnych seriach metali utrzymywany jest stały stopień utlenienia, a zmienny promień (np. Li-Na-K-Rb-Cs) lub stały promień atomowy, a zmienny stopień utlenienia (np. Na(I)-Ca(II)-La(III)-Th(IV)).

Hipoteza: Istnieje (a) możliwość badania molekularnych mechanizmów oraz przyczyn podwyższenia aktywności antyutleniającej ligandów i ich kompleksów, a także (b) możliwości zwiększenia właściwości antyoksydacyjnych wybranych antyutleniaczy. Wskutek kompleksowania ligandów (np. Związków fenolowych lub innych naturalnych ligandów) uzyskujemy nie tylko lepsze (wyraźnie lepsze) właściwości antyutleniające, ale także mamy możliwość wprowadzenia dodatkowych cennych makro, mikro czy

ultramikroelementów, które mogą być później spożytkowane przez organizmy ludzi lub zwierząt w postaci chelatów.

2. Metodyka prowadzonych badań

W naszych badaniach dobraliśmy szereg komplementarnych metod chemicznych, fizycznych, statystycznych i biologicznych, głównie eksperymentalnych, ale także teoretycznych pozwalających badać korelacje między strukturą molekularną i aktywnością biologiczną.

Struktury badanych kompleksów z metalami analizujemy metodami spektroskopowymi: FT-IR, FT-Raman, UV-Vis, ^1H i ^{13}C NMR. Wykorzystujemy też analizę elementarną i termogravimetryczną oraz dyfrakcję rentgenowską dla określenia składu i struktury krystalograficznej. Metody teoretyczne chemii kwantowej są zastosowane do określania rozkładu ładunku elektronowego, struktury, aromatyczności, widm teoretycznych IR, NMR, energii orbitali HOMO/LUMO. Dla badania aktywności antyoksydacyjnej badanych kompleksów zastosowaliśmy metody spektrofotometryczne (testy FRAP, DPPH, ABTS i inne). Badamy również biodegradację analizowanych kompleksów. Do badania zależności między strukturą molekularną ligandów i kompleksów a aktywnością biologiczną zastosowaliśmy analizę statystyczną.

3. Wyraźny element nowości i wartość projektu

Obecny projekt jest kontynuacją naszych wcześniejszych badań (opisanych w około 140 publikacjach z listy filadelfijskiej i cytowanych 2150 razy w literaturze), ale zawiera wyraźne elementy nowości (w skali świata oraz w stosunku do poprzednich naszych badań) polegające na:

w naszych poprzednich, wstępnych pracach badaliśmy m.in. wpływ 16 metali (każdy z nich był tylko na jednym stopniu utlenienia) na zmianę zdolności antyutleniających kilku związków fenolowych. Ponieważ prace wywołały duże zainteresowanie (np. liczne cytowania w literaturze światowej), postanowiliśmy w obecnym projekcie znacznie rozszerzyć badania o: (a) większą liczbę metali (40 metali), (b) wybór kilku tych samych metali na dwóch lub trzech stopniach utlenienia (np. Ce(III) i Ce(IV); W(II), W(III), W(IV)), (c) następne jeszcze ważniejsze biologicznie ligandy (nie tylko kwasy fenolowe) mające silne właściwości antyutleniające, takie jak glutation, kwas askorbinowy i troloks, (d) analizę nie tylko wpływu niektórych metali na zmiany właściwości antyutleniających, ale także określenie przyczyn wzrostu tych właściwości.

- a) Zatem na podstawie obszernego materiału doświadczalnego określamy, jakie metale powodują wzrost właściwości antyutleniających i jakie metale mają właściwości proutleniające. Wykonujemy systematyczną kompleksową analizę z uwzględnieniem różnych efektów, np. reakcji Fentona, potencjału redoks, a także zbadania dużych serii związków w logicznych seriach, w jednakowych, porównywalnych warunkach.
- b) Badamy przyczyny działania antyutleniającego i proutleniającego wybranych ligandów pod wpływem kompleksowania metalami. Określimy, jakie parametry metali (np. stopień utlenienia, potencjał jonowy, stopień delokalizacji orbitali atomowych i inne) powodują wzrost właściwości antyoksydacyjnych kompleksów.
- c) Badamy dalsze (nieanalizowane do tej pory w literaturze światowej) efekty wpływu struktury molekularnej na aktywność antyutleniającą ligandów. Uwzględniamy nie tylko liczbę podstawników $-\text{OH}$, ale także właściwości akceptorowo-donorowe, długość sprzężonych wiązań podwójnych, aromatyczność i delokalizację ładunku w ligandzie.

4. Co projekt może wnieść do dalszego rozwoju nauki?

Jednym z kluczowych zadań w XXI w. dla technologii żywności i żywienia człowieka, medycyny, biotechnologii czy biologii jest znalezienie bardziej efektywnych, naturalnych antyutleniaczy lub poprawienie działania obecnie stosowanych. Nadmiar wolnych rodników w żywności sprzyja rozwojowi nowotworów i chorób neurodegeneracyjnych (Alzheimera, Parkinsona i innych). W tym projekcie podejmujemy badania podstawowe służące w perspektywie projektowaniu nowych, bardziej skutecznych, selektywnych i proekologicznych antyutleniaczy.

Wnioski: Stosując metody chemiczne, fizyczne i biologiczne do badania zagadnień w zakresie biotechnologii, ochrony i inżynierii środowiska, medycyny oraz technologii żywności nasza Katedra:

1. Zdobyła nową wiedzę w dziedzinie nauki, dotyczącą badania m.in. właściwości fizykochemicznych oraz spektroskopowych szeregu różnych pochodnych kwasu benzooesowego, pikolinowego, wielu związków fenolowych oraz ich kompleksów i soli z wybranymi metalami.
2. Stosując komplementarne metody spektroskopii cząsteczkowej (tj.: spektroskopia w podczerwieni (FT-IR), ramanowska (FT-R), magnetycznego rezonansu jądrowego (^1H , ^{13}C NMR), absorpcyjna elektronowa (UV-Vis), dyfrakcja rentgenowska (X-ray) oraz obliczenia kwantowe) zbadaliśmy wpływ szeregu metali na układy elektronowe ligandów o znaczeniu biologicznym. Ułatwiło to lepsze zrozumienie mechanizmów molekularnych działania wybranych enzymów oraz ich aktywatorów i inhibitorów będących kationami metali. We współpracy z Instytutem Biotechnologii Przemysłu Rolno-Spożywczego – Państwowym Instytutem Badawczym, Uniwersytetem w Białymstoku, Uniwersytetem Medycznym w Warszawie, Narodowym Instytutem Leków oraz Centrum Onkologicznym Uniwersytetu Teksaskiego w Houston znaleźliśmy szereg kompleksów o interesujących właściwościach antyutleniających, mikrobiologicznych oraz cytotoksycznych (kompleksy niektórych metali z kwasami fenolowymi).
3. Jednym z największych osiągnięć naszej Katedry w ostatnich latach (oprócz wymienionych powyżej) było znalezienie, na podstawie obszernego materiału doświadczalnego ogólnych zależności między strukturą molekularną i rozkładem ładunku elektronowego a aktywnością biologiczną badanych ligandów i ich kompleksów.
4. Prowadzone badania naukowe doprowadziły do zdobycia nowej wiedzy, znacznie ułatwiając poszukiwanie, bez stosowania metody „prób i błędów”, nowych substancji o właściwościach cytotatycznych, antyutleniających oraz mikrobiologicznych. Utworzyliśmy szkoły naukowe w zakresie chemii bionieorganicznej, biotechnologii i chemii środowiska na Politechnice Białostockiej i w Instytucie Biotechnologii Przemysłu Rolno-Spożywczego – Państwowym Instytucie Badawczym.
5. Na zakończenie także chcemy podkreślić znakomitą współpracę w naszej Katedrze i rolę całego zespołu, co doprowadziło do istotnego rozwoju naukowego i postępu jednostki w latach 1998-2023.

Badania zrealizowano w ramach pracy badawczej Narodowego Centrum Nauki nr 2018/31/B/NZ7/03083

Literatura:

1. W. Lewandowski, *Journal of Molecular Structure*, 101 (1983) 93.
2. W. Lewandowski, H. Barańska, *Vibrational Spectroscopy*, 2 (1991) 211.
3. W. Lewandowski, M. Kalinowska, H. Lewandowska, *Journal of Inorganic Biochemistry*, 99 (2005) 1407.
4. W. Lewandowski, L. Proniewicz, K. Nakamoto, *Inorganica Chimica Acta*, 190 (1991) 145.
5. L. Proniewicz, I. Paeng, W. Lewandowski, K. Nakamoto, *Journal of Molecular Structure*, 219 (1990) 335.
6. J.M. Kruszewski, E. Boużyk, T. Oldak, K. Samochocka, L. Fuks, W. Lewandowski, W. Priebe, *Teratogenesis, Carcinogenesis and Mutagenesis*, 23 (2003) 1.
7. L. Fuks, K. Samochocka, R. Anulewicz-Ostrowska, M. Kruszewski, W. Priebe, W. Lewandowski, *European Journal of Medicinal Chemistry*, 38 (2003) 775.
8. W. Lewandowski, H. Lewandowska, A. Golonko, G. Świdorski, R. Świsłocka, M. Kalinowska, *PLoS ONE*, 15 (2020) e0229477.
9. M. Kowczyk-Sadowy, R. Świsłocka, H. Lewandowska, J. Piekut, W. Lewandowski, *Molecules*, 20 (2015) 3146.
10. M. Kalinowska, E. Gołębiwska, G. Świdorski, S. Męczyńska-Wielgorz, H. Lewandowska, A. Pietruczuk, A. Cudowski, A. Astel, R. Świsłocka, M. Samsonowicz, A.B. Złowodzka, W. Priebe, W. Lewandowski, *Nutrients*, 13 (2021) 3107.
11. R. Świsłocka, G. Świdorski, J. Nasiłowska, B. Sokołowska, A. Wojtczak, W. Lewandowski, *International Journal of Molecular Sciences*, 24 (2023) 3078.
12. M. Parcheta, R. Świsłocka, G. Świdorski, M. Matejczyk, W. Lewandowski, *Materials*, 15 (2022) 5413.
13. M. Matejczyk, P. Ofman, R. Świsłocka, M. Parcheta, W. Lewandowski, *Environmental Research*, 205 (2022) 112429.

BADANIA WŁAŚCIWOŚCI SPEKTROSKOPOWYCH I TERMICZNYCH KOMPLEKSÓW LANTANOWCÓW Z KWASAMI METOKSYBENZOESOWYMI

G. ŚWIDERSKI, E. GOŁĘBIEWSKA, R. ŚWISŁOCKA, M. KALINOWSKA, W. LEWANDOWSKI, Politechnika Białostocka, Wydział Budownictwa i Nauk o Środowisku, Katedra Chemii, Biologii i Biotechnologii, ul. Wiejska 45A, 15-351, Białystok.

Abstrakt: Kompleksy lantanowców stanowią interesującą grupę związków pod kątem ich właściwości fizykochemicznych oraz potencjalnej aktywności biologicznej. W pracy opisano wyniki badań spektroskopowych i termicznych kompleksów europu(III), ceru(III) i dysprozu(III) z kwasem 3,4-dimetoksybenzoesowym.

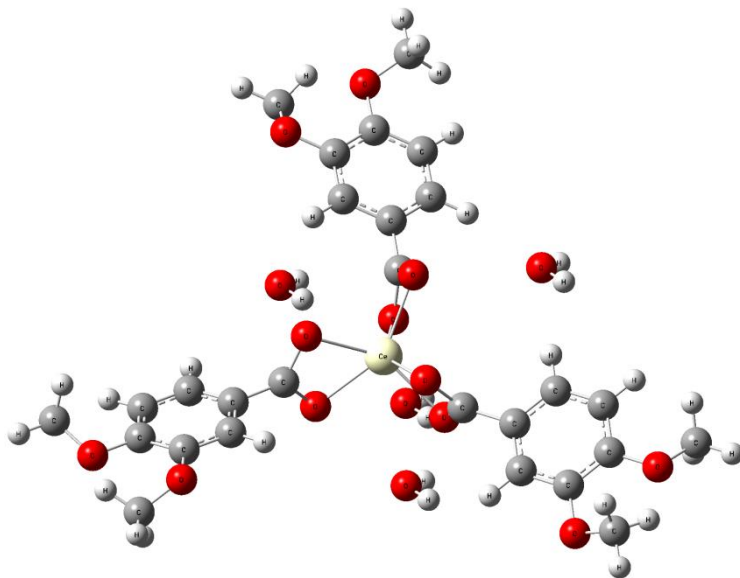
Wprowadzenie: Jednym z trendów współczesnych badań z pogranicza chemii i biologii jest poszukiwanie nowych substancji, o działaniu przeciwdrobnoustrojowym, antyoksydacyjnym i przeciwnowotworowym. Mimo znacznego postępu wciąż nie dysponujemy skutecznymi a zarazem bezpiecznymi dla środowiska i człowieka związkami chemicznymi, które pozwalają unieszkodliwiać drobnoustroje, wirusy, komórki nowotworowe. Dużym zainteresowaniem badawczym cieszą się kompleksy metali z ligandami pochodzenia organicznego, w tym m.in. pochodnymi kwasu benzoesowego. Liczne doniesienia literaturowe wskazują, że kompleksowanie ligandów organicznych może, zwiększać ich aktywność biologiczną. Metal połączony z ligandem wpływa na jego układ elektronowy zwiększając jego reaktywność, polarność i zdolność do penetrowania błon biologicznych, przez co takie związki mogą docierać do potencjalnych miejsc docelowych w komórkach żywych. Jednym z etapów badań nowych substancji chemicznych jest określenie ich budowy molekularnej i struktury elektronowej oraz poznanie zależności między budową związku a jego aktywności biologiczną. Prezentowana praca jest częścią projektu, którego celem jest zbadanie wpływu różnych metali na zmianę aktywności przeciwdrobnoustrojowej i antyoksydacyjnej ligandów pochodzenia naturalnego, w tym kwasów metoksybenzoesowych. W artykule opisano właściwości spektroskopowe i termiczne kompleksów ceru, dysprozu i europu z kwasem 3,4-dimetoksybenzoesowym.

