Politechnika Poznańska
Wydział Technologii Chemicznej

V SYMPOZJUM CHEMII BIOORGANICZNEJ, ORGANICZNEJ I BIOMATERIAŁÓW

Materiały konferencyjne

21-22 listopada 2025 r.

Redakcja:
dr inż. Robert Frankowski

Recencenci:
prof. dr hab. inż. Ewa Kaczorek
dr hab. inż. Sławomir Borysiak, prof. PP
dr hab. inż. Karolina Wieszczycka, prof. PP
dr hab. inż. Agnieszka Zgoła-Grześkowiak, prof. PP
dr inż. Aleksandra Grząbka-Zasadzińska
dr hab. inż. Wojciech Smułek
dr inż. Agata Zdarta

Książka zawiera streszczenia komunikatów i posterów zaprezentowanych poczas V Sympozjum Chemii Bioorganicznej, Organicznej i Biomateriałów, który odbył się 21-22 listopada 2025 roku w Poznaniu.
Streszczenia prac zakwalifikowanych do prezentacji podczas kongresu opublikowano w wersji dostarczonej przez autorów.
Streszczenia w tej książce prosimy cytować jako:
„V Sympozjum Chemii Bioorganicznej, Organicznej i Biomateriałów, Materiały konferencyjne.” Wydział Technologii Chemicznej Politechniki Poznańskiej, Poznań 2025, ISBN 978-83-955437-9-1
Egzamplarz bezpłatny
Politechnika Poznańska, Wydział Technologii Chemicznej
ul. Berdychowo 4, 60-965 Poznań
Poznań 2025

Patronat Honorowy

Minister Nauki
i Szkolnictwa Wyższego

WOJEWODA WIELKOPOLSKI

WIELKOPOLSKA

MARSZAŁEK
WOJEWÓDZTWA
WIELKOPOLSKIEGO
MAREK WOŹNIAK

Patronat Honorowy
Prezydenta
Miasta Poznania

PAN
POLSKA AKADEMIA NAUK

Oddział
w Poznaniu

POLSKIE TOWARZYSTWO CHEMICZNE
PTCH

Komitet Honorowy

prof. dr hab. Paweł Cyplik – Dziekan Wydziału Nauk o Żywności i Żywieniu, Uniwersytet Przyrodniczy w Poznaniu

dr hab. Luiza Handschuh, prof. ICHB PAN – Dyrektor Instytutu Chemii Bioorganicznej, Polska Akademia Nauk w Poznaniu

prof. dr hab. Anna Jelińska – Dziekan Wydziału Farmaceutycznego, Uniwersytet Medyczny w Poznaniu

prof. dr hab. Maciej Kubicki – Dziekan Wydziału Chemii, Uniwersytet im. Adama Mickiewicza w Poznaniu

prof. dr hab. Ewa Sikorska – Dyrektor Instytutu Nauk o Jakości, Uniwersytet Ekonomiczny w Poznaniu

prof. dr hab. Artur Stefankiewicz – Dyrektor Centrum Zaawansowanych Technologii Uniwersytetu im. Adama Mickiewicza w Poznaniu

dr hab. Mirosław Szybowicz, prof. PP – Dziekan Wydziału Inżynierii Materiałowej i Fizyki Technicznej, Politechnika Poznańska

Komitet Naukowy

prof. dr hab. inż. Teofil Jesionowski (Przewodniczący) – Politechnika Poznańska
prof. dr hab. inż. Ewa Kaczorek (V-ce Przewodnicząca) – Politechnika Poznańska
prof. dr hab. inż. Łukasz Albrecht – Politechnika Łódzka
prof. dr hab. inż. Marcin Banach – Politechnika Krakowska
dr hab. inż. Sławomir Borysiak, prof. PP – Politechnika Poznańska
dr hab. inż. Filip Ciesielczyk, prof. PP – Politechnika Poznańska
prof. dr hab. inż. Katarzyna Chojnacka – Politechnika Wrocławska
prof. dr hab. inż. Anna Chrobok – Politechnika Śląska
prof. dr hab. inż. Łukasz Chrzanowski – Politechnika Poznańska
prof. dr hab. Marcin Drąg – Politechnika Wrocławska
prof. dr hab. inż. Mirosława El Fray – Zachodniopomorski Uniwersytet Technologiczny w Szczecinie
prof. dr hab. Marcin Frankowski – Uniwersytet im. Adama Mickiewicza w Poznaniu
dr hab. Urszula Guzik, prof. UŚ – Uniwersytet Śląski
prof. dr hab. inż. Marcin Hoffmann – Uniwersytet im. Adama Mickiewicza w Poznaniu
prof. dr hab. inż. Dorota Kołodyńska – Uniwersytet Marii Curie Skłodowskiej w Lublinie
prof. dr hab. Jolanta Kumirska – Uniwersytet Gdański
prof. dr hab. Monika Motak – Akademia Górniczo-Hutnicza im. Stanisława Staszica w Krakowie
prof. dr hab. Izabela Nowak – Uniwersytet im. Adama Mickiewicza w Poznaniu
prof. dr hab. Violetta Patroniak – Uniwersytet im. Adama Mickiewicza w Poznaniu
prof. dr hab. inż. Piotr Oleśkowicz-Popiel – Politechnika Poznańska
dr hab. inż. Łukasz Piątkowski, prof. PP – Politechnika Poznańska
prof. dr hab. inż. Krystyna Prochaska – Politechnika Poznańska
prof. dr hab. inż. Rafał Rakoczy – Zachodniopomorski Uniwersytet Technologiczny w Szczecinie
prof. dr hab. inż. Małgorzata Iwona Szynkowska-Jóźwik – Politechnika Łódzka
dr hab. inż. Karolina Wieszczycka, prof. PP – Politechnika Poznańska

Komitet Organizacyjny Kongresu

prof. dr hab. inż. Ewa Kaczorek – przewodnicząca Komitetu Organizacyjnego
dr hab. inż. Karolina Wieszczycka, prof. PP – zastępca Przewodniczącej Komitetu organizacyjnego, zakwaterowanie
dr inż. Przemysław Bartczak – wydarzenia kulturalne
dr hab. inż. Sławomir Borysiak, prof. PP – współpraca z przemysłem i sponsorami
dr hab. inż. Filip Ciesielczyk, prof. PP – sprawy naukowe
mgr inż. Ewa Dziurla – transport i logistyka
dr inż. Aleksandra Grząbka-Zasadzińska – strona www
dr inż. Robert Frankowski – książka abstraktów
dr hab. inż. Łukasz Klapiszewski, prof. PP – współpraca z jednostkami PP
dr hab. inż. Agnieszka Kołodziejczak-Radzimska – biuro konferencji
dr hab. inż. Katarzyna Materna, prof. PP – identyfikacja wizualna
dr inż. Amanda Pacholak – fotorelacja
dr inż. Paulina Rewers – obsługa finansowa, Fundacja na Rzecz Rozwoju Politechniki Poznańskiej
dr hab. inż. Katarzyna Siwińska-Ciesielczyk, prof. PP – rejestracja uczestników
dr hab. inż. Wojciech Smułek – PR
dr inż. Agata Zdarta – patronaty
dr hab. inż. Agnieszka Zgoła-Grześkowiak, prof. PP – książka abstraktów

Sekcje

S1: Chemia Bioorganiczna

Przewodnicząca:

prof. dr hab. inż. Ewa Kaczorek

S2: Chemia Organiczna

Przewodnicząca:

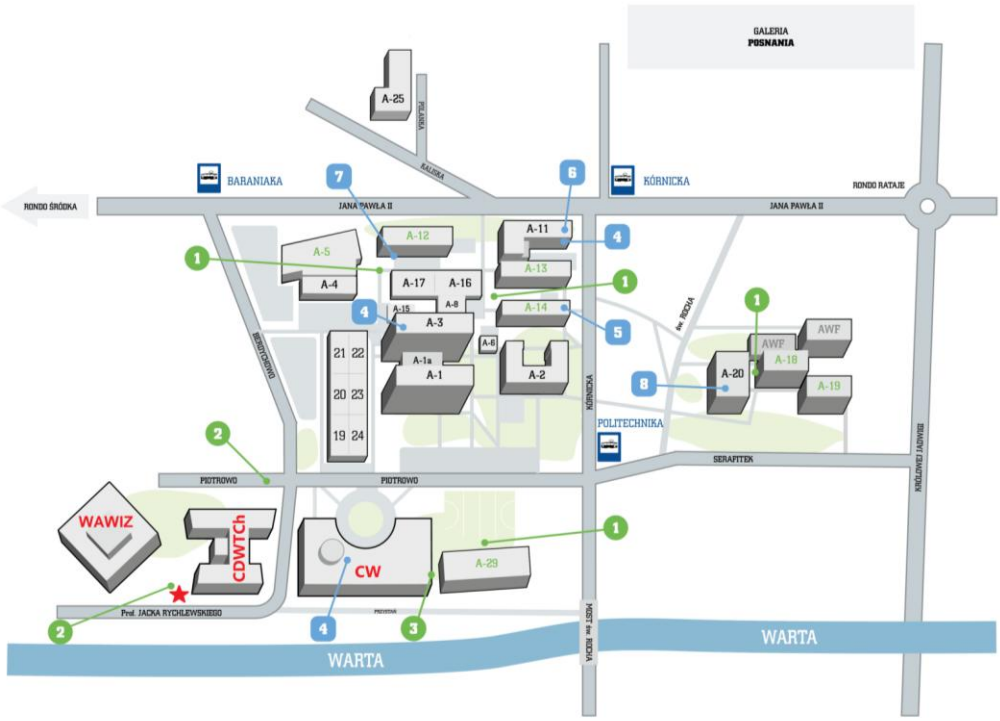
dr hab. inż. Karolina Wieszczycka, prof. PP

S3: Biomateriały i Nanomateriały

Przewodniczący:

dr hab. inż. Sławomir Borysiak, prof. PP

Miejsce obrad Sympozjum



Centrum Wykładowe (CW)
Budynek A23
Piotrowo 2, Poznań

Centrum Dydaktyczne Wydziału Technologii Chemicznej (CDWTCh)
Budynek A28
Berdychowo 4, Poznań

Wydział Architektury i Wydział Inżynierii Zarządzania (WAWiZ)
Budynek A30
Rychlewskiego 2, Poznań

CDWTCh - Centrum Dydaktyczne Wydziału Technologii Chemicznej
CW - Centrum Wykładowe PP
WAWIZ - Wydział Architektury i Zarządzania

★ Wjazd na parking dla sponsorów i wystawców

1. Garaż rowerowy
2. Szlaban wjazdowy
3. Wrzutnia
4. Bankomat
5. Poczta
6. Kasa biletowa
7. Przychodnia
8. Stołówka

Przystanek komunikacji miejskiej

Sponsorzy Diamentowi

METTLER TOLEDO

labo24.pl
Twój partner w laboratorium

Sponsorzy Złoci

BRUKER

PhytoPharm

pikinstruments™

Polychem Systems

Waters™

Wystawcy

ALCHEM GRUPA Sp. z o.o.

CEMIS TECH

chemat

diag-med

BRUKER

Diag-Med - autoryzowany dystrybutor firmy Bruker Daltonics

HAAS

MERSERWIS

phenomenex

Patroni medialni

RADIO AFERA
POLITECHNIKA POZNAŃSKA
98,6 FM

De Gruyter Brill

Klaster Zrównoważonej Biotechnologii



WYKŁADY PLENARNE

ORGANOKATALITYCZNE CYKLOADDYCJE JAKO UŻYTECZNE NARZĘDZIE W TWORZENIU CHEMICZNEJ RÓŻNORODNOŚCI

Łukasz Albrecht[*1]

[1] *Wydział Chemiczny, Politechnika Łódzka, Żeromskiego 116, 90-924 Łódź,*
[*]*lukasz.albrecht@p.lodz.pl*

Synteza związków biologicznie aktywnych oraz ich analogów od wielu lat jest przedmiotem intensywnych badań. Szczególne znaczenie mają metodologie umożliwiające dostęp do optycznie czynnych produktów. Konsekwencją takiego stanu rzeczy stał się intensywny rozwój metod syntezy stanowiących źródło czystych stereoizomerów. Bardzo dużo uwagi poświęcono reakcjom enancjoróżnicującym, a wśród nich takim, w których prochiralne substraty przekształcane są w enancjomerycznie wzbogacone produkty docelowe pod kontrolą katalizatorów wyposażonych w nośniki chiralności [1]. W ostatnich latach asymetryczna organokataliza stała się bardzo użytecznym narzędziem syntetycznym umożliwiającym efektywne wprowadzanie chiralności do produktów docelowych w oparciu o różnorodne sposoby aktywacji reagentów [2]. Reakcje cykloaddycji stanowią uniwersalne narzędzie syntezy związków karbo- i heterocyklicznych na drodze m.in. reakcji Dielsa-Aldera czy 1,3-dipolarnej cykloaddycji. Cykloaddycje wyższego rzędu (ang. *higher-order cycloadditions* – *HOC*), zachodzące z udziałem większej niż 6π liczby elektronów, stanowią ciągle rozwijający się obszar badawczy [3]. W ramach przeprowadzonych badań wykazaliśmy możliwość wykorzystania organokatalitycznych reakcji cykloaddycji w syntezie wybranych związków biologicznie ważnych [4]. Zastosowane podejścia wykorzystują chiralne aminy, *N*-heterocykliczne karbeny lub pochodne alkaloidów kory chinowej jako katalizatory reakcji umożliwiające ich realizację w sposób stereokontrolowany. Charakteryzują się wysoką efektywnością chemiczną i dają dostęp do produktów docelowych w sposób wysoce stereoselektywny.

Przedstawione badania zostały zrealizowane w ramach programu Opus (UMO-2016/23/B/ST5/01927, UMO-2021/41/B/ST4/03385) finansowanych przez Narodowe Centrum Nauki

Literatura:
[1] a) E. N. Jacobsen, A. Pfaltz, H. Yamamoto, Comprehensive Asymmetric Catalysis, Springer, Berlin (1999). b) K. Mikami, M. Lautens, New Frontiers in Asymmetric Catalysis, Wiley-Interscience, New Jersey (2007).
[2] P. I. Dalko, Ed. Comprehensive Enantioselective Organocatalysis: Catalysts, Reactions, and Applications, Wiley-VCH, Weinheim (2013).
[3] S. Frankowski, M. Romaniszyn, A. Skrzyńska, Ł. Albrecht, *Chem. Eur. J.* (2020) 26, 2120.
[4] a) P. Grzelak, M. Saktura, L. Sieroń, Ł. Albrecht, *Adv. Synth. Catal.* (2019) 361, 2274. b) S. Frankowski, A. Skrzyńska, Ł. Albrecht, *Chem. Commun.* (2019) 55, 11675. c) X.-Y. Gao, R.-J. Yan, B.-X. Xiao, W. Du, Ł. Albrecht, Y.-C. Chen, *Org. Lett.* (2019) 21, 9628. d) A. Skrzyńska, S. Frankowski, A. Topolska, M.; Dyguda, X.-Y. Gao, C.-J; Xu, Y.-C. Chen, Ł. Albrecht, *Chem. Commun.* (2021) 57, 1667. e) J. Kowalska, B. Łukasik, S. Frankowski, L. Sieroń, Ł. Albrecht, *Adv. Synth. Catal.* (2022) 364, 3607. f) A. Cieśliński, S. Frankowski, Ł. Albrecht, *Chem. Commun.* (2023) 59, 7655. g) A. Cieśliński, A. Skrzyńska, A. Przydacz, Ł. Albrecht, *Org. Chem. Front.* (2024) 11, 1700. h) B. Łukasik, J. Ossowski, S. Frankowski, Ł. Albrecht, *Adv. Synth. Catal.* (2024) 366, 704. i) J. Kowalska, A. Cieśliński, J. Alemán, Ł. Albrecht, *Adv. Synth. Catal.* (2025) 367, e202500016.

WSTRZYKIWALNE BIOKOMPOZYTY DO REKONSTRUKCJI KOŚCI GĄBCZASTEJ

Archana Pillai, Nicolas Maciejewicz-Kamiński, **Mirosława El Fray***

Wydział Technologii i Inżynierii Chemicznej, Zachodniopomorski Uniwersytet Technologiczny w Szczecinie, Al. Piastów 45, 71-310 Szczecin
**mirfray@zut.edu.pl*

Naprawa i regeneracja uszkodzonej kości po urazie lub infekcji stanowi duże wyzwanie, zwłaszcza w przypadku kości beleczkowej (wysoce porowatej) na dystalnym końcu [1]. Przykładem jest uszkodzenie nasady dalszej kości promieniowej (złamanie Collesa), które w przypadku złamania niestabilnego (wieloodłamowego, zmieżdżeniowego) wymaga leczenia chirurgicznego. Stosuje się wówczas stabilizację odłamów metalową płytką lub drutami Kirschnera. Metoda ta jednak jest obarczona ryzykiem infekcji lub uszkodzeniem nerwów oraz koniecznością powtórnej operacji usunięcia drutów lub płytek.

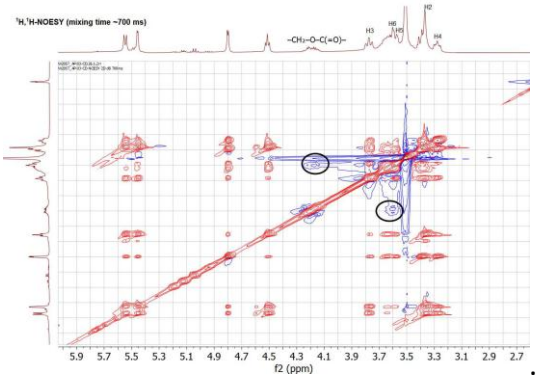
Dlatego zastąpienie drutów lub płytek biomateriałami ulegającymi degradacji w czasie stanowi wyzwanie, które postanowiono rozwiązać opracowując nowe biokompozyty nadające się do małoinwazyjnego wprowadzenia (wstrzyknięcia) w miejsce urazu. Fotoutwardzalne hydrożele supramolekularne oferują ogromny potencjał w zakresie terapii małoinwazyjnych i regeneracyjnych [2], dlatego w niniejszej pracy zaprojektowano polimerowe sieci supramolekularne utwardzane promieniowaniem UV, pochodzące z metakrylowanych prekursorów telechelicznych na bazie laktydu. Materiały te zostały zaprojektowane tak, aby tworzyć struktury supramolekularne poprzez kompleksowanie inkluzyjne z α-cyklodekstryną, oferując możliwość regulacji właściwości mechanicznych dopasowanych do rekonstrukcji kości beleczkowatej. Wykorzystując zsyntezowane struktury supramolekularne przygotowano biokompozyty zawierające hydroksyapatyt (HAp) i mikrosfery alginianowe w celu naśladowania struktury i właściwości macierzy kostnej oraz zwiększenia bioaktywności [3]. Wstępne badania cytotoksoczności materiałów przeprowadzono przy użyciu komórek fibroblastów L929.

Materiały i metody

Poli(glikol etylenowy) (PEG) M_w= 600 g/mol, dimer diol (DLD), M_w=547 g/mol, L-laktyd (LA), 2-etyloheksanian cyny(II) ($Sn(Oct)_2$), bezwodnik metakrylowy, α-cyklodekstryna (α-CD), octan 2-(2-etoksyetoksy)etylu (DEGEEA), Irgacure 2959 (fotoinicjator), N-winyl-2-pirolidon (NVP), N-izopropylakryloamid (NIPAM) i hydroksyapatyt (HAp) zostały użyte w postaci dostarczonej. Mikrosfery alginianowe wytworzono metodą jonowego żelowania alginianu sodu w obecności $CaCl_2$. Zsyntezowane makromonomery zakończone grupami matakrylowymi poddano inkluzyjnemu kompleksowaniu z α-CD w stosunku 1:2, tworząc supramolekularne struktury polirotaksanu. Fotoutwardzalne i termoczułe materiały przygotowano poprzez dodanie NIPAM i Irgacure 2959 (2,0 % mas.) do makromerów metakrylowanych w NVP i DEGEEA. Biokompozyty wytworzono w sposób analogiczny dodając zmienną zawartość HAp (od 20 do 60% wag.) oraz 5% mikosfer alginianowych. Próbki naświetlano światłem UV o natężeniu 20 mW/cm² w atmosferze N_2 w temperaturze 25°C i 37°C. Opisaną procedurę syntezy i sieciowania zastosowano dla obydwu prekursorów, tj. bazujących na PEG_{600} i DLD.

Wyniki i dyskusja

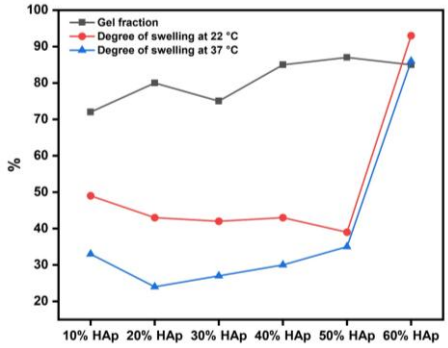
Badania ^{1}H NMR potwierdziły pomyślne utworzenie zarówno hydrofilowych prekursorów PEG–LA, jak i hydrofobowych prekursorów DLD–LA. Badania GPC wykazały wartości M_n wynoszące ~3,3 kDa (PEG-LA) i ~1,2 kDa (DLD-LA) przy PDI = 2. Badania techniką 2D NMR NOESY kompleksów zawierających hydrofilowy PEG600 oraz hydrofobowy DLD potwierdziły utworzenie polipseudorotaksanu (Rys. 1).



Rys. 1 Widmo 2D NMR NOESY kompleksu m[PLA-PEG_{600}-PLA] z α-CD

Badania pęcznienia w wodzie destylowanej i oznaczenia frakcji żelowej (Rys. 2) wykazały, że zawartość frakcji żelowej kompozytów nieznacznie zmienia się wraz

z udziałem zawartości HAp (od 70 do 83%). Biokompozyty wykazały wyższe pęcznienie w wodzie w temp. 22 °C niż układy badane w temp. 37 °C, co powietrza dualny mechanizm sieciowania (ekspozycja na UV i temperaturę bliską LCTS NIPAM).



Rys. 2 Wyniki frakcji żelowej i pęcznienia biokompozytów m[PLA-DLD-PLA]-CD o różnej zawartości HAp.

Testy cytotoksyczności *in vitro* wykazały >70% żywotność komórek dla wszystkich materiałów, co wskazuje na biozgodnośc komórkową nowych biokompozytów.

Wnioski

Hydrofilowe makromonomery m[PLA-PEG-PLA]-CD i hydrofobowe m[PLA-DLD-PLA]-CD stanowią nową platformę materiałów podatnych na fotosieciowanie w obecności promieniowania UV. Dzięki wprowadzeniu do struktury termoczułego polimeru NIPAM można uzyskać dualny i synergiczny efekt stabilizacji struktury sieci w temperaturze 37°C (ludzkiego ciała). Dzięki wprowadzeniu HAp i mikrosfer alginianowych otrzymano biozgodne biokompozyty, których właściwości umożliwiają ich wstrzykiwanie, tym samym wskazując na możliwości wykorzystania ich w technikach małoinwazyjnych. Przydatność opracowanych materiałów do zastosowań w rekonstrukcji kości gąbczastej zostanie oceniona w badaniach przeklinicznych z wykorzystaniem królików na podstawie zgody Komisji Etycznej.

Praca powstała w ramach projektu badawczego pt. „Nowe biomateriały na podstawie supramolekularnych i termoczułych sieci polimerowych” UMO-2023/49/B/ST11/04005 finansowanego przez Narodowe Centrum Nauki.

Literatura:

[1] Meena et al. *Journal of Family Medicine and Primary Care*. (2014) 3(4), 325
[2] Bertsch, P., Diba, M., Mooney, D. J., & Leeuwenburgh, S. C. *Chemical Reviews*. (2022) 123(2),

834-873.
[3] Pillai A., El Fray M., Zgłoszenie patnetowe P.453100 (2025)



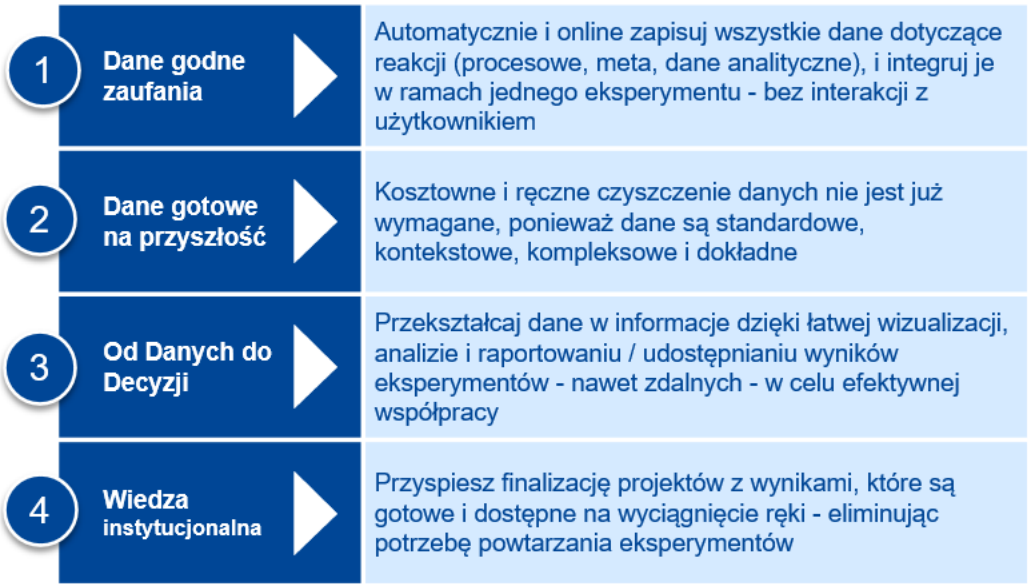
WYKŁADY SPONSORÓW

AUTOMATYZACJA SYNTEZ I ANALIZ - DLACZEGO MARNUJEMY CZAS MĄDRYCH LUDZI NA PROSTE CZYNNOŚCI

Marcin Krzyżostaniak[*1]

[1]*Mettler-Toledo Sp. z o.o. , Poleczki 21, 02-822 Warszawa*
[*]*marcin.krzyzostaniak@mt.com*

Naukowcu – Kim jesteś? Co jest twoją unikatową umiejętnością?
Jak dane pozbawione kontekstu mogą fałszować rozumienie procesu.
Zmiana myślenia (i nauczania), a nie aparatura głównym czynnikiem efektywności w badaniach.



Rys. 1. Wpływ na naukę (i biznes)

Labo24.pl TWÓJ PARTNER W LABORATORIUM

Paulina Pohl

Labo24 Sp. z o. o., ul. Gen. Sowińskiego 5, 44-100 Gliwice
paulina.pohl@labo24.pl

Firma Labo24 działa od 1999 roku i przez cały ten czas dynamicznie rozwija się na rynku wyposażenia laboratoriów. Jednym z ważnych kroków w jej historii było włączenie do zespołu zakładu szklarskiego- Wytwórnia Przyrządów Laboratoryjnych- najstarsza działająca w branży laboratoryjnej w Polsce. Siedziba firmy mieści się w Gliwicach na ul. Gen. Sowińskiego 5.

W zakresie działalności Labo24 specjalizuje się w kompleksowym wyposażeniu laboratoriów- dostarczając meble, urządzenia oraz akcesoria laboratoryjne. Firma obsługuje zarówno jednostki naukowo-badawcze (uczelnie wyższe, instytuty), jak i klientów z sektora przemysłowego: chemicznego, farmaceutycznego, spożywczego czy kosmetycznego. Oferta firmy obejmuje m.in. aparaturę szklaną i procesową wykonaną ze szkła borokrzemowego, porcelanę, podstawowe i zaawansowane sprzęty laboratoryjne, plastiki oraz meble.

Labo24 może zaoferować swoim klientom zarówno standardowe wyposażenie laboratoriów, jak i bardziej wyspecjalizowane rozwiązania dostosowane do indywidualnych potrzeb. Firma posiada zespół pracowników, którzy dobrze znają procesy chemiczne i sprzęt laboratoryjny- co przekłada się na wsparcie doradcze i partnerskie podejście do klienta.

labo24.pl
Twój partner w laboratorium

SEKCJA CHEMII BIOORGANICZNEJ



WYKŁADY SEKCYJNE

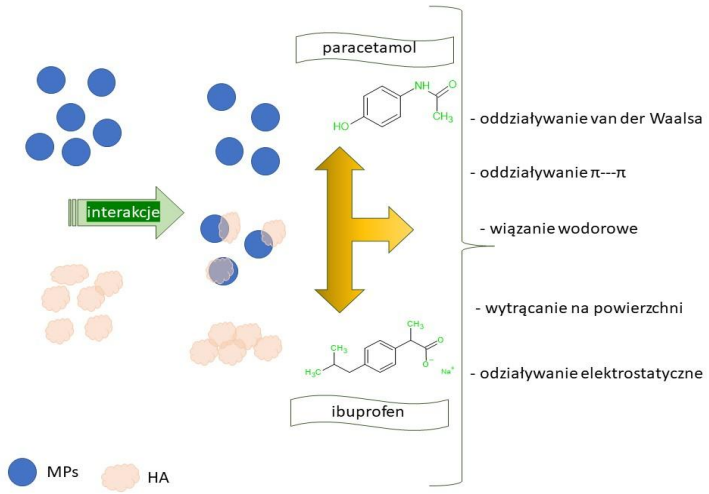
WPŁYW KWASÓW HUMUSOWYCH NA ROZPRZESTZRENIANIE SIĘ ZANIECZYSZCZEŃ W ŚRODOWISKU

Anna Parus[*1,2], Joanna Zembrzuska[1], Tomaš Cajthmal[2]

[1]*Wydział Technologii Chemicznej, Politechnika Poznańska, Berdychowo 4, 60-965 Poznań*
[2]Institute for Environmental Studies, Faculty of Science, Charles University, Benátská 433/2, 128 00 Praha, Czech Republic
[*]*anna.parus@put.poznan.pl*

Kwasy humusowe (HA), stanowiące główną frakcję naturalnej materii organicznej, są uznawane za kluczowy regulator losów zanieczyszczeń w środowisku glebowym i wodnym. Ich właściwości fizykochemiczne – zdolność do tworzenia kompleksów z minerałami ilastymi, modyfikowania polarności powierzchni cząstek czy regulowania aktywności mikroorganizmów – sprawiają, że HA bezpośrednio kształtują mobilność, biodostępność i trwałość ksenobiotyków [1,2]. Oddziaływania te mogą działać w dwóch kierunkach: z jednej strony HA mogą zwiększać retencję zanieczyszczeń poprzez immobilizację w matrycy glebowej, a z drugiej – sprzyjać ich przemieszczaniu się w głąb profilu glebowego, konkurując o miejsca sorpcyjne czy zmieniając właściwości sorbentów.

Obecnie jednymi z najczęściej wykrywanych zanieczyszczeń w środowisku są związki faramceutyczne oraz mikroplastiki (cząstki o wielkości poniżej 5 mm). Oba te zanieczyszczenia trafiają do środowiska ze względu na duże zapotrzebowanie i niewłaściwą utylizację. Po przedostaniu się do gleby lub zbiorników wodnych, ulegają różnym procesom m.in. sorpcji, degradacji, biotransformacji oraz wymywaniu, ale również mogą oddziaływać ze sobą i materią organiczną znajdująca się w nim. Wszystkie te procesy wpływają na ich akumulację i biodostępność.
Mikroplastiki ze względu na niską polarność i duży stosunek powierzchni do objętości, adsorbują zanieczyszczenia, w tym związki faramceutyczne poprzez oddziaływania hydrofobowe, elektrostatyczne, van der Waalsa, wiązania wodorowe i oddziaływania π–π, co zostało zobrazowane na rysunku 1.



Rys. 1. Schemat przedstawiający oddziaływania pomiędzy mikroplastikami a związkami farmaceutycznymi oraz kwasami humusowymi

Na przykładzie oddziaływania ze związkami farmaceutyczynimi – jednymi z najczęściej wykrywanymi zanieczyszczeniami środowiska – widać ogromną złożoność tych procesów. Paracetamol (acetaminofen) podobnie jak ibuprofen, obecny powszechnie w glebach i wodach powierzchniowych, podlega procesom sorpcji zależnym od właściwości gleby [3–5]. W warunkach współwystępowania mikroplastiku, zwłaszcza polichlorku winylu (PVC), HA modulują retencję i agregację cząstek, wpływając tym samym na transport farmaceutyków i ich potencjalne ryzyko środowiskowe [6]. Podobne mechanizmy obserwuje się w przypadku ibuprofenu – modelowego niesteroidowego leku przeciwzapalnego [7-9]. Sorpcja tego związku na mikroplastikach zależy od rodzaju polimeru i warunków środowiskowych [10,11], a obecność HA może zarówno ograniczać, jak i wzmacniać te procesy poprzez tworzenie powłok na cząstkach polimerów lub sferyczne blokowanie miejsc aktywnych (Rys. 1) [12,13].

Rola HA wykracza zatem poza proste oddziaływania molekularne. Są one istotnym elementem ekokorony powstającej na powierzchni mikroplastików [13], kształtują warunki redoks, wpływają na mobilność metali [14] i regulują aktywność mikroorganizmów glebowych, co może wpływać na losach farmaceutyków w środowisku.

Obecny stan badań wskazuje, że HA należy traktować jako naturalny bufor procesów sorpcji i desorpcji, którego działanie może wspierać bioremediację [1,2], ale jednocześnie może sprzyjać mobilizacji zanieczyszczeń w określonych warunkach środowiskowych. Zrozumienie tego dynamicznego balansu wymaga integracji eksperymentów laboratoryjnych (wsadowych i kolumnowych), badań molekularnych i modelowania obliczeniowego, aby możliwe było przewidywanie rozprzestrzeniania się farmaceutyków i mikroplastiku w glebach i wodach.

Przedstawiona analiza wskazuje, że kwasy humusowe stanowią centralny czynnik regulujący losy farmaceutyków i mikroplastiku w środowisku. Ich rola jako naturalnych regulatorów sorpcji i mobilności sprawia, że mogą być postrzegane zarówno jako „sprzymierzeńcy" w ograniczaniu ryzyka ekologicznego, jak i czynniki wspierające transport zanieczyszczeń. Wobec narastającej presji antropogenicznej, dalsze badania nad HA są kluczowe zarówno dla rzetelnej oceny ryzyka środowiskowego, jak i dla projektowania skutecznych strategii rekultywacji oraz ochrony ekosystemów.

Praca ta została sfinansowana ze środków Ministerstwa Nauki i Szkolnictwa Wyższego (subwencja Politechniki Poznańskiej).

Literatura:

[1] P. Ampong, H. Antu, *Soil Biol. Biochem*. (2022) 167, 108595.
[2] H. Antu, P. Ampong, *Environ. Res*. (2025) 243, 117201.
[3] R. Vieira, J. Silva, *Sci. Total Environ*. (2024) 924, 171657.
[4] R. Kodešová, V. Kočárek, *J. Hazard. Mater.* (2015) 286, 440–450.
[5] R. Kodešová, P. Klement, *Sci. Total Environ*. (2023) 856, 159098.
[6] Y. Wei, J. Chen, Environ. *Sci. Technol*. (2024) 58, 6742–6753.
[7] J. Guo, Y. Li, Environ. Pollut. (2018) 239, 889–897.
[8] Y. Li, L. Liu, *Sci. Total Environ*. (2018) 644, 435–444.
[9] Z. Liu, K. Wang, *J. Hazard. Mater*. (2019) 364, 132–140.
[10] W. Oh, Y. Park, *Chemosphere* (2016) 153, 435–443.
[11] A. Nizam, M. Xie, *Sci. Total Environ*. (2025) 902, 166123.
[12] Y. Chi, Y. Chen, *J. Colloid Interface Sci.* (2023) 642, 62–73.
[13] J. Chen, P. Yu, *Environ. Pollut*. (2023) 323, 121214.
[14] Ł. Medyńska-Juraszek, R. Jadhav, *J. Soils Sediments* (2022) 22, 2853–2865.

WŁAŚCIWOŚCI PRZECIWDROBNOUSTROJOWE CIEKŁYCH PRODUKTÓW PIROLIZY

Agnieszka Nowak[*1], Daniel Nowakowski[2]

[1]Instytut Biologii, Biotechnologii i Ochrony Środowiska, Wydział Nauk Przyrodniczych, Uniwersytet Śląski w Katowicach, PL
[2]Energy and Bioproducts Research Institute, Aston University, Birmingham, UK
[*] agnieszka.a.nowak@us.edu.pl

Nadmierna chemizacja rolnictwa i wielu gałęzi przemysłu stanowi obecnie istotny problem zarówno zdrowotny jak i ekologiczny, stąd poszukuje się alternatywnych substancji pochodzenia naturalnego, które mogłyby być używane jako zamienniki związków syntetyzowanych chemicznie. Jednymi z szeroko badanych pod tym względem substancji są produkty procesu pirolizy, w której substratem jest różnego rodzaju odpadowa biomasa pochodzenia roślinnego. Przykładem jest piroliza odpadów rolniczych (np. słomy), która stanowi proces przyjazny dla środowiska, ponieważ pozwala ograniczyć ilość odpadów organicznych, które często są spalane w sposób niekontrolowany, emitując szkodliwe zanieczyszczenia. Dodatkowo proces ten dostarcza produktów o wartości dodanej: fazę stałą stanowi biowęgiel stosowany m.in. w polepszaczach gleby poprawiających jej żyzność i strukturę, jak również w biokompozytach, czy w absorbentach. Ponadto jako produkty uboczne procesu powstają bio-olej i gazy pirolityczne, które są testowane jako alternatywa dla paliw kopalnych. Dzięki temu piroliza wpisuje się w ideę gospodarki o obiegu zamkniętym, wspierając zrównoważone rolnictwo i zmniejszając presję na środowisko naturalne.

W ostatnim czasie coraz większą uwagę poświęca się również fazie wodnej powstającej w procesie pirolizy, w literaturze nazywanej kwasem pirolitycznym (pyrolignoeus acid), czy octem drzewnym (wood vinegar). W skład kwasu pirolitycznego wchodzą różne związki organiczne, w tym kwas octowy i fenole, które nadają mu właściwości przeciwdrobnoustrojowe. To właśnie dzięki działaniu bakterio- i grzybobójczemu jest on szeroko badany w kierunku użyteczności w rolnictwie, przemyśle farmaceutycznym, kosmetycznym, czy w medycynie. Problemem do rozwiązania pozostaje ustalenie składu kwasu pirolitycznego optymalnego dla jego właściwości bójczych. Aby móc wprowadzać go do użytku na

większą skalę, należy zbadać mechanizmy jego działania, biodostępność, toksyczność, bezpieczeństwo stosowania oraz możliwości produkcji w formie różnych preparatów. Niezbędne jest również określenie wydajności działania w zależności od warunków fizykochemicznych, czy jego wpływu na organizmy różnych środowisk.

Celem przeprowadzonych badań była ocena i porównanie właściwości bakterio- i grzybobójczych kwasu pirolitycznego uzyskanego ze słomy pszenicznej oraz peletu z drewna sosnowego. Oprócz standardowej charakterystyki fizykochemicznej uzyskanego produktu, zbadano również hamowanie wzrostu wybranych szczepów bakterii gramdodatnich (*Staphylococcus epidermidis*), gramujemnych (*Escherichia coli*) oraz grzybów (*Stachybotrys chartarum* i *Aspergillus niger*).

Opóźnienie i/lub zahamowanie wzrostu *E. coli* obserwowano już w stężeniu 0,05% kwasu pirolitycznego, a stężenie 0,2% i wyższe całkowicie hamowały wzrost tych bakterii. Najniższe stężenie hamujące wzrost *S. epidermidis* na poziomie 10% wynosiło 0,025%. Wykazano również hamujący wpływ zarówno fazy ciekłej jak i substancji lotnych wchodzących w skład kwasu pirolitycznego na wzrost badanych gatunków grzybów.

Uzyskane wyniki stanowią punkt wyjścia do prowadzenia dalszych badań w kierunku praktycznych antybakteryjnych i przeciwgrzybiczych zastosowań wodnej frakcji powstającej w procesie pirolizy, do niedawna uznawanej za odpad.

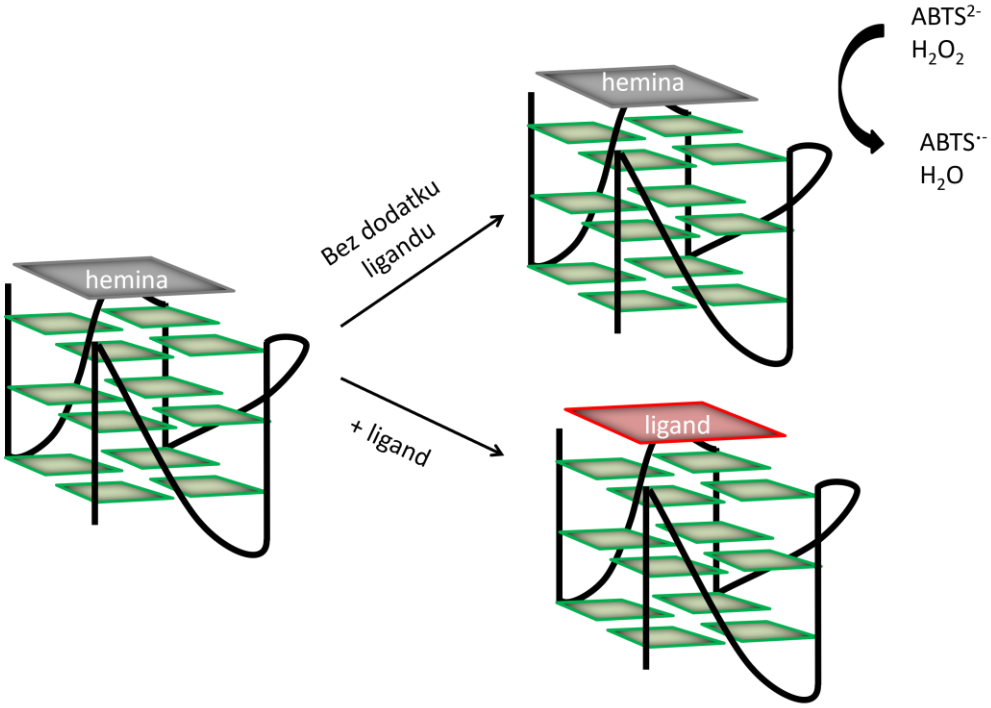
Badania częściowo realizowane były w ramach projektu „Antybakteryjne właściwości kwasu pirolitycznego – przyjazna dla środowiska alternatywa dla bakteriobójczych środków chemicznych” pozyskanych w konkursie „SWOBODA BADAŃ – EDYCJA V” na sfinansowanie działań badawczych pracowników Uniwersytetu Śląskiego w Katowicach

METODA SELEKCJI LIGANDÓW ODDZIAŁUJĄCYCH Z STRUKTURĄ G-KWADRUPLEKSU Z ZASTOSOWANIEM DNAZYMU O AKTYWNOŚCI PEROKSYDAZY

Joanna Kosman[*1]

[1]*Zakład Chemii Analitycznej, Wydział Chemii, Uniwersytet im. Adama Mickiewicza, ul. Uniwersytetu Poznańskiego 8, 61-614 Poznań*
[*]*kosman@amu.edu.pl*

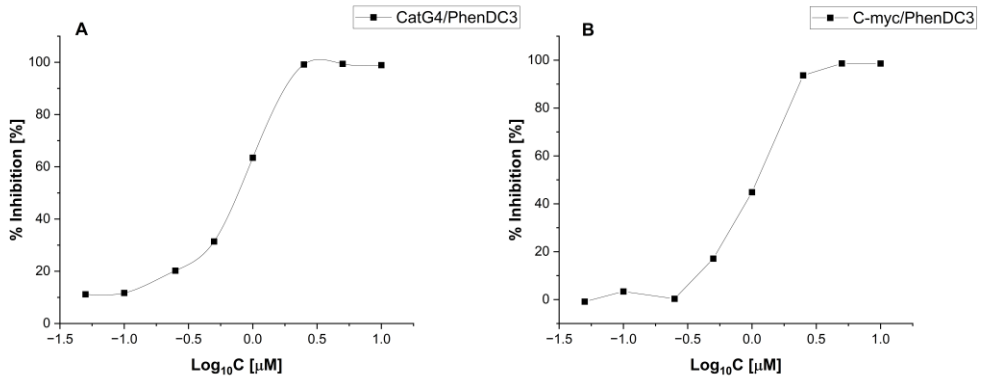
G-kwadrupleksy (G4) są czteroniciowymi strukturami tworzącymi się na odcinkach DNA bogatych w reszty guanozyny [1]. Tworzone są przez tetrady złożone z 4 guanin, które ułożone są warstwowo na sobie. Dodatkowo struktura stabilizowana jest poprzez oddziaływanie z kationem metalu, najczęściej kationem potasu lub sodu [2]. Zainteresowanie tymi strukturami wynika z faktu, że sekwencje zdolne do tworzenia tych struktur występują w telomerach jak i wielu promotorach onkogenów [3]. Ten fakt spowodował, że badania nad G-kwadrupleksami skupiły się nad poszukiwaniem ligandów, które byłyby w stanie stabilizować tą strukturę [4-6]. Stabilizacja struktury G-kwadrupleksu w promotorze onkogenu powoduje zatrzymanie jego ekspresji. Ligandy te są więc poszukiwane jako potencjalne leki antynowotworowe. Większość badań w kierunku poszukiwania ligandów G4 opiera się na projektowaniu cząsteczek, a następnie przeprowadzeniu badań z zastosowaniem wielu technik aby scharakteryzować kompleks G-kwadrupleks/ligand. Badania te wymagają jednak dużego nakładu pracy. W tym celu opracowałam metodę przesiewową, która pozwala na porównanie zdolności ligandów do wypierania heminy z kompleksu G-kwadrupleks/hemina (Rys. 1). Pozwoli to na szybkie porównanie różnorodnych związków już na pierwszym etapie badań i przeprowadzeniu pełnej charakterystyki tylko dla wybranych kandydatów. Kompleks G-kwadrupleks/hemina jest DNAzymem, który posiada aktywność peroksydazową [7-9] i w opracowanej metodzie wykorzystano reakcję katalizowana przez DNAzym pomiędzy ABTS (2,2-azobis(3-etylobenzotiazolino-6-sulfonian)) a H_2O_2, czego wynikiem jest barwny produkt.



Rys. 1. Zasada działania metody przesiewowej z wykorzystaniem DNAzymu o aktywności peroksydazy.

Metody przesiewowe czy z ang. skriningi opierają się wykorzystaniu testu (assayu) pozwalającego na określeniu zdolności badanych związków do wiązanie, inhibicji lub aktywacji badanej cząsteczki (białka lub kwasu nukleinowego). Ważnym elementem opracowania takiego testu jest dobór odpowiedniej kontroli pozytywnej, która posłuży za referencję. W moich badaniach wybrałam jako kontrolę pozytywną PhenDC3 [10], który jest jednym z ligandów wiążących G-kwadrupleks, który jest dostępny handlowo. Badania wykonano z zastosowaniem dwóch oligonukleotydów zdolnych do tworzenia struktury G-kwadrupleksu: CatG4 (5’-TGGGTAGGGCGGGTTGGGAAA-3’), sekwencji opracowanej jako najlepszego aptameru dla heminy i C-myc (5’- TGAGGGTGGGTAGGGTGGGTAA-3’), sekwnecji występującej w promotorze genu c-Myc. W pierwszym etapie badań przeprowadzono optymalizację assayu poprzez dobranie optymalnego stężenia reagentów: DNA, heminy, ABTS i H_2O_2. W związku z tym, że zarówno hemina jak i biblioteki związków najczęściej są rozpuszczone w DMSO przeprowadzono test tolerancji DMSO. W tym celu reakcję prowadzono w zakresie od 0 – 5% DMSO. Wykazano, że obecność tylko w niewielkim stopniu obniża sygnał analityczny i w zakresię 0,5 do 5% zmiany

sygnału są nieznaczne. Aby określić IC_{50} dla wybranej kontroli pozytywnej wykonano pomiary w zakresie 0,025 – 10 µM dla każdej z badanych sekwencji DNA. Wyniki przedstawiono na rysunku 2. IC_{50} dla CatG4 i C-myc wynosiło 1 µM. Zostało więc osiągnięte gdy stosunek PhenDC3 dla G-kwadrupleksu wynosił 1:1. PhenDC3 jest jednym z ligandów, które najsilniej wiążą G-kwadrupleks dlatego z łatwością wypierają heminę z DNAzymu. W zakresie 2-10 µM inhibicja jest zbliżona do 100% w obu przypadkach.



Rys. 2. Krzywe zależności procentu inhibicji sygnału pochodzącego od DNAzymu od stężenie ligandu PhenDC3 dla: A: DNAzymu opartego na CatG4 i B: DNAzymu opartego na C-myc. Warunki. 1 µM CatG4 lub C-myc, 1 µM hemina, 0.05-10 µM PhenDC3, 10 mM Tris-HCl (pH=8.0), 100 mM KCl, 1 mM ABTS, 1 mM H_2O_2.

Następnie wykonano płytkę walidacyjną aby potwierdzić działanie assayu w końcowych warunkach pomiarowych. Na podstawie otrzymanych wyników wyznaczono współczynnik Z'. To narzędzie statystyczne pozwala na określenie jakości assayu i zakłada się, że gdy wartość Z' jest powyżej 0.5 to assay jest dobrej jakości. Dla badanych układów G4/PhenDC3 wyznaczono Z' 0.9462 dla CatG4 i 0.937 dla C-myc. Wykonano mini-skrining dla wybranych potencjalnych ligandów zdolnych do wiązania struktury G-kwadrupleksu. Wyniki pokazały, że część z związków była zdolna do inhibicji sygnału jednak żaden z związków nie miał takiej zdolności do wiązania G-kwadrupleksu jak kontrola pozytywna PhenDC3. Ligandy, które jednak wykazały zdolność do inhibicji sygnału pochodzącego od DNAzymu mogą być wybrane do potencjalnej optymalizacji struktury w celu opracowania ligandów o lepszych właściwościach wiązania G-kwadrupleksu. Dodatkowo, badania zostały wykonane na niewielkiej ilości wybranych związków. Dalsze badania wymagałyby użycia większej biblioteki związków.

Literatura:
[1] M.L. Bochman, K. Paeschke, V.A. Zakian *Nat. Rev. Genet.* (2012) 13, 770-780.
[2] M. Nishio, K. Tsukakoshi, K. Ikebukuro *Biosens. Bioelectron.* (2021) 178, 113030.
[3] D. Rhodes, H.J. Lipps *Nuc. Acids Res.* (2015) 43, 8627-8637.
[4] A.M. Burger, F. Dai, C.M. Schultes, A.P. Reszka, M.J. Moore, J.A. Double, S. Neidle *Cancer Res.* (2005) 65, 1489-1496.
[5] G. Kuang, M. Zhang, S. Kang, D. Hu, X. Li, Z. Wei, X. Gong, L.K. An, Z.S. Huang, B. Shu, D. Li *J. Med. Chem.* (2020) 63, 9136-9153.
[6] D. Drygin, A. SiddiquiJain, S. O'Brien, M. Schwaebe, A. Lin, J. Bliesath, C.B. Ho, C. Proffitt, K. Trent, J.P. Whitten, J.K.C. Lim, D. Von Hoff, K. Anderes, W.G. Rice *Cancer Res.* (2009) 69, 7653-7661.
[7] P. Travascio, Y. Li, D. Sen *Chem. Biol.* (1998) 5, 505-517.
[8] J. Kosman, B. Juskowiak *Anal. Chim. Acta* (2011) 707, 7-17.
[9] A. Shukla, M.S. Nair Int. *J. Biol. Macromol.* (2025) 323 147033.
[10] R. Halder, J.-F. Riou, M.-P. Teulade-Fichou, T. Frickey, J.S. Hartig *BMC Res. Notes* (2012) 5, 138.

SEKCJA CHEMII BIOORGANICZNEJ



KOMUNIKATY

NAJPROSTSZE FORMY ŻYCIA POD LUPĄ – REKONSTRUKCJA OTOCZEK KOMÓRKOWYCH BAKTERII GRAM-DODATNICH I GRAM-UJEMNYCH

Emilia Krok*[1]

[1]Wydział Inżynierii Materiałowej i Fizyki Technicznej, Politechnika Poznańska, Piotrowo 3, 61-138 Poznań
[*]emilia.krok@put.poznan.pl

Błony komórkowe bakterii stanowią barierę, chroniącą wnętrze komórki przed nieustannie zmieniającymi się warunkami środowiskowymi, obejmującymi m.in. wahania pH, temperatury, wilgotności czy obecność substancji chemicznych. Jednocześnie osłona komórkowa bakterii musi pozostać wystarczająco przepuszczalna, aby umożliwiać transport niezbędnych składników odżywczych do wnętrza komórki oraz usuwanie z niej produktów przemiany materii. Ponadto, błony bakteryjne umożliwiają pobieranie DNA [1], wyrzut toksyn [2] oraz biorą udział w tworzeniu elementów odpowiedzialnych za ruch komórki bakteryjnej, takich jak pili i wici [3]. Bezpośrednia ekspozycja bakterii na potencjalnie szkodliwe czynniki zewnętrzne przyczyniła się do dynamicznej ewolucji złożonych otoczek osłaniających ich komórki.

Opracowanie prostych, lecz dokładnych modeli błon komórkowych bakterii jest kluczowym etapem w badaniach nad podstawowymi właściwościami fizykochemicznymi natywnych błon. Ogromna złożoność naturalnych błon, oraz różnorodność tworzących je związków chemicznych sprawiają, że badania ich podstawowych właściwości fizycznych są wyjątkowo skomplikowane. Zastosowanie modelowych układów pozwala badaczom na izolowanie i eliminację, często zakłócających, kaskad zdarzeń biochemicznych, które zachodzą w natywnych błonach. Umożliwia to skoncentrowanie się na analizie wybranych elementów strukturalnych błony, określonych procesów fizycznych czy pojedynczych reakcji następujących w odpowiedzi na modyfikacje środowiskowe. Ponieważ błony bakteryjne stanowią główny cel dla nowych antybiotyków [4], podejmowane są intensywne działania w kierunku opracowania ich modelowych odpowiedników. Modele te umożliwiają szybkie, wstępne testowanie związków przeciwbakteryjnych oraz ocenę ich potencjału w kontekście wdrożenia na rynek. Wykorzystanie modeli błon eliminuje

ryzyko związane z manipulacją żywymi komórkami bakteryjnymi, często należącymi do szczepów opornych na antybiotyki, upraszcza proces izolowania błon komórkowych oraz minimalizuje wymagania infrastrukturalne związane z hodowlą bakterii. Dostępność modelowych błon sprawia, że są one nieocenionym narzędziem badawczym w takich dziedzinach jak biofizyka, biochemia czy farmacja.

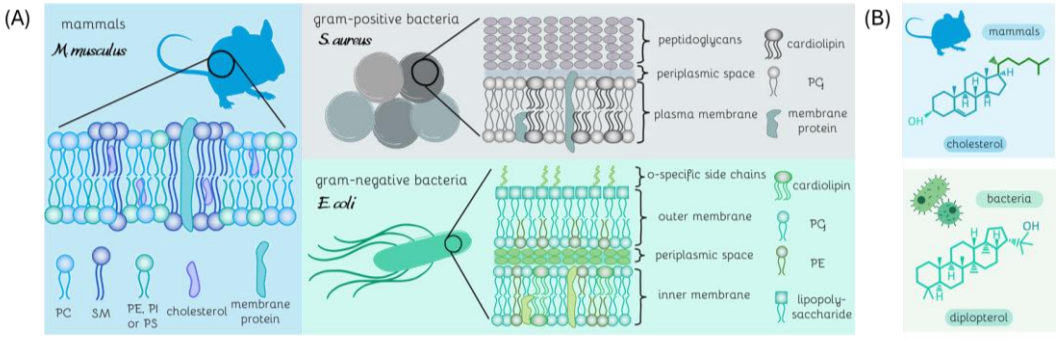
Aby ograniczyć trudności eksperymentalne związane z bezpośrednim badaniem systemów bakteryjnych *in vivo*, zaprojektowaliśmy i scharakteryzowaliśmy modele posiadające w pełni regulowany skład lipidowy, które umożliwiają badanie błon bakteryjnych w uproszczonej, planarnej formie. W niniejszej pracy zastosowane zostały dwuwarstwy lipidowe osadzone na stałym podłożu (z j. ang. supported lipid bilayers - SLBs), które są jednym z najczęściej używanych systemów badawczych do analizy interakcji lipid-lipid oraz lipid-białko. Ich wyjątkowa stabilność oraz kompatybilność z wieloma technikami pomiarowymi, takimi jak mikroskopia konfokalna, mikrowaga kwarcowa czy mikroskopia sił atomowych (AFM), czynią je niezastąpionym narzędziem w badaniach molekularnych [5]. Umożliwiają one analizę mechanizmów leżących u podstaw procesów biologicznych, które w złożonych natywnych błonach są niemożliwe do jednoznacznego wyodrębnienia i pełnego zrozumienia.

W ramach niniejszych badań opracowane zostały modele odwzorowujące błony zarówno bakterii Gram-dodatnich, jak i Gram-ujemnych, obejmujące różne poziomy złożoności składu lipidowego i organizacji strukturalnej. W błonach o zmiennych proporcjach fosfatydylocholiny (PC) oraz fosfatydyloetanoloaminy (PE) zaobserwowano, że wzrost zawartości PE prowadził do zwiększenia współczynnika dyfuzji błony. Efekt ten przypisać można różnicom geometrycznym pomiędzy gęściej upakowanymi lipidami PC a bardziej płynnymi, luźniej ułożonymi lipidami PE. Zwiększenie udziału fosfatydyloglicerolu (PG) w błonach zbudowanych z PC oraz PG wywoływało odwrotny efekt, skutkując obniżeniem współczynnika dyfuzji. Silne oddziaływanie jonów z naładowanymi cząsteczkami lipidowymi zwiększa ich upakowanie i uporządkowanie, a tym samym zmniejsza ich dyfuzję. Następnie z układów wyeliminowany został lipid PC, który chociaż powszechnie stosowany jest w modelowaniu bakteryjnych, nie występuje powszechnie w natywnych błonach komórek prokariotycznych. Stworzone zostały dwa typy błon: (i) zawierające wyłącznie lipidy nienasycone (DOPE i DOPG); (ii) zbudowane z lipidów posiadających jeden łańcuch nasycony (POPG i POPE). W kolejnym etapie wykonane zostały modele

wiernie odwzorowujące określone szczepy bakteryjne zarówno z grupy Gram-dodatnich, jak i Gram-ujemnych, w tym powszechnie używane w mikrobiologii szczepy, takie jak *Escherichia coli* (*E. coli*) oraz *Staphylococcus aureus* (*S. aureus*). Określone zostały fundamentalne cechy strukturalne (występowanie separacji fazowej) oraz właściwości dynamiczne (analiza dynamiki błon i mobilności lipidów) opracowanych modeli.

Idea występowania różnych form separacji fazowej oraz powstawania lokalnych heterogeniczności błony (tzw. domen lub tratw lipidowych) w komórkach eukariotycznych, choć początkowo kontrowersyjna, stanowi obecnie powszechnie akceptowaną hipotezę. Do niedawna uważano, że błony komórkowe bakterii są pozbawione jakiejkolwiek formy lateralnej organizacji, tworząc zamiast tego dwuwarstwy z jednorodnie rozmieszczonymi lipidami. Jednakże najnowsze publikacje dostarczają niezbitych dowodów, że błony niektórych szczepów zarówno bakterii Gram-dodatnich [6], jak i Gram-ujemnych [7] wykazują separację fazową. W ramach niniejszych badań odtworzone zostały lateralne heterogeniczności błony (domeny bogate w lipidy PE) w dwuwarstwach naśladujących błony bakterii *E. coli* i *B. subtilis*. Co ważne w obu tych szczepach *in vivo* potwierdzone zostało występowanie domen lipidowych zlokalizowanych w rejonach podziału komórki (septum) i na jej biegunach. Poszerzenie składu chemicznego wybranych układów o diplopterol – bakteryjny analog cholesterolu [8,9] wskazało, że pomimo uderzających podobieństw na poziomie budowy cząsteczkowej tych dwóch molekuł, wykazują one zaskakująco odmienny wpływ na strukturalne i dynamiczne właściwości błon komórkowych. Wykorzystanie Laurdanu - flourescencyjnej sondy wrażliwej na środowisko umożliwiło określenie wpływu diplopterolu na płynność oraz poziom upakowania błon. Pomimo znaczących podobieństw chemicznych, cholesterol i diplopterol mają odmienny wpływ na właściwości strukturalne i dynamiczne błon komórkowych.

Opracowane zaawansowane układy modelowe z pewnością okażą się niezwykle skuteczne w badaniach przesiewowych nowych środków przeciwbakteryjnych, w prowadzeniu analizy procesów biochemicznych związanych z błonami, a także w badaniu interakcji lipidów z białkami, biomolekułami i nanocząsteczkami, oferując nietoksyczne i w pełni przestrajalne platformy, wiernie odwzorowujące natywne błony komórek prokariotycznych.



Rys. 1. (A) Różnice w budowie eukariotycznych (panel niebieski) oraz prokariotycznych (panele szary i zielony) błon komórkowych (B) Różnice w budowie strukturalnej steroli: cholesterol odpowiadający za utrzymanie płynności błon eukariotycznych (po lewej) oraz prokariotyczny odpowiednik - diplopterol (po prawej).

Badania zostały sfinansowane ze środków Narodowego Centrum Nauki w ramach projektu badawczego Preludium-22 (2023/49/N/ST4/02140) oraz ze środków Ministerstwa Nauki i Szkolnictwa Wyższego (0512/SBAD/6219).

Literatura:

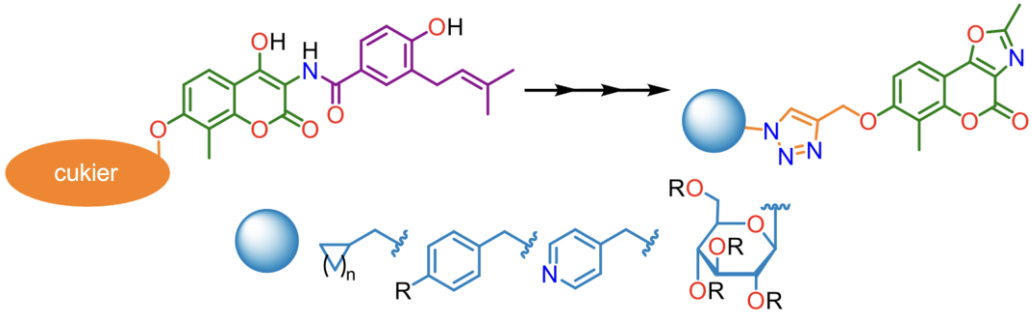
[1] J.C. Mell, R.J.J. Redfield *Bacteriol*. (2014) 196, 1471.
[2] C. Wandersman *Trends Genet.* (1992) 8, 317–22.
[3] D. Apel, M.G. Surette *Biochim. Biophys. Acta - Biomembr.* (2008) 1778, 1851–8.
[4] M.P. Mingeot-Leclercq, J.L. Décout *Med. Chem. Commun.* (2016) 7, 586–611.
[5] J.A. Jackman, N.J. Cho *Langmuir* (2020) 36, 1387–400.
[6] K. Matsumoto, J. Kusaka, A. Nishibori, H. Hara, *Mol. Microbiol.* (2006) 61, 1110–1117.
[7] M. Gohrbandt, A. Lipski, J. W. Grimshaw, J.A. Buttress, Z. Baig, B. Herkenhoff, S. Walter, R. Kurre, G. Deckers-Hebestreit, H. Strahl *EMBO J.* (2022) 41, e109800.
[8] J.P. Sáenz, D. Grosser, A.S. Bradley, T.J. Lagny, O. Lavrynenko, M. Broda, K. Simons *Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A.* (2015) 112, 11971–6.
[9] A. Mangiarotti, D. M. Genovese, C.A. Naumann, M. R. Monti, N. Wilke *Biochim. Biophys. Acta Biomembr.* (2019) 1861, 183060.

TRIAZOLOWE POCHODNE KUMARYNOWE JAKO INHIBITORY GYRAZY DNA

Aleksandra Leśniewska[*1], Wojciech Schilf[2], Maria Gdaniec[1], Piotr Przybylski[1]

[1]*Wydział Chemii, Uniwersytet im. Adama Mickiewicza, Uniwersytetu Poznańskiego 8, 61-614, Poznań*
[2]*Instytut Chemii Organicznej PAN, Kasprzaka 44/52, 01-224, Warszawa*
[*]*a.lesniewska@amu.edu.pl*

Kumaryny są produktami naturalnymi występującymi w naturze jako metabolity wtórne bakterii, roślin, grzybów oraz organizmów morskich. Związki te wykazują szerokie spektrum aktywności i oddziałują z licznymi enzymami, receptorami i szlakami sygnalizacyjnymi [1]. Rdzeń kumaryny zbudowany jest z pierścienia benzenowego skondensowanego z α-piranowym tworząc szkielet 2*H*-chromen-2-onu. Niniejsze badania dotyczą związku aminokumarynowego zawierającego jednostkę cukrową (pomarańczową) i amid aromatyczny (fioletowy). Podjęto próbę heterocyklizacji z jednoczesną modyfikacją "pomarańczowej" części. W ten sposób otrzymano serię nowego rodzaju oksazolowo-kumarynowych pochodnych zawierających ugrupowanie triazolowe. Wszystkie otrzymane związki zostały scharakteryzowane metodami spektroskopowymi (FT-IR, 1D i 2D NMR, EI), a ich struktury zostały potwierdzone strukturami w krysztale [2]. Określono przestrzenną orientację podstawnika triazolowego względem rdzenia kumarynowego [2].