Część eksperymentalna: Syntezę kompleksów lantanowców przeprowadzono w środowisku wodnym. Naważkę kwasu dimetoksybenzoesowego (0,001 mola) rozpuszczano w wodnym roztworze wodorotlenku sodowego o stężeniu $0,1 \text{ mol/dm}^3$ w stosunku stechiometrycznym 1:1. Roztwór mieszano przez około $\frac{1}{2}$ godziny w temperaturze $30 \text{ }^\circ\text{C}$, a następnie dodawano porcjami roztwór chlorku lantanowca (0,1 M) w ilości stechiometrycznej 1:3 (metal:ligand). Całość wytrząsano przez 2 godziny w temperaturze $30 \text{ }^\circ\text{C}$. Mieszaninę pozostawiono na 48 godzin do wytrącenia osadu, następnie odsączano osad i przemywano wodą dejonizowaną. Pozostawiono do wysuszenia na powietrzu. Wszystkie kompleksy (Eu, Ce i Dy) z kwasem 3,4-dimetoksybenzoesowym otrzymano w analogiczny sposób wg wyżej opisanej procedury. Analizę elementarną przeprowadzono na analizatorze elementarnym Perkin

Elmer. Krzywe termicznego rozkładu kompleksów (TG, DTG i DSC) rejestrowano na analizatorze termicznym firmy Perkin Elmer.

Wyniki: Analiza elementarna i termiczna wykazały, że cer(III), europ(III) i dysproz(III) utworzyły kompleksy z kwasem 3,4-dimetoksykarboksylowym w stosunku stechiometrycznym 1:3 (metal:ligand). Badane kompleksy były uwodnione, a ich wzory elementarne przedstawiają się następująco: kompleks ceru – $[(C_9H_9O_4)_3Ce] \cdot 4H_2O$ ($C_{eks}=42,44\%$; $H_{eks}\%=4,66\%$, $C_{obl}\%=42,91\%$; $H_{obl}\%=4,67\%$), kompleks europu – $[(C_9H_9O_4)_3Eu] \cdot 4H_2O$ ($C_{eks}=41,23\%$; $H_{eks}\%=4,54\%$, $C_{obl}\%=42,25\%$; $H_{obl}\%=4,59\%$), kompleks dysprozu – $[(C_9H_9O_4)_3Dy] \cdot 4H_2O$ ($C_{eks}=41,40\%$; $H_{eks}\%=4,66\%$, $C_{obl}\%=41,68\%$; $H_{obl}\%=4,56\%$).

Widma FT-IR zarejestrowano dla próbek przygotowanych w matrycy KBr, w postaci pastylek. W Tabeli 1 przedstawione zostały wartości liczb falowych i intensywności wybranych pasm występujących w widmach ligandu i kompleksów zarejestrowanych w zakresie $400-4000\text{ cm}^{-1}$. Pasma drgań przypisano w oparciu o dane literaturowe [1]. W widmie kwasu występują charakterystyczne pasma pochodzące od drgań grupy karboksylowej. Są to między innymi: pasmo rozciągające $\nu C=O$ obecne przy liczbie falowej 1677 cm^{-1} , pasmo drgań zginających $\gamma C=O$ położone przy 629 cm^{-1} , oraz pasmo rozciągające $\nu C(OH)$ położone przy 1302 cm^{-1} . W oparciu o kryteria koordynacji metal:ligand opisywanych przez Nakamoto [2] (porównanie różnicy drgań pasm asymetrycznych i symetrycznych rozciągających anionu karboksylanowego kompleksu i soli sodowej) stwierdzono, że w otrzymanych kompleksach występował typ koordynacji dwukleszczowej chelatującej. Na rys.1 przedstawiona została proponowana struktura kompleksu ceru z kwasem 3,4-dimetoksybenzoesowym.



Rys.1. Proponowana struktura kompleksu ceru z kwasem 3,4-dimetoksybenzoesowym.

Tabela 1. Wartości liczb falowych [cm^{-1}] i intensywność wybranych pasm w widmach FT-IR kwasu 3,4-dimetoksybenzoowego i jego kompleksów z cerem(III), europem(III) i dysprozem(III).

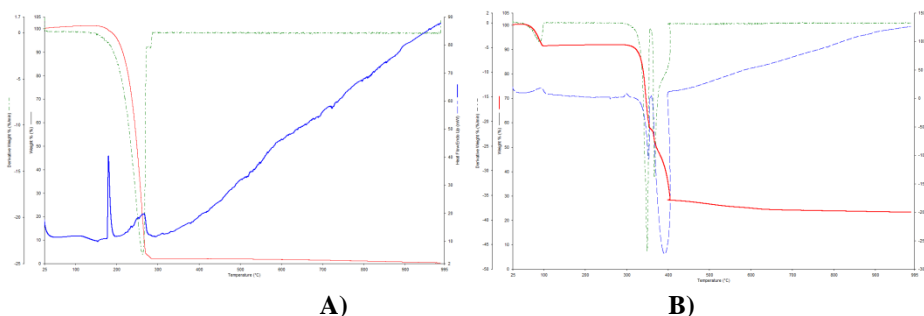
Kwas 3,4-dimetoksybenzoowy	3,4-dimetoksybenzoestan			Przypisanie, numeracja drgań wg Versanyi [1]
	ceru(III)	europu(III)	dysprozu(III)	
3089w	3085w	3086w	-	2
3004w	3015w	3014w	3004w	20b
2965w	2974w	2974w	2967w	$\nu_{\text{as}}\text{CH}_3$
2938w	2938w	2938w	2942w	$\nu_{\text{as}}\text{CH}_3$
2838w	2843w	2843w	2844w	$\nu_{\text{t}}\text{CH}_3$
2572	-	-	-	νOH
1677s	-	-	-	$\nu\text{C}=\text{O}$
1599m	1599s	-	-	8a
1517m	-	-	-	19b
-	1510vs	1514m	1525m	$\nu_{\text{as}}(\text{COO})$
1467m	1456m	1455m	1463m	$\beta_{\text{as}}\text{CH}_3$
1426m	1416s	1418m	1416m	19a
-	1388s	1387m	1385s	$\nu_{\text{s}}(\text{COO})$
1351m	1341w	1341w	1316w	$\beta_{\text{s}}\text{CH}_3$
1302s	-	-	-	$\nu\text{C}-(\text{OH})$
1271s	1271s	1271m	-	14
1235s	1232m	1232m	1231m	7a
1187m	1180m	1180w	1183w	$\nu\text{C}-(\text{CH}_3)$
1139m	1126m	1127m	1128m	18a
1110m	1116w	1116w	-	18b
1025m	1024w	1024w	1006w	$\beta_{\text{as}}\text{CH}_3$
921w	932w	933vw	-	7b
870w	888m	890w	874w	5
819vw	804w	801vw	800w	11
762m	768m	768w	768w	12
727vw	729w	-	737w	1
629m	-	-	-	$\gamma\text{C}=\text{O}$
533w	531m	-	-	6a
479w	-	480w	480w	6b

gdzie: vs – bardzo silne; s – silne; m – średnie; w – słabe; vw – bardzo słabe; v – drgania rozciągające; β – drgania deformacyjne w płaszczyźnie; γ – drgania deformacyjne poza płaszczyzną; as – drgania asymetryczne; s – drgania symetryczne

Analiza widm FT-IR ligandu i kompleksów wykazała, że w kompleksach lantanowców w porównaniu do widma kwasu następuje niewielka zmiana położenia pasm związanych z drganiem układu aromatycznego. Zazwyczaj pasma ulegają przesunięciu w kierunku wyższych liczb falowych, a także w niektórych przypadkach wzrasta ich intensywność. Wskazuje to na wzrost stabilizacji układu elektronowego w pierścieniu aromatycznym po utworzeniu kompleksu lantanowiec-kwas 3,4-dimetoksybenzoowy [3].

Wyniki analizy termicznej są zbieżne z wynikami analizy elementarnej. Badania potwierdziły, że kompleksy Ce(II), Eu(III) i Dy(III) z kwasem 3,4-dimetoksybenzoowym były uwodnione. Na rys.2 przedstawiono krzywe termicznego rozkładu (TG, DTG i DSC) kwasu 3,4 dimetoksybenzoowego i kompleksu z cerem(III). Analiza termiczna wykazała, że proces termicznego rozkładu ligandu zachodzi jednoetapowo. Rozkład następuje w temperaturze około 220-260°C. W pierwszym etapie termicznego rozkładu kompleks ceru traci 4 cząsteczki wody (utrata wody obliczona: 9,53%, eksperymentalna: 9,35%). Proces zachodzi

w temperaturze 80-110 °C. W kolejnym etapie następuje termiczna degradacja, proces zachodzi dość gwałtownie w zakresie temperatur 310-400 °C. Pozostałością rozkładu jest tlenek ceru Ce_2O_3 (utrata masy eksp.: 77,5%, teoret.: 78,29%). Kompleks dysprozu traci 4 cząsteczki wody w temperaturze 80-120 °C (exp. 7,80%, teoret. 7,65%). Proces degradacji termicznej zachodzi w temperaturze 370-410 °C i produktem końcowym jest tlenek dysprozu Dy_2O_3 (exp. 76,05%, teoret. 74,60%). Kompleks europu traci wodę w zakresie temperatur 70-110 °C (exp. 9,50%, teoret. 9,38%). Rozkład kompleksu zachodzi w zakresie temperatur 320-400 °C (exp. 76,50%, teoret. 77,12%). Produktem końcowym degradacji jest tlenek europu Eu_2O_3 .



Rys.2. Krzywe TG, DTG i DSC kwasu 3,4-dimetoksybenzoesowego (A) i kompleksu z cerem (III) (B).

Wnioski: Analiza elementarna i termiczna wykazały, że badane kompleksy były uwodnione. Każdy z nich zawiera 4 cząsteczki wody. Termiczna degradacja kompleksów zachodzi w temperaturze około 300-400 °C. Ligand rozkłada się termicznie w temperaturze 220-260 °C. Kwas 3,4-dimetoksybenzoesowy tworzy kompleksy z Ce(III), Eu(III) i Dy(III) stosunku stechiometrycznym 3:1 (ligand:metal). W kompleksach występuje typ koordynacji dwukleszczowej chelatującej. Lantanowce wpływają stabilizująco na układ aromatyczny kwasu 3,4-dimetoksybenzoesowego.

Praca wykonana w ramach grantu NCN nr 2020/39/B/NZ9/01894

Literatura:

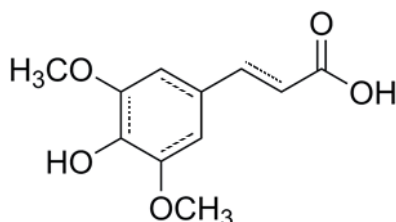
1. G. Varsányi, *Vibrational spectra of benzene derivatives*, Elsevier, 2012.
2. K. Nakamoto, *Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds*. Fourth Edition. John Wiley & Sons, New Jersey, 1986.
3. W. Lewandowski, M. Kalinowska, H. Lewandowska, *Journal of Inorganic Biochemistry*, 99 (2005) 1407.

KOMPLEKSY KWASU SYNAPOWEGO Z MAGNEZEM I WAPNIEM – SKŁAD W ROZTWORZE I AKTYWNOŚĆ ANTYOKSYDACYJNA

M. SAMSONOWICZ, M. KALINOWSKA, K. KORONKIEWICZ, P. BOGDAN,
Politechnika Białostocka, Wydział Budownictwa i Nauk o Środowisku, Katedra Chemii,
Biologii i Biotechnologii, ul. Wiejska 45E, 15-351 Białystok.

Abstrakt: W pracy przedstawiono wyniki badań składu kompleksów kwasu synapowego (kwas 3,5-dimetoksy-4-hydroksycynamonowy) z jonami Ca i Mg w roztworze z zastosowaniem metody Yoe-Jonesa (metoda stosunków molowych). Przeprowadzono również analizę właściwości antyoksydacyjnych otrzymanych kompleksów metodą z użyciem rodnika DPPH' (2,2-difenylo-1-pikrylohydrazylowym) i wyrażono jako % inhibicji oraz poprzez parametr IC₅₀. Utworzenie kompleksu kwasu synapowego z wapniem i magnezem wpłynęło na zwiększenie jego właściwości antyoksydacyjnych.

Wprowadzenie: W ostatnich latach stale rośnie zainteresowanie związkami antyoksydacyjnymi pochodzenia naturalnego. Godną uwagi grupą związków chemicznych w tym obszarze są roślinne fenolokwasy. Fenolokwasy, aromatyczne metabolity wtórne roślin, są grupą związków o działaniu prozdrowotnym, które wprowadzone do organizmu wraz z dietą w istotny sposób wpływają na przebieg procesów biologicznych. Do takich związków należy kwas synapowy, który jest pochodną kwasu cynamonowego, zawierającą dwie grupy metoksyłowe w pozycji 3 i 5 oraz grupę hydroksylovą w pozycji 4 pierścienia aromatycznego (rys.1).



Rys.1. Wzór kwasu synapowego.

Kwas synapinowy (kwas 3,5-dimetoksy-4-hydroksycynamonowy) jest szeroko rozpowszechniony w królestwie roślin. Występuje w owocach (np. cytrynach, żurawinie i truskawkach), warzywach (zwłaszcza z rodziny kapustowatych, jak kapusta tronchuda, brokuły, rzepa), ziarnach zbóż (np. w owsie, pszenicy), roślinach oleistych, niektórych roślinach przyprawowych oraz leczniczych (np. ogórecznik, szalwia, buzdyanek czy rozmaryn) i jako taki jest powszechny w diecie człowieka [1,2].

Obecnie istnieje wzmożone zainteresowanie kwasem synapowym ze względu na różnorodne aktywności biologiczne jakie wykazuje. Kwas ten posiada właściwości przeciwnadciwowe. Jest w stanie zneutralizować wolne rodniki poprzez tworzenie bardziej stabilnych rodników fenoksylovych, co skutkuje silnym działaniem przeciwutleniającym silniejszym niż kwas ferulowy czy hydroksycynamonowy [3]. Wykazuje również działanie przeciwnzapalne, przeciwbakteryjne, przeciwnowotworowe i neuroprotekcyjne z obiecującym potencjałem w leczeniu zaburzeń neurodegradacyj-

nych [3,4]. Istnieją doniesienia o jego działaniu przeciwdrgawkowym i przeciwłękowym [5]. Wykazano również jego aktywność kardioprotekcyjną i hepatoprotekcyjną przeciwko niektórym czynnikom toksycznym. Badania wykazały też jego korzystny wpływ na nefrotoksyczność indukowaną cisplatyną [5].