Rys. 1. Schemat syntezy triazolowych pochodnych kumarynowych.

Literatura:
[1] G.S. Karatoprak, B. Dumlupinar, E. Celep, I.K. Celep, E.K. Akkol, E. Sobarzo-Sanchez. *Front. Pharmacol.* (2024) 15, 1423480.
[2] A. Leśniewska, W. Schilf, M. Gdaniec, P. Przybylski (2025) dane nieopublikowane.

WPŁYW STOSOWANIA BIOSTYMULATORÓW I STRESU SUSZY NA WZROST, PLONOWANIE ORAZ STAN ODŻYWIENIA DZIURAWCA ZWYCZAJNEGO (*HYPERICUM PERFORATUM* L.)

Jacek Rogalski[*1], Barbara Frąszczak[1], Paweł Rychlewski[2,3]

[1]Wydział Rolnictwa, Ogrodnictwa i Biotechnologii, Uniwersytet Przyrodniczy w Poznaniu, Wojska Polskiego 28, 60-637 Poznań
[2] Wydział Nauk o Żywności i Żywieniu, Uniwersytet Przyrodniczy, Wojska Polskiego 31, 60-624 Poznań
[3]Wydział Technologii Chemicznej, Politechnika Poznańska, Berdychowo 4, 61-131, Poznań
[*]jacek.rogalski@up.poznan.pl

Dziurawiec zwyczajny (*Hypericum perforatum* L.) jest cenioną rośliną zielarską. W ostatnich latach wykorzystanie *H. perforatum* znacznie wzrasta i obecnie jest on jedną z najczęściej użytkowanych roślin leczniczych na świecie, dzięki swoim szerokim właściwościom leczniczym czy kosmetycznym. Dziurawcowi przypisuje się wspomagające działanie w gojeniu ran skóry, egzemy, oparzeń, a także chorób przewodu pokarmowego [1, 2] Jego działanie uspakajające oraz antydepresyjne wykorzystywane jest przy łagodzeniu objawów depresji, nerwic oraz stanów lękowych [3]. Dziurawiec zwyczajny jest rośliną ruderalną o szerokim zasięgu geograficznym, obejmującym Europę, Azję (z wyłączeniem jej północnych krańców), Amerykę Północną, Australię oraz północną część Afryki. Preferuje stanowiska suche i dobrze nasłonecznione, takie jak łąki, pola uprawne oraz świetliste lasy. W warunkach klimatycznych Polski gatunek ten występuje powszechnie na całym terytorium kraju.

Rodzina *Hypericaceae*, do której należy dziurawiec, obejmuje około 400 gatunków, szeroko rozpowszechnionych na różnych kontynentach. Okres kwitnienia *H. perforatum* przypada na miesiące letnie – od czerwca do sierpnia. Surowiec zielarski pozyskiwany jest zazwyczaj dwukrotnie w ciągu sezonu wegetacyjnego poprzez ścinanie kwitnących szczytów pędów. Następnie materiał roślinny poddawany jest procesowi suszenia, który przeprowadza się w warunkach naturalnych – w cieniu i przy dobrej cyrkulacji powietrza – lub w suszarniach, w temperaturze nieprzekraczającej 35°C. Takie warunki obróbki mają na celu zachowanie biologicznie aktywnych związków zawartych w surowcu [3].

Jedną z ważniejszych substancji czynnych w zielu dziurawca odpowiedzialną za jego właściwości lecznicze jest hiperycyna. Ponadto w zielu znajdziemy takie grupy związków jak flawonoidy, proantocyjanidny, kwasy fenolowe, olejki eteryczne, ksantony oraz wiele innych [4 - 6].

Biostymulatory to związki organiczne lub nieorganiczne i / lub mikroorganizmy, które po aplikacji na rośliny stymulują procesy, prowadzące do poprawy wzrostu i produktywności roślin oraz tolerancji na stresy [7, 8].

Stres suszy może wywołać szereg zmian morfologicznych, fizjologicznych, biochemicznych i metabolicznych poprzez różne mechanizmy, ostatecznie obniżając wzrost, rozwój i produktywność roślin. Reakcje roślin na warunki stresowe są bardzo złożone i zależą też od innych czynników, takich jak gatunek, genotyp, wiek, czy wielkość rośliny, a także tempo progresji, czas trwania i intensywność występującego stres [9]. Rośliny wykształciły różne systemy obronne, aby uniknąć uszkodzeń oksydacyjnych spowodowanych suszą, w tym nadprodukcję metabolitów przeciwutleniających, które zatrzymują propagację oksydacyjnych reakcji łańcuchowych. W tym przypadku związki polifenolowe, takie jak kwasy fenolowe, flawonoidy, proantocyjnanidyny i antocyjany, odgrywają ważną rolę w zmniejszaniu szkodliwych skutków stresu [10]. Zwiększona produkcja tych metabolitów wtórnych podnosi wartość biologiczną surowca roślinnego. Efekt ten zależy od gatunku, intensywności stresu oraz fazy rozwojowej rośliny [11].

Celem doświadczenia było określenie wpływy zastosowania biostumulatorów oraz stresu suszy na wzrost, plonowanie, parametry fizjologiczne oraz zawartość mikro i makro – elementów w tkankach roślinnych. Uzyskane wyniki wykazały, że zastosowanie niektórych biostymulatorów może korzystnie wpływać na wzrost i rozwój dziurawca zwyczajnego, szczególnie w warunkach niekorzystnych dla roślin, takich jak susza. Jakkolwiek dobór biostymulatora powinien być dostosowany nie tylko do rodzaju stresu, ale także do celu uprawy (biomasa a zawartość substancji czynnych), ponieważ całkowite zapobieganie stresowi w roślinie może być niekorzystne z punktu widzenia jakości surowca zielarskiego.

Projekt sfinansowano ze środków Ministerstwa Nauki i Szkolnictwa Wyższego w ramach Strategii Uniwersytetu Przyrodniczego w Poznaniu w latach 2024-2026 w zakresie doskonalenia badań naukowych i prac rozwojowych w priorytetowych obszarach badawczych. Projekt nr: 5/W/5a/JG/2024.

Literatura:

[1] O. Ali, A. Ramsubhag, J. Jayaraman, *Plants* (2021) 10(3), 531.
[2] A.R. Bilia, S. Gallori, F.F. Vincieri *Life Sci.* (2002) 70(26), 3077–3096.
[3] O. Caliskan, J. Radusiene, K.E. Temizel, Z. Staunis, C. Cirak, D. Kurt, M.S. Odabas, *Ital. J. Agron*. (2017) 12(3), 918.
[4] S.S. Chatterjee, M. Nöldner, E. Koch, C. Erdelmeier *Pharmacopsychiatry* (1998) 31(S 1), 7–15.
[5] G. Franzoni, G. Cocetta, B. Prinsi, A. Ferrante, L. Espen *Hortic*. (2022) 8(3), 189.
[6] K. Jędrzejko, M. Kozłowski, M. Maniara *Ann. Acad. Med. Siles.* (2009) *63*(2), 24–35.
[7] Y. Ma, M.C. Dias, H Freitas *Front. Plant Sci.* (2020) 11, 591911.
[8] T. Mennini, M. Gobbi *Life Sci.* (2004). *75*(9), 1021–1027.
[9] Z. Saddiqe, I. Naeem, A. Maimoona *J. Ethnopharmacol.* (2010) 131(3), 511–521.
[10] S. Turek *Postępy fitoterapii* (2005) 80-86. .
[11] Y. Yao, T. Kang, L. Jin, Z. Liu, Z. Zhang, H. Xing, M. Li *Plant Physiol. Biochem*. (2019). 139, 613–619.

MODYFIKACJE ANTYBIOTYKÓW POLIENOWYCH WYKAZUJĄCYCH WŁAŚCIWOŚCI PRZECIWGRZYBICZE

Ewelina Smolarz[*1], Wojciech Schilf[2], Paweł Stączek[3], Anita Ciesielska[3], Maria Gdaniec[1], Piotr Przybylski[*1]

[1]Wydział Chemii, Uniwersytet im. Adama Mickiewicza, Uniwersytetu Poznańskiego 8, 61-614 Poznań
[2]Instytut Chemii Organicznej, Polska Akademia Nauk, Marcina Kasprzaka 44/52, 01-224 Warszawa
[3]Wydział Biologii i Ochrony Środowiska, Uniwersytet Łódzki, Banacha 12/16, 90-237 Łódź
[*]ewelina.smolarz@amu.edu.pl piotr.przybylski@amu.edu.pl

Makrolidy to związki chemiczne, których charakterystyczną cechą jest obecność w strukturze antybiotyku makrocyklicznego laktonu z przyłączonymi jednostkami cukrowymi. Antybiotyki makrolidowe można podzielić ze względu na wielkość pierścienia laktonowego. Wyróżnia się antybiotyki makrolidowe 14-, czy 15-członowe, do których zaliczane są m.in. klarytromycyna i azytromycyna, ale także antybiotyki o znacznie większych pierścieniach laktonowych, do których przedstawicieli zaliczane są m.in. amfoterycyna B oraz pimarycyna- antybiotyki polienowe. Makrolidy polienowe ze względu na swoje przeciwgrzybicze właściwości zalazły zastosowanie m.in. w leczeniu grzybiczych infekcji skóry, czy spojówek. Przeciwgrzybiczy mechanizm działania polienów opiera się na zaburzaniu integralności błony biologicznej grzybów. Dokładny mechanizm działania pimarycyny (**PIM**) na poziomie molekularnym nie został jeszcze wyjaśniony [1-4]. Synteza nowych pochodnych pimarycyny (**PIM**) ma na celu otrzymanie związków wykazujących poprawione właściwości przeciwgrzybicze i fizykochemiczne w odniesieniu do antybiotyku macierzystego.

Otrzymano nowe pochodne pimarycyny ze zmodyfikowaną częścią cukrową antybiotyku. Struktura tych pochodnych antybiotyku została potwierdzona poprzez wykorzystanie metod spektroskopowych i spektrofotometrycznych (FT-IR, 1D i 2D NMR, ESI-MS) [5].

Literatura:
[1] P. Przybylski *Curr. Org. Chem*. (**2011**) 15, 328–374.
[2] A. Janas, P. Przybylski *Eur. J. Med. Chem*. (**2019**) *182,* 111662.

[3] A. Janas, K. Pyta, M. Gdaniec, P. Przybylski *J. Org. Chem. (***2022)** *87* (5), 3758–3761.
[4] J.F. Aparicio, et.al. *Appl. Microbiol. Biotechnol.* (**2016**) *100,* 61–78.

[5] E. Smolarz, W. Schilf, F. Bartl, P. Stączek, A. Ciesielska, M. Gdaniec, P. Przybylski, Dane nieopublikowane (**2025)**

POCHODNE BENZYLIDENU JAKO POTENCJALNE SENSORY LUMINESCENCYJNE ALBUMINY SUROWICY BYDLĘCEJ – BADANIE SELEKTYWNOŚCI INTERAKCJI

Małgorzata Kowalewska[1], Patryk Szymaszek[1], Filip Petko[1,2], Mariusz Galek[2], Joanna Ortyl*[1,2,3]

[1]Politechnika Krakowska, Wydział Inżynierii i Technologii Chemicznej, Warszawska 24, 31-155 Kraków
[2]Photo HiTech Ltd., Bobrzyńskiego 14, 30-348 Kraków, Polska
[3]Photo4Chem Ltd., Lea 114, 30-133 Kraków, Polska
[*]j.ortyl@pk.edu.pl

W ostatnich latach sensory luminescencyjne zdobywają coraz większą popularność ze względu na wysoką czułość i selektywność w wykrywaniu małych biocząsteczek, takich jak białka. Pozwalają one na szybkie i precyzyjne wykrywanie i oznaczanie molekuł, których detekcja i identyfikacja innymi metodami często wymaga drogiej i skomplikowanej aparatury oraz jest czasochłonna [1]. Stąd rosnące zainteresowanie fluorymetrycznymi metodami do identyfikacji protein. Pośród białek, albuminy surowicy są najczęściej występującymi białkami osocza krwi zwierząt, gdzie pełnią rolę nośników białkowych. Odpowiadają za transport leków i cząsteczek bioaktywnych oraz utrzymanie ciśnienia ontycznego krwi. Albumina surowicy bydlęcej (BSA) to dobrze przebadane białko używane często w badaniach jako modelowe, ze względu na niski koszt, homologię strukturalną do albuminy surowicy ludzkiej oraz zdolność do wiązania licznych ligandów [2, 3].

Przeprowadzono podstawową charakterystykę spektroskopową nowych pochodnych benzylidenu, obejmującą pomiary absorbancji, fluorescencji oraz stabilności fotochemicznej. Uzyskane wyniki wykazały silną fluorescencję i dobrą fotostabilność, co potwierdza ich potencjał jako sensory luminescencyjne. Przeanalizowano interakcje BSA-fluorofor poprzez miareczkowanie BSA fluoroforem i fluoroforu BSA. Z uzyskanych danych spektrofluorymetrycznych obliczono parametry wiązania. Dla oceny skuteczności badanych związków przeprowadzono porównanie z komercyjną sondą fluorescencyjną – kwasem 8-anilino-1-naftalenosulfonowym (ANS). Badane związki wykazały zbliżone parametry oddziaływań z BSA do kontroli.

W celu oceny selektywności interakcji przeprowadzono testy w obecności różnych jonów metali, takich jak Na^{+}, Mg^{2+}, Fe^{3+} oraz wybranych biomolekuł, w tym cholesterolu, glukozy i hemoglobiny. Badane pochodne wykazały wysoką selektywność luminescencji względem BSA. Zaobserwowano wrażliwość sygnału jedynie na nieliczne badane jony i biocząsteczki. Uzyskane wyniki potwierdzają potencjał badanych pochodnych benzylidenu jako selektywnych sensorów fluorescencyjnych albuminy.

Podziękowania: Badania finansowane w ramach konkursu nr 2024/ABM/03/KPO/ nr projektu KPOD.07.07-IW.07-0125/24 pt.: „Tytuł Przedsięwzięcia: Luminescencyjne teranostyczne związki o działaniu przeciwnowotworowym, czyli połączenie terapii fotodynamicznej i diagnostyki poprzez obrazowanie w jednej cząsteczce oraz opracowanie drukowanych 3D miejscowych systemów mikroigłowych celem zapewnienia precyzyjnej zindywidualizowanej terapii onkologicznej” z Krajowego Planu Odbudowy i Zwiększania Odporności, będącego elementem Inwestycji D3.1.1 Kompleksowy rozwój badań w zakresie nauk medycznych i nauk o zdrowiu, projekt finansowany ze środków Agencji Badań Medycznych. Badania finansowane w ramach projektu finansowanego przez Ministerstwo Nauki i Szkolnictwa Wyższego pt.: „Studenckie koła naukowe tworzą innowacje”, SKN/SP/630040/2025.

Literatura:

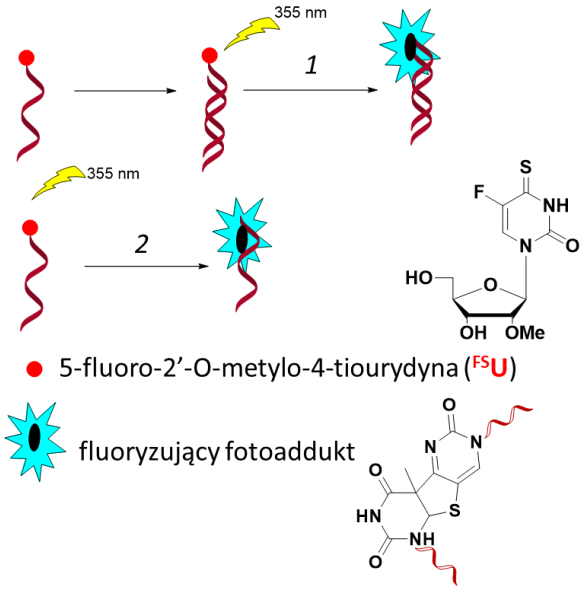
[1] Y. He, Z. Yu, J. He, H. Zhang, Y. Liu, B. Lei *Sens. Actuators B Chem.* (2018) 262, 228–235.
[2] X. Gu, Q. Chen, Z. Fang *Dyes Pigments* (2017) 139, 334–343.
[3] K. Ghosh, S. Rathi, D. Arora *J. Lumin* (2016) 175, 135-140.

5-FLUORO-4-TIOURYDYNA JAKO CZYNNIK FOTOZSZYWAJĄCY UMOŻLIWIAJĄCY DETEKCJĘ I IZOLACJĘ DNA O OKREŚLONEJ SEKWENCJI

Joanna Nowak-Karnowska*

Zakład Chemii Analitycznej, Wydział Chemii, Uniwersytet im. Adama Mickiewicza, Uniwersytetu Poznańskiego 8, 61-614 Poznań
**j.nowak@amu.edu.pl*

Sondy DNA zawierające modyfikację w postaci czynników fotozszywających mogą służyć m.in. do badania, wykrywania i identyfikacji wybranych fragmentów kwasów nukleinowych. 5-Fluoro (^{FS}**U**) i 5-chloro-4-tiourydyna (^{ClS}**U**) należą do pochodnych nukleozydów, które pod wpływem promieniowania elektromagnetycznego (hv > 300 nm) ulegają reakcji fotozszywania z tymidyną, prowadzącej do otrzymania fotoadduktu o właściwościach fluorescencyjnych (λ_{em} = 460 nm) (Rys. 1) [1].



*Rys. 1. Schemat reakcji fotozszywania z udziałem oligonukleotydów zawierających 5-fluoro-2'-O-metylo-4-tiourydynę (^{FS}**U**) (1: fotozszywanie międzyniciowe, 2: fotozszywanie wewnątrzniciowe).*

Wprowadzenie ^{FS}**U** lub ^{ClS}**U** do fragmentu DNA skutkuje, po selektywnym wzbudzeniu promieniowaniem UVA, powstaniem fluorescencyjnego międzyniciowego produktu fotozszywania. Dotychczas przebadany został szereg oligonukleotydów znakowanych ^{FS}**U** i ustalono sekwencyjną zależność międzyniciowej oraz wewnątrzniciowej reakcji fotozszywania z tymidyną [2, 3]. Ponadto zaproponowany został mechanizm międzyniciowego fotozszywania dupleksu DNA zawierającego 5-chloro-2'-deoksy-4-tiourydynę (^{ClS}**dU**). Proces ten obejmuje najpierw utworzenie termicznie odwracalnego wiązania krzyżowego pomiędzy ^{ClS}**dU** i tymidyną w nici docelowej (powstanie produktu przejściowego w postaci tietanu), a następnie jego przekształcenie w termicznie stabilny, fluorescencyjny fotoaddukt. Ostatnio przeprowadzone badania wskazują na możliwość wykorzystania oligonukleotydów znakowanych ^{FS}**U** i ^{ClS}**U** do wykrywania DNA o określonej sekwencji. W tym celu otrzymano sondę w postaci oligonukleotydu zawierającego ^{FS}**U** opartą na sekwencji komplementarnej do fragmentu genu E6 wirusa HPV-16. Przeprowadzono testy selektywności sondy w reakcji fotozszywania z oligonukleotydem o sekwencji pochodzącej z genu E6 wirusa HPV-16 oraz z oligonukleotydami o sekwencji niekomplementarnej, które potwierdziły selektywność sondy, również wobec fragmentów zawierających pojedyńcze mutacje [3]. Ponadto otrzymano sondę oligonukleotydową zawierającą ^{FS}**U** oraz biotynę, która po reakcji fotozszywania z nicią docelową związana została na kulkach superparamagnetycznych zawierających streptawidynę. W kolejnym etapie kulki magnetyczne zostały bezpośrednio użyte w reakcji PCR. Wykazano również, że opisana metoda wykorzystująca fotozszywanie oraz oddziaływanie streptawidyna-biotyna może być z powodzeniem stosowana w złożonych matrycach biologicznych, takich jak surowica ludzka [4].

Literatura:

[1] B. Skalski, K. Taras-Goślińska, A. Dembska, Z. Gdaniec, S. Franzen *J. Org. Chem.* (2010) 75, 621-626.

[2] J. Nowak-Karnowska, Z. Chebib, J. Milecki, S. Franzen, B. Skalski *Chembiochem* (2014) 15, 2045-2049.

[3] J. Nowak-Karnowska, K. Taras-Goślińska, S. Haider, B. Skalski *J. Org. Chem.* (2024) 89, 17155-17162.

[4] J. Nowak-Karnowska, P. Woźniak, J. Żubertowski, B. Rubiś, A. Dembska *Microchem. J*. (2025) 218, 115434.

MONITORING STĘŻENIA ESTROGENÓW W ŚCIEKACH KOMUNALNYCH – STUDIUM PRZYPADKU OCZYSZCZALNI ŚCIEKÓW ŚREDNIEJ WIELKOŚCI

Marianna Piosik*[1], Anastazja Borisławska[2], Wiktoria Skotarczak[1], Joanna Zembrzuska[2], Izabela Kruszelnicka[1]

[1]Instytut Inżynierii Środowiska i Instalacji Budowlanych, Poznań
[2]Instytut Chemii i Elektrochemii Technicznej, Poznań
**marianna.piosik@put.poznan.pl*

Wstęp: Estrogeny: estron (E1), 17α-estradiol (E2α), 17β-estradiol (E2β), estriol (E3) oraz 17α-etynyloestradiol (EE2) należą do mikrozanieczyszczeń endokrynnie czynnych, zdolnych do wywoływania efektów biologicznych przy stężeniach śladowych. W klasycznych układach mechaniczno-biologicznego oczyszczania ścieków (CAS) ich redukcja jest zmienna i zależna od warunków eksploatacyjnych oraz matrycy. Praca prezentuje studium przypadku oczyszczalni średniej wielkości w Chwałkowie (Środa Wlkp.), eksploatowanej od 2003 r. i odprowadzającej ścieki do rzeki Moskawy, z osadem czynnym i podwyższonym usuwaniem związków biogennych.
Cel i zakres pracy: Celem badań było: (i) monitorowanie E1, E2α, E2β, E3 i EE2 w ściekach surowych i oczyszczonych w warunkach rzeczywistego obiektu,
(ii) ocena przydatności zastosowanej ścieżki analitycznej do ilościowych oznaczeń w złożonej matrycy ścieków.
Pobory prowadzono w stałych punktach (dopływ/odpływ) w okresie 10.2024–06.2025.
Metodyka: Pobór próbek: PN-ISO 5667-10:2021-11.
Przygotowanie próbek: ekstrakcja typu QuEChERS z oczyszczaniem matrycy → derywatyzacja → oznaczanie HPLC–MS/MS (MRM).
Walidacja: liniowość 0,001–0,1 µg/mL, R^2 = 0,998–0,999; LOD = 0,002–0,003 µg/mL, LOQ = 0,006–0,009 µg/mL. Odzyski ≥78% (E1 96±5%, E2α 78±3%, E2β 78±7%, E3 78±8%, EE2 93±6%).
Wyniki: Wszystkie docelowe anality były wykrywalne w dopływie i – na niższych poziomach – w odpływie; profil stężeń cechowała istotna zmienność sezonowa (wzrosty wiosną, szczególnie dla E2β). W przekroju analitów E3 utrzymywał się na najwyższych poziomach w obu strumieniach. Sporadycznie rejestrowano epizody, w

których stężenia w odpływie przewyższały wartości w dopływie dla tego samego analitu.

Tab. 1 Rzędy wielkości i zakresy obserwowane w próbkach (10.2024–06.2025):

Analit	**Zakres w dopływie [µg/L]**	**Zakres w odpływie [µg/L]**	**Uwagi**
E1 (estron)	0,115 – 31,73	0,249 – 8,316	Miejscami odpływ > dopływ
E2α (17α-estradiol)	0,298 – 34,35	0,116 – 24,17	Zwykle widoczna redukcja po oczyszczaniu
E2β (17β-estradiol)	0,009 – 183,6	<LOQ – 130,6	Silna sezonowość; wzrosty wiosną
E3 (estriol)	2,967 – 1211	0,863 – 1058	Dominujący komponent w obu strumieniach
EE2 (17α-etynyloestradiol)	0,797 – 16,63	0,771 – 49,61	Najmniejsza amplituda sezonowa w dopływie; epizody odpływ > dopływ

Wnioski:

– Estrogeny utrzymują się w ściekach oczyszczonych na poziomach niższych niż w dopływie, przy wyraźnej zmienności sezonowej (wzrosty wiosną).

– E3 stanowił dominujący komponent w badanym zestawie, co podkreśla znaczenie przemian w układzie i udziału form sprzężonych w interpretacji.

– Ocena „skuteczności" usuwania wymaga serii kampanii i uwzględnienia efektów matrycowych; pojedyncze porównania dopływ/odpływ mogą być mylące.

– Uzyskane wyniki wspierają kierunek modernizacji klasycznego CAS o rozwiązania „czwartego stopnia" z kontrolą produktów ubocznych.

Literatura

[1] A. Borisławska, *Ocena zanieczyszczenia elementów środowiska wodnego wybranymi estrogenami*, praca magisterska, PP, 2025. Promotor: J. Zembrzuska

[2] W. Skotarczak, *Monitoring stężenia estrogenów w ściekach komunalnych – studium przypadku*, praca magisterska, PP, 2025. Promotor: I. Kruszelnicka

Badania sfinansowano przez Ministerstwo Nauki i Szkolnictwa Wyższego [0713/SBAD/1013, 0713/SBAD/1014, 0911/SBAD/2504].

SYNTEZA I ANALIZA STRUKTURALNA DITIOKARBAMINIANOWYCH POCHODNYCH KOLCHICYNY

Alicja Wijata[*1], Jan Janczak[2], Adam Huczyński[1]

[1]Zakład Chemii Medycznej, Wydział Chemii, Uniwersytet im. Adama Mickiewicza, Uniwersytetu Poznańskiego 8, 61-614 Poznań
[2]Instytut Niskich Temperatur i Badań Strukturalnych, Polska Akademia Nauk, Okólna 2, 50-422 Wrocław
[*]alicja.wijata@amu.edu.pl

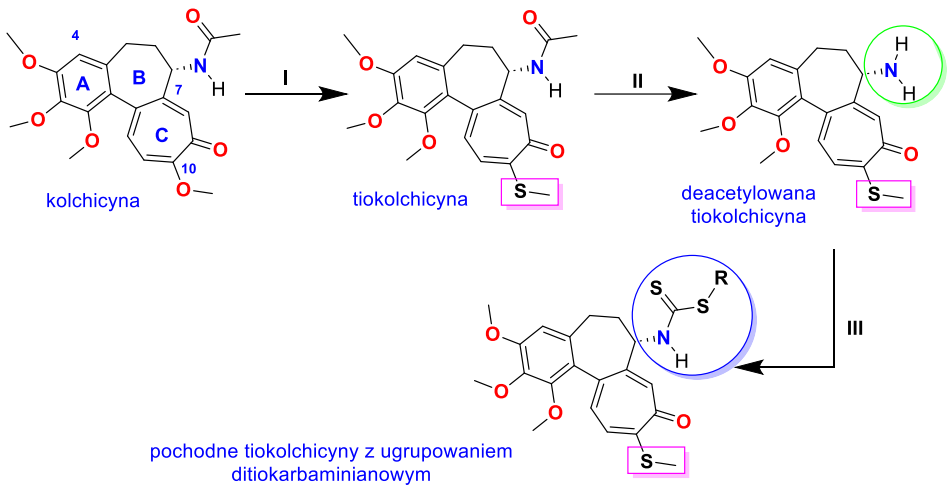
Kolchicyna (Schemat 1) to naturalny alkaloid pozyskiwany z zimowita jesiennego (*Colchicum autumnale*), charakteryzujący się silnym działaniem biologicznym. Już w starożytności stosowano ją jako lek przeciwzapalny, natomiast współcześnie znajduje zastosowanie głównie w terapii ostrych napadów dny moczanowej. Ponadto wykorzystywana jest w leczeniu rodzinnej gorączki śródziemnomorskiej, rogowacenia słonecznego, choroby Behçeta oraz nawrotowego zapalenia osierdzia [1, 2]. Struktura kolchicyny obejmuje trzy pierścienie: trimetoksyfenylowy (A), tropolonowy (C) oraz sztywny siedmioczłonowy pierścień (B)[3]. Najistotniejszą rolę w oddziaływaniu z kolchicynowym miejscem wiążącym (*colchicine binding site - CBS*) odgrywają pierścienie fenylowy i tropolonowy, a analizy SAR (*Structure-Activity Relationship*) wykazały, że modyfikacje w pozycjach C-4, C-7 i C-10 mogą istotnie poprawiać właściwości biologiczne związku [4-11]. Mechanizm działania kolchicyny polega na destabilizacji mikrotubul poprzez zahamowanie ich polimeryzacji, co skutkuje zatrzymaniem procesu mitozy, zaburzeniami w formowaniu wrzeciona podziałowego oraz indukcją apoptozy [12]. W konsekwencji związek ten wykazuje silne działanie antyproliferacyjne, a ponadto ogranicza rozwój nowotworów poprzez hamowanie procesów angiogenezy. Kolchicyna, mimo korzystnych mechanizmów działania, nie znalazła zastosowania w onkologii ze względu na wysoką toksyczność wobec zdrowych tkanek [13-14]. Z tego względu intensywnie badane są analogi kolchicyny, celem utrzymania wysokiej aktywności antyproliferacyjnej przy ograniczonej toksyczności wobec komórek prawidłowych. W konsekwencji pochodne kolchicyny stanowią strukturę wiodącą w projektowaniu nowych związków o potencjale przeciwnowotworowym.

Głównym celem interdyscyplinarnego projektu było opracowanie wydajnych metod modyfikacji kolchicyny, analiza strukturalna i ocena aktywności cytostatycznej otrzymanych pochodnych wobec czterech linii komórek nowotworowych, w tym również komórek nowotworowych z rozwiniętą opornością wielolekową. W ramach badań podjęto zatem próbę syntezy serii związków należących do grupy ditiokarbaminianów.

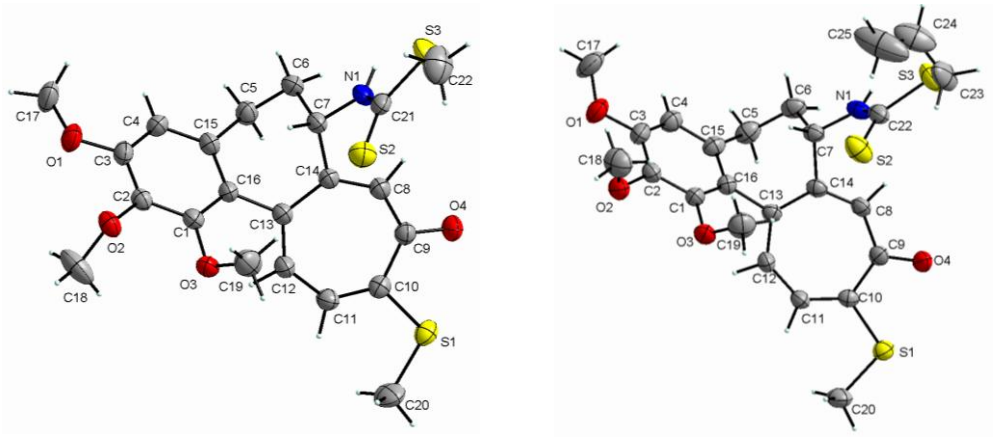
Ditiokarbaminiany to ważna klasa związków chemii medycznej o szerokim spektrum aktywności biologicznej, obejmującym m.in. działanie przeciwbakteryjne, przeciwwirusowe i przeciwnowotworowe. Strukturalnie są pochodnymi dwusiarczku węgla z charakterystyczną grupą ditiokarbaminową (-N-CS_2^-), której stabilność zapewnia rezonans między atomem azotu a grupą tiokarbonylową. Dzięki temu grupa ta może działać jako donor i akceptor elektronów, tworząc trwałe kompleksy z jonami metali przejściowych. Dobór podstawników pozwala dodatkowo modulować właściwości elektronowe, stwarzając możliwości projektowania związków o większej selektywności i lepszym profilu farmakologicznym [15]. Połączenie strukturalnych motywów kolchicyny i grupy ditiokarbaminianowej stanowi obiecującą strategię projektowania nowych inhibitorów miejsca kolchicynowego, opartą na synergistycznym wykorzystaniu ich właściwości biologicznych, co hipotetycznie zwiększy potencjał terapeutyczny nowych pochodnych.

Modyfikacje chemiczne zaplanowane były na siarkowej pochodnej kolchicyny ze względu na jej jeszcze wyższą aktywność biologiczną oraz większy potencjał w oddziaływaniu na tubulinę w porównaniu do związku macierzystego. Substytucja grupy metoksylowej w pozycji C-10 przez grupę tiometylową zwiększa powinowactwo do kolchicynowego miejsca wiążącego [16].

Opracowana strategia syntetyczna obejmowała etapowe modyfikacje kolchicyny (Schemat 1), prowadzące do uzyskania pochodnej z wolną grupą aminową, wykorzystanej następnie w dalszych reakcjach. W ich wyniku otrzymano nowe związki ditiokarbaminianowe, których struktury potwierdzono metodami spektroskopowymi, spektrometrycznymi i krystalograficznymi. Na Rys. 1 przedstawiono dwie z trzech wykrystalizowanych pochodnych. Dotychczas otrzymano część zaprojektowanych pochodnych, natomiast synteza kolejnych związków wchodzących w skład planowanej serii jest w toku. Kompletny zestaw tiokolchicynowych ditiokarbaminianów zostanie poddany ocenie aktywności przeciwnowotworowej.



Schemat 1. Zaprojektowane ścieżki syntezy nowych pochodnych tiokolchicyny. Odczynniki i warunki: ***(I)*** *CH_3SNa, CH_3OH, reflux;* ***(II)*** *dwuetapowy proces:* ***a)*** *2M HCl, CH_3OH, reflux;* ***b)*** *Na_2CO_3;* ***(III)*** *dwuetapowy proces w jednym naczyniu:* ***a)*** *CS_2, NEt_3, ACN;* ***b)*** *RX.*



Rys. 1. Struktury krystalograficzne dwóch ditiokarbaminianowych pochodnych tiokolchicyny: z podstawnikiem ***(a)*** *metylowym i* ***(b)*** *allilowym.*

Badania finansowane były w ramach projektu IDUB (nr 136/13/SNŚ/0011), którego kierownikiem jest mgr Alicja Wijata.

Literatura:
[1] Y. Molad *Curr. Rheumatol. Rep.* (2002) 4, 252-256.
[2] B. Dasgeb, D. Kornreich, K. McGuinn, L. Okon, I. Brownell, D. L. Sackett *Br. J. Dermatol.* (2018) 178, 350-356.
[3] M. Rubicondo, G. Ciardelli., C. Mattu, J. A. Tuszynski *Drug Discov. Today* (2025) 30, 104312.
[4] D. Czerwonka , E. Maj, J. Wietrzyk, A. Huczyński *Bioorg. Med. Chem. Lett.* (2021) 52, 128382.
[5] J. Krzywik, A. Nasulewicz-Goldeman, W. Mozga, J. Wietrzyk, A. Huczyński *ACS Omega* (2021) 6, 26583-26600.
[6] J. Krzywik, E. Maj, A. Nasulewicz-Goldeman, W. Mozga, J. Wietrzyk, A. Huczyński *Bioorg. Med. Chem. Lett.* (2021) 47, 128197.
[7] J. Krzywik, M. Aminpour, J. Janczak, E. Maj, M. Moshari, W. Mozga, J. Wietrzyk, J. A. Tuszyński, A. Huczyński *Eur. J. Med. Chem.* (2021) 215, 113282.
[8] J. Krzywik, M. Aminpour, E. Maj, W. Mozga, J. Wietrzyk, J. A. Tuszyński, A. Huczyński *Molecules* (2020) 25, 3540.
[9] U. Majcher, A. Urbaniak, E. Maj, M. Moshari, M. Delgado, J. Wietrzyk, F. Bartl, T. C. Chambers, J. A. Tuszynski, A. Huczyński *Cells* (2018) 7, 192.
[10] A. Urbaniak, F. Jousheghany, S. Piña-Oviedo, Y. Yuan, Urszula Majcher-Uchańska, G. Klejborowska, A. Moorjani, B. Monzavi-Karbassi, A. Huczyński, T. C. Chambers *J. Biochem. Mol. Toxicol.* (2020) 34, 22487.
[11] D. Czerwonka, S. Sobczak, E. Maj, J. Wietrzyk, A. Katrusiak, A. Huczyński *Molecules* (2020) 25, 1180.
[12] Y. Lu, J. Chen, M. Xiao, W. Li, D. D. Miller *Pharm. Res.* (2012) 29, 2943-2971.
[13] C. Angelidis, Z. Kotsialou, C. Kossyvakis, A.-R. Vrettou, A. Zacharoulis, F. Kolokathis, V. Kekeris, G. Giannopoulos *Curr. Pharm. Des.* (2018) 24, 659-663.
[14] V. Mulkareddy, C. Sokach, E. Bucklew, A. Bukari, A. Sidlak, I. M. Harrold, A. Pizon, S. Reis *JACC Case Rep* (2020) 2, 678-680.
[15] S. D. Shinde , A. P. Sakla, N. Shankaraiah *Bioorg. Chem.* (2020) 105, 104346.
[16] T. Kozaka, K. Nakagawa-Goto, Q. Shi, C.-Y. Lai, E. Hamel, K. F. Bastow, A. Brossi, K.-H. Lee *Bioorg. Med. Chem. Lett.* (2010) 20, 4091-4094.

MODULACJA BŁON LIPIDOWYCH SPECYFICZNA DLA STEROIDÓW: PROGESTERON DZIAŁA POPRZEZ MECHANIZM ODMIENNY OD CHOLESTEROLU

Anna Lągowska[*1], Emilia Krok[1], Maria Domańska[2], Piotr Setny[2], Łukasz Piątkowski[1], Hanna Orlikowska-Rzeźnik[1]

[1]Wydział Inżynierii Materiałowej i Fizyki Technicznej, Politechnika Poznańska, Piotrowo 3, 60-965 Poznań
[2]Centrum Nowych Technologii, Uniwersytet Warszawski, Banacha 2c, 02-097 Warszawa
[*]anna.lagowska@doctorate.put.poznan.pl

Funkcjonalność hormonów steroidowych jest nierozerwalnie związana z ich interakcją z błonami komórkowymi. Bezpośrednie oddziaływnie steroidów z receptorami sygnałowymi wewnątrz komórki prowadzi do zmian w ekspresji genów [1]. Co istotne, doniesienia literaturowe sugerują, że steroidy mogą indukować odpowiedzi komórkowe w sposób niegenomowy dzięki interakcji z receptorami śródbłonowymi [2] oraz w sposób niespecyficzny, na przykład poprzez aktywną zmianę właściwości fizykochemicznych błony [3]. Badanie mechanizmów molekularnych leżących u podstaw tych interakcji może ułatwić zrozumienie genezy stanów patologicznych związanych z brakiem równowagi hormonalnej.

Przedstawione badania koncentrują się na analizie wpływu żeńskiego hormonu płciowego – progesteronu – na właściwości fizykochemiczne modelowych błon lipidowych. Wykorzystując fluorescencyjną mikroskopię konfokalną, sondy wrażliwe na zmiany lokalnego środowiska i technikę odzyskiwania fluorescencji po wygaszeniu impulsem światła (ang. *Fluorescence Recovery After Photobleaching* FRAP), przeanalizowane zostały zarówno strukturalne, jak i dynamiczne właściwości biomimetycznych błon lipidowych, złożonych z nienasyconej fosfatydylocholiny, sfingomieliny i wybranego steroidu. Badania te poparte zostały wynikami symulacji dynamiki molekularnej (ang. *Molecular Dynamics*, MD), i to właśnie połączenie wszystkich wybranych metod pozwoliło na zrozumienie mechanizmu interakcji progesteronu z błoną lipidową (Rys. 1.)

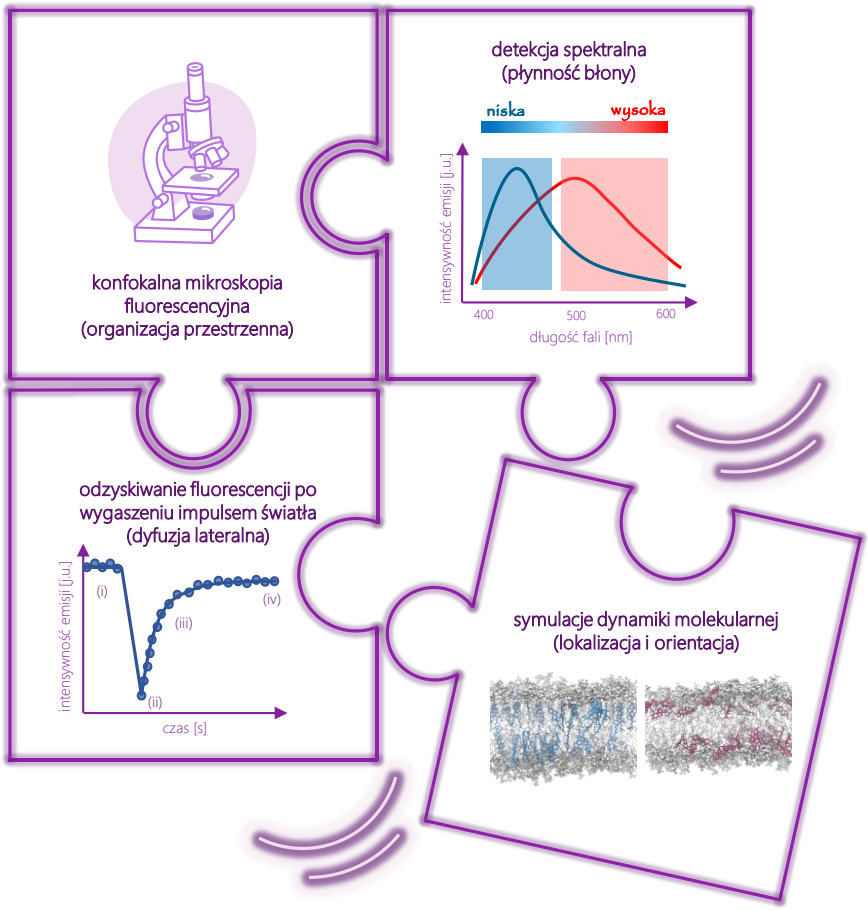
Nasze badania pokazują, że progesteron wyraźnie utrudnia proces separacji fazowej w błonie. Obniża napięcie liniowe na granicy faz, zmieniając cyrkularność domen. Aby

zrozumieć sposób jego interakcji z biomimetyczną błoną lipidową wykorzystaliśmy sondę wrażliwą na zmiany lokalnej płynności. Jednak wpływ progesteronu na stopień uporządkowania lipidów jest bardziej subtelny, niż ten obserwowany w przypadku cholesterolu. Istotne zmiany zauważalne są wyłącznie w przypadku błon wykazujących separację fazową, co pozwala wnioskować, że mechanizm interakcji progesteronu z błoną jest inny, niż ten dla cholesterolu. Zmiany nie wynikają zatem ze specyficznych interakcji lipid – hormon steroidowy, ale raczej ze zdolności progesteronu do zakłócania procesu separacji fazowej. Mechanizm ten różni się od mechanizmu działania cholesterolu, który sprzyja tworzeniu domen i zwiększa heterogeniczność błony.

Chociaż odpowiedź Laurdanu ujawnia, w jaki sposób progesteron wpływa na stopień lokalnego nawodnienia, nie oddaje ona globalnego charakteru zachowania lipidów w obrębie błony. Aby ocenić, czy progesteron wpływa na mobilność lipidów w szerszym zakresie, przeprowadziliśmy pomiary szybkości dyfuzji lateralnej metodą FRAP. Porównaliśmy wyniki eksperymentalne z symulacjami MD. Symulowane trendy potwierdziły słuszność obserwacji eksperymentalnych: cholesterol spowalnia dyfuzję lipidów, podczas gdy progesteron przyspiesza ją dla wybranych stężeń.

Aby lepiej zrozumieć złożone skutki progesteronu obserwowane w eksperymentach, przeanalizowaliśmy rozkład przestrzenny i orientację analizowanej cząsteczki w odniesieniu do cholesterolu za pomocą dalszych symulacji MD. Wykazaliśmy, że progesteron cechuje się znacznie szerszą dystrybucją rozkładu zarówno orientacji względem normalnej do płaszczyzny błony, jak i wysokością, na której lokalizuje się wewnątrz niej. Odkrycia te sugerują, że progesteron może lokalizować się tuż pod regionem grupy fosfolipidowej lipidów, z obiema skrajnymi grupami karbonylowymi zorientowanymi w kierunku fazy wodnej.

Połączone podejście eksperymentalne i obliczeniowe dostarcza informacji na poziomie molekularnym na temat tego, w jaki sposób progesteron, kluczowy steroidowy hormon płciowy, wpływa na błony fosfolipidowe. Nasze wyniki sugerują, że poprzez modulowanie organizacji domen w błonie lipidowej, przyspieszenie dyfuzji i delikatny wpływ na uporządkowanie lipidów, progesteron może wywoływać szybkie reakcje komórkowe, niezbędne do niegenomowego sposobu oddziaływania hormonów steroidowych z komórkami.



Rys. 1. Graficzna reprezentacja wykorzystanej w pracy metodologii

Badania zostały sfinansowane ze środków Narodowego Centrum Nauki (2022/46/E/ST4/00132, 2022/45/N/ST4/01442) oraz Ministerstwa Nauki i Szkolnictwa Wyższego (0512/SBAD/2420).

Literatura:

[1] Beato M. et al., *Cell* (1995) 83, 851–857.
[2] Akk G. et al., *PNEC* (2009) 34S, S59–S66.
[3] Dindia L. et al., *Am. J. Physiol. Endocrinol. Metab.* (2013) 304(11), E1157–E1166.

MODYFIKACJE CZĘŚCI SACHARYDOWYCH PRZECIWBAKTERYJNYCH MAKROLIDÓW LAKTONOWYCH, W CELU OPTYMALIZACJI ICH AKTYWNOŚCI BIOLOGICZNEJ

Ewelina Nowak[1a], Wojciech Schilf[2], Franz Bartl[3], Piotr Przybylski[1b*]

[1]*Wydział Chemii, Uniwersytet im. Adama Mickiewicza, Uniwersytetu Poznańskiego 8, 61-614 Poznań*
[2]*Instytut Chemii Organicznej Polskiej Akademii Nauk, Marcina Kasprzaka 44/52, 01-224 Warszawa*
[3]*Institut für Biologie, Lebenswissenschaftliche Fakultät, Biophysikalische Chemie Humboldt-Universität zu Berlin*
[*] *ewelina.nowak@amu.edu.pl [a], piotrp@amu.edu.pl [b*]*

Makrolidy należą do klasy antybiotyków charakteryzujących się makrocyklicznym pierścieniem zawierającym ugrupowanie laktonowe, do którego wiązaniem glikozydowym przyłączone są jedna lub więcej jednostek cukrowych [1]. Makrolidy to związki o działaniu bakteriostatycznym lub bakteriobójczym, które hamują wzrost lub rozmnażanie bakterii. Tylozyna należy do 16-członowych antybiotyków makrolidowych i stanowi ważną grupę związków przeciwbakteryjnych, o czym świadczy jej zastosowanie weterynaryjne: do leczenia i zapobiegania chorobom wywołanym przez bakterie gram-dodatnie, a także wykazuje ograniczone zastosowanie przeciw bakteriom gram-ujemnym. Tylozyna podobnie jak inne 16-członowe antybiotyki makrolidowe jest mniej aktywna od szerzej eksplorowanych antybiotyków 14-członowych takich jak np. erytromycyna A stosowana klinicznie, natomiast zaletą tylozyny nad 14-członowymi antybiotykami makrolidowymi jest występowanie mniejszej liczby efektów ubocznych, co przyczynia się do ciągłych badań nad modyfikacjami strukturalnymi tej cząsteczki. Kluczowymi zaletami tylozyny, w porównaniu z 14-członowymi antybiotykami makrolidowymi są lepsza tolerancja żołądkowo-jelitowa, większa elastyczność strukturalna oraz brak istotnych interakcji lekowych. Przedstawione badania prowadzą do rozbudowy ramienia cukrowego w pozycji C(4') mykaminozy, co może przyczynić się do tworzenia nowych oddziaływań przez π-π stacking, między wprowadzonym podstawnikiem aromatycznym, a nukleotydem G2540 tunelu rybosomalnego [2]. Przedstawiona pochodna została uzyskana poprzez sekwencje reakcji obejmujących reakcję deglikozylacji, blokowania grup funkcyjnych, estryfikacji oraz 1,3-dipolarnej cykloaddycji Huisgena (Rysunek 1.)[3]. Wspomniane modyfikacje, prowadzić mają do

optymalizacji właściwości biologicznych tylozyny z zachowaniem jej mechanizmu działania.

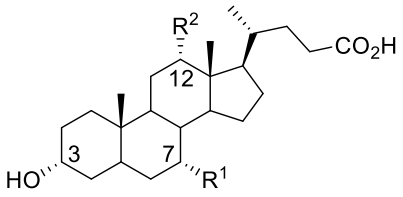
Literatura:
[1] K. Klich, K. Pyta, M. M. Kubicka, P. Ruszkowski, L. Celewicz, M. Gajecka and P. Przybylski, *J. Med. Chem*. (2016) 59, 7963–7973.
[2] A. Janas and P. Przybylski, *Eur. J. Med. Chem.* (2019) 182, 111662.
[3] Ewelina Nowak, Wojciech Schilf, Franz Bartl, Piotr Przybylski*. Dane nieopublikowane.

BIOKONIUGATY STEROIDOWO-PIRYMIDYNOWE Z PIERŚCIENIAMI 1,2,3-TRIAZOLOWYMI O WYSOKIEJ AKTYWNOŚCI BIOLOGICZNEJ

Anna Kawka[*], Maciej Jakubiak, Hanna Koenig, Tomasz Pospieszny

Wydział Chemii, Uniwersytet im. Adama Mickiewicza,
ul. Uniwersytetu Poznańskiego 8, 61-614 Poznań
[*]*anna.kawka@amu.edu.pl*

Kwasy żółciowe, takie jak litocholowy, deoksycholowy i cholowy, reprezentują wyjątkową klasę związków naturalnych, które ze względu na swoją budowę molekularną zyskują coraz większe znaczenie w chemii organicznej i biomedycynie (*Rys. 1*). Ich struktura oparta jest na zakrzywionym szkielecie steroidowym, wzbogaconym o długi łańcuch alifatyczny zakończony grupą karboksylową oraz charakterystyczne grupy hydroksylowe w pozycjach 3α, 7α i 12α. Taka konfiguracja przestrzenna zapewnia im wysoką reaktywność chemiczną i umożliwia projektowanie szerokiego spektrum złożonych struktur, takich jak związki makrocykliczne, receptory molekularne czy cholofany.



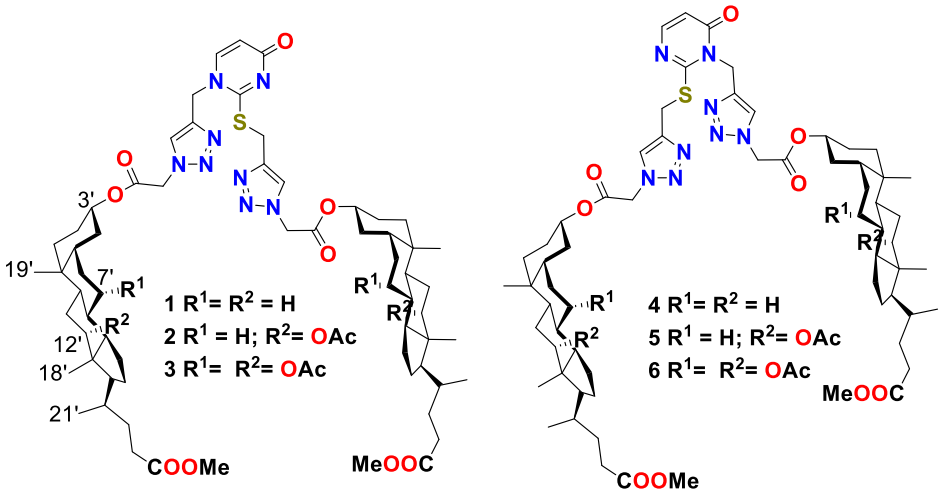
R^1=H, R^2=H, Kwas litocholowy
R^1=H, R^2=OH, Kwas deoksycholowy
R^1=OH, R^2=OH, Kwas cholowy
R^1=OH, R^2=H, Kwas chenodeoksycholowy

Rys. 1. Budowa kwasów żółciowych.

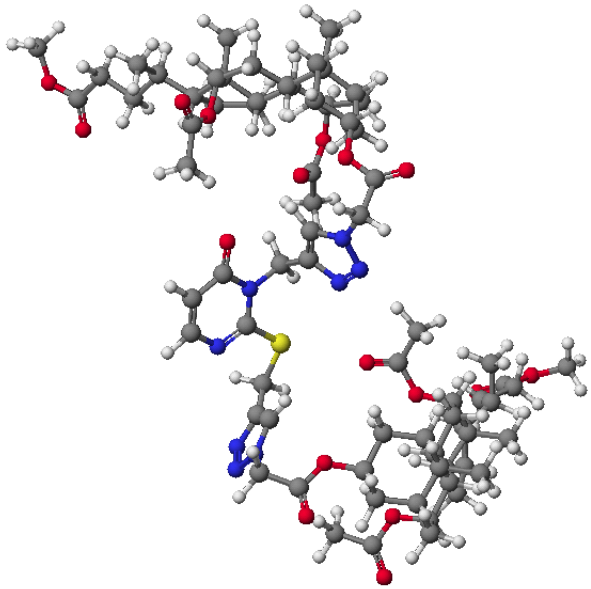
W szczególności dużym zainteresowaniem cieszą się ich koniugaty, które odgrywają istotną rolę w procesach fizjologicznych organizmów żywych. Są one aktywnie zaangażowane m.in. w metabolizm i transport lipidów, regulację działania receptorów jądrowych oraz kontrolę aktywności enzymów. Dzięki zdolności do interakcji z błonami biologicznymi, koniugaty te mogą znacząco wpływać na właściwości fizykochemiczne błon komórkowych, takie jak ich przepuszczalność czy stabilność. Te właściwości sprawiają, że są one cennym obiektem badań w kontekście projektowania nowych substancji bioaktywnych i leków o ukierunkowanym działaniu.

Co więcej, modyfikacje strukturalne kwasów żółciowych i ich koniugatów prowadzą do powstawania związków o unikalnych właściwościach biologicznych. W literaturze odnotowano szereg przykładów ich działania przeciwdrobnoustrojowego, przeciwnowotworowego oraz przeciwwirusowego, co czyni je atrakcyjnymi kandydatami do rozwoju innowacyjnych terapii. Dodatkowo, ich wykorzystanie w chemii supramolekularnej – jako elementów rozpoznających czy transportujących – otwiera nowe możliwości w obszarze projektowania inteligentnych systemów terapeutycznych i diagnostycznych [1–3].

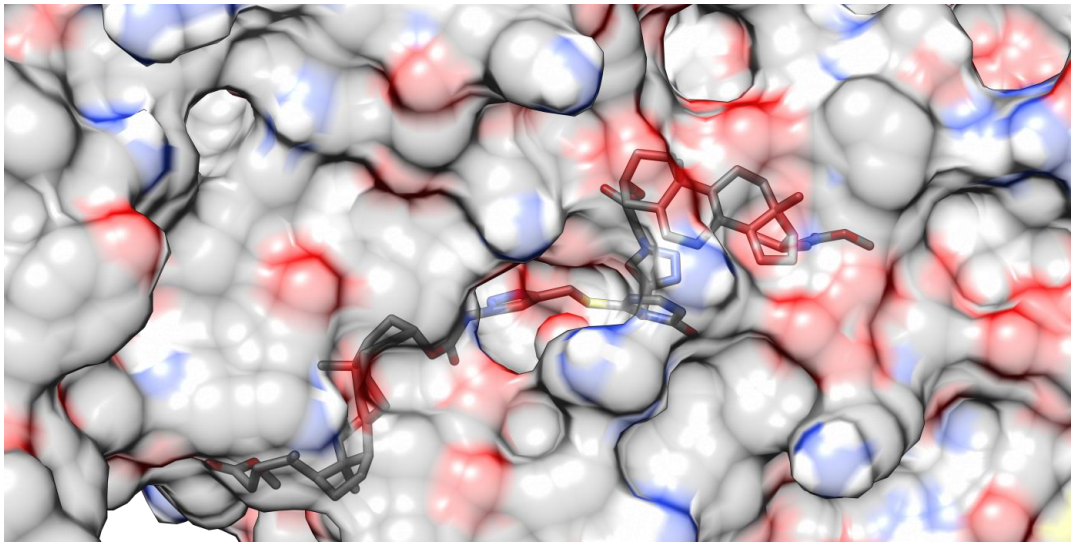
W ramach przeprowadzonych badań zaprojektowano efektywną syntezę 11 nowych biokoniugatów steroidowo-pirymidynowych zawierających układy 1,2,3-triazolowe. Kluczowym etapem była reakcja typu „click" z udziałem odpowiednio zmodyfikowanych kwasów żółciowych lub steroli oraz pochodnych uracylu i 2-tiouracylu. Otrzymane produkty zostały dokładnie scharakteryzowane z wykorzystaniem technik spektroskopowych (^{1}H NMR, ^{13}C NMR, FT-IR) i spektrometrycznych (EI, ESI-MS), a także z zastosowaniem obliczeń teoretycznych metodą PM5. Przeprowadzone analizy dokowania molekularnego wskazują, że otrzymane związki wykazują potencjalną aktywność przeciwbakteryjną (wobec *E. coli* MurB) i przeciwgrzybiczą (wobec *C. albicans*), co czyni je interesującymi kandydatami do dalszych badań w kierunku opracowania nowych bioaktywnych cząsteczek o zastosowaniach terapeutycznych [4].



Rys. 2. Wybrane koniugaty steroidowo-triazolowe.



*Rys. 3. Model molekularny koniugatu **6**.*



*Rys. 4. Możliwe dopasowania ligandu **6** do miejsca wiązania domeny białka 5V5Z.*

Literatura:

[1] T. Pospieszny *SNPC* (2015) 169–200.

[2] A. Kawka, H. Koenig, T. Pospieszny *SNPC* (2024) 82, 248–283.

[3] A. Kawka, H. Koenig, T. Pospieszny *Bioorg. Chem.* (2024) 153, 107933.

[4] A. Kawka, D. Nowak, H. Koenig, T. Pospieszny *ACS Omega* (2024) 9, 36, 37995–38014.

ZWIĄZEK KOMPLEKSOWY LA(III) Z N6-DONOROWYM LIGANDEM MAKROCYKLICZNYM ORAZ JEGO ODDZIAŁYWANIE Z G-KWADRUPLEKSAMI W KONTEKŚCIE CHORÓB NOWOTWOROWYCH

Ernest Ewert[*1], Ewelina Wieczorek-Szweda[1], Marta Fik-Jaskółka[1]

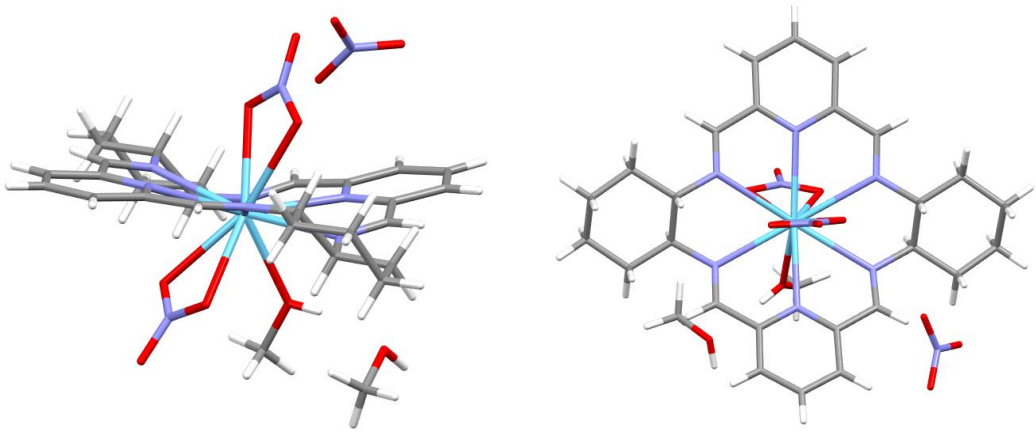
[1]Wydział Chemii, Uniwersytet im. Adama Mickiewicza, Uniwersytetu Poznańskiego 8, 61-614 Poznań, Polska
[*]ernewe@amu.edu.pl

Choroba nowotworowa pozostaje drugą najpowszechniejszą przyczyną zgonów ludzi na świecie [1]. Wysoka liczba zachorowań na nowotwory oraz liczne efekty uboczne obecnie stosowanych metod ich leczenia skłaniają do opracowania nowych terapeutyków. Jednym z bardziej obiecujących podejść jest selektywne stabilizowanie struktur G-kwadrupleksów obecnych w telomerach [2, 3] oraz regionach promotorowych onkogenów w komórkach rakowych [4].

G-kwadrupleks to rodzaj wyjątkowo stabilnej, niekanonicznej struktury drugorzędowej DNA lub RNA, tworzonej przez sekwencje bogate w guaninę. Cztery reszty guaninowe ułożone cyklicznie w jednej płaszczyźnie tworzą kwartet guaninowy. Każda tetrada jest stabilizowana licznymi wiązaniami wodorowymi typu Hoogsteena. Kilka kwartetów guanin ułożonych jeden na drugim składa się na G-kwadrupleks, którego struktura jest dodatkowo stabilizowana oddziaływaniami elektrostatycznymi z kationami potasu i sodu, które obficie występują w żywych komórkach. W zależności od liczby nici kwasu nukleinowego budujących te struktury, mówi się o G-kwadrupleksach wewnątrzcząsteczkowych i międzycząsteczkowych, a w zależności od wzajemnego ułożenia łańcuchów nukleotydowych wyróżnia się G-kwadrupleksy równoległe, antyrównoległe oraz typu hybrydowego [5].

W komunikacie przedstawiona zostanie synteza oraz charakterystyka makrocyklicznego związku kompleksowego lantanu(III), a także badania jego oddziaływań z różnymi strukturami drugorzędowymi DNA. Makrocykl otrzymano metodą templatową z 2,6-pirydynodikarboksyaldehydu oraz *trans*-1,2-diaminocykloheksanu w obecności azotanu(V) lantanu(III) jako czynnika templatującego. Strukturę kompleksu potwierdzono metodami spektroskopii ^{1}H NMR, FT-IR, ESI-MS oraz rentgenografii strukturalnej (Rys. 1). Jako modele celów

molekularnych wybrano trzy oligonukleotydy DNA o sekwencjach istotnych z punktu widzenia procesu nowotworzenia (sekwencje telomerowe Tel26 i Tel22, a także fragment sekwencji promotorowej onkogenu c-myc – Pu22), tworzące w warunkach eksperymentów G-kwadrupleksy o trzech różnych topologiach. W celu sprawdzenia selektywności oddziaływań, jako kontrolę wykorzystano odcinek podwójnej helisy DNA. Opisane zostaną badania z wykorzystaniem metod spektroskopii UV-Vis, spektrofluorymetrii, spektroskopii dichroizmu kołowego, a także eksperymenty polegające na pomiarach temperatury topnienia oligonukleotydów znakowanych fluorescencyjnie w oparciu o zjawisko Försterowskiego rezonansowego przeniesienia energii (ang. *Fluorescence Resonance Energy Transfer – Melting Competiton,* FRET-MC). Wyniki przeprowadzonych badań wskazują, że opisany związek makrocykliczny jest obiecującym obiektem badawczym w kontekście opracowywania nowych terapii antynowotworowych [6].



Rys. 1. Struktura krystaliczna omawianego związku makrocyklicznego $[LaL(NO_3)_2(CH_3OH)](NO_3)(CH_3OH)$, gdzie L oznacza ligand makrocykliczny, przedstawiona kolejno z boku i od góry.

Badania zostały sfinansowane z grantu NCN SONATINA nr 2022/44/C/ST4/00017.