Kompleksowanie jonami metali zmienia strukturę polifenoli, w tym kwasów fenolowych, co może znacząco wpływać na ich aktywność biologiczną. W niektórych przypadkach kompleksy metali z kwasami fenolowymi są często bardziej aktywne niż same kwasy [6]. Celem pracy było ustalenie składu kompleksów Ca i Mg z kwasem synapowym w roztworze oraz określenie wpływu analizowanych metali na właściwości antyoksydacyjne tego kwasu.

Część eksperymentalna: Roztwór kwasu synapowego o stężeniu 0,01 mol/L przygotowano poprzez rozpuszczenie odpowiedniej naważki kwasu w 2 ml metanolu, a następnie dopełnienie roztworem TRIS/HCl do 10 ml. Roztwory kwasu o mniejszym stężeniu otrzymywano poprzez rozcieńczenie roztworu wyjściowego. Przygotowanie kompleksów magnezu i wapnia z kwasem synapowym: Przygotowano roztwory kwasu synapowego (SynA) o stężeniu $c=10^{-4}$ M oraz chlorków magnezu i wapnia o stężeniu $c=10^{-3}$ M w Tris-HCl (pH=7,4). W 10 kolbach o objętości 10 ml mieszano 1 ml SynA z roztworami chlorków (66-400 μ l) i uzupełniono roztworem Tris-HCl. W otrzymanych kolbach stosunek metal:ligand wynosił od 1,5:1 do 1:3. Widma w zakresie 200-390 nm zarejestrowano dla roztworów o stałej liczbie molowej dla SynA i zróżnicowanej zawartości jonów Mg lub Ca. Aktywność antyoksydacyjną badanych związków określono za pomocą testu z użyciem stabilnego rodnika DPPH• (2,2-difenylo-1-pikrylohydrazydowy) według metodyki [7] i wyrażono jako procent inhibicji rodnika DPPH•:

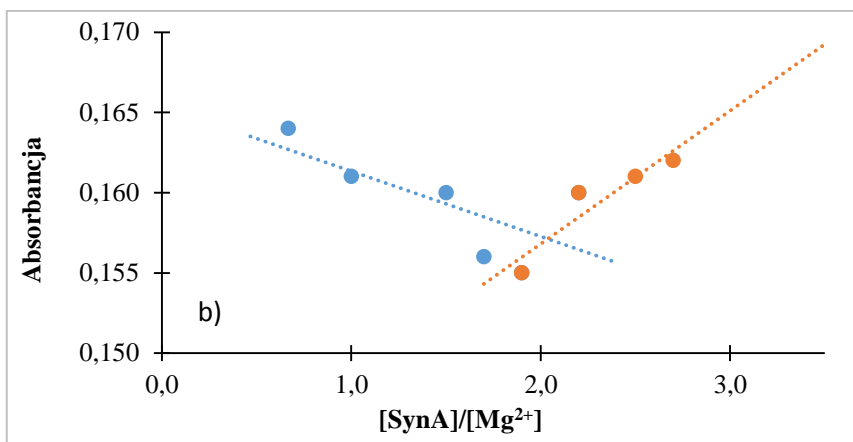
$$\%inh. = \frac{A_{kontrola}^{516} - A_{próba}^{516}}{A_{kontrola}^{516}} \cdot 100\%$$

gdzie: $A_{kontrola}^{516}$ – absorbanca próby kontrolnej, $A_{próba}^{516}$ – absorbanca próby z dodatkiem analizowanych kompleksów.

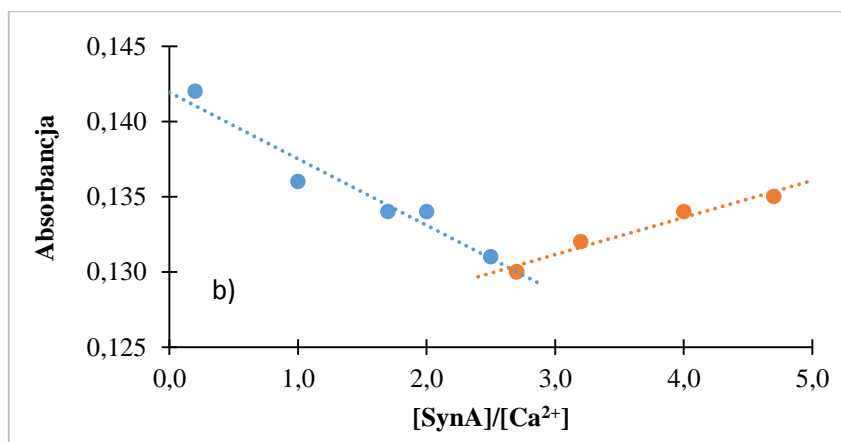
Wszystkie odczynniki używane do badań pochodziły z firmy SIGMA-ALDRICH. Pomiar spektrofotometryczny wykonano za pomocą spektrofotometru Agilent Carry 5000. Do przeprowadzenia analizy statystycznej zastosowano program Microsoft Excel 2013. Wszystkie oznaczenia wykonano w trzech powtórzeniach.

Wyniki: W celu ustalenia składu kompleksów kwasu synapowego z Ca i Mg zastosowano spektrofotometryczną metodę stosunków molowych.

Otrzymane wyniki wskazują, że w roztworze kwas synapowy tworzy z Mg kompleks w stosunku molowym metal:ligand – 1:2 (rys.2), natomiast w przypadku Ca – 1 : 2,5 (rys.3).



Rys.2. Oznaczenie składu kompleksu kwasu synapowego z Mg.



Rys.3. Oznaczenie składu kompleksu kwasu synapowego z Ca.

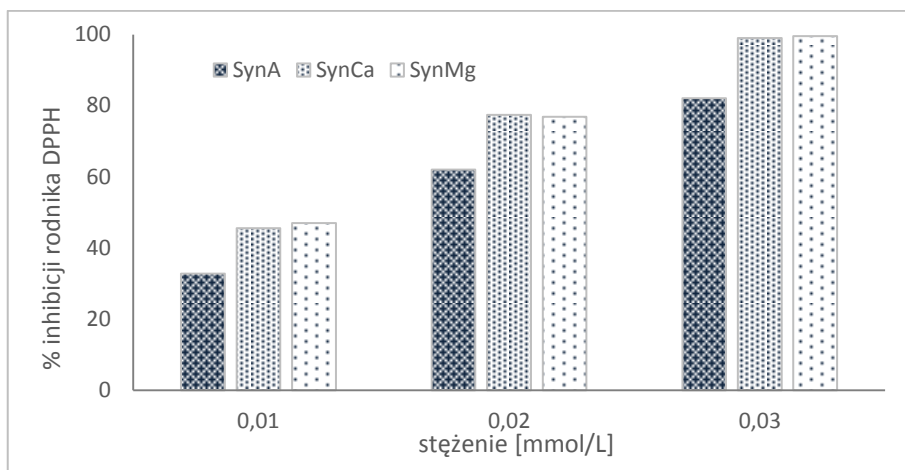
Właściwości przeciwutleniające kwasu synapowego i jego kompleksów z jonami Ca i Mg określano za pomocą testu z rodnikiem DPPH• i wyrażano jako a) % inhibicji rodnika oraz b) stężenie przeciwutleniacza powodujące zahamowanie 50% rodników. Uzyskane wyniki przedstawiono na rys.4 i w Tabeli 1.

Tabela 1. Wartości parametru IC₅₀ wyznaczonego dla kwasu synapowego i jego kompleksów.

	kwas synapowy	kompleks z Ca	kompleks z Mg
IC ₅₀ [μM]	17,559±1,843	10,538±1,374	10,833±0,463

Kompleksowanie kwasu synapowego jonami Ca i Mg spowodowało wzrost właściwości antyoksydacyjnych kwasu. Wartość parametru IC₅₀ dla kwasu wynosiła 17,559±1,843 μM, natomiast dla kompleksów otrzymano zbliżone wartości tego parametru: 10,538±1,374 μM dla kompleksu z jonami Ca i 10,833±0,463 μM dla kompleksu z Mg. Na rys.4 przedstawiono wyniki efektu inhibitującego badanych związków w trzech

różnych stężeniach w stosunku do rodnika DPPH. Aktywność przeciwutleniająca wzrastała wraz ze wzrostem stężenia związku. Wszystkie badane związki wykazywały znaczną zdolność zmiatania rodników (w zakresie od 82,09 do 99,57%) przy stężeniu 0,03 mM. Z wielu prac wynika, że kwas synapowy może reagować z wolnymi rodnikami poprzez różne mechanizmy [8].



Rys.4. Wyniki pomiarów aktywności antyoksydacyjnej kwasu synapowego i jego kompleksów z jonami Ca i Mg w zależności od ich stężenia w roztworze.

Wnioski: Kwas synapowy tworzy w roztworze kompleksy z jonami Ca i Mg, w stosunku molowym metal:ligand odpowiednio: 1:2,5 i 1:2. Zarówno kwas jak i analizowane kompleksy wykazywały wysoki potencjał antyutleniający mierzony testem DPPH. Kompleksy kwasu synapowego z jonami Ca i Mg okazały się silniejszymi antyutleniaczami niż sam kwas.

Praca wykonana w ramach grantu nr 2021/43/B/NZ9/03102 finansowanego przez Narodowe Centrum Nauki

Literatura:

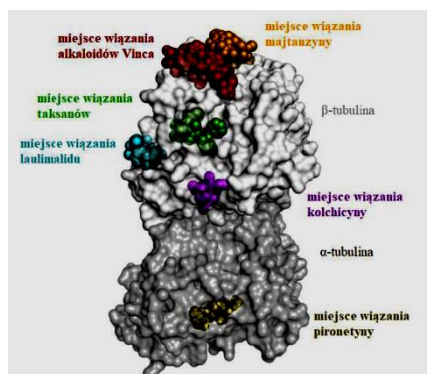
1. H. Hameed, S. Aydin, N. Başaran, FABAD Journal of Pharmaceutical Sciences, 41 (2016) 39.
2. N. Nićiforović, H. Abramović, Food Science and Food Safety, 13 (2014) 34.
3. C. Chen, Oxidative Medicine and Cellular Longevity, 2016 (2016) 3571614.
4. Q. Zhang, J.X. Hu, X. Kui, C. Liu, H. Zhou, X. Jiang, L. Zeng, Iranian Journal of Pharmaceutical Research, 16 (2017) 1405.
5. M. Zych, I. Kaczmarczyk-Sedlak, W. Wojnar, J. Folwarczna, Oxidative Medicine and Cellular Longevity, 2018 (2018) 9274246.
6. M. Samsonowicz, E. Regulska, M. Kalinowska, Chemico-Biological Interactions, 273 (2017) 245.
7. M. Kalinowska, E. Gołębiwska, G. Świdorski, S. Męczyńska-Wielgosz, H. Lewandowska, A. Pietryczuk, A. Cudowski, A. Astel, R. Świsłocka, M. Samsonowicz A.B. Złowodzka, W. Priebe, W. Lewandowski, Nutrients, 13 (2021) 3107.
8. A. Galano, M. Francisco-Marqueza, J.R. Alvarez-Idaboy, Physical Chemistry Chemical Physics, 13 (2011) 1199.

OPRACOWANIE METODY SYNTEZY POCHODNEJ DIBENZO[b,f]OKSEPINYZ WIELOKROTNYM WIĄZANIEM AZOWYM

P. TOBIASZ¹, M. KOŹBIAŁ¹, M. KUCHARSKA¹, F. BORYS^{1,2}, T. OSTROWSKI¹,
H. KRAWCZYK¹, ¹Politechnika Warszawska, Wydział Chemiczny, Katedra Chemii
Organicznej, ul. Noakowskiego 3, 00-664 Warszawa, ²Instytut Biologii Doświadczalnej
im. Marcelego Nenckiego PAN, Pracownia Cytoszkieletu i Biologii Rzęsek, ul. Ludwika
Pasteura 3, 02-093 Warszawa.

Abstrakt: W poniższej pracy omówiono wyniki badań nad syntezą oraz właściwościami spektroskopowymi pochodnej dibenzo[b,f]oksepiny zawierającej trzy wiązania azowe. Otrzymany produkt można zaklasyfikować jako przełącznik molekularny, gdyż obecne w strukturze wiązanie azowe może występować w zależności od warunków w formie izomeru (Z, Z, Z) lub (E, E, E).

Wprowadzenie: Mikrotubule składają się z tubuliny i pełnią wiele funkcji w żywych komórkach, m.in.: tworzą cytoszkielec, nadając komórce kształt, umożliwiają transport wewnątrzkomórkowy, a także budują wrzeciono mitotyczne, dzięki czemu komórka jest elastyczna, co sprawia, że może się dzielić [1]. Wszystkie komórki eukariotyczne posiadają dwa białka globularne: α - i β -tubulinę. Ostatnie postępy w dziedzinie biologii strukturalnej umożliwiły zbadanie molekularnych mechanizmów działania szerokiej gamy różnych miejsc wiążących tubuliny na poziomie atomowym. Warto zauważyć, że cztery z sześciu znanych obecnie miejsc wiążących tubuliny: alkaloidów Vinca, taksanów, laulimalidu, majtanzyny znajduje się na β -tubulinie (rys.1) [2]. Miejsce wiązania pironetyny występuje na α -tubulinie. z kolei miejsce wiązania kolchicyny (rys.1) jest na granicy α -i β -tubuliny i jest intensywnie badane od szeregu lat. Kolchicyna jest to organiczny związek chemiczny z grupy alkaloidów. Stosowana jest w leczeniu dny moczanowej jednak w większym stężeniu wykazuje silnie toksyczne działanie.