Literatura:

[1] J. Oliver, M. Garcia-Aranda, P. Chaves, E. Alba, M. Cobo-Dols, J.L. Onieva, I. Barragan *Semin. Cancer Biol.* (2022) 83, 584–595.
[2] I. Alessandrini, M. Recagni, N. Zaffaroni, M. Folini *Int. J. Mol. Sci.* (2021) 22, 5947.
[3] R. Linke, M. Limmer, S.A. Juranek, A. Heine, K. Paeschke, *Int. J. Mol. Sci.* (2021) 22, 12599.

[4] Q. Cao, Y. Li, E. Freisinger, P.Z. Qin, R.K.O. Sigel, Z.-W. Mao *Inorg. Chem. Front.* (2017) 4, 10–32.
[5] D. Rhodes, H.J. Lipps *Nucl. Acids Res.* (2015) 43, 8627–8637.
[6] E. Ewert, D. Marcinkowski, I. Pospieszna-Markiewicz, R. Palumbo, Z. Hnatejko, M. Kubicki, A. Gorczyński, E. Wieczorek-Szweda, V. Patroniak, G.N. Roviello, M. Fik-Jaskółka *Int. J. Biol. Macromol.* (2025) 330, 148269.

ZMIANY W KOMÓRKACH BAKTERII PROBIOTYCZNYCH W OBECNOŚCI FARMACEUTYKÓW

Natalia Burlaga*, Adam Grzywaczyk, Paulina Laufer, Ewa Kaczorek

Wydział Technologii Chemicznej, Politechnika Poznańska, Berdychowo 4, 61-131 Poznań
**natalia.burlaga@doctorate.put.poznan.pl*

Probiotyki są definiowane jako żywe mikroorganizmy, które podane w odpowiedniej ilości przynoszą gospodarzowi wymierne korzyści zdrowotne. Podkreśla się, że ich działanie obejmuje modulację składu mikrobioty, wzmocnienie funkcji bariery nabłonkowej, hamowanie adhezji patogenów oraz szerokie efekty immunoregulacyjne i metaboliczne [1].

Badania z ostatnich lat wskazują, że suplementacja probiotyczna sprzyja integralności nabłonka jelitowego i ogranicza translokację bakteryjną, co przekłada się na poprawę funkcji bariery śluzówkowej. Szczególną rolę przypisuje się metabolitom mikrobioty, zwłaszcza krótkołańcuchowym kwasom tłuszczowym, które działają jako substraty energetyczne i cząsteczki sygnałowe wzmacniające integralność nabłonka, modulujące odpowiedzi zapalne i gospodarkę glukozową. Mechanizmy te wspierają uzasadnienie dla łączenia probiotyków z dodatkowymi składnikami bioaktywnymi w systemach celowanego dostarczania [2, 3].

Podawanie farmaceutyków może znacząco modyfikować skład i funkcje mikroflory jelitowej — zarówno przez bezpośrednie działanie bakteriostatyczne leków, jak i pośrednio przez zmianę środowiska jelitowego (pH, motoryka, wydzielanie żółci, odpowiedź immunologiczną). Reprezentantami pierwszej grupy farmaceutyków są antybiotyki, które prowadzą do spadku liczebności gatunków symbiotycznych, w tym często *Lactobacillus*, oraz do przesunięć funkcjonalnych (spadek produkcji krótkołańcuchowych kwasów tłuszczowych, zwiększenie rezerwuaru genów oporności). Po zakończeniu podawania skład mikrobioty może częściowo wrócić, jednak niekiedy następuje długotrwała utrata niektórych taksonów [4].

Wiele leków nienależących do grupy antybiotyków także zmienia mikrobiom. Należą do nich inhibitory pompy protonowej (PPI), które obniżają barierę kwaśną żołądka, co sprzyja przetrwaniu i przemieszczeniu bakterii z górnego przewodu pokarmowego do jelita grubego — obserwuje się wtedy wzrost szczepów typowych dla jamy ustnej oraz

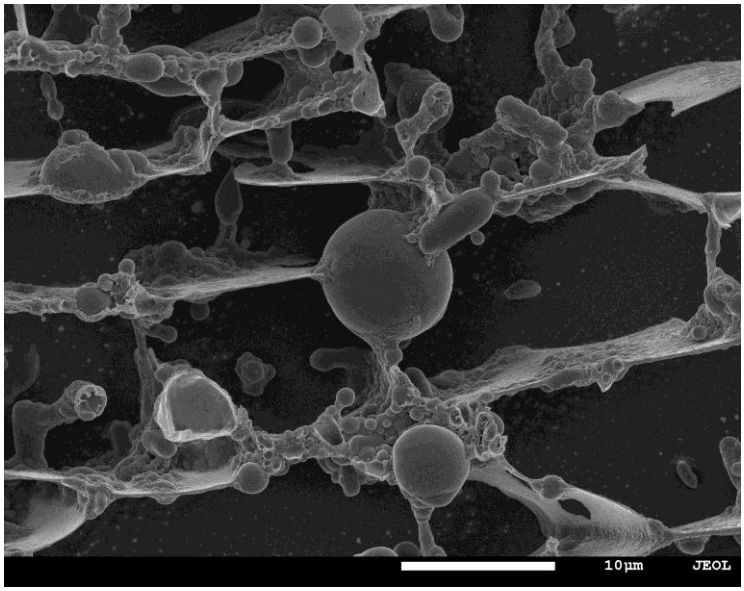
zmiany w porządku *Lactobacillales*. To przesunięcie może zwiększać ryzyko zakażeń jelitowych i wpływać na równowagę ekosystemu jelitowego [5].

Inne powszechne leki — metformina, niesteroidowe leki przeciwzapalne (NLPZ), leki przeciwpsychotyczne czy opioidy — wykazują różne mechanizmy wpływu. Metformina modyfikuje skład mikrobioty i część efektów terapeutycznych przypisuje się zmianom bakteryjnym; u niektórych pacjentów zmiany te korelują z objawami żołądkowo-jelitowymi. NLPZ mogą uszkadzać śluzówkę, zmieniać pH i motorykę oraz — w warunkach in vitro — hamować wzrost niektórych Lactobacillaceae, co teoretycznie może osłabiać lokalną odporność i sprzyjać dysbiozie, choć stężenia hamujące in vitro są często wyższe niż terapeutyczne we krwi [6].

Leki przeciwpsychotyczne i inne neuroleptyki wykazują wpływ na skład jelitowy (zmiany obejmują m.in. wobec *Lactobacillus*), co może częściowo tłumaczyć metaboliczne działania niepożądane tych leków [7]. Jakkolwiek, w przypadku wielu leków, w tym statyn, czyli leków przyjmowanych przez pacjentów regularnie celem obniżenia poziomu cholesterolu we krwi, ich wpływ na mikrobiom jelitowy nie jest dobrze zbadany.

Celem pracy badawczej było określenie wpływu krótko- i długotrwałego kontaktu z lekami obniżającymi poziom cholestrolu na mikrooganizmy probiotyczne. Zakres pracy obejmował testy żywotności i metabolizmu (AlamarBlue, MTT) komórek bakterii probiotycznych, analizę stresu oksydacyjnego (aktywność GSTs), charakterystykę koloidalną (potencjał zeta, rozkład wielkości cząstek) oraz obrazowanie mikroskopowe (cryo-SEM).

Uzyskane wyniki badań pokazały, że w przypadku fluwastatyny można stwierdzić zachowanie wysokiej aktywności metabolicznej mikroorganizmów probiotycznych, co jest dodatkowo wzmacniane współobecnością tłuszczy w środowisku wzrostu bakterii. Stwierdzono także zmiany we właściwościach komórek spowodowane współobecnością statyn, wskazujące, że zmiany w aktywności komórek są niedostatecznym parametrem pokazującym wpływ farmaceutyków na bakterie tworzące zdrowy mikrobiom człowieka.



Rys. 1. Obraz z mikroskopii kriogenicznej skaningowej (cryo-SEM) przedstawiający morfologię komórek bakterii mikrobiomu człowieka.

Badania zrealizowano przy wsparciu Narodowego Centrum Nauki, nr grantu 2023/49/N/NZ9/02128.

Literatura:

[1] S. Bhutada i in. *Front. Microbiol.* (2025) 15, 1487641.
[2] D. Sivri i in. *Nutr. Rev.* (2025) 83, e1782-e1797.
[3] J. Dey i P. Dey *npj Metab. Health Dis.* (2025) 3, 24.
[4] T. Konstantinidis i in. *Biomedicines* (2020) 8, 11, 502.
[5] M.A. Jackson i in. *Gut*. (2016) 65, 5, 749-756.
[6] H. Wu i in. *Nat Med*. (2017) 23, 7, 850-858.
[7] W. Cheng i in. *Schizophr Res.* (2024) 274, 257-268.

SEKCJA CHEMII ORGANICZNEJ



WYKŁADY SEKCYJNE

WŁAŚCIWOŚCI KATALITYCZNE WYBRANYCH ZWIĄZKÓW KOORDYNACYJNYCH

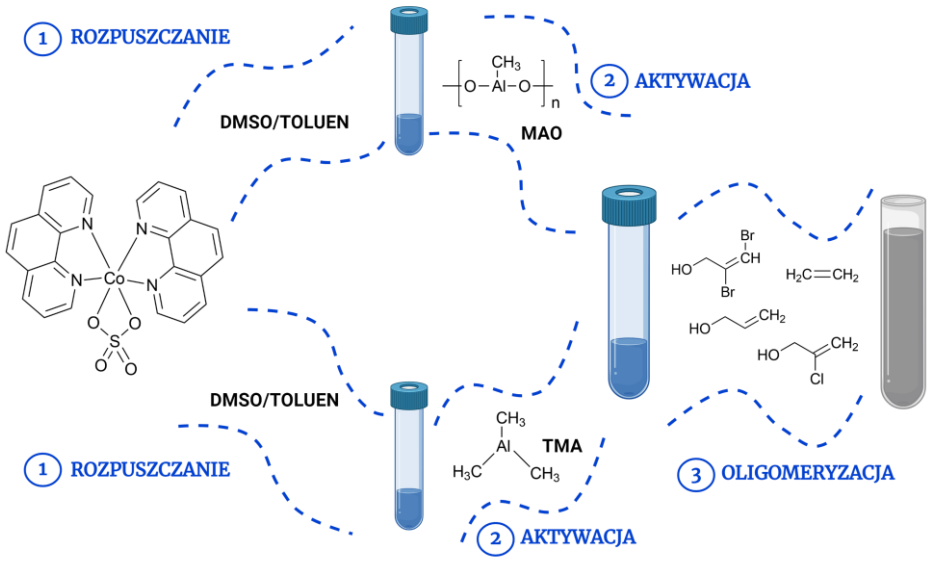
Kacper Pobłocki[1], Marta Pawlak[1], Stefania Zappia[2], Katarzyna Jarzembska[3], Radosław Kamiński[3], Joanna Drzeżdżon[1], **Dagmara Jacewicz*[1]**

[1]Uniwersytet Gdański, Wydział Chemii, ul. Wita Stwosza 63, 80-308 Gdańsk, Polska
[2]Istituto di Scienze e Tecnologie Chimiche "Giulio Natta", SCITEC-CNR, Via Alfonso Corti 12, 20133, Mialno, Italy
[3]Uniwersytet Warszawski, Wydział Chemii, ul. Żwirki i Wigury 101, 02-089 Warszawa, Polska
** dagmara.jacewicz@ug.edu.pl*

Związki koordynacyjne zawierające jony metali przejściowych stanowią jeden z najintensywniej rozwijanych obszarów współczesnej chemii nieorganicznej, katalizy homogenicznej oraz chemii materiałowej. Dzięki możliwości precyzyjnego kształtowania charakteru elektronowego i przestrzennego centrum metalicznego poprzez dobór odpowiednich ligandów, możliwe jest projektowanie układów katalitycznych o kontrolowanej aktywności katalitycznej, selektywności i stabilności kinetycznej oraz termodynamicznej. Takie podejście umożliwia nie tylko racjonalne projektowanie nowych katalizatorów, lecz również zrozumienie fundamentalnych zależności pomiędzy strukturą związku koordynacyjnego, a jego funkcją katalityczną. Związki koordynacyjne jonów metali przejściowych odgrywają kluczową rolę w wielu procesach przemysłowych i laboratoryjnych, w tym w katalizie procesów polimeryzacji, oligomeryzacji, aktywacji wiązań C–H czy w syntezie związków organicznych o znaczeniu aplikacyjnym [1,2]. W ostatnich latach szczególne zainteresowanie budzą związki koordynacyjne oparte na jonach takich metali, jak: oksowanad(IV), dioksowanad(V), ruten(II/III) czy rod(II/III), które wykazują wyjątkowo wysoką aktywność katalityczną przy jednoczesnym zachowaniu dobrej stabilności termicznej i chemicznej [3].

W prezentacji ustnej przedstawione zostaną wyniki badań nad syntezą, charakterystyką i właściwościami katalitycznymi nowych związków koordynacyjnych zawierających jony chromu(III), kobaltu(II) oraz dioksowanadu(V). Kompleksy te zostały otrzymane z wykorzystaniem organicznych ligandów donorowych, takich jak anion iminodioctanowy (IDA) i dipikolinianowy (dipic), a także z udziałem ligandów pomocniczych: 1,10-fenantroliny (phen), 4,4'-

dimetoksy-2,2'-bipirydylu (dmbipy) oraz 2,2’-bipirydylu (bipy). Nowo otrzymane związki koordynacyjne posłużyły jako prekatalizatory w reakcjach oligomeryzacji wybranych monomerów, od prostych (etylen, prop-2-en-1-ol) po bardziej złożone substraty zawierające grupy funkcyjne, takie jak 2-chloroprop-2-en-1-ol czy norbornen (Rys.1). Aktywację układów katalitycznych prowadzono przy użyciu różnych aktywatorów, np. MAO (metyloaluminoksan), TMA (trimetyloaluminium) oraz Et_2AlCl (chlorek dietyloglinu) co pozwoliło na ocenę wpływu rodzaju aktywatora na aktywność katalityczną, selektywność i trwałość katalizatora.



Rys. 1 Schemat procesu oligomeryzacji dla nowo otrzymanego związku koordynacyjnego kobaltu(II), obejmujący etapy: (1) rozpuszczania kompleksu, (2) aktywacji układu katalitycznego oraz (3) prowadzenia procesu oligomeryzacji

Przykładowo zastosowanie kompleksu $[Co(bipy)_2(SO_4)(H_2O)]$ jako prekatalizatora w procesie oligomeryzacji etylenu pozwala uzyskać aktywność katalityczną na poziomie 352,5 $g \cdot mmol^{-1} \cdot h^{-1}$ przy zastosowaniu MAO jako aktywatora. W przypadku użycia TMA wartość ta ulega obniżeniu do 221,9 $g \cdot mmol^{-1} \cdot h^{-1}$. Analogiczne różnice można zaobserwować w procesie oligomeryzacji prop-2-en-1-olu, w którym zastosowanie MAO jako aktywatora, skutkuje uzyskaniem aktywności rzędu 283,2 $g \cdot mmol^{-1} \cdot h^{-1}$, natomiast użycie TMA powoduje spadek do 142 $g \cdot mmol^{-1} \cdot h^{-1}$. Odmienną zależność stwierdzono w procesie oligomeryzacji

2-chloroprop-2-en-1-olu, przy zastosowaniu jako aktywatora MAO wartość aktywności katalitycznej wyniosła 179,5 $g \cdot mmol^{-1} \cdot h^{-1}$ podczas gdy użycie TMA jako aktywatora powoduje wzrost do 297,1 $g \cdot mmol^{-1} \cdot h^{-1}$ [4].

Uzyskane wyniki jednoznacznie wskazują, że właściwości katalityczne badanych związków koordynacyjnych w istotny sposób zależą zarówno od natury jonu metalu, jak i od charakteru ligandów oraz rodzaju zastosowanego aktywatora. Stwierdzono, że nawet subtelne modyfikacje w sferze koordynacyjnej kompleksu dotyczące zarówno układu donorowo-akceptorowego, jak i przestrzennego ułożenia ligandów, prowadzą do wyraźnych różnic w aktywności katalitycznej, stabilności oraz selektywności względem rodzaju otrzymywanych oligomerów czy polimerów. Otrzymane dane dostarczają cennych informacji na temat mechanizmów działania układów katalitycznych oraz umożliwiają przewidywanie ich zachowania w obecności różnorodnych substratów reakcyjnych.

Zidentyfikowane zależności struktura - aktywność stanowią istotny punkt wyjścia do racjonalnego projektowania nowych, bardziej wydajnych i selektywnych układów katalitycznych, w których kluczową rolę odgrywa synergistyczne oddziaływanie pomiędzy jonem metalu a ligandem donorowym. Optymalizacja takiego współdziałania umożliwia precyzyjne dostrajanie właściwości elektronowych i przestrzennych kompleksu, co przekłada się bezpośrednio na jego aktywność w procesach oligomeryzacji i (ko)polimeryzacji monomerów polarnych (np. alkoholu allilowego i jego pochodnych), a także w reakcjach aktywacji mało reaktywnych wiązań C–H.

W dalszej perspektywie badawczej planuje się rozszerzenie prowadzonych prac o szczegółowe badania mechanistyczne z wykorzystaniem metod spektroskopii operando, chromatografii analitycznej oraz obliczeń kwantowo-chemicznych (DFT). Takie podejście umożliwi identyfikację centrów aktywnych oraz modelowanie przebiegu poszczególnych etapów reakcji katalitycznych, w tym tworzenia i rozpadu kluczowych stanów pośrednich. Integracja badań eksperymentalnych i teoretycznych stanowi obecnie najefektywniejszą strategię pogłębiania wiedzy o relacjach pomiędzy strukturą kompleksu a jego funkcją katalityczną. Połączenie analiz spektroskopowych, krystalograficznych i kinetycznych z modelowaniem DFT pozwoli nie tylko na weryfikację proponowanych mechanizmów, lecz także na opracowanie strategii racjonalnego projektowania kompleksów o pożądanych właściwościach katalitycznych.

Takie zintegrowane podejście badawcze stwarza perspektywę opracowania nowych generacji katalizatorów zawierających jony metali przejściowych, zgodnych z zasadami zielonej chemii i zrównoważonego rozwoju. Projektowanie układów katalitycznych o wysokiej aktywności i selektywności, zdolnych do działania w łagodnych warunkach przy ograniczonym zużyciu energii i reagentów, pozwala na minimalizację wpływu procesów przemysłowych na środowisko. Ponadto uzyskane wyniki stanowią cenny wkład w rozwój strategii syntezy materiałów funkcjonalnych i katalizatorów hybrydowych, łączących zalety katalizy homogenicznej i heterogenicznej. Tak ukierunkowany rozwój badań umożliwi nie tylko poszerzenie wiedzy o mechanizmach reakcji katalitycznych, lecz również stworzy podstawy dla nowych, bardziej zrównoważonych technologii chemicznych przyszłości [5,6].

Projekt finansowany ze środków Ministra Edukacji i Nauki w ramach Programu Perły Nauki nr. projektu PN/01/0137/2022.



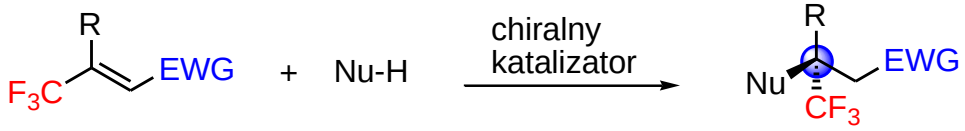
Literatura:
[1] A. Kumar, P. Daw, D. Milstein, *Chem. Rev*. (2022) 122, 385-441.
[2] F. Crisanti, M. Montag, D. Milstein, J. Bonin, N. von Wolff, *Chem. Sci.* (2024) 15, 18052-18059.
[3] R. R. Langeslay, D. M. Kaphan, C. L. Marshall, P. C. Stair, A. P. Sattelberger, M. Delferro, *Chem. Rev.* (2019) 119, 2128-2191.
[4] M. Pawlak, J. Drzeżdżon, A. Gołąbiewska, K.N. Jarzembska, R. Kamiński, T. Pospieszny, J.Datta, D. Jacewicz, *Eur. J. Inorg. Chem*. (2025) 28, e202300755
[5] I. Rimoldi, G. Coffetti, R. Gandolfi, G. Facchetti, *Molecules* (2024) 29, 5090.
[6] A. N. Marianov, Y. Jiang, A. Baiker, J. Huang, *Chem. Catal.* (2023) 3, 100631.

ENANCJOSELEKTYWNE REAKCJE FLUOROWANYCH AKCEPTORÓW MICHAELA

Piotr Kwiatkowski*, Michał Kopyt, Alicja J. Połosak, Michał Głowacki, Paweł Gawroński

Uniwersytet Warszawski, Wydział Chemii, Centrum Nauk Biologiczno-Chemicznych, ul. Żwirki i Wigury 101, 02-089 Warszawa
**pkwiat@chem.uw.edu.pl*

Związki fluoroorganiczne, w tym także ich chiralne pochodne, odgrywają coraz większą rolę w chemii biomedycznej i farmacji.[1] To wzrastające zainteresowanie stymuluje rozwój metod ich otrzymywania. Naszą uwagę zwróciliśmy szczególnie na związki trifluorometylowe zawierające czwartorzędowe centrum stereogeniczne. Jednym z głównych kierunków ich asymetrycznej syntezy jest funkcjonalizacja prochiralnych substratów trifluorometylowych, [2] wśród których istotną rolę odgrywają β-CF_3 β,β-dipodstawione akceptory Michaela (Schemat 1), tj. najczęściej odpowiednie nitrostyreny, a w ograniczonym zakresie również enony.[3, 4] Nasze badania pokazują nowe możliwości funkcjonalizacji różnych β-trifluorometylowych α,β-nienasyconych ketonów oraz innych związków karbonylowych, głównie w wariancie organokatalitycznym.



Schemat 1. Sprzężone addycje do β-CF_3 β,β-dipodstawionych akceptorów Michaela

Drugim obszarem zainteresowań jest zastosowanie w asymetrycznej katalizie β-monopodstawionych fluorków styrylosulfonowych oraz α,β-nienasyconych sulfonów trifluorometylowych jako akceptorów Michaela, których użycie w tego typu procesach było jak dotąd znikome.

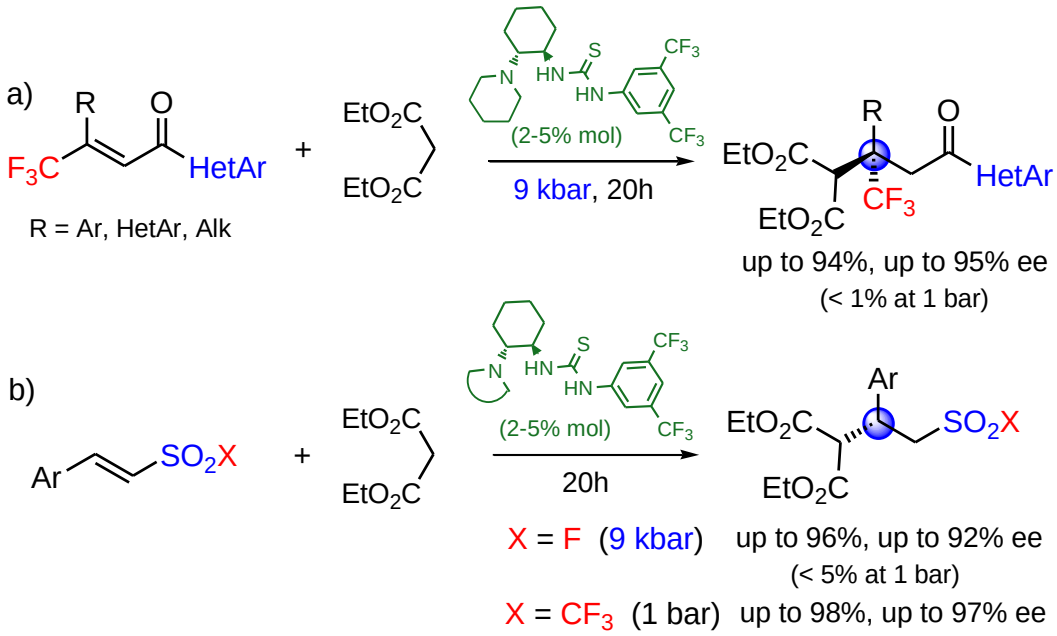
Z uwagi na obniżoną reaktywność niektórych z wymienionych fluorowanych akceptorów, ważnym elementem wspomagającym badane reakcje



Rys 1. Reaktor wysokociśnieniowy

okazało się użycie wysokiego ciśnienia (6-10 kbar, Rys. 1).

Zaprezentowane zostaną enancjoselektywne metody 1,4-addycji wybranych nukleofili do β-CF_3 enonów (Schemat 2a) [4] a także enali, w wyniku których powstają produkty zawierające czwartorzędowe centrum stereogeniczne, zazwyczaj z wysokim nadmiarem enancjomerycznym. Przedstawiony zostanie wpływ wysokiego ciśnienia na przebieg bardziej wymagających wariantów tych reakcji. Dyskutowane również będą enancjoselektywne addycje malonianów do fluorków styrylosulfonowych w warunkach wysokociśnieniowych [5], oraz dużo bardziej reaktywnych sulfonów trifluorometylowych w warunkach klasycznych (Schemat 2b) [6].



Schemat 2. Wybrane przykłady badanych reakcji

Literatura:

[1] M. Inoue, Y. Sumii, N. Shibata, *ACS Omega* (2020) 5, 10633-10640.

[2] J. Nie, H.C. Guo, D. Cahard, J.-A. Ma, *Chem. Rev.* (2011) 111, 455-529.

[3] C. Priyanka, R. Adepu, N. Punna, *Eur. J. Org. Chem.* (2025) 28, e202401168.

[4] a) A. J. Połosak, M. Głowacki, P. Kwiatkowski, *Org. Lett.* (2025) 27, 2087-2092. b) P. Kwiatkowski, A. Cholewiak, A. Kasztelan, *Org. Lett.* (2014) 16, 5930-5933.

[5] M. Kopyt, M. Tryniszewski, M. Barbasiewicz, P. Kwiatkowski, *Org. Lett.* (2023) 25, 6818-6822.

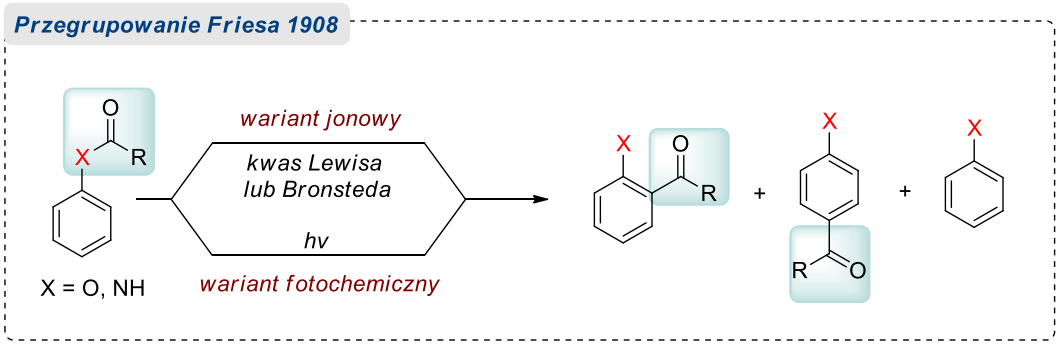
[6] M. Kopyt, J. Dudziński, M. Barbasiewicz, P. Kwiatkowski, *Org. Lett.* (2025) 27, 2879-2884.

PRZEGRUPOWANIE FRIESA W SYNTEZIE AZOTOWYCH ZWIĄZKÓW HETEROCYKLICZNYCH

Piotr Szcześniak

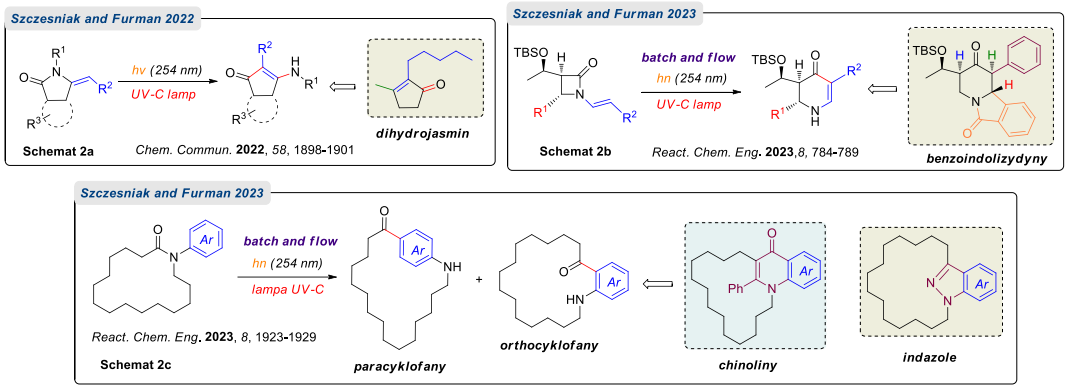
Instytut Chemii Organicznej PAN, ul. Kasprzaka 44/52, 01-224 Warszawa
piotr.szczesniak@icho.edu.pl

Przegrupowanie Friesa znane jest jako transformacja aromatycznych estrów lub amidów do orto i para podstawionych fenoli lub anilin. Reakcja ta odkryta przez Karla Friesa w 1908 roku polega na katalizowanej kwasami Lewisa lub Brønsteda 1,3 i 1,5 migracji grupy acylowej. Znany jest również fotochemiczny wariant tej reakcji. (Schemat 1).[1.]



Schemat 1.

Prezentujemy trzy wewnątrzcząsteczkowe warianty przegrupowania Friesa, prowadzące do azotowych związków heterocyklicznych. Pierwszy wariant polega na foto-indukowanej transformacji pięcioczłonowych enamidów do enaminonów (schemat 2a).[2] Kolejny przykład to fotochemiczne przegrupowanie optycznie czystych *N*-winyloazetydynonów do odpowiednich nieracemicznych sześcioczłonowych enamiononów (schemat 2b).[3] Finalnie zaprezentujemy fotochemiczny wariant przegrupowania Friesa z udziałem *N*-arylolaktamów prowadzący do *orto*- i *para*-cyklofanów (schemat 2c).[4]



Schemat 2.

Badania finansowane przez Narodowe Centrum Nauki, grant Sonata Bis 2023/50/E/ST5/00050

Literatura:

[1] K. Fries, G. Finck, Ber. Dtsch. Chem. Ges. (1908) 41, 4271 —4284

[2] P. Szcześniak, B. Furman, ChemComm (2022) 58, 1898-1901.

[3] M. Dolna, J. Narodowiec, O. Staszewska-Krajewska, P. Szcześniak, B. Furman, React. Chem. Eng. (2023) 8, 784-789.

[4] P. Szcześniak, b. Furman, React. Chem. Eng. (2023) 8, 1923-1929.