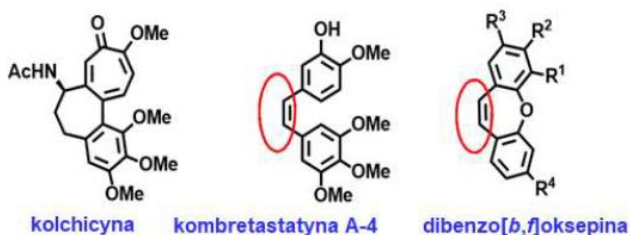


Rys.1. Miejsca wiązania na tubulinie.

Miejsce wiązania kolchicyny jest szeroko stosowane w badaniach nad mikrotubulami. Sama kolchicyna stabilizuje struktury mikrotubul w niskich stężeniach i destabilizuje

w wysokich, co ma podobny mechanizm działania do leków przeciwnowotworowych, np. alkaloidów Vinca. Leki nakierowane na miejsce wiązania kolchicyny (CBS) posiadają kilka zalet np. hamowanie angiogenezy i pokonywanie oporności wielolekowej (MDR) [3]. Zastosowanie kolchicyny jako pochodnej o działaniu przeciwnowotworowym jest obecnie wykluczone ze względu na jej ekstremalną toksyczność, ale ta właściwość nie wyklucza wykorzystania jej struktury jako „szablону” do generowania silnych pochodnych przeciwnowotworowych. Środki skierowane do CBS są atrakcyjne - zapewniłyby kolejną możliwość leczenia pacjentów z chorobami nowotworowymi, za ułamek kosztów leków biologicznych, takich jak przeciwciała monoklonalne.

Dibenzo[*b,f*]oksepiny to ważna klasa związków ze względu na ich silne właściwości biologiczne, takie jak: działanie przeciwpsychotyczne, antydepresyjne, hipotensyjne, przeciwzapalne oraz owadobójcze [4]. Jednak działania lecznicze, to nie jedyne powody, dla których zainteresowano się tą klasą związków. Prowadząc badania nad inhibitorami mikrotubul przeanalizowano strukturę aktywnej kolchicyny, aktywnej kombretastatyny A-4 oraz pochodnej dibenzo[*b,f*]oksepiny (rys.2) [4] i zaobserwowano, że podstawniki i układy szkieletowe są podobne.

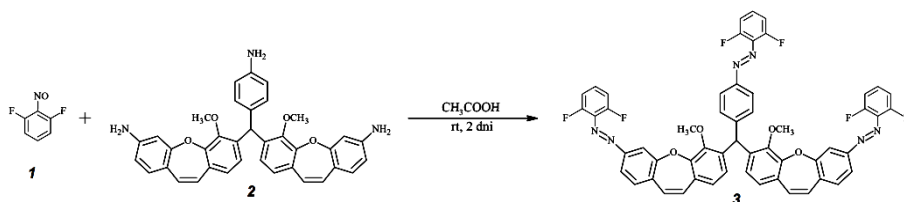


Rys.2. Struktura kolchicyny, kombretastatyny A-4 i dibenzo[*b,f*]oksepiny.

Dodatkowo dibenzo[*b,f*]oksepin wykazuje działanie cytotoksyczne wobec komórek nowotworowych HeLa i U87 [5] i posiada w swoim szkielecie motyw (*Z*)-stilbenu, a jej pierścienie aromatyczne są połączone tlenem. Dibenzo[*b,f*]oksepin stanowi istotne rusztowanie w chemii medycznej, a jej pochodne występują w kilku ważnych roślinach stosowanych w medycynie [6-11]. Połączenie pochodnych dibenzo[*b,f*]oksepiny i fragmentów zawierających wiązanie azowe i podstawniki fluorowe, można zaklasyfikować jako przełączniki molekularne. Fotochromowe przełączniki molekularne są to cząsteczki stosowane między innymi w fotofarmakologii. Ulegają odwracalnemu „przełączeniu” pomiędzy trwałymi stanami termodynamicznymi po naświetleniu promieniowaniem elektromagnetycznym w zakresie widzialnym. Zmiany strukturalne towarzyszące fotoindukowanym i odwracalnym przemianom mogą być wykorzystane np. do wchłaniania lub uwalniania cząsteczek. Większość opisanych w literaturze fotoreaktywnych związków jest naświetlana światłem UV, które jest szkodliwe dla organizmów żywych i materiałów organicznych, podczas gdy liczba cząsteczek aktywowanych światłem o większej długości fali (np. przyjaznym dla środowiska światłem widzialnym) jest nadal bardzo ograniczona. Wprowadzenie do cząsteczki fluorowca powoduje przesunięcie pasm w zakres dłuższych fal, dlatego warto wykorzystać tę właściwość w projektowaniu fotochromowych przełączników molekularnych.

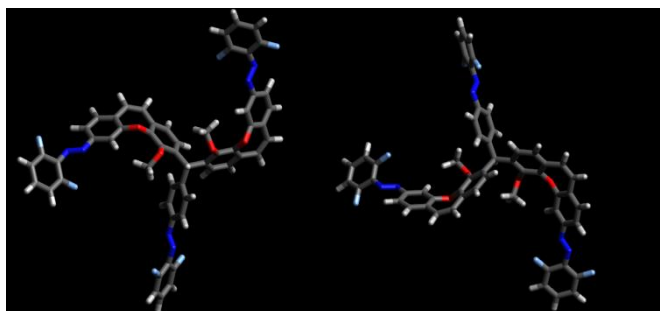
Część eksperymentalna: Do kolby okrągłodennej o pojemności 500 ml z elementem mieszającym dodano 50 mg (86,0 μmol) związku (**2**) (rys.3) i 0,690 g (4,82 mmol) związku (**1**). Mieszaninę rozpuszczono w około 250 ml kwasu octowego. Roztwór zmienił barwę na brązową. Prowadzono reakcję przez sześć dni w temperaturze pokojowej. Za pomocą analizy plamek na płytkach do chromatografii cienkowarstwowej zbadano postęp reakcji. Jako eluent zastosowano DCM. Po reakcji mieszaninę zatężono na wyparce obrotowej, a następnie oczyszczano wstępnie na kolumnie chromatograficznej, gdzie chlorek metylenu został zastosowany jako faza ruchoma. Na końcu pożądane frakcje oczyszczono dwukrotnie za pomocą płyty preparatywnej, gdzie eluentem był układ heksan:octan etylu 3:1.

Wyniki: Na poniższym schemacie (rys.3) przedstawiono syntezę mającą na celu otrzymanie pochodnej (**3**). W pierwszym etapie przeprowadzono utlenianie 2,6-difluoroaniliny do odpowiedniej pochodnej nitrozowej (**1**) za pomocą łagodnego utleniacza nieorganicznego jakim jest mononadsiarczan potasu (Oxone). Otrzymaną w ten sposób surową mieszaninę produktu (**1**) poddano reakcji z aminową pochodną dibenzo[*b,f*]oksepiny (**2**) uzyskując produkt (**3**) z 13% wydajnością.

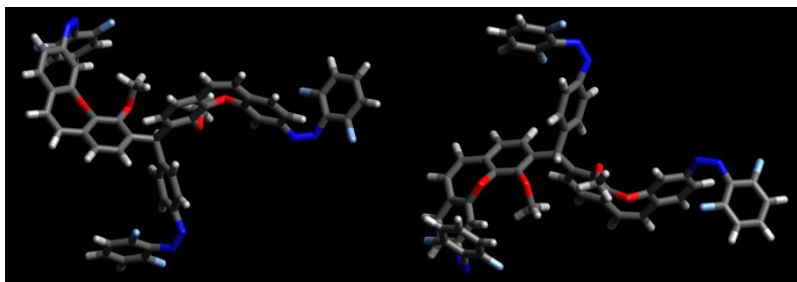


Rys.3. Schemat syntezy pochodnej dibenzo[*b,f*]oksepiny zawierającej trzy wiązania azowe.

Ponadto analizując strukturę produktu (**3**) można zauważyć, że posiada on trzy wiązania azowe, z czego dwa z nich przy pierścieniach dibenzo[*b,f*]oksepinowych są identyczne (symetria w cząsteczce). Możliwa jest dla nich zmiana konfiguracji z *E* na *Z* pod wpływem różnych długości fal. Na podstawie zmierzonych widm ^1H , ^{13}C NMR i wykonanych obliczeń optymalnej geometrii dla związku (**3**), do których zastosowano program Gaussian 03 (DFT[B3LYP w bazie 6.316*]), potwierdzono te spostrzeżenia (rys.4 i 5).



Rys.4. Obliczona struktura związku (**3**) o konfiguracji (*E*).



Rys.5. Obliczona struktura związku (3) o konfiguracji (Z).

Wnioski: W syntezie otrzymano pochodną dibenzo[*b,f*]oksepiny z trzema wiązaniami azowymi (E)-(3). Otrzymany związek pełni funkcję przełącznika fotochromowego dzięki obecności wiązań podwójnych między atomami azotów. Wiązania te są identyczne przy pierścieniach dibenzo[*b,f*]oksepiny. Możliwa jest dla nich zmiana konfiguracji z E na z pod wpływem różnych długości fal.

Projekt został sfinansowany ze środków z prac statutowych Wydziału Chemicznego Politechniki Warszawskiej oraz ze środków budżetowych na naukę w latach 2019-2023, jako projekt badawczy w ramach programu „Diamantowy Grant” – projekt nr DI2018 015448 oraz w ramach Interdyscyplinarnych Studiów Doktoranckich TRI-BIO-CHEM „Od chemii do bioinnowacji dla lepszego życia” POWR. 03.02.00-00-I007/16-00

Literatura:

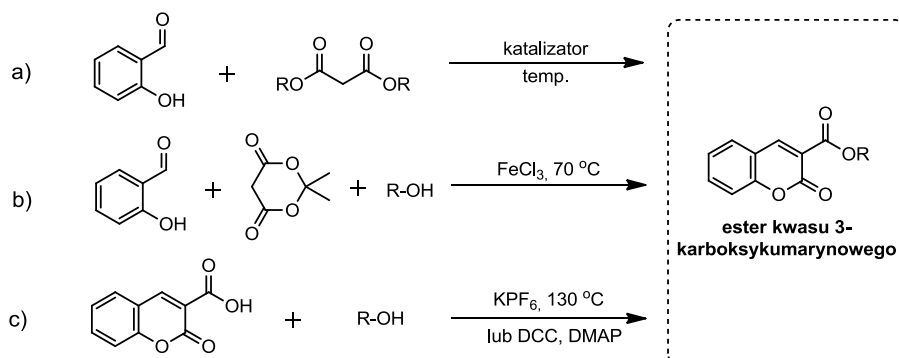
1. F. Borys, P. Tobiasz, M. Poterała, H. Krawczyk, *Biomedicine & Pharmacotherapy*, 133 (2021) 110973.
2. M. Steinmetz, A. Prota, *Trends in Cell Biology*, 28 (2018) 776.
3. E.C. McLoughlin, N. M. O’Boyle, *Pharmaceuticals*, 13 (2020) 8.
4. M. Borecka, *Optymalizacja metody syntezy pochodnych dibenzo[*b,f*]oksepiny - potencjalnych przełączników molekularnych*, Praca dyplomowa inżynierska, Warszawa, 2021.
5. D. Garbicz, D. Mielecki, M. Wrzesiński, T. Pilzys, M. Marcinkowski, J. Piwowarski, J. Dębski, E. Palak, P. Szczeciński, H. Krawczyk, *Current Cancer Drug Targets*, 18 (2018) 706.
6. E. Tojo, D. Dominguez, L. Castedo, *Phytochemistry*, 30 (1991) 1005.
7. T.-X. Qian, L.-N. Li, *Phytochemistry*, 31 (1992) 1068.
8. Y.H. Lu, C.N. Lin, H.H. Ko, S. Z. Yang, L.T. Tsao, J.P. Wang, *Helvetica Chimica Acta*, 86 (2003) 2566.
9. P. Kittakoop, S. Nopichai, N. Thongon, P. Charoenchai, Y. Thebtaranonth, *Helvetica Chimica Acta*, 87 (2004) 175.
10. G.R. Pettit, A. Numata, C. Iwamoto, Y. Usami, T. Yamada, H. Ohishi, G.M. Cragg, *Journal of Natural Products*, 69 (2006) 323.
11. B. Mandal, I. Karmakar, G. Brahmachari, *Chemistry & Biodiversity*, 19 (2022) e202200484.

SYNTEZA ALLILOWYCH POCHODNYCH KUMARYN I ICH ANALIZY SPEKTROSKOPOWE

M. KOWALSKI, K. SZWACZKO, Uniwersytet Marii Curie-Skłodowskiej, Wydział Chemii, Instytut Nauk Chemicznych, Katedra Chemii Organicznej i Krystalochemii, ul. Gliniana 33, 20-614 Lublin.

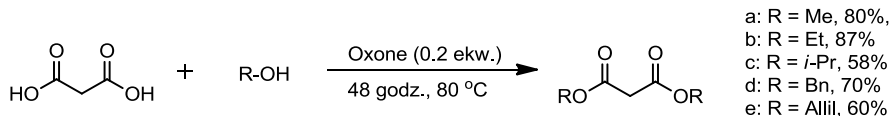
Abstrakt: Wraz z rozwijającym się problemem związanym z coraz częstszym występowaniem lekoopornych bakterii/grzybów/wirusów naukowcy skupili się na poszukiwaniu nowych związków organicznych skutecznych przeciwko tym drobnoustrojom. Mając na uwadze dotychczasowe udowodnione biologicznie czynne właściwości szkieletu kumaryny, postanowiono znaleźć szybką, tanią i efektywną syntezę tych związków. W pracy została przedstawiona synteza C-3 podstawionych kumaryn na drodze reakcji kondensacji Knoevenagela z użyciem L-proliny w roli katalizatora. Dodatkowo zestawiono wybrane dane spektroskopowe wszystkich otrzymanych produktów reakcji.