SEKCJA CHEMII ORGANICZNEJ



KOMUNIKATY

Synteza i charakterystyka nowych soli ligandów cyklo(alkilo)(amino) karbenowych (CAAC)

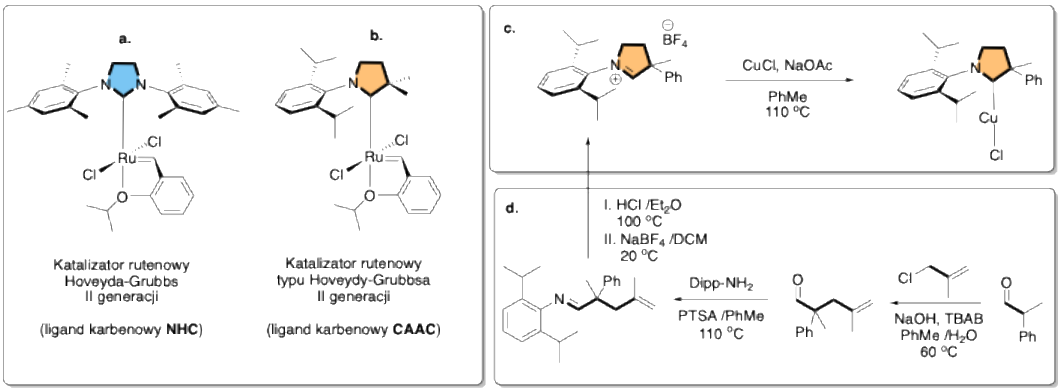
Wiktor Bohusz[*1], Anna Smoczyńska[1], Cezary Pietraszuk[1]

[1]*Uniwersytet im. Adama Mickiewicza w Poznaniu, Wydział Chemii, Uniwersytetu Poznańskiego 8, 61-614 Poznań*
[*]*wiktor.bohusz@amu.edu.pl*

Karbeny czyli związki posiadające atom węgla połączony z dwoma innymi grupami jednowartościowymi (bądź jedną grupą dwuwartościową) i zawierające sparowane (tzw. karbeny singletowe) bądź niesparowane (tzw. karbeny trypletowe) dwa elektrony są grupą związków organicznych, które znalazły zastosowanie w chemii metaloorganicznej [1]. Starsza generacja, stabilniejszych karbenów *N*-heterocyklicznych (**NHC**), zdążyła wyrobić już sobie zaszczytne miejsce w dziedzinie katalizy, przez aktywność do dziś szeroko stosowanych w przemyśle katalizatorów Grubbsa [2]. Poczynając od tzw. drugiej generacji, katalizatory Grubbsa, w tym typu Hoveydy-Grubbsa (Rys.1.a.), są to związki kompleksowe rutenu, w których jeden z ligandów stanowi ligand **NHC**, a ich aktywność przebadana jest najszerzej w procesie metatezy olefin [3]. Nowsza generacja karbenów – **CAAC** – przyniosła nie tylko zwiększenie aktywności dotychczasowych katalizatorów Grubbsa (Rys.1.b.) czy polepszenie parametrów przemysłowych (zwiększenie współczynnika TON, obniżenie energii procesu itd.) [4] ale stała się narzędziem poznania do tej pory nieznanego w obszarach: katalizy ((**CAAC**)$_2$Fe^0 koordynujący gazowy azot w syntezie N(SiMe$_3$)$_3$ a nawet amoniaku) [5], chemii koordynacyjnej (bis-**CAAC** kompleks Be^0) [6] czy badań mechanistycznych (stany przejściowe reakcji 1,3-dipolarnej cykloaddycji Huisgena) [7]. Ze zwiększoną aktywnością ligandów **CAAC**, wiąże się naturalnie ich mniejsza stabilność, odnosząc się do ligandów **NHC**, co spowodowane jest mniejszą luką energetyczną pomiędzy poziomami HOMO i LUMO w ligandach **CAAC** [8]. Pomimo tego synteza kompleksów metali przejściowych z karbenem **CAAC** możliwa jest do wykonania pracując na tzw. linii Schlenka, stosując np. metodę słabej zasady generując karben z jego soli *in situ* (Rys.1.c.) [9]. Jednak powstałe kompleksy są nietrwałe, dlatego najdogodniejszą formą pracy z kompleksami **CAAC** jest uprzednie przygotowanie

stabilnych ich soli i syntezowanie potrzebnych kompleksów od razu przed ich zastosowaniem np. w reakcjach katalitycznych.

W pracy zostaną omówione po krótce znane w literaturze ścieżki syntezy soli karbenów pięcioczłonowych **CAAC**. Najdogodniejsza z nich (Rys.1.d.), dopracowana i na co dzień stosowana przez autorów, zostanie dokładnie omówiona na przykładach otrzymanych, nowych soli liganda **CAAC**, kładąc nacisk na aspekty natury eksperymentalnej i charakterystyki spektroskopowej.



*Rys. 1. Katalizatory rutenowe typu Hoveydy-Grubbsa II generacji: z zaznaczonym na niebiesko ligandem **NHC** (a.) oraz zaznaczonym na pomarańczowo ligandem **CAAC** (b.). Synteza przykładowego kompleksu metalu z ligandem **CAAC** metodą słabej zasady (c.). Ścieżka syntezy przykładowej soli liganda **CAAC** wychodząc z prostych substratów (d.).*

Literatura:

[1] *IUPAC Compendium of Chemical Terminology, 5th ed.* (2025). Online version 5.0.0, 2025
[2] G.C. Vougioukalakis, R.H. Grubbs *Chem. Rev.* (2010) 3, 1746–1787.
[3] J. Morvan, M. Mauduit, G. Bertrand, R. Jazzar *ACS Catal.* (2021) 11, 1714−1748
[4] V.M. Marx, A.H. Sullivan, M.Melaimi, S.C. Virgil, B.K. Keitz, D.S. Weinberger, G. Bertrand, R.H. Grubbs *Angew. Chem. Int. Ed.* (2015) 54, 1919–1923.
[5] G. Ung, J.C. Peters Angew. *Chem. Int. Ed.* (2015) 54, 532–535; *Angew. Chem.* (2015) 127, 542 –545.
[6] M. Arrowsmith, H. Braunschweig, M.A. Celik, T. Dellermann, R. Dewhurst, W.C. Ewing, K. Hammond, T. Kramer, I. Krummenacher, J. Mies, K. Radacki, K. Schuster *Nat. Chem.* (2016) 8, 890–894.
[7] L. Jin, D.R. Tolentino, M. Melaimi, G. Bertrand, *Sci. Adv*. (2015) 1, e1500304.
[8] R. Jazzar, M. Soleilhavoup, G. Bertrand *Chemical Reviews* (2020) 9, 4141-4168.
[9] J. Lorkowski, M.R. Serrato, M. Gembicki, M. Mauduit, G. Bertrand, R. Jazzar *Eur. J. Inorg. Chem.* (2023) e202300074

FLUOROANALOGI KWASU *N*-ACETYLONEURAMINOWEGO JAKO SKUTECZNE INHIBITORY SJALILOTRANSFERAZ NOWOTWOROWYCH

Jakub Iwaszczuk[*], Piotr Wałejko, Aneta Baj

Wydział Chemii, Uniwersytet w Białymstoku, K. Ciołkowskiego 1K, 15-245 Białystok
[*]j.iwaszczuk@uwb.edu.pl

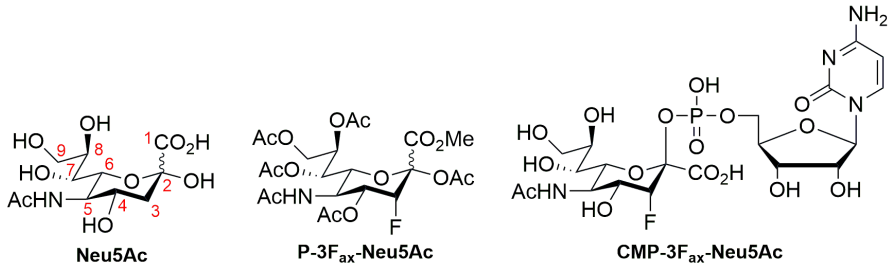
Kwasy sjalowe (ang. *sialic acids*, **SA**) to liczna grupa pochodnych kwasu neuraminowego (**Neu**). Z uwagi na ich zróżnicowanie chemiczne modulują właściwości biologiczne glikokoniugatów, dostosowując je do specyficznych potrzeb tkanek i organizmu. Jako terminalne jednostki glikokoniugatów nadają błonom komórkowym ujemny ładunek, uczestniczą w regulacji procesów rozpoznawania międzykomórkowego, odpowiedzi immunologicznej oraz interakcji z patogenami [1-3]. Dotychczas opisano ponad 80 naturalnie występujących SA, różniących się podstawnikami przy poszczególnych atomach węgla, konfiguracją na centrach anomerycznych oraz sposobem tworzenia wiązań glikozydowych z resztami cukrowymi w glikokoniugatach. W organizmie człowieka formą dominującą jest kwas *N*-acetyloneuraminowy (**Neu5Ac**, **Rys. 1**), którego właściwości są obecnie najlepiej poznane i szeroko udokumentowane w literaturze [2-8]. U ludzi biosynteza glikokoniugatów zawierających **Neu5Ac** rozpoczyna się od jego enzymatycznej aktywacji w jądrze komórkowym, co prowadzi do powstania kwasu cytydyno-5'-monofosfo-*N*-acetyloneuraminowego – formy transportującej SA (**CMP-Neu5Ac**, **Rys. 2**). Związek ten gromadzi się w aparacie Golgiego, skąd przenoszony jest za pośrednictwem sjalilotransferaz (**ST**) na glikokoniugaty akceptorowe, takie jak glikoproteiny lub glikolipidy [6, 9].

U ssaków zidentyfikowano 20 różnych ST, sklasyfikowanych w czterech grupach: ST3Gal1-6, ST6Gal1-2, ST6GalNAc1-6 oraz ST8SA1-6, w zależności od typu tworzonego wiązania glikozydowego oraz specyficzności wobec rodzaju akceptora. Reszty SA łączą się między sobą za pomocą wiązań glikozydowych α2-8 lub α2-9, natomiast z galaktozą, galaktozaminą i glukozaminą za pomocą wiązań α2-3 lub α2-6 (**Rys. 3**) [3, 6, 7].

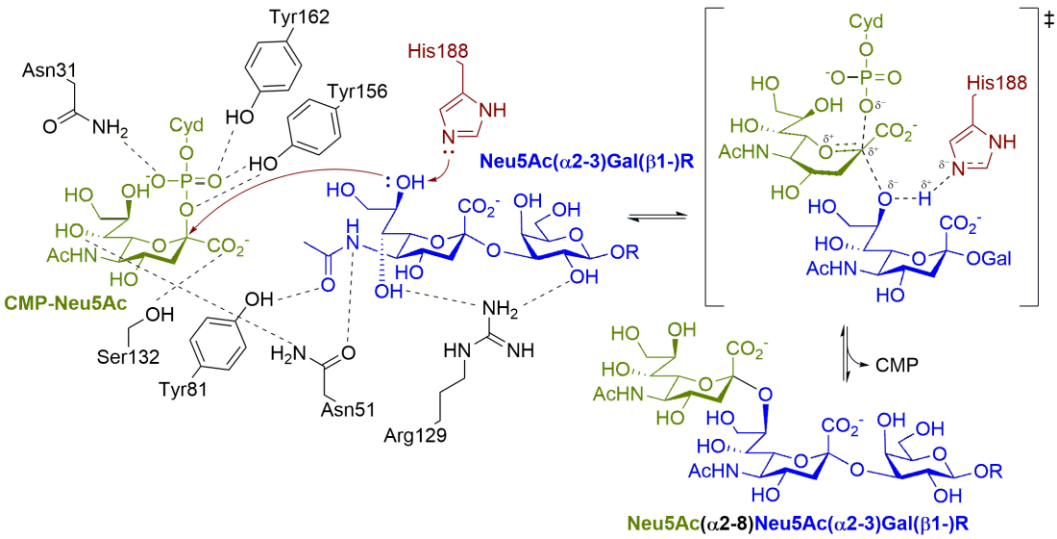
Transfer reszty kwasu sjalowego z **CMP-Neu5Ac** w terminalne pozycje glikozydów odbywa się poprzez jon oksokarbeniowy na drodze substytucji nukleofilowej z inwersją konfiguracji na atomie węgla C-2 (mechanizm S_N2). Obecna w centrum

aktywnym ST zasada histydynowa deprotonuje grupę hydroksylową akceptora (glikozydu), inicjując tym samym atak nukleofilowy na atom C-2 w cząsteczce **CMP-Neu5Ac** z utworzeniem wiązania α-glikozydowego (**Rys. 2**) [7, 10].

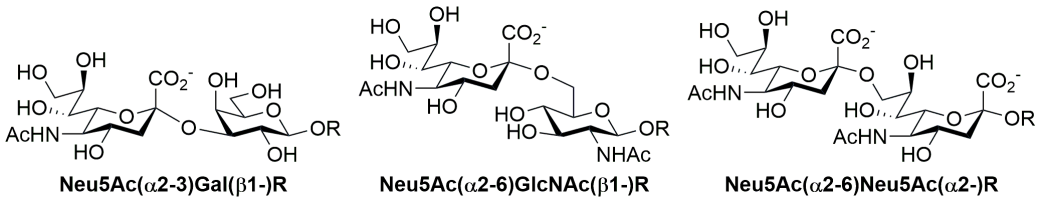
Aberracje w ekspresji lub aktywności ST prowadzą między innymi do hipersjalilacji powierzchni komórek nowotworowych. Zjawisko to nie jest jedynie bierną konsekwencją transformacji nowotworowej, lecz aktywnie wspiera ich rozwój – sprzyja adhezji zmutowanych komórek do składników macierzy zewnątrzkomórkowej oraz umożliwia im unikanie mechanizmów nadzoru immunologicznego. Doniesienia literaturowe wskazują, że nadekspresja ST może prowadzić do rozwoju oporności na uznane leki przeciwnowotworowe (np. paklitaksel, cisplatyna) co ogranicza skuteczność leczenia [8]. W efekcie ST są uznawane za atrakcyjne cele terapeutyczne, a ich inhibicja może ograniczać przerzuty różnych typów nowotworów. Opracowane niskocząsteczkowe inhibitory ST stosowane samodzielnie lub w połączeniu z uznanymi lekami przeciw-nowotworowymi mogą stanowić innowacyjne formy terapii, zwiększając efektywność leczenia guzów opornych na standardowe terapie [8, 10]. Obiecujące wyniki uzyskuje się wykorzystując **fluoroanalogi Neu5Ac** np. ester metylowy per-*O*-acetylowanego kwasu 3-fluoro-*N*-acetyloneuraminowego (**P-3F$_{ax}$-Neu5Ac**, **Rys. 1**) – jeden z najskuteczniejszych znanych małocząsteczkowych inhibitorów ST. Po wniknięciu do komórek, **P-3F$_{ax}$-Neu5Ac** ulega enzymatycznej deacetylacji, a następnie jest przekształcany do **CMP-3F$_{ax}$-Neu5Ac** (**Rys. 1**). Związek ten działa jako inhibitor kompetycyjny – wiąże się z centrum aktywnym enzymu, konkurując z naturalnym **CMP-Neu5Ac** i skutecznie blokując jego transfer na powierzchnię błon komórkowych. Obecność atomu fluoru w pozycji C-3$_{ax}$ destabilizuje stan przejściowy o charakterze karbokationowym poprzez efekt indukcyjny, obniżając aktywność katalityczną enzymu [8, 9].



Rys. 1. Struktura kwasu N-acetyloneuraminowego (Neu5Ac) i jego fluorowych pochodnych



Rys. 2. Mechanizm działania sjalilotransferaz (na przykładzie ST8SA)



Rys. 3. Przykładowe glikokoniugaty zawierające Neu5Ac

Literatura:

[1] J. Iwaszczuk, A. Baj, P. Wałejko *Prosp. Pharm. Sc.* (2024) 22, 31.

[2] H. Yang, L. Lu, X. Chen *Biotechnol. Adv.* (2021) 46, 107678.

[3] A. Harduin-Lepers *Glycoconj. J.* (2023) 40, 473.

[4] J. M. Keil, G. R. Rafn, I. M. Turan et al. *J. Med. Chem.* (2022) 65, 13574.

[5] R. Schauer, J. P. Kamerling *Advances Carbohydrate Chemistry and Biochemistry*. Elsevier (2018) pp 4-16.

[6] A. L. Lewis, X. Chen, R. L. Schnaar, A. Varki *Essentials of Glycobiology*. CSHL Press (2022).

[7] P. Bose, M. K. Jaiswal, S. K. Singh et al. *Carbohydr. Res.* (2023) 527, 108804.

[8] R. Szabo, D. Skropeta *Med. Res. Rev.* (2017) 37, 219.

[9] S. J. Moons, E. Rossing, M. A. C. H. Janssen et al. *ACS Chem. Biol.* (2022) 17, 590.

[10] M. E. Ortiz-Soto, S. Reising, A. Schlosser, J. Seibel *Sci. Rep.* (2019) 9, 17993.

POTENCJAŁ NOWYCH POCHODNYCH WITAMIN Z GRUPY B W LECZENIU INFEKCJI I STANÓW ZAPALNYCH

Adriana Olejniczak*[1], Daniela Gwiazdowska[2], Krzysztof Juś[2], Michał Niemczak[1]

[1]Wydział Technologii Chemicznej, Politechnika Poznańska, Berdychowo 4, 60-965 Poznań
[2]Katedra Przyrodniczych Podstaw Jakości, Uniwersytet Ekonomiczny w Poznaniu, al. Niepodległości 10, 60-967 Poznań.
**adriana.olejniczak@doctorate.put.poznan.pl*

Oporność na antybiotyki stwarza pilną potrzebę opracowania nowych, wielofunkcyjnych środków przeciwdrobnoustrojowych o szerokim spektrum działania, które nie tylko zwalczają drobnoustroje, ale również łagodzą działania niepożądane, takie jak stan zapalny, często opóźniający proces gojenia [1,2].

Naturalnie występujące witaminy z grupy B: nikotynamid (NA), kwas nikotynowy (NIK) oraz kwas p-aminobenzoesowy (PABA) zostały wykorzystane jako elementy budulcowe do zaprojektowania nowych jonowych i niejonowych związków o działaniu przeciwdrobnoustrojowym i przeciwzapalnym, przeznaczonych do podawania doustnego (Rys. 1).

Sole jonowe zawierające anion NIK wykazywały optymalny profil lipofilowości (na podstawie log K_{OW}), zapewniający równowagę pomiędzy rozpuszczalnością a przenikalnością przez błony biologiczne. Z kolei sole z anionem PABA charakteryzowały się bardzo wysoką aktywnością przeciwzapalną hamując denaturację albuminy na poziomie nawet 54%, przewyższając tym samym działanie sodowej soli diklofenaku. Testy przeciwdrobnoustrojowe wykazały, że związki jonowe były do 250 razy bardziej aktywne niż ich analogi niejonowe. Wskaźnik biodostępności nowych substancji czynnych (0,55–0,56) wskazywał na ich bardzo dobre wchłanianie, a test PAMPA (ang. *Parallel Artificial Membrane Permeability Assay*) umożliwił określenie ich przenikalności w przewodzie pokarmowym [3]. Ponadto badania ekotoksykologiczne potwierdziły ich niewielki wpływ na środowisko.

Uzyskane wyniki podkreślają terapeutyczny potencjał oraz przyjazny dla środowiska charakter opracowanych związków, wspierając ich dalszy rozwój jako nowej generacji zrównoważonych środków przeciwdrobnoustrojowych i przeciwzapalnych.



Rys. 1. Badane formy substancji czynnych (API) pochodzących od nikotynamidu oraz kwasu nikotynowego lub p-aminobenzoesowego.

Praca została dofinansowana z Programu „PhDBoost" dla doktorantów Szkoły Doktorskiej Politechniki Poznańskiej (w roku 2024) z subwencji Uczelni, pochodzącej ze środków Ministerstwa Nauki i Szkolnictwa Wyższego (0912/SPHD/2521).

Literatura:

[1] M. Miethke *et al*. *Nat. Rev. Chem.* (2021) 5(10), 726–749.
[2] A. Olejniczak *et al*. *Mol. Pharmaceutics* (2024) 21(9), 4634–4647.
[3] M. Kansy *et al. J. Med. Chem.* (1998) 41(7), 1007–1010.

ESTROKWATY OTRZYMYWANE Z BETAIN POCHODZENIA NATURALNEGO JAKO NOWE FORMY ZNANYCH SUBSTANCJI AKTYWNYCH

Witold Stachowiak[*1], Marcin Wysocki[2], Michał Niemczak[1]

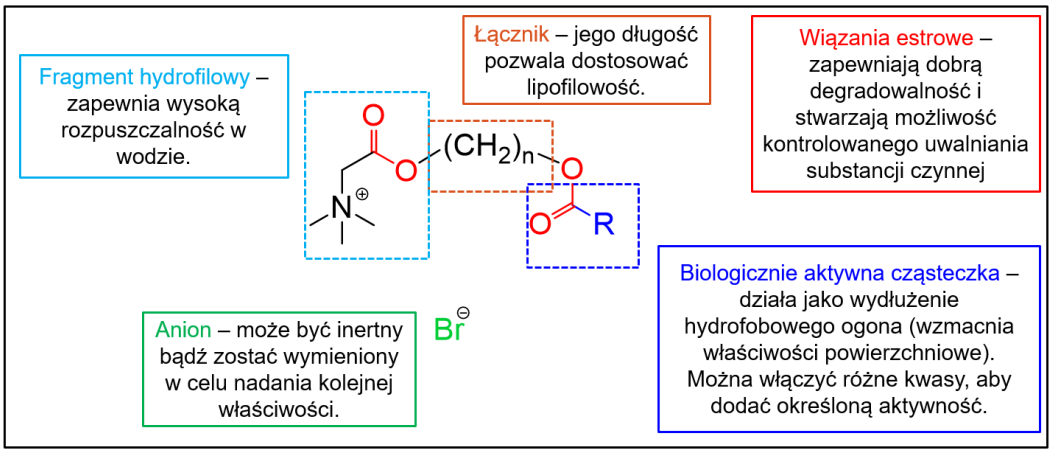
[1]*Wydział Technologii Chemicznej, Politechnika Poznańska, Berdychowo 4, 60-965 Poznań*
[2]*Wydział Farmaceutyczny, Uniwersytet Medyczny w Poznaniu, Rokietnicka 3, 60-806 Poznań*
**witold.p.stachowiak@gmail.com*

Czwartorzędowe sole amoniowe (ang. QAS, quaternary ammonium salts) to szeroka grupa powszechnie stosowanych jako środki powierzchniowo czynne, konserwujące i dezynfekujące. Wśród nich wyróżnia się tzw. estrokwaty (ang. esterquats), czwartorzędowe sole amoniowe zawierające wiązanie estrowe, które zwiększa ich podatność na biodegradację. Estrokwaty o temperaturze topnienia poniżej 100°C zaliczane są do cieczy jonowych (ang. ILs, ionic liquids). ILs stanowią obecnie popularny kierunek badań ze względu na ich unikalne właściwości oraz łatwość projektowania, co czyni je atrakcyjnymi m.in. w katalizie, farmacji i agrochemii. Powszechną strategią projektowania farmaceutycznie aktywnych cieczy jonowych jest łączenie aktywnych anionów z syntetycznymi lub naturalnymi kationami. Jednak niewiele badań skupia się na wprowadzaniu farmakoforów bezpośrednio do struktury kationu.

Betaina glicynowa, naturalny osmoprotektant i bezpieczny związek pozyskiwany jako produkt uboczny w procesie produkcji cukru z buraków cukrowych, może być przekształcona w sole betainianów alkilowych poprzez *O*-alkilowanie. Wiązanie estrowe ułatwia ich biodegradację dzięki podatności na hydrolizę, nawet w warunkach abiotycznych [1, 2].

Dodatkowo, sole biologicznie aktywnych kwasów, np. kwasu 2-metylo-4-chlorofenoksyoctowego (MCPA) czy ibuprofenu, mogą być alkilowane 1,ω-dibromkami alkilowymi, co prowadzi do otrzymania funkcjonalizowanych czynników alkilujących. Jeśli zastąpimy nimi bromki alkilowe w procesie *O*-alkilowania betainy [3], otrzymamy funkcjonalizowane esterquaty w których farmakofor zostaje wbudowany w strukturę kationu. Co istotne, hydroliza wiązania estrowego prowadzi do stopniowego uwalniania aktywnej substancji, a tempo tego procesu można regulować poprzez pH środowiska, rodzaj zastosowanej

formulacji oraz strukturę alkilowego łącznika. Sama koncepcja, dokładniej wyjaśniona na rysunku 1, pozwala znacznie dostosować właściwości otrzymywanego esterquatu, takie jak lipofilowość czy rozpuszczalność w wodzie.



Rys. 1. Koncepcja funkcjonalizowanych estrokwatów na przykładzie pochodnych betainy glicynowej, odpadu z produkcji cukru z buraków cukrowych.

W wyniku przeprowadzonych badań wykazano, że wprowadzenie związku aktywnego biologicznie do kationu nie powoduje zmniejszenia jego aktywności. Ponadto, mimo że surfaktanty typu esterquatów ulegają rozkładowi w środowisku o obojętnym pH na skutek tzw. katalizy micelarnej [4], wydzielany w trakcie tego procesu kwas obniża pH i hamuje dalszy rozkład w przypadku stężonych roztworów, co ułatwia tworzenie stabilnych formulacji.

W trakcie badań nie zaobserwowano wpływu długości łącznika na aktywność biologiczną. Jednakże połączenie hydrofilowej grupy amoniowej betainy oraz wprowadzenie wiązania jonowego znacząco zwiększało rozpuszczalność otrzymanych związków w wodzie w porównaniu do wyjściowych kwasów i ich soli potasowych. Co więcej, obserwacje te sugerują, że odpowiednia modyfikacja struktury kationu może być skuteczną metodą poprawy właściwości fizykochemicznych bez utraty aktywności biologicznej. Otrzymane wyniki mogą znaleźć zastosowanie w projektowaniu nowych formulacji o zoptymalizowanej rozpuszczalności, wchłanialności i stabilności.

Badania zostały wykonane w ramach grantów PRELUDIUM 22: 2023/49/N/ST5/02961 oraz SONATA 14: 2018/31/D/ST5/01057 przyznanych przez Narodowe Centrum Nauki oraz grantu nr 0912/SBAD/2509, finansowanego przez Ministerstwo Edukacji i Nauki.

Literatura:

[1] J. Homa, W. Stachowiak, A. Olejniczak, Ł. Chrzanowski, M. Niemczak *Sci. Total Environ.* (2025) 922, 171062.

[2] M. Wysocki, W. Stachowiak, M. Smolibowski, A. Olejniczak, M. Niemczak, J.L. Shamshina *Int. J. Mol. Sci.* (2024) 25, 5761.

[3] W. Stachowiak, A. Olejniczak, T. Rzemieniecki, M. Smolibowski, M. Wysokowski, T. Jesionowski, A. Mezzetta, L. Guazzelli, M. Niemczak *ACS Sustain. Chem. Eng.* (2024) 50, 18187-18199.

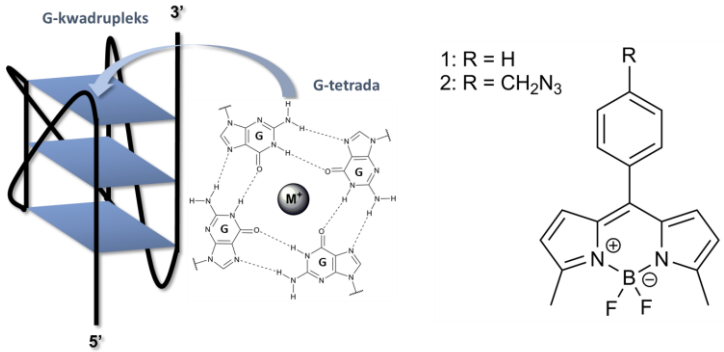
[4] D. Lundberg, M. Stjerndahl, K. Holmberg J. *Surfactants Deterg.* (2023) 26, 229-236.

FENYLOWE POCHODNE BODIPY JAKO LIGANDY ODDZIAŁUJĄCE Z G-KWADRUPLEKSAMI DNA

Jakub Żubertowski [1], Magdalena Rapp [1], Jan Dolicher [2], Błażej Rubiś [2], Anna Dembska [1]

[1]Wydział Chemii, Uniwersytet im. Adama Mickiewicza, Uniwersytetu Poznańskiego 8, 61-614, Poznań
[2]Katedra i Zakład Chemii Klinicznej i Diagnostyki Molekularnej, Uniwersytet Medyczny im. Karola Marcinkowskiego, Rokietnicka 3, 60-806, Poznań
[*]jakub.zubertowski@amu.edu.pl

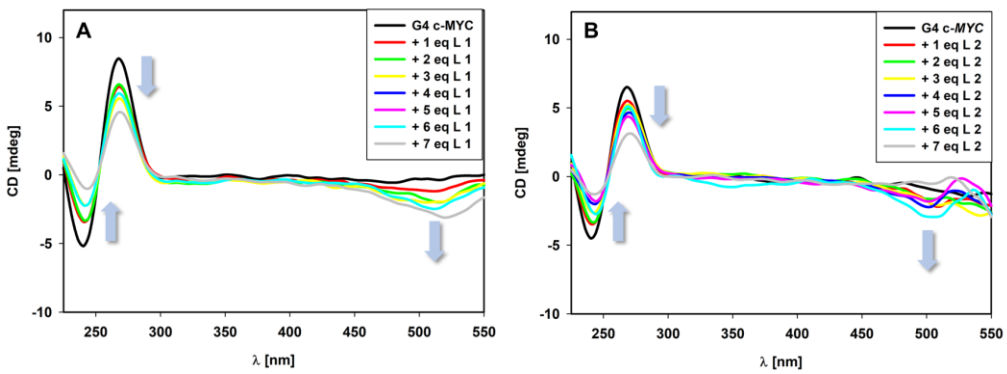
G-kwadrupleksy (guaninowe kwadrupleksy, G4) to jedna z klas niekanonicznych, czteroniciowych struktur kwasów nukleinowych. Są one formowane przez oligonukleotydy bogate w zasady guaninowe w obecności jonów metali, przede wszystkim sodu i potasu (Rys. 1). W kontekście genomowym, sekwencje zdolne do ich formowania zidentyfikowano m.in. w rejonach promotorowych licznych onkogenów (c-MYC, RET, Bcl-2), na końcach liniowych chromosomów (telomerach), a także w sekwencjach przypuszczalnie powiązanych z rozwojem i progresją chorób neurodegeneracyjnych [1]. Z tego powodu, G-kwadrupleksy stały się atrakcyjnym celem molekularnym zarówno w kontekście diagnostycznym jak i terapeutycznym. Podejmowane są liczne prace skupione na projektowaniu i badaniu małocząsteczkowych substancji zdolnych do selektywnego rozpoznawania G-kwadrupleksów, ich stabilizacji, destabilizacji lub indukowania istotnych zmian strukturalnych.



Rys. 1. Po lewej: poglądowa struktura G-kwadrupleksu o topologii równoległej, z pokazaną G-tetradą (cztery zasady guaninie sparowanie zgodnie z modelem Hoogesteen'a, koordynujące kation metalu); po prawej: przykładowe struktury badanych ligandów BODIPY.

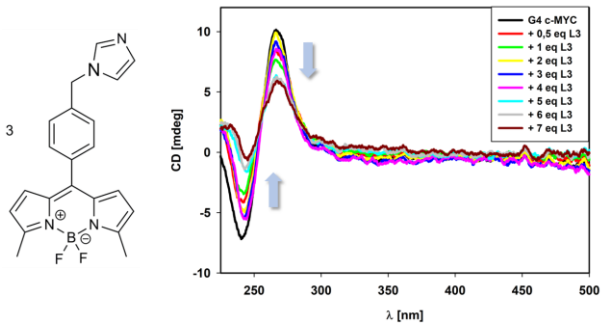
Pochodne 4,4-difluoro-4-bora-3a,4a-diaza-s-indacenu (BODIPY) to liczna i rozpowszechniona grupa barwników fluorescencyjnych, wykorzystywanych m.in. w biologii molekularnej do wizualizacji struktur komórkowych i znakowania biomolekuł, a także jako fotosensybilizatory w terapii fotodynamicznej [2]. Ostatnie doniesienia o potencjale oddziaływań BODIPY z G-kwadrupleksami DNA [2, 3], zachęciły nas do włączenia pochodnych tej grupy związków, zawierających w pozycji *mezo* modyfikowany lub niemodyfikowany pierścień fenylowy, do naszych badań skoncentrowanych na poszukiwaniu ligandów selektywnie oddziałujących z tetrapleksami DNA (Rys. 1).

Pomimo trudności w pracy z badanymi związkami – wynikającymi z wykazywanej przez część z nich tendencji do tworzenia agregatów w środowisku wodnym [4], udało się wykazać ich zdolność do oddziaływania z G-kwadrupleksami DNA – preferencyjnie, kwadrupleksami przyjmującymi topologię równoległą (np. c-MYC) [5]. Widmo dichroizmu kołowego (CD) G-kwadrupleksu o sekwencji protoonkogenu c-MYC charakteryzuje się wyraźnym, dodatnim pasmem przy 265 nm i ujemnym pasmem o małej intensywności, przy 245 nm. Dodatki kolejnych ekwiwalentów molowych ligandów **1** i **2**, skutkowały zmniejszeniem intensywności pasm charakterystycznych dla badanego kwadrupleksu (Rys. 2). Ponadto, wraz ze wzrastającym stężeniem liganda zaobserwowano wykształcenie się ujemnego pasma indukowanego (ICD) w zakresie maksimum absorpcji ligandów – około 500 nm. W literaturze, tego typu pasma przypisuje się oddziaływaniu typu *end-stacking* badanego związku z zewnętrzną tetradą, co udało się dodatkowo uwiarygodnić innymi metodami, np. wypieraniem przez ligand heminy z jej kompleksu z G4 – DNAzymu o aktywności peroksydazowej [5].



*Rys. 2. Widma CD 5 µM G4 c-MYC wobec wzrastającego stężenia ligandów **1** (A) i **2** (B), zarejestrowane w 10 mM buforze Tris-HCl (pH 7,2) zawierającym 100 mM KCl.*

Podczas wystąpienia, zebrane i podsumowane zostaną wyniki dotychczasowych badań, ze szczególnych uwzględnieniem charakterystyki oddziaływań BODIPY z G-kwadrupleksami DNA o topologii równoległej. Przedstawione zostaną również najnowsze wyniki badań prowadzonych z wykorzystaniem kolejnych, nowo zsyntezowanych fenylowych pochodnych BODIPY. Związki te również wykazują potencjał oddziaływania z tetrapleksami DNA, posiadając jednak odmienne właściwości fizykochemiczne – w tym znacznie ograniczoną tendencje do agregacji w środowisku wodnym (Rys. 3).



*Rys. 3. Po lewej: struktura jednego z nowo zsyntezowanych i badanych ligandów; po prawej: widmo CD 5 µM G4 c-MYC wobec wzrastającego stężenia liganda **3**, zarejestrowane w 10 mM buforze Tris-HCl (pH 7,2) zawierającym 100 mM KCl.*

Podsumowując, BODIPY to grupa fluoroforów szeroko wykorzystywanych w badaniach biologicznych i komórkowych, co wynika z ich fotostabilności, intensywnej emisji oraz łatwość wprowadzania modyfikacji strukturalnych. Należy jednak pamiętać, że ich właściwości emisyjne są często zależne od warunków środowiskowych i eksperymentalnych. Dwa procesy – emisja indukowana agregacją (AIE) oraz generowanie stanów typu *twisted intramolecular charge transfer* (TICT), odgrywają istotną rolę w modulowaniu fluorescencji tych związków [6]. Jednocześnie, bywają one pomijane w badaniach o charakterze aplikacyjnym. W związku z coraz częstszym stosowaniem pochodnych BODIPY w badaniach komórkowym, istotnym aspektem – poza oceną ich cytotoksyczności – jest również sprawdzenie czy nie wpływają one na strukturę i stabilność czteroniciowych form DNA, co może mieć znaczenie w kontekście potencjalnych efektów ubocznych lub wiarygodności i adekwatności uzyskanych wyników.

Autorzy dziękują Pani Katarzynie Michalak oraz Pani Oliwi Gielicz za pomoc z pomiarach CD.

Literatura:

[1] Obara, P.; Wolski, P.; Pańczyk, T. *Molecules* (2024) 29, 4683.
[2] P. Kumar, S. Saxena, R. Joshi *Colorants* (2025) 4, 13.
[3] M.-Q. Wang , J.-J. Gao , Q.-Q. Yu and H.-B. Liu *New J. Chem.* (2020) 44 , 13557.
[4] Liu, Z.; Jiang, Z.; Yan, M.; Wang, X. *Front. Chem.* (2019) 7, 712.
[5] J. Żubertowski, M. Rapp, J. Dolicher, B. Rubiś, A. Dembska *RSC Adv.* (2025) 15, 5220-5231.
[6] Hu, R.; et al. *J. Phys. Chem. C Nanomater. Interfaces* (2009) 113 , 15845–15853.

HYBRYDOWA WARSTWA TYTANIAN CEROWY-POLIFENOL NA STOPIE TI6AL4V JAKO EFEKTYWNY NOŚNIK W LOKALNYM DOSTARCZANIU CIPROFLOKSACYNY

Marcel Jakubowski[*1], Mateusz Hegmit[1], Mariusz Sandomierski[1]

[1]*Wydział Technologii Chemicznej, Politechnika Poznańska, Berdychowo 4, 60-965 Poznań*
[*]*marcel.jakubowski@doctorate.put.poznan.pl*

Implanty to materiały, których zadaniem jest zastąpienie lub naprawa funkcji uszkodzonych tkanek w organizmie człowieka. W praktyce medycznej najczęściej stosowane są implanty tkanek twardych – w szczególności tkanki kostnej. Obecnie do tworzenia implantów możliwe jest wykorzystanie materiałów z różnych grup. Należą do nich polimery (np. Polilaktyd oraz Polieteroeteroketon), ceramika (np. ZrO_2) oraz różne metale i ich stopy. Szczególne znaczenie w produkcji implantów ortopedycznych ma stop tytanu o oznaczeniu Ti6Al4V [1]. Do jego zalet należą m.in. wysoka odporność na korozję, dobra wytrzymałość mechaniczna oraz zmęczeniowa, a także stosunkowo duża biozgodność. Natomiast do wad tego stopu należą – podatność na tworzenie biofilmów przez mikroorganizmy oraz względnie powolna osseointegracja [2]. Badania wykazują, że biofilmy powstające na implantach po zabiegach chirurgicznych są trudne do usunięcia. W związku z tym powierzchnie implantów często poddaje się różnym modyfikacjom, aby nadać im właściwości przeciwdrobnoustrojowe [3].

Jednym z typów warstw, które są otrzymywane na powierzchni stopów tytanowych o potencjalnym zastosowaniu biomedycznym są warstwy polifenolowe. Polifenole to naturalne związki występujące w roślinach o wielu działaniach prozdrowotnych. Oprócz tego posiadają również do pewnego stopnia działanie antybakteryjne [4]. W związku z tym są obiecującym kandydatem w modyfikacji biomateriałów.

W tej pracy zaprezentowano wieloetapową modyfikację powierzchni stopu Ti6Al4 za pomocą warstwy polifenolowej kwasu taninowego (TA) oraz jonów Ce^{3+}. W pierwszej kolejności powierzchnię stopu zmodyfikowano bioaktywną warstwą tytanianu cerowego. Dokonano tego wytrawiając powierzchnię Ti6Al4V za pomocą stężonego roztworu NaOH, a następnie stosując proces wymiany jonowej. Następnie na tak przygotowanej powierzchni dokonano syntezy warstwy

polifenolowej, którą dodatkowo załadowano za pomocą jonów Ce^{3+}. Otrzymana warstwa została dodatkowo załadowana antybiotykiem – ciprofloksacyną (Cipro). Przeprowadzone badania pokazały, iż materiał zmodyfikowany hybrydową warstwą tytanian cerowy/warstwa polifenolowa posiadał zdolność do sorpcji na swojej powierzchni ciprofloksacyny. Każda z płytek zatrzymała 5.96 ± 0.36 µg leku. Uwalnianie leku, z tak przygotowanego materiału trwało około 36 godzin, przy czym znacząca część leku została uwolniona w pierwszych godzinach uwalniania. Taki profil uwalniania substancji aktywnej nazywany jest podtrzymywanym uwalnianie. Dzięki użyciu mikroskopii FT-IR dowiedziono, iż warstwa wytworzona na powierzchni jest równomiernie rozmieszczona. W przypadku mapowania powierzchni pod kątem zawartości ciprofloksacyny również dowiedziono, iż substancja aktywna jest rozłożona na powierzchni materiału w sposób równomierny. Dla przygotowanych materiałów zbadano również zdolności materiału do neutralizacji reaktywnych form tlenu. Badania te wykazały, iż materiał posiada zdolności do neutralizacji zarówno wolnych rodników jak i H_2O_2. Dla otrzymanych materiałów wykonano również analizę biologiczną. Badania te wykazały, iż materiały są nietoksyczne wobec ludzkiej linii komórkowej hFOB1.19. Oprócz tego materiały zawierające ciproflosakcynę charakteryzowały się silnymi zdolnościami antybakeryjnymi. Materiał był zdolny do inhibicji wzrostu bakterii zarówno ze szczepu *S. Aureus* jak i *P. Aeruginosa*

Przeprowadzone badania potwierdziły osiągnięcie zaplanowanego celu: otrzymanie materiału zdolnego do wydłużonego uwalniania antybiotyku przy zachowaniu odpowiedniej biozgodności oraz silnego efektu antybakteryjnego.

Praca została sfinansowana przez Ministerstwo Nauki i Szkolnictwa Wyższego

Literatura:

[1] A. Jaafar, *Bioengineering* (2020), 7, 127
[2] A. Kurup, *Mater. Today Proc.* (2021), 39, 84–90
[3] M. Cerioli, *Front. Med.* (2020), 7, 513242
[4] M. Jakubowski, *Appl Surf Sci.* (2025), 700(15), 163243.

NOWE PODEJŚCIE DO HIGIENIZACJI OSADÓW ŚCIEKOWYCH: DESTRUKCJA NLPZ NA PRZYKŁADZIE DIKLOFENAKU, W PROCESACH CHEMICZNO-UTLENIAJĄCYCH

Sławomir Kaczmarek*, Robert Wolski, Robert Pietrzak

Wydział Chemii, Uniwersytet im. Adama Mickiewicza w Poznaniu,
Zakład Chemii Stosowanej, Uniwersytetu Poznańskiego 8, 61-614 Poznań
**e-mail: slawomir.kaczmarek@amu.edu.pl*

Zanieczyszczenie środowiska farmaceutykami, w szczególności niesteroidowymi lekami przeciwzapalnymi (NLPZ), stanowi problem o rosnącym znaczeniu zarówno dla nauki, jak i dla praktyki inżynierii środowiska. Do grupy tych związków należy diklofenak – substancja czynna o szerokim zastosowaniu klinicznym, która od kilku dekad zajmuje wysoką pozycję na liście najczęściej stosowanych środków przeciwbólowych i przeciwzapalnych. Pomimo niewątpliwych korzyści terapeutycznych, jego powszechna dostępność, stabilność chemiczna oraz stosunkowo niska biodegradowalność powodują, że diklofenak stał się jednym z najczęściej wykrywanych farmaceutyków w osadach ściekowych oraz wodach powierzchniowych i gruntowych na całym świecie. Badania monitoringowe prowadzone w Europie, Azji oraz Ameryce Północnej jednoznacznie potwierdzają, że obecność tego związku w środowisku wodnym ma charakter globalny i nie jest ograniczona jedynie do rejonów o wysokim stopniu urbanizacji.

Osady ściekowe, będące ubocznym produktem oczyszczania ścieków komunalnych, odgrywają istotną rolę w gospodarce odpadami i w rolnictwie. Zawierają one cenne składniki odżywcze, w tym azot, fosfor, magnez, a także znaczną ilość materii organicznej, dzięki czemu stanowią potencjalnie wartościowy surowiec do produkcji nawozów organiczno-mineralnych. Jednakże równocześnie są one nośnikiem szeregu zanieczyszczeń, w tym pozostałości farmaceutyków, hormonów, pestycydów, mikroplastiku oraz metali ciężkich. W przypadku diklofenaku problemem jest nie tylko jego obecność w osadach, ale również możliwość migracji tego związku do roślin uprawnych, a następnie do łańcucha pokarmowego człowieka i zwierząt.

Pomimo szerokiego wachlarza technologii oczyszczania ścieków, obejmujących procesy fizyczne, chemiczne i biologiczne, skuteczność usuwania diklofenaku pozostaje niezadowalająca. W klasycznych procesach oczyszczania biologicznego diklofenak wykazuje wysoką odporność na biodegradację. Z tego względu w ostatnich latach rośnie zainteresowanie alternatywnymi metodami jego usuwania, w tym procesami zaawansowanego utleniania (tzw. AOPs – Advanced Oxidation Processes), które wykorzystują rodniki hydroksylowe, siarczanowe lub inne wysoko reaktywne formy tlenu i siarki zdolne do skutecznej destrukcji związków organicznych.

Celem niniejszego badania było określenie skuteczności destrukcji diklofenaku podczas reakcji tlenku magnezu (MgO) z kwasem siarkowym (H_2SO_4). Reakcja ta jest stosunkowo prosta pod względem technologicznym i znana w inżynierii środowiska jako metoda higienizacji osadów ściekowych. W wyniku kontaktu tlenku magnezu z kwasem siarkowym dochodzi do powstania siarczanu magnezu ($MgSO_4$), związku dobrze rozpuszczalnego w wodzie, który dodatkowo pełni rolę źródła makroelementu dla roślin. Co istotne, proces ten wiąże się z uwalnianiem ciepła oraz występowaniem warunków sprzyjających degradacji zanieczyszczeń organicznych.

Przeprowadzono badania eksperymentalne, w których osad ściekowy został poddany reakcji z kontrolowaną ilością MgO i H_2SO_4. Następnie analizowano obecność diklofenaku w próbkach, stosując wysokosprawną chromatografię cieczową (HPLC). W ponad 40% analizowanych próbek osadów pobranych z oczyszczalni stwierdzono obecność diklofenaku, co potwierdza jego powszechne występowanie i potęguje obawy dotyczące dalszej kumulacji tego związku w środowisku.

W warunkach reakcji MgO z H_2SO_4 uzyskano istotną redukcję stężenia diklofenaku. Wykazano, że w przypadku początkowych stężeń rzędu 2,5 mg/L dochodzi do jego całkowitej destrukcji. Wynik ten został jednoznacznie potwierdzony analizą chromatograficzną, która wskazała na brak sygnałów charakterystycznych dla diklofenaku po zakończeniu reakcji. Mechanizm tej destrukcji wiąże się prawdopodobnie z właściwościami utleniającymi powstającego siarczanu magnezu, który w warunkach kwaśnych i podwyższonej temperatury może uczestniczyć w reakcjach degradacji związków aromatycznych.

Jednakże przy wyższych stężeniach początkowych, np. 3 mg/L, zaobserwowano jedynie częściową degradację diklofenaku, co wskazuje, że sama reakcja MgO z H_2SO_4 ma ograniczoną wydajność w odniesieniu do bardziej skoncentrowanych układów zanieczyszczonych. Aby zwiększyć skuteczność procesu, zastosowano dodatkowo nadtlenodisiarczan(VI) potasu (PDS, $K_2S_2O_8$). Substancja ta znana jest z silnych właściwości utleniających i w warunkach reakcyjnych ulega rozkładowi z generacją rodników siarczanowych ($SO_4^{\bullet-}$), które są jednymi z najsilniejszych znanych czynników oksydacyjnych. Dodatek PDS znacząco poprawił skuteczność procesu, umożliwiając całkowitą destrukcję diklofenaku także w przypadku wyższych stężeń początkowych.

Uzyskane wyniki badań wskazują, że proces higienizacji osadów ściekowych przy użyciu reakcji MgO z H_2SO_4 może pełnić podwójną funkcję: z jednej strony zapewnia unieszkodliwienie patogenów, a z drugiej – umożliwia skuteczną degradację trwałych farmaceutyków takich jak diklofenak. Intensyfikacja tego procesu poprzez dodatek silnych utleniaczy, w tym nadtlenodisiarczanu potasu, otwiera nowe perspektywy w zakresie projektowania technologii oczyszczania osadów i ścieków. W odróżnieniu od innych procesów zaawansowanego utleniania, które wymagają specjalistycznych reaktorów i wysokich nakładów energetycznych (np. ozonowanie, fotokataliza, plazma niskotemperaturowa), proponowana metoda cechuje się prostotą technologiczną i potencjalnie niższymi kosztami wdrożenia.

Podsumowując, przeprowadzone badania dostarczają istotnych przesłanek naukowych i praktycznych dotyczących możliwości usuwania diklofenaku z osadów ściekowych w warunkach reakcji MgO z H_2SO_4. Stwierdzono, że metoda ta jest skuteczna przy niższych stężeniach farmaceutyku, a jej efektywność można zwiększyć poprzez zastosowanie dodatkowych utleniaczy. Z punktu widzenia gospodarki obiegu zamkniętego (GOZ) oraz strategii Europejskiego Zielonego Ładu, przedstawione rozwiązanie ma szczególną wartość, gdyż pozwala nie tylko na ograniczenie emisji zanieczyszczeń farmaceutycznych do środowiska, lecz również na odzysk i wykorzystanie wartościowych składników odżywczych w postaci nawozów organiczno-mineralnych.

W perspektywie dalszych badań wskazane jest poszerzenie analiz o inne grupy farmaceutyków i mikrozanieczyszczeń, w tym antybiotyki, hormony i pestycydy, które równie często występują w osadach ściekowych. Niezwykle ważne jest także

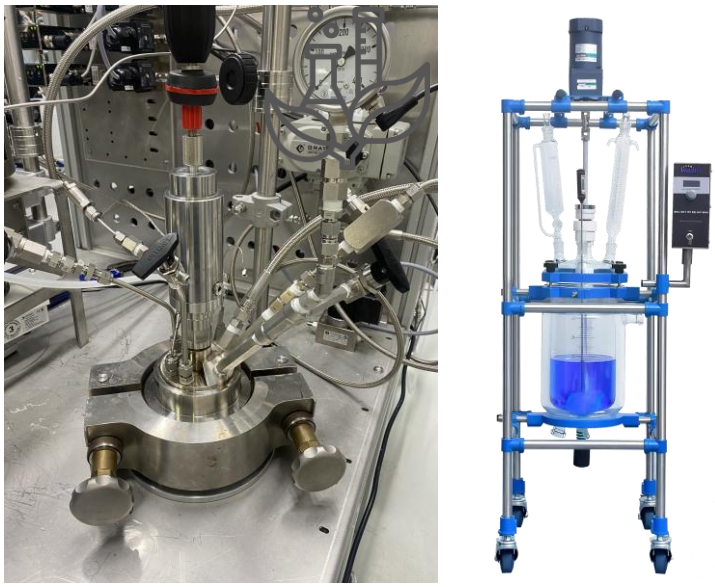
przeprowadzenie badań w skali półtechnicznej i technicznej, aby zweryfikować możliwość zastosowania opisanej metody w realnych warunkach eksploatacyjnych oczyszczalni. Wyniki niniejszej pracy mogą stanowić punkt wyjścia do opracowania nowoczesnych technologii oczyszczania osadów, wpisujących się w koncepcję zrównoważonego rozwoju i ochrony zasobów środowiska naturalnego.

REAKTORY CHEMICZNE HAAS ZE ZAUTOMATYZOWANYM STEROWANIEM DLA M.IN. BADAŃ PROCESÓW PRODUKCJI BIOESTRÓW

Róża Tomikowska*, Szymon Goderski, Krzysztof Łapiński, Rafał Tomikowski

Dział R&D, HAAS, Daleka 13, 60-124 Poznań
** r.tomikowska@haas.com.pl*

Celem prac było opracowanie indywidualnych rozwiązań technologicznych oraz weryfikacja pracy reaktorów w warunkach odpowiadających ich zamierzonemu zastosowaniu. Istotny obszar badawczy stanowi dołączenie do reaktorów chemicznych rozwiązań analitycznych. Włączenie sond analitycznych do badań procesów bez ich przerywania miało na celu zapewnienie bardziej selektywnego prowadzenia reakcji, lepszego wykorzystania surowców, optymalizacji warunków procesowych [1].



Rys. 1. Wielozbiornikowy układ reaktorów ciśnieniowych, z oprzyrządowaniem dozującym, z możliwością dodania reaktorów szklanych, m.in. do wybranych etapów transestryfikacji

System Macierz 9 (do 9 reaktorów kontrolowanych przez jedno oprogramowanie) został zaprojektowany i wykonany (Rys. 1.), oraz zmodyfikowany do wybranych procesów przetwarzania niezdatnych do spożycia olejów spożywczych - transestryfikacji. Prace projektowe i modyfikacje miały na celu zapewnienie, że wykonane reaktory będą spełniać niezbędne wymogi związane z pracą z układami ciśnieniowymi i wymaganiami bezpieczeństwa. Układ można poszerzyć o zbiorniki szklane, charakterystykę materiałową w zakresie analizy (np. termicznej DSC, TGA i STA).

Po przeanalizowaniu procesów przetwarzania niezdatnych do spożycia olejów spożywczych wybrano proces transestryfikacji jako proces o potencjale zapotrzebowania dla przemysłu w formule dopracowanej z wykorzystaniem reaktorów chemicznych. Przeprowadzono testy wybranego typu transestryfikacji przy użyciu układu procesowego (Rys. 2).



Rys. 2. Reaktory ciśnieniowe z oprzyrządowaniem dozującym MFC, pompami cieczowymi i układem analitycznym Macierz9.

Bioester - produkt przedstawiony został na rys. 3. Elastyczna rekonfiguracja zgodnie z zapotrzebowaniem opracowywanego wielokrokowego przetwarzania stanowi cenne źródło danych. Reaktory w systemie Macierz 9 pracują typowo

z ciśnieniami konstrukcyjnymi do 100-200 bar, jednak możliwe są do zastosowania zbiorniki pracujące do 650 bar. Ogrzewanie może być realizowanie za pomocą standardowego płaszcza z grzałką oporową lub płaszcza do obiegu cieczy grzejno-chłodzącej. Naczynia reakcyjne występują w objętościach od 100 ml do 20 l (wymiennie możliwość zwiększenia skali do 200 l). Mieszanie odbywa się za pomocą mieszadła mechanicznego, w przypadku mniejszych naczyń możliwa jest również opcja mieszania magnetycznego. Produkt może zostać poddany analizie materiałowej na każdym etapie.



Rys. 3. Bioester - produkt przetwarzania niezdatnych do spożycia olejów spożywczych – po transestryfikacji.

W ramach prac opracowano kroki procesu przetwarzania niezdatnych do spożycia olejów spożywczych wybranego typu transestryfikacji. Przeprowadzono proces transestryfikacji jako proces o potencjale zapotrzebowania dla przemysłu w formule dopracowanej, z wykorzystaniem układu reaktorów chemicznych. Przeprowadzono testy wybranego typu transestryfikacji której złożony proces przeprowadzono w dedykowanym układzie reaktorów chemicznych. Stworzono układ połączonych ze sobą reaktorów, obsługujący od 1 do 9 zbiorników ciśnieniowych, w których można prowadzić reakcje równoległe lub wieloetapowe.

Podziękowania/finansowanie: Część projektu współfinansowana przez Narodowe Centrum Badań i Rozwoju w ramach Programu Operacyjnego Inteligentny Rozwój 2014-2020, podzadanie 1.1.1, nr umowy POIR.01.01.01-00-1481/19-00

Literatura:

[1] T.Burda, R. Tomikowska, R. Tomikowski, M. Siedlecki (2022) *Raport z badań*,

ANALIZA WPŁYWU ANTYBIOTYKÓW ZAADSORBOWANYCH NA POLIMEROWYM NOŚNIKU NA KOMÓRKI MIKROORGANIZMÓW

Aleksandra Rybak[*1], Wiktoria Ratajczak[1], Agata Zdarta[1], Ewa Kaczorek[1]

[1]*Wydział Technologii Chemicznej, Politechnika Poznańska, Berdychowo 4, 60-965 Poznań*

Kształtowanie świadomości ekologicznej wymaga całościowego spojrzenia na współwystępowanie i wzajemne oddziaływania różnych klas zanieczyszczeń. W środowisku wodnym występuje mikroplastik, który może pełnić funkcję nośnika, adsorbując i przenosząc liczne związki, w tym antybiotyki. Może to ułatwiać rozprzestrzenianie się genów oporności na antybiotyki i przyczyniać się do rozwoju oporności na środki przeciwdrobnoustrojowe [1]. W świetle tych wyzwań konieczne jest wyjaśnienie dynamicznych interakcji między mikroplastikiem a antybiotykami w celu oceny ich wpływu na środowisko [2]. W przeprowadzonych badaniach przeanalizowano trzy antybiotyki stosowane powszechnie w terapii ludzi i weterynarii: cyprofloksacynę, tobramycynę i kanamycynę Szerokie stosowanie tych leków zarówno w medycynie, jak i rolnictwie prowadzi do ich trwałej obecności w środowisku, co czyni je idealnymi przedmiotami badań w kontekście interakcji między zanieczyszczeniami a mikroplastikiem[3]. Badania przeprowadzono na szczepach bakteryjnych wyizolowanych z próbek wody. Hodowle te poddano testom toksyczności, a stężenie badanego antybiotyku w próbkach przeanalizowano z wykorzystaniem chromatografii cieczowej. Dokonano analizy zmian wybranych parametrów komórkowych oraz przebadano właściwości przygotowanego nośnika polimerowego. Ze względu na niską stabilność tobramycyny i kanamycyny w temperaturze pokojowej nie było możliwe oznaczenie ich stężenia w badanych próbkach. Natomiast w przypadku cyprofloksacyny zaobserwowano szybką adsorpcję na powierzchni mikroplastiku, a następnie równie szybką desorpcję. Niemniej jednak część antybiotyku pozostała związana z nośnikiem, osiągając stabilne stężenie ok. 3 000 ng/L po 30 minutach zanurzenia w roztworze antybiotyku, co powoduje trwałe zmniejszenie frakcji rozpuszczonej i wahania stężenia w układzie.

Zaobserwowane zależności powodują widoczne zmiany toksyczności cyprofloksacyny w stosunku do badanych mikroorganizmów: w postaci unieruchomionej cyprofloksacyna wywiera łagodniejszy wpływ na badane

mikroorganizmy niż w postaci wolnej, co wskazuje na zmniejszenie jej stężenia w obecności mikroplastików. Jednocześnie sam nośnik wywiera stresujący wpływ, który może modulować reakcję komórek, niezależnie od obecności leku. Wyniki badań wskazują, że cząstki mikroplastiku kształtują los środowiskowy cyprofloksacyny. Zaobserwowano, że przyspieszają i zmieniają kinetykę jej wiązania (sorpcji/desorpcji), obniżają udział frakcji rozpuszczonej w wodzie oraz wpływają na odpowiedź mikroorganizmów. W konsekwencji obecność mikroplastiku może ułatwiać przetrwanie drobnoustrojów przy niskich stężeniach antybiotyku i pośrednio wzmacniać procesy selekcji sprzyjające rozwojowi oporności.

Badania zostały sfinansowane przez Narodowe Centrum Nauki
w ramach grantu nr 0912/PNCN/0629.

Literatura:

[1] Y. Zhang, X. Xu, J. Xu, Z. Li, L. Cheng, J. Fu, W. Sun, C. Dang *Sci. Total Environ*. (2024) 929, 172455.
[2] S. Zhuang, J. Wang *Sci. Total Environ.* (2023) 897, 165414.
[3] X. Liu, N. Wang, L. Lv, P. Wang, W. Gao, L. Sun, G. Zhang, Z. Ren *Chemosphere* (2023) 341, 139995.

WYKORZYSTANIE SAPONIN W TARGETOWANYCH NANOCZĄSTKACH LIPIDOWYCH – BADANIA WSTĘPNE

Adam Grzywaczyk[*1], Zuzanna Styrna[1,2], Daniel McNaughton[3], Philip A. Gale[3], Wojciech Smułek[1], Ewa Kaczorek[1]

[1] *Wydział Technologii Chemicznej, Politechnika Poznańska, Berdychowo 4, 60-965 Poznań*
[2] *Wydział Farmaceutyczny, Uniwersytet Medyczny im. Karola Marcinkowskiego w Poznaniu, Rokietnicka 3, 60-806 Poznań, Poznań, Poland*
[3] Faculty of Science, University of Technology Sydney, 15 Broadway, Ultimo NSW 2007
[*] *adam.grzywaczyk@put.poznan.pl*

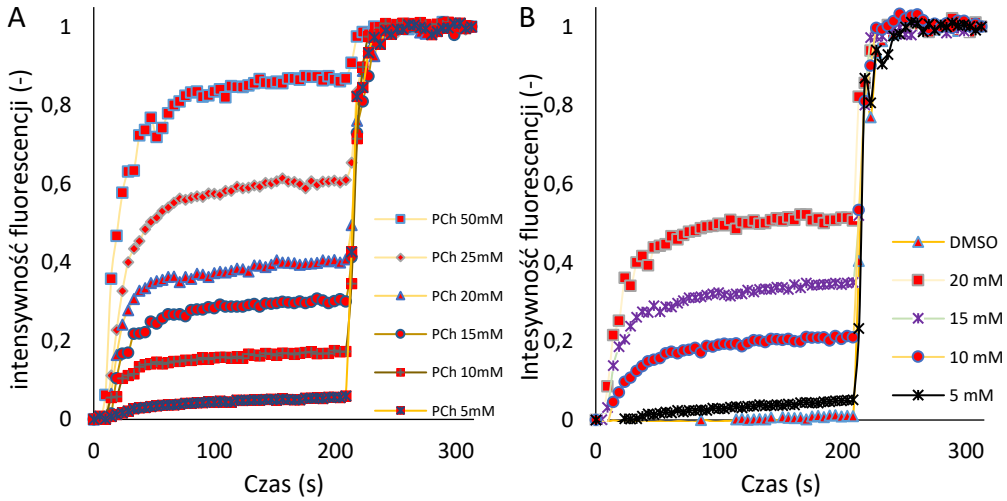
Współczesna terapia farmakologiczna, choć niezwykle skuteczna w zwalczaniu chorób takich jak nowotwory czy infekcje bakteryjne, nadal napotyka poważne ograniczenia związane z niespecyficzną aktywnością leków. Przykładowo, klasyczne cytostatyki działają na szeroką gamę szybko dzielących się komórek, przez co uszkadzają nie tylko komórki nowotworowe, ale również zdrowe tkanki prowadząc m.in. uszkodzeń przewodu pokarmowego czy narządów wewnętrznych [1, 2]. Konsekwencje takiego nieselektywnego działania ograniczają skuteczność terapii, zwiększają ryzyko działań niepożądanych oraz podkreślają potrzebę opracowania bardziej precyzyjnych i ukierunkowanych systemów dostarczania substancji czynnych.

Jednym z obiecujących kierunków rozwoju współczesnej farmakoterapii jest wykorzystanie nanonośników lipidowych, umożliwiających kontrolowane i celowane dostarczanie substancji czynnych do określonych tkanek lub komórek. Nanocząstki lipidowe (LNP, Lipid Nanoparticles) charakteryzują się wysoką biokompatybilnością, zdolnością do enkapsulacji zarówno związków hydrofilowych, jak i hydrofobowych, a także możliwością modyfikacji ich powierzchni, co pozwala na ich funkcjonalizację ligandami rozpoznającymi konkretne receptory komórkowe [3]. Dzięki temu możliwe jest znaczące zwiększenie selektywności terapii, ograniczenie toksyczności układowej oraz poprawa biodostępności leków w obrębie pożądanego miejsca działania [4].

W ostatnich latach rośnie zainteresowanie wykorzystaniem naturalnych związków amfifilowych, takich jak saponiny, w projektowaniu zaawansowanych systemów dostarczania leków. Dzięki swojej zdolności do interakcji z błonami lipidowymi

saponiny mogą stabilizować struktury nanocząstek oraz modyfikować ich właściwości powierzchniowe, wpływając na przepuszczalność i biodostępność leku [5]. Co istotne, ich amfifilowa natura umożliwia jednoczesne osadzenie cząsteczki w warstwie lipidowej oraz wykorzystanie jej grup hydrofilowych jako „kotwicy" dla ligandów rozpoznających receptory komórkowe, takich jak przeciwciała monoklonalne. Tego typu rozwiązanie pozwala na uzyskanie nanocząstek o podwójnej funkcjonalności – stabilnych fizykochemicznie i zdolnych do precyzyjnego wiązania z określonymi komórkami docelowymi.

Celem niniejszych badań było zbadanie możliwości wykorzystania digitoniny – saponiny o wysokim powinowactwie do steroli – jako elementu umożliwiającego kotwiczenie ligandów, w tym przeciwciał, na powierzchni nanocząstek lipidowych. W szczególności skupiono się na właściwościach kompleksów digitoniny z cholesterolem i ergosterolem, które mogą pełnić rolę strukturalnych „węzłów" w błonie lipidowej, stabilizując jej architekturę oraz umożliwiając trwałe osadzanie cząsteczek rozpoznających cele komórkowe.



Rys. 1. Analiza transportu barwnika HPTS w liposomach zawierających sterole. (A) Układ POPC:Chol (70:30 % mol) oraz (B) POPC:Chol:Digitonin (71:29:0.2 % mol).

Po 15 sekundach od rozpoczęcia pomiaru do próbek dodano 5 µL roztworu digitoniny, uzyskując końcowe stężenia podane w legendzie. Wzrost intensywności fluorescencji odpowiada uwalnianiu HPTS z wnętrza liposomów do środowiska zewnętrznego, wskazując na wzrost przepuszczalności błony lipidowej w obecności digitoniny.

Przeprowadzone badania transportu barwnika HPTS (Rysunek 1) wykazały wyraźny wpływ obecności digitoniny na przepuszczalność modelowych błon lipidowych. W przypadku układu POPC:Chol obserwowano stopniowy wzrost intensywności fluorescencji wraz ze wzrostem stężenia digitoniny w zakresie 5–50 mM, co wskazuje na zwiększenie transportu anionowego przez błonę. Wprowadzenie niewielkiej ilości digitoniny bezpośrednio do składu błony skutkowało zauważalnym przyspieszeniem procesu, co sugeruje, że kompleksy digitonina–cholesterol działają jako strukturalne miejsca inicjacji transportu. Analogiczny efekt zaobserwowano w układach zawierających ergosterol, jednak całkowity poziom transportu był niższy, co może wynikać z różnic w stabilności kompleksów digitonina–ergosterol względem digitonina–cholesterol.