Wprowadzenie: Kumaryny reprezentują ważną grupę naturalnie występujących związków zawierających w swoim szkielecie tlen. Związki te są powszechnie znane ze względu na swoje wszechstronne właściwości biologicznie czynne [1]. Na przestrzeni lat opracowano szeroką gamę możliwości syntezy pochodnych kumaryny poprzez powszechnie stosowane reakcje takie jak reakcja Pechmanna, reakcja Perkina, aktywacja wiązania C-H katalizowana metalami przejściowymi i kondensacja Knoevenagela [2]. Kwas kumaryno-3-karboksylowy oraz jego estry są cennymi produktami pośrednimi do syntezy bardziej złożonych szkieletów kumaryny. Można je otrzymać w reakcji kondensacji aldehydu salicylowego z związkiem posiadającym aktywną grupę metylenową (rys.1a) [3], w wieloskładnikowej reakcji aldehydu salicylowego z kwasem Meldruma oraz alkoholem katalizowanej przez chlorek żelaza(III) (rys.1b) [4] lub w wyniku reakcji kwasu kumaryno-3-karboksylowego i alkoholu z użyciem DCC jako odczynnika kondensującego z dodatkiem DMAP lub w reakcji estryfikacji z KPF_6 (rys.1c) [5].

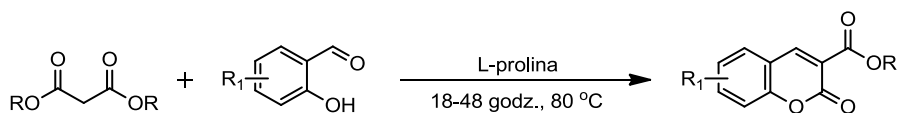


Rys.1. Wybrane metody otrzymywania estrów kwasu 3-karboksykumarynowego.

Część eksperymentalna: Estry kwasu malonowego potrzebne do syntezy pochodnych kumaryn zostały przygotowane w wyniku katalizowanej Oxonem reakcji estryfikacji (rys.2). Synteza została przeprowadzona w 10-gramowej skali (96,1 mmol kwasu malonowego) używając 3,0 ekwiwalentu odpowiedniego alkoholu. Reakcję przeprowadzono w temperaturze 80 °C przez 48 godzin. Mieszaninę poreakcyjną przemywano 5% roztworem NaHCO₃, ekstrahowano octanem etylu i na koniec oddestylowano nadmiar alkoholu. Czyste estry kwasu malonowego (rys.2) zostały otrzymane z dobrą wydajnością od 58-87%. W takiej formie zostały użyte do dalszej reakcji kondensacji (rys.3).



Rys.2. Reakcja estryfikacji estrów kwasu malonowego.



Rys.3. Synteza C-3 podstawionych pochodnych kumaryny.

Reakcje kondensacji pochodnych kwasu malonowego i aldehydu salicylowego prowadzono w obecności katalitycznych ilości L-proliny w etanolu w temperaturze 80 °C przez 18 godz. Czyste produkty otrzymano w wyniku krystalizacji bez konieczności oczyszczania związków na drodze chromatografii kolumnowej. W celu ustalenia optymalnych warunków reakcji kondensacji sprawdzono takie parametry jak wpływ użytego rozpuszczalnika, temperatury reakcji oraz ilości katalizatora. Reakcje w etanolu w obecności 0,5 mol% L-proliny pozwoliły otrzymać produkt docelowy na poziomie 41%, a po użyciu 1,0 oraz 5,0 mol% wydajność zwiększyła się dwukrotnie i wynosiła odpowiednio 80% oraz 85%. Następnie sprawdzono w reakcji inne rozpuszczalniki niż etanol. Zarówno toluen, acetonitryl (ACN) jak i DMF okazały się równie skutecznymi reagentami w tej reakcji. Przeprowadzono również reakcję w pięciokrotnie większej skali. Czysta kumaryna została otrzymana z wydajnością na poziomie 87%. Po przeprowadzeniu optymalizacji warunków najlepszą wydajność 94% uzyskano używając 10 mol% L-proliny, etanolu jako rozpuszczalnika ogrzewając reakcję przez 18 godzin w temperaturze 80°C (Tabela 1). W tak zoptymalizowanych warunkach reakcji przeprowadzono kondensację malonianów z pochodnymi aldehydu salicylowego otrzymując szereg estrów kwasu 3-karboxykumarynowego w tym estrów allilowych. Produkty zostały scharakteryzowane przy pomocy techniki NMR używając aparatu Bruker AV500 (¹HNMR 500 MHz, ¹³CNMR 126 MHz). Analizy wykonano w deuterowanym chloroformie jako rozpuszczalniku. Przesunięcia chemiczne (δ) zostały przedstawione w jednostce ppm w odniesieniu do TMS (tetrametylosilan).

Tabela 1. Optymalizacja warunków reakcji kondensacji malonianu dietylu i aldehydu salicylowego.

Lp.	L-prolina [mol %]	Rozpuszczalnik	Temperatura [°C]	Wydajność reakcji [%]
1	0,5	EtOH	80	41
2	1,0	EtOH	80	80
3	5,0	EtOH	80	85
4	5,0	EtOH	80	87
5	10,0	EtOH	80	94
6	10,0	EtOH	25	10
7	10,0	Toluen	80	80
8	10,0	ACN	80	85
9	10,0	DMF	80	77
10	10,0	EtOH	60	88

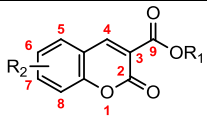
Wyniki: Reakcje kondensacji estrów kwasu malonowego z aldehydem salicylowym pozwoliły na otrzymanie odpowiednich produktów z bardzo dobrymi wydajnościami (Tabela 2). Najlepsze wyniki uzyskano w syntezie pochodnych metylowych oraz etylowych kumaryny (92% i 94%). Dobre wydajności obserwowano również w reakcji z malonianem dibenzylu i malonianem diizopropylu (75% i 69%). W celu osiągnięcia równie zadowalających wydajności allilowych pochodnych kumaryny, czas reakcji wydłużono z 18 do 48 godzin. Bez względu na rozmieszczenie elektronów w cząsteczce, rodzaj podstawnika przy pierścieniu aromatycznym czy zawadę steryczną, wszystkie C-3 podstawione allilowe pochodne zostały otrzymane z wydajnością 90-54%. Najniższą wydajność uzyskano z użyciem 3,5-dibromobenzaldehydu oraz aldehydu naftalenowego (54% i 56%). W Tabelach 2 i 3 zestawiono dane fizykochemiczne otrzymanych pochodnych kumaryny.

Tabela 2. Przegląd danych dotyczących otrzymanych estrów kumarynowych.

Lp.	R ₁	R ₂	Temperatura topnienia [°C]	Stan skupienia	Wydajność [%]
1	Me	H	103-105	Białe ciało stałe	92
2	Et	H	86-87	Białe ciało stałe	69
3	<i>i</i> -Pr	H	113-114	Białe ciało stałe	56
4	Bn	H	85-87	Brązowe ciało stałe	75
5	Allil	H	50-52	Białe ciało stałe	80
6	Allil	1-Naftyl	113-115	Brązowe ciało stałe	56
7	Allil	6-Br	154-155	Białe ciało stałe	72
8	Allil	6,8-di-Br	154-155	Czerwone ciało stałe	54

9	Allil	7-OMe	100-103	Białe ciało stałe	90
10	Allil	8-OMe	95-96	Białe ciało stałe	70

Tabela 3. Przegląd wybranych danych spektroskopowych otrzymanych pochodnych kumaryn.

		¹³ C NMR (ppm/δ) (CDCl ₃)			¹ H NMR (ppm/δ) (CDCl ₃)
R ₁	R ₂	C-9	C-2	C-4	H-4
Me	H	163,5	156,3	148,9	8,60
Et	H	163,2	156,6	148,8	8,56
<i>i</i> -Pr	H	162,4	158,6	148,2	8,48
Bn	H	162,7	156,6	148,9	8,56
Allil	H	162,6	156,6	148,9	8,54
Allil	1-Naftył	163,2	156,7	144,8	9,34
Allil	6-Br	163,2	155,9	147,4	8,48
Allil	6,8-di-Br	162,5	157,9	147,0	8,43
Allil	7-OMe	165,2	163,1	149,3	8,56
Allil	8-OMe	162,7	156,0	147,0	8,52

Wnioski: Kondensacja Knoevenagela katalizowana L-proliną okazała się prostą, wygodną oraz przyjazną środowisku metodą syntetyczną, która może zostać rozwinięta do użycia na większą skalę. W porównaniu z klasycznymi katalizatorami reakcji kondensacji jak piperidyna, pirydyna czy pyrrolidyna, wykorzystana przez nas L-prolina okazała się nie tylko tańszym katalizatorem ale co najważniejsze, przyjazną dla środowiska alternatywą względem wcześniej stosowanych zasad. Łagodne warunki przeprowadzania reakcji kondensacji oraz fakt możliwości otrzymania produktu bez stosowania pochłaniającej czas chromatografii kolumnowej stanowią atrakcyjną alternatywę dla obecnie znanych metod syntezy pochodnych estrów kumaryn. Otrzymane przez nas allilowe pochodne kumaryny to nowe związki, które mają duży potencjał aplikacyjny np. jako sondy fluorescencyjne. Badania własności luminescencyjnych tych pochodnych są obecnie realizowane.

Literatura:

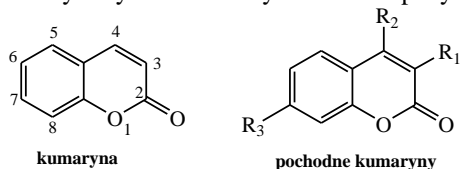
1. M. Kowalski, K. Szwaczko Postępy w syntezie i potencjalnie bioaktywne kumaryny; Pierwotne i wtórne metabolity roślin i grzybów, 2023, Wydawnictwo Naukowe TYGIEL sp. Z o.o.
2. L. Dinparast, S. Hemmati, G. Zengin, A.A. Alizadeh, M.B. Bahadori, Chemistry Select, 4 (2019) 9211.
3. R.H. Vekariya, H.D. Patel, Synthetic Communications, 44 (2014) 2756.
4. X. He, Y. Shang, Y. Zhou, Z. Yu, G. Han, Tetrahedron, 71 (2015) 863.
5. S.V.N. Shinde, A. Kumar, Journal of Organic Chemistry, 87 (2022) 2651.

SYNTEZA C-3 PODSTAWIONYCH KUMARYN, POTENCJALNYCH SOND FLUORESCENCYJNYCH DO WYKRYWANIA BIOLOGICZNYCH TIOLI

M. KOWALSKI, K. SZWACZKO, Uniwersytet Marii Curie-Skłodowskiej, Wydział Chemii, Instytut Nauk Chemicznych, Katedra Chemii Organicznej i Krystalochemii, ul. Gliniana 33, 20-614 Lublin.

Abstrakt: Kumaryna oraz jej pochodne od lat cieszą się ogromnym zainteresowaniem w branży farmaceutycznej oraz medycznej ze względu na ich szeroką gamę właściwości biologicznie czynnych takich jak: przeciwbakteryjna, przeciwnowotworowa, przeciwzapalna, przeciwutleniająca oraz wiele innych. Ze względu na swoje właściwości fluorescencyjne uzyskane po odpowiednim zmodyfikowaniu cząsteczki, przedstawiona grupa związków znalazła również zastosowanie jako sondy do detekcji związków biologicznie czynnych m.in. tych zawierających grupy tiolowe. W artykule przedstawiono znaczenie i przykłady sond fluorescencyjnych stosowanych w analizie biomedycznej. Zaproponowano również syntezę C-3 podstawionych pochodnych kumaryny, które mogą mieć duży potencjał aplikacyjny jako sondy do wykrywania grup tiolowych w komórkach żywych.

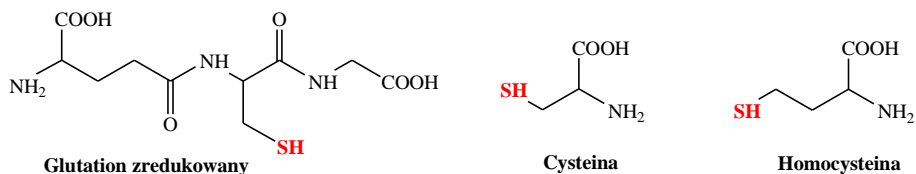
Wprowadzenie: Kumaryny to grupa heterocyklicznych związków, która należy do podgrupy laktonów. Obecne podwójne wiązanie C=C jest główną przyczyną ich dobrej fotostabilności oraz silnego efektu fluorescencji. Pomimo, że wszystkie sześć miejsc C-H jest podatne na chemiczną funkcjonalizację, to najbardziej reaktywne pozycje okazały się przypadając na węgle C-3 oraz C-4. Oprócz tego zauważono, że większość kumaryn występujących naturalnie w środowisku posiada tlenową grupę funkcyjną w pozycji C-7 zaś większość kumaryn wykazujących właściwości fluorescencyjne posiada podstawnik hydroksylowy lub aminowy również w pozycji C-7 (rys.1), [1].



Rys.1. Kumaryna oraz najaktywniejsze pozycje w jej szkielecie.

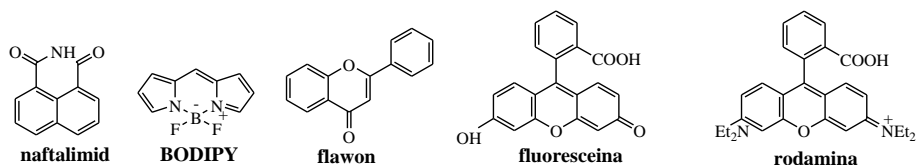
Reaktywne formy siarki, w tym również tiole, odgrywają dużą rolę zarówno w komórkach zwierzęcych jak i roślinnych. Do najpowszechniejszych związków z grupą tiolową należą m.in. aminokwasy takie jak glutation (GSH), cysteina (Cys) i homocysteina (Hcy). Glutation najczęściej występuje w dwóch formach: utlenionej i zredukowanej zaś cysteina i homocysteina posiadają te same grupy funkcyjne i różnią się jedynie długością łańcucha węglowego (rys.2). Wykrywanie biotiole w tym głównie wspomnianych aminokwasów jest bardzo ważne. Liczne badania potwierdziły powiązania zmiany stężeń konkretnych aminokwasów z występowaniem konkretnej choroby. Zmiany stężenia glutationu, którego najwięcej znajdziemy w komórkach zwierzęcych mogą świadczyć o problemach związanych z funkcjonowaniem serca a nawet rozwojem nowotworu [2]. Niepokojące zmiany ilości homocysteiny mogą

oznaczać występowanie szeregu chorób jak choroba Alzheimera, udar mózgu oraz schorzenia na tle neuropsychiatrycznym [3]. Cysteinę zaś powiązano z wpływaniem na występowanie uszkodzeń wątroby oraz AIDS [4]. Oprócz wspomnianych aminokwasów warto wspomnieć o innych związkach tiolowych (np.: penicylamina czy tiopronina), które stosuje się w leczeniu wielu chorób.



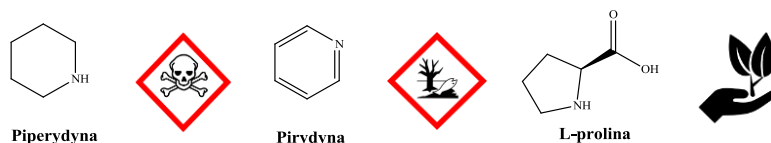
Rys.2. Wybrane tiole o właściwościach biologicznych.

Sondy fluorescencyjne to związki, które absorbują światło o danej długości fali, a następnie emitują o innej długości. Wśród wielu zastosowań sond fluorescencyjnych można wymienić wykrycie lokalizacji oraz aktywacja białek, monitorowanie różnych procesów biologicznych, wykrywanie jonów oraz ich ilościowe oznaczanie. Zastosowanie sondy jest o tyle efektywne oraz proste, ponieważ nie jest ona inwazyjna. Metoda działania sond w głównej mierze opiera się na zmianie ich właściwości fotofizycznych przed i po związaniu z konkretną cząsteczką analitu [5]. Do tej pory większość sond zostało skonstruowanych w oparciu o proste szkielety organiczne. Oprócz wspomnianych kumaryn znakomitymi fluoroforami do wykrywania tioli są również: fluoresceina, naftalimid, rodamina, flawon oraz BODIPY (4,4-difluoro-4-borata-3*a*,4*a*-diazas-indaken) (rys.3) [6].

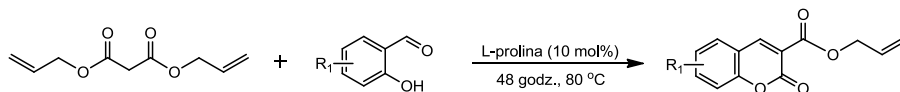


Rys.3. Wybrane fluorofory stosowane do detekcji biologicznych tioli.

Część eksperymentalna: C-3 podstawione allilowe pochodne kumaryny można otrzymać na wiele sposobów. Pierwszym z nich jest prosta reakcja kondensacji aldehydu salicylowego z malonianem diallilu. Kolejną metodą jest synteza z użyciem salicylaldehydu, kwasu Meldrum oraz alkoholu allilowego katalizowania chlorkiem żelaza(III). Następną jest reakcja kwasu 3-karboxykumarynowego z alkoholem z użyciem DCC (N,N'-dicykloheksylokabodiiimid) oraz DMAP (4-dimetyloaminopirydyna) lub KPF₆ (heksafluorofosforan potasu). Niestety wiele z tych reakcji wymaga użycia drogich i toksycznych dla środowiska katalizatorów takich jak pirydyna czy piperydyna (rys.4) i z tego względu postanowiliśmy skupić naszą uwagę na katalitycznych właściwościach L-proliny (rys.5).



Rys.4. Klasyczne katalizatory używane w reakcjach kondensacji.



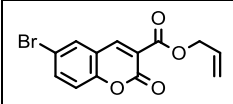
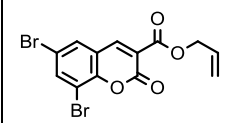
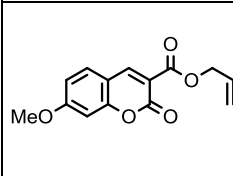
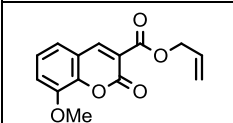
Rys.5. Synteza alilowych pochodnych kumaryny.

L-prolinę cechuje wiele zalet, dzięki którym może być atrakcyjnym katalizatorem: (a) jest bifunkcyjny przez co może zachowywać się zarówno jako kwas jak i zasada, (b) jest tania i komercyjnie dostępna, (c) co najważniejsze, jest naturalna i przyjazna dla środowiska. Przeprowadziliśmy zatem szereg reakcji kondensacji malonianu diallilowego z pochodnymi aldehydu salicylowego. Reakcje prowadzone były w obecności 10 mol% L-proliny, w acetonirylu i temperaturze 80 °C w czasie 48 godzin. Mieszanina poreakcyjna była zatężana a docelowe produkty reakcji otrzymywano na drodze krystalizacji prostej z etanolu. Czyste produkty reakcji były analizowane przy pomocy techniki NMR używając aparatu Bruker AV500 (¹H NMR 500 MHz, ¹³C NMR 126 MHz) w deuterowanym chloroformie jako rozpuszczalniku.

Wyniki: Docelowe produkty reakcji uzyskano z wydajnością do 90%. Od rozmieszczenia elektronów w cząsteczce aldehydu salicylowego zależała wydajność reakcji. Podstawniki elektronodonorowe w pierścieniu benzyłowym wydawały się pozytywnie wpływać na wydajność procesu z kolei obecność halogenu znaczenie obniżała wydajność reakcji kondensacji; 72% produktu dla pochodnej 6-Br i 54% dla pochodnej 6,8-diBr- kumaryny (Tabela 1). Produkty miały postać ciała stałego od koloru białego po kolor ceglany i brązowy. Krystalizacja pozwoliła otrzymywać kumaryny w czystością chemiczną do 99%.

Tabela 1. Zebrane dane spektroskopowe otrzymanych kumaryn.

Kumaryna	Wydajność [%]	¹ H NMR (ppm/δ) (CDCl ₃)	¹³ C NMR (ppm/δ) (CDCl ₃)
	80	8.54 (s, 1 H), 7.65-7.60 (m, 2H), 7.34-7.31 (m, 2H), 6.00 (tdd, <i>J</i> = 16.4, 5.6, 1.9 Hz, 1 H), 5.47 (d, <i>J</i> = 16.0 Hz, 1H), 5.45 (d, <i>J</i> = 17.0 Hz, 1H), 4.85 (d, <i>J</i> = 5.6 Hz, 2H)	162.6, 156.6, 155.1, 148.9, 134.5, 131.5, 129.6, 124.9, 119.0, 117.8, 116.7, 66.3.
	56	9.34 (s, 1 H), 8.30 (d, <i>J</i> = 8.2 Hz, 1H), 8.11 (d, <i>J</i> = 9.1 Hz, 1H), 7.94 (d, <i>J</i> = 8.2 Hz, 1H), 7.77 (t, <i>J</i> = 8.2 Hz, 1H), 7.63 (t, <i>J</i> = 7.0 Hz, 1H), 7.45 (d, <i>J</i> = 8.8 Hz, 1H), 6.13-6.08 (m, 1H), 5.54 (ddd, <i>J</i> = 17.2, 2.8, 1.6 Hz, 1H), 5.38 (ddd, <i>J</i> = 10.4, 2.5, 1.3 Hz, 1H), 4.93 (dt, <i>J</i> = 5.6, 1.6 Hz, 2H)	163.2, 156.7, 156.1, 144.8, 136.3, 131.6, 130.2, 129.3, 129.2, 126.6, 121.4, 119.1, 116.7, 116.1, 112.2, 66.5

	72	8.48 (s, 1H), 7.78-7.74 (m, 2H), 7.28 (d, $J = 8.8$ Hz, 1H), 6.09-6.01 (m, 1H), 5.51-5.45 (m, 1H), 5.36-5.34 (m, 1H), 4.88-4.86 (m, 1H)	163.2, 155.9, 154.0, 147.4, 137.1, 131.6, 131.3, 119.3, 118.6, 117.4, 66.56
	54	8.43 (s, 1H), 8.01 (d, $J = 2.21$ Hz, 1H), 7.72 (d, $J = 2.2$ Hz, 1H), 6.07-6.00 (m, 1H), 5.50 (ddd, $J = 17.3, 3.1, 1.6$ Hz, 1H), 5.36 (ddd, $J = 10.4, 2.5, 1.2$ Hz, 1H), 4.87 (dt, $J = 5.7, 1.5$ Hz, 2H)	162.5, 162.0, 157.9, 154.8, 147.0, 139.2, 131.2, 130.8, 120.0, 119.3, 117.3, 66.8
	90	8.56 (s, 1H), 7.53 (d, $J = 8.8$ Hz, 1H), 6.92 (dd, $J = 8.5, 2.5$ Hz, 1H), 6.85 (d, $J = 2.2$ Hz, 1H), 6.09-6.02 (m, 1H), 5.49 (ddd, $J = 17.0, 2.8, 1.6$ Hz, 1H), 5.33 (ddd, $J = 10.4, 2.5, 1.2$ Hz, 1H), 4.86 (dt, $J = 5.7, 1.6$ Hz, 2H), 3.93 (s, 3H),	165.2, 163.1, 157.6, 157.0, 149.3, 131.7, 130.8, 118.9, 113.7, 111.6, 100.4, 66.2, 56.0
	70	8.52 (s, 1H), 7.28-7.24 (m, 1H), 7.19-7.17 (m, 2H), 6.03-5.99 (m, 1H), 5.55 (ddd, $J = 17.2, 2.8, 1.6$ Hz, 1H), 5.32 (ddd, $J = 10.4, 2.5, 1.2$ Hz, 1H), 4.84 (dt, $J = 5.7, 1.6$ Hz, 2H), 3.97 (s, 3H),	162.7, 156.0, 149.1, 147.0, 144.8, 131.5, 124.8, 120.6, 119.0, 118.4, 118.1, 116.0, 100.4, 66.4, 56.3

Wnioski: W pracy przedstawiono propozycje pochodnych kumaryny, które mogą zostać wykorzystane jako sondy do wykrywania grup tiolowych. L-prolinę zastosowano w roli katalizatora reakcji kondensacji, a docelowe produkty otrzymywano z wydajnością do 90%. Związki tiolowe są bardzo reaktywne w reakcji addycji do układów α,β -nienasyconych, które zawarliśmy w strukturze nowych kumaryn allilowych. Z tego względu otrzymane C-3 podstawione pochodne kumaryny zostały przekazane do dalszych badań pod kątem właściwości luminescencyjnych oraz ich reaktywności na anality zawierające nie tylko grupy tiolowe.

Literatura:

1. M. Kowalski, K. Szwaczko, Postępy w syntezie i potencjalnie bioaktywne kumaryny; Pierwotne i wtórne metabolity roślin i grzybów, Wydawnictwo Naukowe TYGIEL sp. Z o.o., 2023.
2. N.A. Rashdan, B. Shrestha, C.B. Pattillo, Redox Biology, 37 (2020) 101693.
3. Q. Wang, J. Zhao, H. Chang, X. Liu, R. Zhu, Frontiers in Aging Neuroscience, 13 (2021) 665114.
4. M.H. Stipanuk, R.M. Coloso, R.A. García, M.F. Banks, The Journal of Nutrition, 122 (1992) 420.
5. K. Szwaczko, K. Dziuba, Sondy fluorescencyjne oparte na szkieletcie kumaryn do wykrywania biologicznych tioli; Pierwotne i wtórne metabolity roślin i grzybów, Wydawnictwo Naukowe TYGIEL sp. Z o.o., 2023.
6. P. Monostori, G. Wittmann, E. Karg, S. Turi, Journal of Chromatography B: Analytical Technologies in Biomedical and Life Science, 877 (2009) 3331.

SELEKTYWNA SYNTEZA FOSFORYLOWNYCH POCHODNYCH KUMARYNY METODĄ KNOEVENAGELA

R. ŁOJEK, K. DZIUBA, Uniwersytet Marii Curie-Skłodowskiej, Wydział Chemii, Instytut Nauk Chemicznych, Katedra Chemii Organicznej i Krystalografii, ul. Gliniana 33, 20-614 Lublin.

Abstrakt: Kumaryny i ich pochodne to związki powszechnie spotykane w naturze, od kilkudziesięciu lat cieszące się rosnącym zainteresowaniem ze względu na swoje wszechstronne zastosowania w różnych dziedzinach, takich jak nauki medyczne, farmacja oraz w wielu gałęziach przemysłu chemicznego. Ponieważ, podstawnik fosforowy nadaje pochodnym kumaryny unikalne właściwości biologiczne poszukiwanie efektywnych oraz tanich metod ich syntezy jest ciągle uzasadnione.

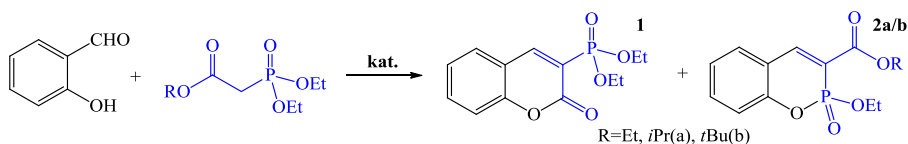
Wprowadzenie: Kumaryny są naturalnymi związkami organicznymi, które od czasu ich odkrycia cieszą się ogromnym zainteresowaniem ze względu na szeroką gamę zastosowań w różnych dziedzinach, takich jak medycyna, przemysł kosmetyczny czy spożywczy [1]. Naturalne kumaryny występują jako metabolity wtórne w nasionach, korzeniach i liściach wielu gatunków roślin, pełnią funkcję ochronną hamując różne procesy biologiczne, poza tym odgrywają rolę jako regulatory wzrostu roślin, fungistatki lub bakteriostatki. Profil farmakologiczny tych fitochemikaliów obejmuje właściwości przeciwbakteryjne, przeciwgrzybicze, przeciwwirusowe, antyoksydacyjne, przeciwzkrzepowe oraz przeciwnowotworowe [2]. Ponadto, pochodne kumaryny znajdują swoje zastosowanie w terapii neurodegeneracyjnych chorób Parkinsona i Alzheimera [3]. Syntetyczne kumaryny są również szeroko wykorzystywane jako sondy fluorescencyjne [4], a ostatnio zostały wykorzystane z powodzeniem w projektowaniu makromolekularnych chemosensorów fluorescencyjnych [5].

Znany jest szereg efektywnych metod syntezy pochodnych kumaryny, ale do najważniejszych należą reakcja Perkina, Pechmanna, Wittiga oraz Knoevenagela, które najczęściej przebiegają w obecności homogenicznych lub heterogenicznych układów katalitycznych na bazie zasad, ale również kwasów Lewisa lub kompleksów metali przejściowych [6]. W 1968 roku Perkin opisał po raz pierwszy syntezę kumaryny w reakcji aldolowej kondensacji aldehydu salicylowego z bezwodnikiem octowym w zasadowym środowisku [7]. Odkryta w 1883 roku reakcja Pechmanna okazała się z czasem użyteczną metodą preparatywnego otrzymywania podstawionych kumaryn z dużej oraz łatwo dostępnej puli bloków budulcowych jak pochodne fenolu i β -ketoestrów z wykorzystaniem katalizatorów na bazie kwasów Lewisa [8]. Również, znana z syntezy olefin reakcja Wittiga jest z powodzeniem stosowana do syntezy pochodnych kumaryny w reakcji posiadających w pozycji *orto* grupę hydroksylową aldehydów z alkilideno fosforanami generowanymi *in situ* z udziałem trifenylofosfiny w obecności zasady [9].

Podobnie, w reakcji kondensacji Knoevenagela z pochodnych aldehydu salicylowego można uzyskać łatwy dostęp do szeregu analogów 3-podstawionej kumaryny. Dla uzyskania dobrej wydajności reakcje 2-hydroksybenzaldehydów z odczynnikami sprzęgającym posiadającym aktywną grupę metylenową prowadzi się zazwyczaj

z katalitycznym dodatkiem zasady w podwyższonej temperaturze [10]. Zastosowanie estrów kwasu fosfonooctowego jako substratów w reakcji Knoevenagela umożliwiło syntezę nowych fosforylowanych pochodnych kumaryny [11], które ze względu na podobieństwo strukturalne do tych biologicznie aktywnych związków występujących w naturze szybko zyskały duże znaczenie w farmakologii, rolnictwie oraz przemyśle kosmetycznym [12].

Wyniki: Pochodne kumaryny zawierające atom fosforu w pozycji C-3, tj. 2-okso-2*H*-1-benzopiran-3-fosfoniany **1** lub ich endocykliczne analogi 2-okso-2*H*-benzoksyfosforyno-3-karboksylany **2** wykazują ogromny potencjał syntetyczny z powodu możliwości zastosowania ich jako substratów w szeregu reakcji organicznych z udziałem odczynników nukleofilowych lub w reakcjach 1,3-dipolarnej cykloaddycji, jak również jako materiały wyjściowe o znanej aktywności biologicznej do syntezy nowych związków (rys.1). Dotychczas, preparatywny dostęp do tych podobnych strukturalnie pochodnych kumaryny był często ograniczony z uwagi na nieselektywne powstawanie ich podczas syntezy. Analiza danych literaturowych oraz znajomość mechanizmu tworzenia się tych dwóch form fosforylowanych kumaryn w reakcji Knoevenagela pozwoliła wybrać aktywne układy katalityczne, warunki reakcji oraz przetestować odpowiednio zmodyfikowane estry kwasu fosfonooctowego jako substraty.



Rys.1. Synteza fosforylowanych kumaryn w reakcji Knoevenagela.

W modelowej reakcji z aldehydem salicylowym jako pierwszy został sprawdzony fosfonooctan trietylu (ester 1°-alkoholu i kwasu dietylofosfonooctowego) z standardowym zestawem układów katalitycznych zasada/kwas octowy. Jak można było się spodziewać w reakcjach w przewodzie tworzyła się egzocykliczna forma 3-podstawionej grupą fosfonianową kumaryny **1** (2-okso-2*H*-1-benzopiran-3-fosfoniany dietylu), a najlepszą konwersję i selektywność uzyskano z wykorzystaniem piperydyny jako zasady (Tabela 1, poz. 1). W przypadku zastosowania jako substratu dietylofosfonooctanu *izo*-propylu(2°) zaobserwowano w mieszaninie poreakcyjnej znaczące wzrost ilości endocyklicznej formy produktu **2a**, a rozkład produktów reakcji zależał od zastosowanej zasady (Tabela 1, pozycja 5-7). Natomiast, znaczące przesunięcie selektywności w kierunku tworzenia się 2-etoksy-2-okso-2*H*-benzoksyfosforyno-3-karboksylanu *tert*-butylu (**2b**) uzyskano dopiero w reakcji z zastosowaniem zatłoczonego przestrzenie 3°-rzedowego *tert*-butylowego esteru kwasu dietylofosfonooctowego oraz morfoliny i wydłużonego czasu reakcji (Tabela 1, poz. 10).

Tabela 1. Konwersja i profil produktów w różnych warunkach eksperymentalnych.

Lp.	R	Katalizator	Konwersja [%]	1 [%]	2 [%]	1:2
1	Et	piperydyna	99	84,3	9	9,09:1
2		pirolidyna	97,8	85,3	12,4	6,66:1

3		L-prolina	98	83,5	14,3	5,88:1
4		morfolina	100	64,4	8,9	7,14:1
5	iPr	piperydyna	95,2	65,3	22	2,94:1
6		pirolidyna	98,3	70,3	28	2,56:1
7		morfolina	100	52,5	28,8	1,81:1
8	tBu	piperydyna	82,6	10,9	71,7	1:6,58
9		pirolidyna	91	12,6	78,4	1:6,22
10		morfolina	75^b	7	68	1:9,71

^b czas reakcji 48 godz.

Przetestowanie w badanej reakcji katalizatora zasadowego zmodyfikowanego dodatkiem mocniejszych kwasów organicznych umożliwiło w przypadku zastosowania kwasu *p*-toluenosulfonowego otrzymanie praktycznie czystego produktu wewnątrzcząsteczkowej kondensacji aldehydu salicylowego z dietylofosfonooctanem *tert*-butylu z ilościową konwersją (Tabela 2, poz. 10).

Tabela 2. Optymalizacja warunków reakcji przy użyciu różnych kwasów.

Lp.	R	Piperydyna/Kwas	Konwersja [%]	1 [%]	2 [%]	1:2
1	tBu	trichlorooctowy	92	9	70	1:7,78
2		4-nitrobenzoesowy	54	3	40	1:13,33
3		<i>p</i> -toluenosulfonowy	96^a	4	79	1:19,75

^b czas reakcji 48 godz.

Część eksperymentalna: Ogólna procedura syntezy fosforylowanych kumaryn jest następująca. W reaktorze szklanym zawierającym dipol magnetyczny umieszczono 0,42 mmol fosfonooctanu, 0,63 mmol aldehydu salicylowego oraz 0,126 mmol (30% mol) katalizatora zasadowego i 0,126 mmol (30% mol) kwasu organicznego w 1 ml acetonitrylu (MeCN) w obojętnej atmosferze argonu. Reakcję mieszano w temperaturze 80°C przez 24 godziny. Konwersja oraz stosunek produktów w surowej mieszaninie poreakcyjnej były analizowane za pomocą spektroskopii magnetycznego rezonansu jądowego ³¹P NMR. W celu wydzielenia głównych produktów reakcji z mieszaniny poreakcyjnej wykorzystano preparatywną chromatografię kolumnową z wypełnieniem krzemionkowym Merck 60 (0,063-0,2 mm), natomiast fazę ruchomą stanowiła mieszanina dichlorometanu i eteru dietylowego w stosunku 24:1. Strukturę czystych związków ustalono z wykorzystaniem technik spektroskopowych ¹H, ¹³C oraz ³¹P NMR na podstawie dostępnych danych literaturowych (Tabela 3) [13].

Tabela 3. Dane spektrometryczne wydzielonych produktów.

2-okso-2 <i>H</i> -1-benzopirano-3-fosfonian dietylu (1): biały kryształ, t.t. 66–67 °C; ¹ H NMR (500 MHz, CDCl ₃) δ(ppm): 8.53 (dd, <i>J</i> =17.2 Hz, 1H), 7.62 (ddd, <i>J</i> =18.8, 7.6, 1.4 Hz, 2H), 7.44-7.07 (m, 2H), 4.36-4.17 (m, 4H), 1.39 (tt, <i>J</i> =7.1, 0.9 Hz, 6H); ¹³ C NMR (126 MHz, CDCl ₃) δ(ppm): 158.25 (d, <i>J</i> =14.5 Hz), 155.27, 153.48 (d, <i>J</i> =6.6 Hz), 134.25, 129.36, 124.92, 117.94 (d, <i>J</i> =14.2 Hz), 117.82 (d, <i>J</i> =196.3 Hz), 116.90, 63.42 (d, <i>J</i> =5.9 Hz), 16.38 (d, <i>J</i> =6.3 Hz); ³¹ P NMR (202 MHz, CDCl ₃) δ(ppm): 10.88.
2-etoksy-2-okso-2 <i>H</i> -benzoksyfosforyno-3-karboksylan <i>izo</i> -propylu (2a): jasno żółty olej; ¹ H NMR (500 MHz, CDCl ₃) δ(ppm): 8.24 (d, <i>J</i> =37.4 Hz, 1H), 7.53-7.46 (m, 2H), 7.27-7.08 (m, 2H), 5.31-5.26 (m, 1H), 4.51-4.26 (m, 2H), 1.49 (d, <i>J</i> =6.3 Hz, 6H), 1.38 (t, <i>J</i> =7.1 Hz, 3H); ¹³ C NMR (126 MHz, CDCl ₃) δ(ppm): 162.74 (d, <i>J</i> =12.6 Hz), 152.62 (d, <i>J</i> =8.9 Hz), 149.78 (d, <i>J</i> =4.0 Hz), 133.39, 131.49 (d, <i>J</i> =1.7 Hz), 124.06, 119.88 (d, <i>J</i> =176.3 Hz), 119.62 (d, <i>J</i> =15.9 Hz), 83.06, 64.61 (d, <i>J</i> =6.4 Hz), 28.14, 16.47 (d, <i>J</i> =6.5 Hz); ³¹ P NMR (202 MHz, CDCl ₃) δ(ppm): 5.17.

2-etoksy-2-okso-2*H*-benzoksyfosforyno-3-karboksylan *tert*-butylu (**2b**): bezbarwny olej;
¹H NMR (500 MHz, CDCl₃) δ(ppm): 8.14 (d, *J*=37.4 Hz, 1H), 7.53-7.34 (m, 2H), 7.25-7.03 (m, 2H), 4.49-4.16 (m, 2H), 1.58 (d, *J*=1.0 Hz, 9H), 1.40 (t, *J*=7.1 Hz, 3H); ¹³C NMR (126 MHz, CDCl₃) δ(ppm): 162.74 (d, *J*=12.6 Hz), 152.62 (d, *J*=8.9 Hz), 149.78 (d, *J*=4.0 Hz), 133.39, 131.49 (d, *J*=1.7 Hz), 124.06, 120.13 (d, *J*=112.7 Hz), 119.37 (d, *J*=47.6 Hz), 118.71 (d, *J*=7.5 Hz), 83.06, 64.61 (d, *J*=6.4 Hz), 28.14, 16.47 (d, *J*=6.5 Hz); ³¹P NMR (202 MHz, CDCl₃) δ(ppm): 5.57.

Wnioski: Zaprezentowane podejście badawcze oraz zebrane powyżej dane eksperymentalne potwierdzają, że reakcja Knoevenagela jest nadal efektywną metodą dla syntezy 3- podstawionych grupą fosforylową kumaryn **1**, które można łatwo otrzymać z dostępnych handlowo substratów. Ponadto, zastosowanie substratu fosforowego z podstawnikiem o dużej zawadzie przestrzennej otworzyło dostęp do wewnątrzpierścieniowego fosforylowanego analogu kumaryny **2**, która selektywnie powstawała z bardzo dobrą konwersją dzięki zastosowaniu katalizatora z dodatkiem kwasu *p*-toluenosulfonowego.

Literatura:

1. M.J. Matos, L. Santana, E. Uriarte, O.A. Abreu, E. Molina, E.G. Yordi, Coumarins - An Important Class of Phytochemicals, Phytochemicals - Isolation, Characterisation and Role in Human Health. InTech, 2015.
2. R. O'Kennedy, R.D. Thornes, Coumarins: Biology, Applications and Mode of Action, Wiley & Sons, Chichester, 1997.
3. A. Dorababu, Archiv der Pharmazie 355 (2022) 2100345.
4. K. Szwaczko, K. Dziuba, Sondy fluorescencyjne oparte na szkieletcie kumaryn do wykrywania biologicznych tioli, Wydawnictwo Tygiel, Lublin, 2023.
5. D. Cao, Z. Liu, S. Koo, P. Jangjili, J.S. Kim, W. Lin, Chemical Reviews, 119 (2019) 10403.
6. I. Ansary, A. Taher, One-pot synthesis of coumarin derivatives. In Phytochemicals in Human Health, IntechOpen, London, UK, 2020.
7. W.H. Perkin, Journal of Chemical Society, 21 (1868) 53.
8. M.M. Heravil, S. Khaghaninejad, M. Mostofi, Advances in Heterocyclic Chemistry, 112 (2014) 1.
9. T. Harayama, K. Nakatsuka, H. Nishioka, K. Murakami, N. Hayashida, H. Ishii, Chemical and Pharmaceutical Bulletin, 42 (1994) 2170.
10. R.H. Vekariya, H.D. Patel, Synthetic Communications, 44 (2014) 2756.
11. C.N. Robinson, J.F. Addison, Journal of Organic Chemistry, 31 (1966) 4325.
12. F. Borges, F. Roleira, N. Milhazes, L. Santana, E. Uriarte, Current Medicinal Chemistry, 12 (2005) 887.
13. A. Bojilova, R. Nikolova, C. Ivanov, N. Rodios, A. Terzis, C. Raptopoulou, Tetrahedron, 52 (1996) 12597.

SPIS AUTORÓW

A

Adameczyk M. 14, 18
Alejski K. 421

B

Banaszek T. 131
Baran J. 166
Bartczak P. 376, 402, 406
Bartyzel A. 135
Bazan-Woźniak A. 264
Bąk J. 239, 243
Bielecka G. 85
Błaszczak M. 421
Bogdan P. 485
Borys F. 489
Borysiak S. 374, 376, 406
Braun-Giwerska M. 170
Burdzy K. 247

C

Chabros A. 362
Charmas B. 277, 281
Chłopočka E. 348, 353
Cichosz M. 101, 105, 109,
113, 272
Cybart W. 113
Czech B. 297, 301
Czerwiński J. 152

D

Dembska A. 55
Deryło-Marczewska A. 394
Dobrowolski R. 231, 235
Domke A. 305, 309, 313, 317
Dowbysz A. 425
Drabik J. 203, 386
Drewniak M. 89, 450
Drozd A. 178, 183
Drużyński S. 101, 105, 109,
113, 272
Dziuba K. 501

E

Emmons-Burzyńska M. 418,
421

F

Fila D. 285, 289
Fiołka M.J. 143, 148

Fita G. 268
Fornal E. 73, 94, 98
Fornal E. 77
Froelich A. 131

G

Gawryszuk-Rzysko A. 89
Gęca I. 26, 29
Gęca M. 260, 362
Głuchowska H. 433
Godek E. 414
Goliszek M. 366
Golonko A. 463
Gołębiewska E. 481
Grabarczyk M. 14, 18, 39
Graczyk W. 55
Grochowski M. 22
Groszek M. 437
Grząbka-Zasadzińska A. 374,
376, 406
Grządka E. 414
Gugała-Fekner D. 51

H

Hnatejko Z. 433
Hoffmann J. 170, 174
Hubicki Z. 243, 251, 256,
285, 289

I

Igliński B. 105
Iuliano A. 187

J

Jadach B. 131
Jakubowski M. 305, 309,
313, 317
Janusz P. 89
Jarębska A. 105, 272
Jaszek M. 370
Jaworska A. 101, 272
Jedynak K. 277, 281
Jędrzejczak P. 333, 338

K

Kaczorek E. 376
Kaczorowska M.A. 195, 199
Kalinowska K. 441
Kalinowska M. 468, 481, 485
Kaliszewicz A. 227
Kaniewski M. 170

Kapelewska J. 159
Karaban K. 227
Karpińska J. 159
Kasprowiec K. 101
Kaźmierczak B. 203, 386
Keller R. 143
Kiejza D. 155
Kiełkowska U. 101, 105, 109,
113, 272, 155
Kilian A. 376
Kiszkiel-Taudul I. 430
Kłapiszewski Ł. 333, 338
Klem-Marciniak E. 174
Klepka M. 207, 213, 218
Klich D. 77
Kochanec M. 362
Kołodzyńska D. 234, 239, 247,
285, 289, 293
Kołodziej A. 127
Komorowska-Kaufman M.
223, 357
Kondracka M. 166
Konkol M. 122
Korobeinyk A.V. 382
Korol W. 81, 85
Koronkiewicz K. 485
Kosińska-Pezda M. 450
Kowalski M. 493, 497
Kozdrach R. 203
Kozłowski M. 441
Kozub A. 73
Kozub A. 94, 98
Kozbiał M. 489
Krawczyk H. 489
Krawiec M. 370
Krystkowiak E. 445, 454
Krzyszczak A. 297, 301
Kucharska M. 489
Kuczko W. 131
Kurzawa M. 101, 105, 109,
113, 272
Kuśmierz M. 89, 342, 362
Kuzmanenko G. 89
Kwaśnik M. 239

L

Lassak A. 166
Leszczyńska A. 155
Lewandowski W. 458, 463,
468, 481
Lewtak K. 143, 148

- Litorowicz J. 402
Lukosek M. 421
Lupa J. 231
- Ł**
Łojek R. 501
Łopucki R. 77
Łyszczek R. 433, 437
- M**
Maciołek U. 89, 414, 450
Madej J. 243
Majewska M. 85
Malinowski S. 43
Marciniak P. 398
Marszałek M. 406
Martyna M. 22
Masłowska M. 454
Matuszewska A. 370
Matysiak J. 62, 66
Mazur L. 433
Mazurek K. 101, 105, 109,
113, 272
Mielech-Lukasiewicz K. 59
Młynarczyk K. 410
Molenda J. 386
Morawska K. 39, 43
Morlo K. 231, 235
- N**
Nawrocka A. 98
Nieczaj A. 127
Nieszporek J. 47, 51
Nieszporek K. 321
Nieweś D. 174
Nizioł J. 127
Nosal-Wiercińska A. 22
Nowak E. 223, 348, 357
Nowak K. 406
Nowak-Karnowska J. 55
Nowicka A. 450
Nowicka A.B. 131
Nowicki P. 260, 398
- O**
Ochab M. 32, 36
Okholina T. 89
Olchowski R. 231, 235
Olech W. 77
Olszewska K. 227, 127
Orzeł J. 89, 414
- Osmalek T. 131
Ostasz A. 437
Ostrowska J. 117, 187, 191
Ostrowski J. 178, 183
Ostrowski T. 489
Owsiak P. 170
- P**
Paientko V. 378, 382
Paluch D. 264
Paluch M. 117
Paluch M. 122, 191
Panek R. 234
Pańczyk T. 321
Paw B. 62, 66
Pawlak A. 22
Pawlak T. 213
Penkala S. 170, 174
Pietrzak K. 43
Pietrzak R. 264, 268
Piróg P. 47
Plenis A. 135, 139
Plaza-Altamer A. 127
Podkościelna B. 362, 366,
370, 410
Polińska J. 402
Polińska W. 155
Pruss A. 223, 357
Przybył A.K. 445, 454
- R**
Radulski P. 386
Refermat E. 445
Regel-Rosocka M. 325, 329,
418
Riha J. 338
Rodzik S. 289
Rojek B. 135, 139
Rubaj J. 85
Ruman T. 127, 223
Runka T. 227, 357
Ryszko U. 293
Rzelewska-Piekut M. 325,
329
- S**
Sadurski W. 117, 122, 191
Sambor Z. 223, 227
Samoilov P. 378
Samsonowicz M. 425, 468, 485
Sander P. 207
- Sandomierski M. 305, 309,
313, 317
Sevastyanova O. 366
Sidorska B. 148
Skrzypek A. 62, 66
Skrzypiec K. 366
Skwarek E. 378
Smulek W. 376
Smyk M. 243
Smyk N. 366
Sofińska-Chmiel W. 89, 148,
342
Sokołowski A. 297, 301
Sołtan K. 117, 122, 187
Sosnowski P. 98
Stachniuk A. 73, 77, 94
Stróżak M. 370
Szafraniak-Wiza I. 353
Szalewski L. 342
Szałaj K. 73, 77, 94, 98
Szlachta M. 85
Szuster-Janiaczek A. 223, 357
Szwaczko K. 493, 497
Szybowicz M. 131, 223, 348,
353, 357
- Ś**
Ślosarczyk A. 338
Świdorski G. 425, 458, 468,
481
Świsłocka R. 458, 463, 468,
481
- T**
Tarasiuk B. 410
Tertykh V.A. 382
Tkach V. 382
Tobiasz P. 489
Tomaszczak M. 406
Tomaszewska-Gras J. 94
Tomczak D. 131
Trojanowska A. 285
Trzpił A. 73, 77, 94
Tyński P. 117, 122, 191
- U**
Urbańska P. 109
- V**
Vlasyuk D. 433
Voelkel A. 305, 309, 313, 317

W

Walczyński S. 81
Wardak C. 39, 43
Wasilewska M. 390, 394
Watroś A. 178, 183
Wawrzekiewicz M. 207, 213
Wichniarek R. 131
Wiecka Z. 325, 329
Wiśniewska M. 260
Wlazłowska E. 14, 18

Wojtyłko M. 131

Wolski R. 268
Wolszczak M. 386
Wołowicz A. 251
Wójcik G. 256
Wójcik-Mieszawska S. 148
Wróbel-Kaszanek A. 101,
105, 272
Wrzesińska K. 152
Wysokowski M. 418

Z

Zasadnia J. 62
Zembrzuska J. 325
Zieliński J. 170, 174
Ziniewicz A. 458
Zinkowska K. 256

Organizatorzy:



Patronat:



PATRONAT HONOROWY
JAROSŁAW STAWIARSKI
MARSZAŁEK
WOJEWÓDZTWA LUBELSKIEGO

PATRONAT HONOROWY
WOJEWODA LUBELSKI
LECH SPRAWKA



PATRONAT
HONOROWY



PREZYDENT MIASTA LUBLIN
KRZYSZTOF ŻUK

Platynowy sponsor:



Wspierają nas:



Patronat medialny:



NAUKA
UMCS



Jesteśmy liderem w dostarczaniu i wdrażaniu nowoczesnych rozwiązań z branży Analizy Instrumentalnej, Diagnostyki Molekularnej i Genomiki.

Oferujemy chromatografy, spektrometry mas, spektrometry atomowe, spektrofotometry oraz inne urządzenia wykorzystywane w analizie instrumentalnej. Posiadamy także własne Laboratorium Aplikacyjne, które wraz z dedykowanym zespołem inżynierów aplikacyjnych, stanowi wsparcie merytoryczne dla naszych Klientów.

Poza sprzedażą produktów, Perlan posiada wykwalifikowany zespół ponad 30 inżynierów serwisu, którzy na terenie całego kraju dbają o sprawność instrumentów i ciągłość badawczą, realizowaną z udziałem naszych aparatów.



System 6475 potrójny kwadrupol LC/MS
w połączeniu z 1290 Infinity II LC



Optyczny Spektrometr Emisyjny
Agilent 5900 SVDV ICP-OES



Analizator węgla organicznego
TOC/OWO InnovOX ES Sievers



System GCMS model 5977C
oraz GCMSMS model 7000E i 7010C

Perlan Technologies Polska Sp. z o.o.

ul. Puławska 303, 02-785 Warszawa

Telefon: (+48) 22 549 14 00; Fax: (+48) 22 549 14 01

E-mail: klient@perlan.com.pl

www.perlan.com.pl



shim-pol®

- Chromatografia: GC, GPC, SEC, SFC, UHPLC, LCxLC(MS), on-line SFE-SFC
- Spektrometria mas: GC-MS(MS), LC-MS(MS), QqQ, Q-TOF, HRMS, DDA/DIA-MS/MS, ambient MS (DPIMS, DART)
- Analiza biotechnologiczna: MALDI-TOF(TOF), obrazowanie tkanek iMS, identyfikacja mikroorganizmów, roboty do nanoszenia matryc i enzymów
- Analiza węgla organicznego: TOC, TC, TIC
- Spektrofotometria: UV-Vis, FTIR, RF
- Analiza pierwiastkowa: ICP-MS, ICP-OES, AAS
- Analiza powierzchni: XPS, Auger, UPS, ISS
- Analiza wielkości cząstek
- Fluorescencyjna spektrometria rentgenowska z dyspersją energii: EDX
- Obrazowanie i mikroskopia chemiczna: MS, FTIR, XPS, Auger, iMScope, MALDI-TOF-TOF
- Obrazowanie aktywności mózgu: fNIRS
- Przygotowanie próbek: zateżanie, osuszanie: TurboVap, DryVap, ekstrakcja SPE i na dyskach
- Urządzenia do ekstrakcji w stanie nadkrytycznym: SFE
- Oprogramowanie chromatograficzne Quality by Design, Analytical Intelligence, Peak Intelligence, biblioteki widm UV-VIS oraz MS
- Maszyny wytrzymałościowe, twardościomierze, ultraszybkie kamery
- Kolumny i akcesoria chromatograficzne



Łukasiewicz
Instytut
Nowych Syntez
Chemicznych

**Innowacyjne rozwiązania
dla przemysłu chemicznego
i biogospodarki**

**Technologie
wodorowe**

Nawozy

Ekstrakty roślinne

**Modernizacja instalacji
przemysłowych**

**Katalizatory
i sorbenty**

**Tworzywa
biodegradowalne**



Sieć Badawcza Łukasiewicz – Instytut Nowych Syntez Chemicznych

Al. Tysiąclecia Państwa Polskiego 13a
24-110 Putawy

tel.: +48 81 473 14 00
fax: +48 81 473 14 10

sekretariat@ins.lukasiewicz.gov.pl
www.ins.lukasiewicz.gov.pl

SPEKTROSKOPIA FLUORESCENCJI RENTGENOWSKIEJ CAŁKOWITEGO ODBICIA TXRF

JAKO CZUŁA I DOKŁADNA METODA
OZNACZANIA PIERWIASTKÓW



Znajduje szerokie zastosowanie w analityce chemicznej (próbki środowiskowe i biologiczne, żywność), w laboratoriach kontroli jakości, w przemyśle petrochemicznym, i farmaceutycznym, na liniach badawczych w synchrotronach, przy konserwacji zabytków i w kryminalistyce. TXRF to wysoka czułość, łatwa i szybka preparatyka próbek i niskie koszty eksploatacji.

Próbkę ciekłą lub zawieszinę pipetuje się na dysk kwarcowy lub szafirowy i suszy, aby utworzyła bardzo cienką warstwę, a analizę ilościową wykonuje z użyciem wzorca wewnętrznego o znanym stężeniu.

Spektrometr TXRF – S4 T-STAR z dwoma lampami rentgenowskimi firmy Bruker pozwala na wykonanie analiz wielopierwiastkowych z bardzo dobrą czułością rzędu $\mu\text{g/l}$ (ppb) i może stanowić idealną alternatywę dla spektrometrów ICP-OES, nie wymagając przy tym ani mineralizacji próbki, ani stosowania kosztownych gazów.

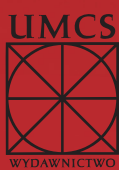
Firma Labsoft oprócz spektrometrów TXRF dostarcza również unikatowe rozwiązania zawarte w takich technikach jak:

- Mikroskopia sił atomowych AFM
- Skaningowa i transmisyjna mikroskopia elektronowa SEM/TEM
- Kriomikroskopia elektronowa cryo-EM
- Dyfraktometria rentgenowska XRD
- Wysokorozdzielcza mikroskopia fluorescencyjna



dr Michał Kuźdzał
tel. 885 666 646

www.labsoft.pl



ISBN 978-83-227-9700-6