Uzyskane wyniki wskazują, że obecność digitoniny modyfikuje zachowanie błon lipidowych zawierających sterole, a efekt ten jest zależny od rodzaju sterolu. Różnice w kinetyce transportu obserwowane pomiędzy układami z cholesterolem i ergosterolem potwierdzają, że charakter i stabilność kompleksów saponina–sterol mają kluczowe znaczenie dla właściwości fizykochemicznych błony. Fakt, że już niewielkie ilości digitoniny w strukturze nanocząstek wpływają na ich przepuszczalność, wskazuje na potencjał wykorzystania takich kompleksów jako funkcjonalnych elementów w projektowaniu układów dostarczania leków. Kompleksy saponina-sterol mogą jednocześnie stanowić obiecującą platformę do uzyskania stabilnych, ukierunkowanych nanocząstek lipidowych o zdolności do selektywnego rozpoznawania i oddziaływania z błonami komórek docelowych.

Badania zrealizowano i sfinansowano w ramach grantu Narodowego Centrum Nauki projekt OPUS 20 2020/39/B/NZ9/03196 oraz w ramach projektu STER Mobility II Narodowej Agencji Wymiany Akademickiej.

Literatura:

[1] S. Singh, A. *Sharma Front. Pharmacol*. (2023) 14, 10310991.
[2] D. Das, P. Nair *Dalton Trans*. (2018) 47, 12935–12965.
[3] X. Hou, T. Zaks, R. Langer, Y. Dong *Nat. Rev. Mater.* (2021) 6, 1078–1094.
[4] M.J. Mitchell, R.K. Jain Nat. *Rev. Drug Discov.* (2021) 20, 101–124.
[5] I. Podolak, M. Galanty, D. Sobolewska *Phytochem. Rev*. (2010) 9, 425–474.

MUSA SAPIENTUM AS A NATURAL CROSS-LINKER FOR GELLAN GUM BIOCOMPOSITE SPONGES AND ENRICHED WITH *CUCURBITA MAXIMA* FOR SUSTAINABLE WOUND DRESSINGS

Aji Suhartoyo[1,*], Dorota Chelminiak-Dudkiewicz[1], Miloslav Machacek[2], Klara Konecna[3], Puji Astuti[4], Kinga Mylkie[1], Marta Ziegler-Borowska[1]

[1]Department of Biomedical Chemistry and Polymer Science, Faculty of Chemistry, Nicolaus Copernicus University in Torun, Gagarina 7, 87-100 Torun, Poland
[2]Department of Biochemical Sciences, Faculty of Pharmacy in Hradec Kralove, Charles University in Prague, Akademika Heyrovskeho 1203, 500 05 Hradec Kralove, Czech Republic
[3]Department of Biological and Medical Sciences, Faculty of Pharmacy in Hradec Kralove, Charles University in Prague, 9, Zborovska 208, 500 05, Hradec Kralove, Czech Republic
[4]Department of Biochemistry and Biomolecular Science, Faculty of Medicine, Universitas Tanjungpura, Pontianak, Indonesia
[*]aji.suhartoyo@doktorant.umk.pl

The critical challenge of biomedical materials, especially wound dressings, poses a great challenge in combining the treatment guidance function and sustainability. In the present work, a new biocomposite sponge for wound healing consisting of Gellan gum (GG) cross-linked with *Musa sapientum* (MS) infused with varying concentrations of *Cucurbita maxima* (pumpkin) pulp extract (1%, 10%, and 20%) were developed as GG-MS@P_1, GG-MS@P_2, and GG-MS@P_3. The introduction of MS as cross-linking agent significantly increases the stability both in terms of structural and thermostabilizing resistance of material.
Specifically, the GG-MS@P_3 displays excellent capacity to regulate wound healing activities due to its pH-responsive swelling, improved mechanical strength to control exudate production and good biodegradability. In addition, GG-MS@P3 has excellent antioxidant and anti-inflammatory effects, enhanced adsorption of human serum albumin and fibrinogen suggest a good interaction between the biomaterial with tissue. The modifiable physicochemical and biological properties of GG-MS@P_3 make it a novel, sustainable dressing candidate material with potential applications for regenerative medicine. Such an approach not only supports the urgent demand for sustainable wound healing solutions, but also a potential next-generation eco-friendly wound dressing material in clinical practice.

SHILAJIT AS A SOURCE OF BIOACTIVE PHENOLIC ACIDS

Elham Kamgar [*1], Aleksandra Spryszyńska[1], Joanna Zembrzuska[1], Przemysław Łukasz Kowalczewski[2], Massoud Kaykhaii[3]

[1]Department of General and Analytical Chemistry, Institute of Chemistry and Technical Electrochemistry, Faculty of Chemical Technology, Poznan University of Technology, Poznań, Poland

[2]Faculty of Health Sciences, Andrzej Frycz Modrzewski Krakow University, Kraków, Poland

[3]Department of Analytical Chemistry, Faculty of Natural Sciences, Comenius University Bratislava, Mlynská dolina, Ilkovičova 6, 842 15, Bratislava, Slovak Republic

[*] Elham.Kamgar@doctorate.put.poznan.pl

Shilajit (Mumijo) is a resinous, dark- brown substance usually found in high mountain areas. During the warm season , Shilajit oozes from cliffs. There are various theories regarding its formation, but the most widely accepted is biological hypothesis, which states Shilajit is formed from plant residues and animal excreta that gradually decomposed under specific physicochemical conditions over a long period of time.

Shilajit is widely used in Ayurvedic and Persian medicine. Traditionally, it was applied to help heal bone fractures, and its use later expanded to treat many other health issues [1]. Over time, its therapeutic applications broadened, and modern research has demonstrated a wide range of biological functions, including antiallergic, analgesic, anti-inflammatory, antifungal, anti-diabetic, antioxidant, anticancer, anti-anxiety [2].

Despite these findings, its detailed phytochemical composition remains poorly characterized. In particular, the profile of phenolic acids, key markers of plant origin and bioactivity, has not been systematically studied. Phenolic acids are aromatic carboxylic acids widely found in plants. These compounds exhibit strong antioxidant activity and multiple pharmacological effects, including anti-inflammatory, antimicrobial, anticancer, antidiabetic, cardiovascular, and neuroprotective properties.

The presence of gallic acid, caffeic acid and ferulic acid in shilajit is confirmed in one research study, with concentrations of 18-415 μg g^{-1}, 35.54 μg g^{-1} and 751 μg g^{-1}, respectively [4].

In this study, HPLC–MS/MS was used to quantify nine major phenolic acids, gallic acid, caffeic acid, vanillic acid, p-coumaric acid, syringic acid, ferulic acid, sinapic acid, chlorogenic acid, and rosmarinic acid, across 11 Shilajit samples collected from Iran, India, Nepal, Russia, and Kyrgyzstan. The analysis revealed significant differences in phenolic acid content depending on geographic origin. Gallic acid emerged as the most abundant compound (22.19–2649.75 μg g^{-1}), followed by caffeic acid (4.89–1698.23 μg g^{-1}) and vanillic acid (15.32–1424.16 μg g^{-1}), with Indian and Russian samples generally richer in phenolic compounds than those from Iran, Nepal, and Kyrgyzstan.

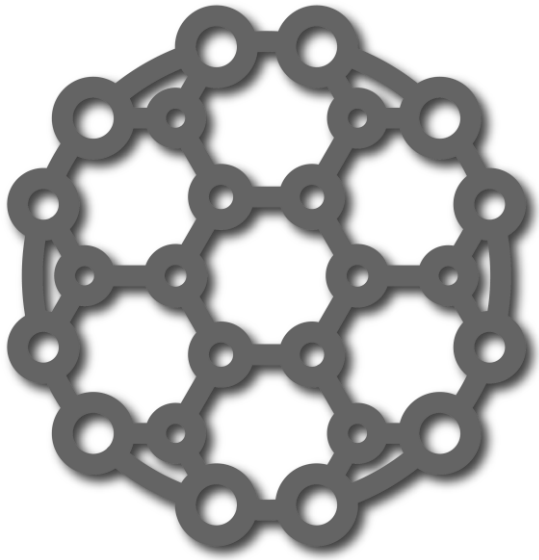
The presence of phenolic acids supports the antioxidant effects of Shilajit and its importance for human health. These results confirm the plant-derived contribution to Shilajit's composition. Moreover, phenolic acid content is strongly influenced by environmental, botanical, and geological factors. The findings highlight phenolic acids as potential markers for quality control and standardization while reinforcing Shilajit's antioxidant and therapeutic potential.

The funds of Ministry of Science and Higher Education (0911/SPHD/2502, 0911/SBAD/2504)

Literatura:

[1] E. Kamgar, M. Kaykhaii, J. Zembrzuska. *Crit. Rev. Anal. Chem.* (2023) 55, 461-473.
[2] E. Wilson, G.V. RajamanickamJ. G.P. Dubey, P.Klose. etal., *J. Ethnopharmacol.* (2011), 136, 1–9.
[3] M.M Vuolo, V.S. Lima, M.R.M. Junior. *Bioactive Compounds: Health Benefits and Potential Applications.* (2019), chapter 2, 33-50.
[4] T. Mishra, D. Sircar, H.S. Dhalivwal, N. Singh. *J. Nat. Prod.* (2020) 10, 244-256.

SEKCJA BIOMATERIAŁÓW I NANOMATERIAŁÓW



WYKŁADY SEKCYJNE

NOŚNIKI W FERMENTACJI METANOWEJ BIOODPADÓW: UJĘCIE PROCESOWO–MIKROBIOLOGICZNE NA PRZYKŁADZIE WYBRANYCH UKŁADÓW

Agnieszka Pilarska[*1], Krzysztof Pilarski[2], Agnieszka Wolna-Maruwka[3], Adrianna Kubiak[3]

[1]Wydział Inżynierii Środowiska i Inżynierii Mechanicznej, Katedra Inżynierii Wodnej i Sanitarnej, ul. Piątkowska 94A, 60-649 Poznań, Uniwersytet Przyrodniczy w Poznaniu
[2]Wydział Inżynierii Środowiska i Inżynierii Mechanicznej, Katedra Inżynierii Biosystemów, ul. Wojska Polskiego 50, 60-627 Poznań, Uniwersytet Przyrodniczy w Poznaniu
[3]Wydział Rolnictwa, Ogrodnictwa i Biotechnologii, Katedra Gleboznawstwa i Mikrobiologii, ul. Szydłowska 50 , 60-665 Poznań
[*]agnieszka.pilarska@up.poznan.pl

Fermentacja metanowa (FM) stanowi kluczową technologię zagospodarowania bioodpadów, w której wydajność i stabilność zależą od gęstości, aktywności i retencji biomasy oraz od sprzężenia etapów hydrolizy, acidogenezy, acetogenezy i metanogenezy [1]. Zastosowanie materiałów nośnikowych (immobilizacja) poprawia warunki mikrośrodowiskowe, ułatwia adhezję i formowanie biofilmu, stabilizuje przebieg reakcji oraz modyfikuje sukcesję mikrobiologiczną konsorcjów syntroficznych. W wybranych pracach Pilarskiej i in. [2–6] wykazano korzystny wpływ systemów: krzemionka/lignina (S/L), diatomit/torf (DEP) i chitozan/perlit (Ch/P) na dynamikę FM bioodpadów oraz profil taksonomiczny i funkcjonalny mikrobiomu, w tym na powstawanie biofilmu w warunkach przepływowych.

W niniejszym streszczeniu przedstawiono analizę porównawczą wpływu trzech nośników (S/L, DEP, Ch/P) na: (i) parametry procesowe FM (wydajność biogazu/CH_4, wskaźniki stabilności), (ii) aktywność metaboliczną (DHA), (iii) retencję biomasy i biofilm oraz (iv) zmiany mikrobiomu identyfikowane metodami NGS. Analiza opiera się na wynikach uzyskanych dla fermentacji odpadów waflowych (WF) oraz układów kofermentacyjnych z udziałem odpadów serowych (WFC) w warunkach mezofilowych, w skali laboratoryjnej (tryb okresowy). We wszystkich pracach zastosowano mezofilowe warunki prowadzenia AD w reaktorach okresowych (HRT ~21 dni), z osadem ściekowym jako inokulum/buforem. Oceniano: pH, VFA/TA, $N–NH_4^+$, aktywność dehydrogenaz (DHA), wydajność biogazu/CH_4 oraz – w badaniach mikrobiologicznych – NGS 16S

rRNA; dodatkowo wykorzystano BioFlux (adhezja, biofilm) i mikroskopię fluorescencyjną

W świetle właściwości mikrostrukturalnych i fizykochemicznych, kompozyt krzemionka/lignina (S/L, 4:1) tworzy mezoporowatą, biokompatybilną matrycę: krzemionka o dużej powierzchni właściwej i zdolnościach adsorpcyjno-elektrostatycznych współdziała z termicznie stabilną, sorpcyjnie aktywną ligniną, co sprzyja proliferacji drobnoustrojów, wzrostowi aktywności DHA i intensyfikacji konwersji biomasy [2, 3]. W kompozycie diatomit/torf (DEP, 3:1) porowata struktura frustuli okrzemek zapewnia rozwiniętą powierzchnię i mezoporowatość, natomiast frakcja torfowa wnosi grupy funkcyjne oraz pojemność sorpcyjną, wspierając adhezję komórek i redukując działanie inhibitorów [4, 5]. Z kolei układ chitozan/perlit (Ch/P, 3:1) łączy mechaniczną stabilność i rozwiniętą powierzchnię perlitu z polikationowym chitozanem, który kształtuje porowatość i dostarcza centrów aktywnych (–NH_2/–OH), ułatwiając immobilizację biomasy, częściową biosorpcję inhibitorów oraz ukierunkowaną modyfikację mikrobiomu [6]. Analizy FTIR potwierdzają, że dynamika degradacji frakcji organicznej różni się w zależności od zastosowanego nośnika i rodzaju substratu.

Ocena wyników badań wykazała, że zastosowanie krzemionki z ligniną, diatomitu z torfem (DEP) oraz chitozanu z perlitem istotnie usprawnia przebieg fermentacji beztlenowej, przy jednoczesnym utrzymaniu stabilności operacyjnej [2–6]. W DEP skumulowany uzysk CH_4 wzrósł o ok. 13% (z 356 do 411 $m^3 \cdot Mg^{-1}$ VS dla WF oraz z 413 do 474 $m^3 \cdot Mg^{-1}$ VS dla WFC); w układzie krzemionka/lignina przyrosty sięgały 18% (WF; do 833 $m^3 \cdot Mg^{-1}$ VS) i 17% (WFC; do 951 $m^3 \cdot Mg^{-1}$ VS), natomiast w chitozan/perlit wynosiły od 352 do 411 (WF) oraz od 477 do 589 $m^3 \cdot Mg^{-1}$ VS (WFC), przy udziale metanu rzędu 65% w kofermentacji. Co istotne, parametry stabilności pozostawały typowe dla sprawnej AD (pH 6,9–7,6; VFA/TA 0,22–0,43; $N–NH_4^+$ do 10^3 $mg \cdot L^{-1}$), a poprawie wydajności towarzyszył wzrost DHA. Mechanizm działania DEP polega na łączeniu mezoporowatej, biosilikatowej matrycy DEP z pojemnością sorpcyjną torfu, co przyspiesza kolonizację i retencję biomasy (w BioFlux pokrycie kanału 38% po 10 h i 94% po 24 h). Krzemionka/lignina, dzięki dużej powierzchni i stabilności, sprzyja równomiernej retencji i wysokiej aktywności enzymatycznej, natomiast chitozan/perlit łączy stabilność mechaniczną perlitu z centrami –NH_2/–OH chitozanu, ułatwiając adhezję oraz częściową biosorpcję inhibitorów. W ujęciu mikrobiologicznym we wszystkich

układach następowała przebudowa w kierunku konsorcjów sprzyjających metanogenezie: w DEP – od przewagi Actinobacteria (przed procesem) do dominacji Firmicutes (po procesie), ze spadkiem Proteobacteria, wzrostem Synergistetes i wyraźnym udziałem *Syntrophomonas* (oksydacja LCFA, biodegradacja VFA); w krzemionka/lignina utrzymywała się wysoka różnorodność alfa i płynna konwersja metabolitów pośrednich; w chitozan/perlit obserwowano reorganizację ku grupom funkcjonalnie sprzężonym z metanogenezą. W konsekwencji dobór nośnika kształtował zarówno mikrośrodowisko, jak i sukcesję mikrobiologiczną, co bezpośrednio przekładało się na wzrost wydajności CH_4 i stabilność procesu.

Podsumowując, trzy badane nośniki wykazują wspólny mechanizm działania: poprawę warunków mikrośrodowiskowych oraz ukierunkowanie sukcesji mikrobiologicznej ku konsorcjom syntroficznym, przy różnicach determinowanych chemią powierzchni i architekturą porów [2–6]. Krzemionka/lignina zapewnia stabilną, mezoporowatą matrycę o dużej powierzchni właściwej, co sprzyja utrzymaniu wysokiej aktywności dehydrogenaz, równomiernej retencji biomasy i płynnej konwersji metabolitów pośrednich; efekt jest szczególnie korzystny w kofermentacji [2, 3]. Diatomit/torf łączy chropowatą strukturę biosilikatową z pojemnością sorpcyjną frakcji humusowej, stabilizuje środowisko reakcji, przyspiesza adhezję i formowanie biofilmu odpornego na ścinanie oraz – zgodnie z profilami NGS – selekcjonuje taksony kluczowe dla syntroficznej oksydacji kwasów tłuszczowych (m.in. *Syntrophomonas*) [4, 5]. Chitozan/perlit łączy mechaniczną stabilność i przepuszczalność nośnika z polikationową, reaktywną powierzchnią chitozanu, ułatwiając immobilizację oraz częściową biosorpcję inhibitorów i kierunkowo modyfikując mikrobiom w stronę zespołów sprzężonych funkcjonalnie z metanogenezą [6]. Analiza uzyskanych wyników wskazuje na zasadność doboru materiału do charakteru strumienia: krzemionka/lignina – gdy priorytetem jest wysoka aktywność i równowaga procesowa, diatomit/torf – gdy wymagana jest szybka retencja i odporność biofilmu przy zmiennych obciążeniach, chitozan/perlit – gdy potrzebna jest równoczesna immobilizacja i łagodzenie wpływu metabolitów hamujących w substratach o złożonej kompozycji.

Uwzględniając uzyskane wyniki i towarzyszące im obserwacje, sformułowano następujące wnioski końcowe:



1. Wydajność i stabilność – S/L, DEP i Ch/P zwiększają uzysk CH_4 (rzędu kilkunastu procent) i poprawiają kinetykę konwersji przy utrzymanym pH, VFA/TA i $N–NH_4^+$ w zakresach typowych dla stabilnej FM.
2. Retencja biomasy oraz szybka adhezja i trwały biofilm są kluczowymi mediatorami efektu; dla DEP potwierdzono stabilny biofilm także w warunkach przepływowych.
3. Mikrobiom (NGS) – przebudowa w kierunku konsorcjów syntroficznych ogranicza akumulację VFA i wspiera ciągłość metanogenezy; szczególnie widoczny jest wzrost *Syntrophomonas* (zwłaszcza z DEP).
4. Rola chemii nośnika – S/L – mezoporowata matryca sprzyjająca wysokiej DHA; DEP – biosilikat + frakcja humusowa o właściwościach sorpcyjnych; Ch/P – centra $–NH_2$/–OH chitozanu i stabilność perlitu; FTIR/NGS potwierdzają modyfikację zależną od substratu.
5. Implikacje wdrożeniowe: dobór nośnika wg charakteru substratu i obciążenia: S/L (równowaga, wysoka DHA), DEP (retencja, odporność biofilmu), Ch/P (immobilizacja, biosorpcja inhibitorów); walidacja w reaktorach ciągłej pracy, a także optymalizacja dawki oraz analiza kosztów.

Literatura:

[1] F. Xu, Y. Li, X. Ge, L. Yang, Y. Li *Bioresour. Technol.* 2018 247, 1047–1058.

[2] A.A. Pilarska, A. Wolna-Maruwka, A. Niewiadomska, K. Pilarski, A. Olesienkiewicz *Energies* 13(21) (2020) 5803.

[3] A.A. Pilarska, A. Wolna-Maruwka, A. Niewiadomska, K. Pilarski, M. Adamski, A. Grzyb, J. Grządziel, A. Gałązka *Energies* 14(15) (2021) 4429.

[4] A.A. Pilarska, K. Pilarski, M. Adamski, M. Zaborowicz, D. Cais-Sokolińska, A. Wolna-Maruwka, A. Niewiadomska *Energies* (2022) 15(9), 3442.

[5] A.A. Pilarska, A. Wolna-Maruwka, A. Niewiadomska, J. Grządziel, A. Gałązka, E. Paluch, K. Borowiak, K. Pilarski *Cells* 11(16) (2022), 2571.

[6] A.A. Pilarska, A. Marzec-Grządzel, M. Makowska, A. Kolasa-Więcek, R. Jambulingam, T. Kałuża, K. Pilarski *Materials* 2025, 18(15), 3504.

REOLOGIA – POMIARY, INTERPRETACJA WYNIKÓW, BŁĘDY EKSPERYMENTALNE

Jacek Różański[*1], Sylwia Różańska[1], Patrycja Wagner[1], Ewelina Warmbier-Wytykowska[1]

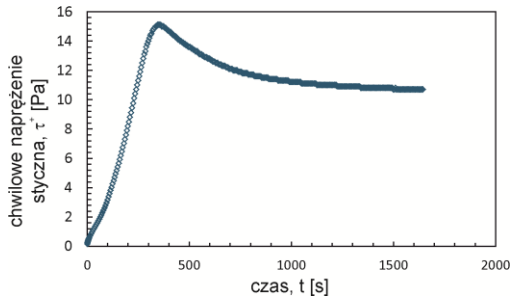
[1]*Wydział Technologii Chemicznej, Politechnika Poznańska, Berdychowo 4, 60-965 Poznań*
[*]*Jacek.Rozanski@put.poznan.pl*

Biomateriały i nanomateriały to szeroka gama różnorodnych substancji, wśród których można wyróżnić grupę materiałów należących do materii miękkiej [1]. Właściwości reologiczne tego typu substancji mają zarówno znaczenie praktyczne (np. kolagen musi charakteryzować się odpowiednią sprężystością), jak i poznawcze (możliwe jest uzyskanie informacji na temat mikrostruktury płynu). Pomiary reologiczne są wykonywane przy użyciu reometrów, które są urządzeniami bezwzględnymi i wielopunktowymi. Oznacza to, że reometry umożliwiają wyznaczenie naprężeń stycznych przy różnych zadanych wartościach szybkości ścinania lub szybkości ścinania przy różnych zadanych wartościach naprężenia stycznego. Obecnie na rynku występuje cała gama reometrów rotacyjnych, które różnią się przede wszystkim możliwością pomiaru małych wartości momentu skręcającego. Minimalna wartość momentu skręcającego mierzalna przez typowe reometry przemysłowe to około 200 μN·m, natomiast najwyżej klasy reometrów naukowych sięga 1 nN·m. Różnice te wynikają głównie z odmiennego sposobu łożyskowania części obrotowej reometru. Pomiar bardzo małych wartości momentu skręcającego jest możliwy poprzez zastąpienie łożysk mechanicznych łożyskiem powietrznym.

Reometry zaopatrzone w łożyska powietrzne przestały być rzadkością w laboratoriach. Możliwość wykonywania przy ich użyciu pomiarów przy bardzo małych wartościach odkształcenia, szybkości ścinania oraz naprężenia pozwala uzyskać informacje na temat mikrostruktury płynu. Wykonywanie eksperymentów w zakresie niskich szybkości ścinania wymaga dużego doświadczenia od osób wykonujących pomiar. W ostatnich latach można zaobserwować znaczący wzrost liczby prac naukowych, w których opublikowano wyniki nieprawidłowo przeprowadzonych badań reologicznych. Często dotyczy to pomiarów reologicznych, które wydają się proste do przeprowadzenia. Celem tej pracy jest

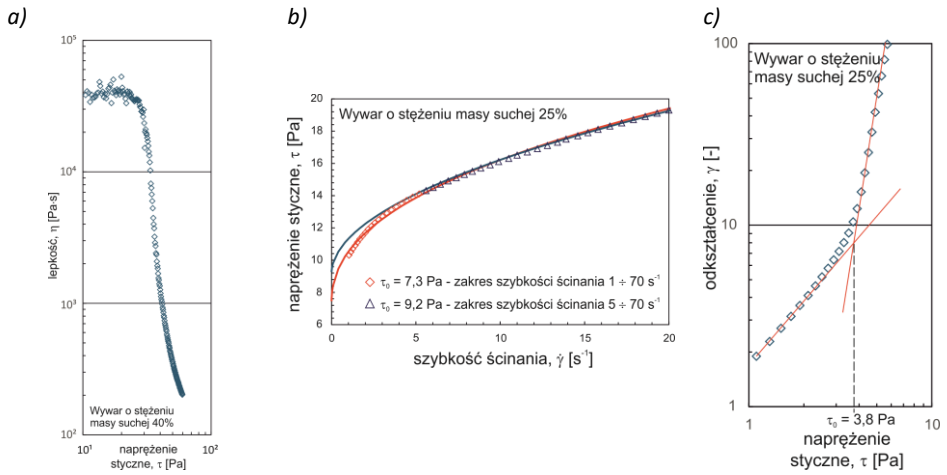
przedstawienie najważniejszych możliwości pomiarowych nowoczesnych reometrów rotacyjnych, interpretacji wyników badań reologicznych oraz zwrócenie uwagi na najczęściej popełniane błędy podczas takich pomiarów. Poniżej omówione zostaną trzy wydawałoby się proste eksperymenty: wyznaczanie krzywej płynięcia płynu lepkosprężystego i płynu z granicą płynięcia oraz badania oscylacyjne.

W oparciu o krzywą płynięcia płynów polimerowych uzyskaną w zakresie niskich szybkości ścinania możliwe jest wyznaczenie lepkości zerowej (lepkości płynu przy szybkościach ścinania dążących do zera). W oparciu o zależność lepkości zerowej od stężenia polimeru możliwe jest między innymi określenie stężenia przenikania się kłębków lub ich splątania, a także uzyskanie informacji na temat jakości rozpuszczalnika. Okazuje się jednak, że krzywa płynięcia dla stężonych roztworów polimerów jest bardzo często nieprawidłowo wyznaczana. Programując eksperyment, w którym wykonywany jest pomiar naprężenia stycznego przy zadanej szybkości ścinania należy podać wartość szybkości ścinania oraz czas po którym zostanie zarejestrowany moment skręcający. Na rys. 1 przedstawione zostały chwilowe wartości naprężeń stycznych w funkcji czasu. Dla płynu newtonowskiego w przeciągu ułamka sekundy wartość naprężenia osiąga stałą wartość, natomiast w przypadku płynu lepkosprężystego występuje chwilowy przerost naprężeń stycznych, a wartość naprężenia stycznego stabilizuje się na stałym poziomie po około 1300 sekundach. Tym samym ustalenie warunków wyznaczania równowagowej krzywej płynięcia wymaga przeprowadzenia serii wstępnych eksperymentów, które pozwolą określić czas po którym osiągana jest wartość równowagowego naprężenia stycznego.



Rys. 1. Zależność naprężenia stycznego od czasu dla roztworu soli sodowej karboksymetylocelulozy w mieszaninie woda/glikol propylenowy (stężenie glikolu propylenowego 80%, szybkość ścinania 0,01 s^{-1})

Jednym z częściej spotykanych pojęć reologicznych jest tak zwana granica płynięcia. W roku 1985 Barnes i Walters [2] w pracy *„The yield stress myth?”* zakwestionowali istnienie granicy płynięcia. Według tych autorów mamy do czynienia z bardzo dużą lepkością zerową (rys. 2a). Choć minęło czterdzieści lat od opublikowania koncepcji Barnesa i Waltersa [2], do dnia dzisiejszego trwa wśród reologów spór na temat istnienia płynów, które dają odpowiedź sprężystą poniżej pewnej wartości przyłożonej siły. Jednocześnie nikt nie kwestionuje przydatności „granicy płynięcia” jako pojęcia technicznego. Granica płynięcia jest również wykorzystywana w laboratoriach kontroli jakości do charakterystyki produktów końcowych. Tu pojawia się problem sprawdzenia podanych w kartach charakterystyki produktów jej wartości. Okazuje się, że wartość granicy płynięcia będzie silnie zależeć od zastosowanej metody jej wyznaczania. Najczęściej granica płynięcia jest ustalana poprzez dopasowanie krzywych płynięcia równaniem Binghama lub Herschela-Bulkleya. Na rys. 2 b przedstawiona została krzywa płynięcia wraz z wartościami parametrów reologicznych modelu Herschela-Bulkleya. Wyraźnie widać, że wartość granicy płynięcia uzyskana tą metodą silnie zależy od zakresu szybkości ścinania, w którym wyznaczono krzywą płynięcia. Za najlepszą metodę wyznaczenia granicy płynięcia obecnie uważany jest pomiar przy użyciu reometru pracującego przy zadanym naprężeniu stycznym. Uzyskane w takim eksperymencie wyniki są zapisywane w formie zależności odkształcenia od naprężenia stycznego (rys. 2c) lub lepkości od naprężenia stycznego (rys. 2a).



Rys. 2. Krzywa lepkości (a), Krzywa płynięcia (b), zależność odkształcenia od naprężenia stycznego (c) dla zatężonego wywaru gorzelnianego

Powyżej omówione pomiary są wykonywane w przepływie ciągłym. Jeśli jednak chcemy zbadać właściwości reologiczne żeli, wykonanie pomiarów w przepływie ciągłym staje się niemożliwe. W przypadku takich płynów pomocne są badania oscylacyjne. Badania oscylacyjne są najczęściej wykonywane w układzie płytka-płytka, z których jedna z płytek wykonuje ruchy oscylacyjne. Tym samym możliwy jest pomiar oscylacyjny zmieniającego się naprężenia stycznego, które występuje przy oscylacyjnie zmieniającym się odkształceniu (możliwy jest również pomiar odkształcenia przy oscylacyjnie zmieniającym się naprężeniu stycznym). Powyżej opisany sposób przeprowadzenia pomiarów reometrycznych umożliwia wyznaczenie kąta przesunięcia fazowego δ między naprężeniem a odkształceniem (wartość kąta $\delta = 0°$ dla ciał stałych oraz $\delta = 90°$ dla płynów). W oparciu o kąt przesunięcia fazowego możliwe jest obliczenie modułu zachowawczego G' charakteryzującego właściwości sprężyste płynu i modułu stratności G'' charakteryzującego właściwości lepkie płynu oraz lepkości zespolonej. Wykresy zależność $G' = f(\omega)$ oraz $G'' = f(\omega)$ są nazywane spektrami i wykorzystywane między innymi do określania rodzaju płynu. Istnieje również związek między wynikami badań oscylacyjnych a mikrostrukturą płynu. Choć badania oscylacyjne mogą być wykonane również w zakresie lepkosprężystości nieliniowej to moduły G' i G'' oraz lepkość zespolona mają sens fizyczny jedynie w zakresie lepkosprężystości liniowej, co często nie jest brane pod uwagę przy wykonywaniu pomiarów i prowadzi do uzyskania błędnych wyników.

W krótkim streszczeniu wymienione zostały jednie wybrane problemy napotykane przy wykonywaniu pomiarów reologicznych. Poprawność przeprowadzenia eksperymentu zależy również od zastosowanej metody, wprowadzenia próbki płynu do szczeliny pomiarowej, zabezpieczenia próbki płynu przed odparowaniem rozpuszczalnika, jak również dobór odpowiedniego układu pomiarowego. W rezultacie nawet pozornie proste pomiary wymagają dużego doświadczenia.

Praca sfinansowana przez Ministerstwo Nauki i Szkolnictwa Wyższego

Literatura:

[1] A. Ghaffarkhah, S. Alireza Hashemi, A.A. Isari, M. Panahi-Sarmad, F. Jiang, T.P. Russell, O.J. Rojas, M. Arjmand *Chem. Soc. Rev.* (2023) 53, 9652–9717.

[2] H.A. Barnes, K. Walters *Rheol. Acta* 24 (1985) 323-326.

MIKROSPEKTORSKOPIA RAMANA W OCENIE STRUKTURALNEJ BIOMATEIAŁÓW

Tomasz Buchwald[*1], Zuzanna Buchwald[2], Mariusz Sandomierski[2]
Hermann Ehrlich[2,3], Marta Fiołka[4], Kinga Skieresz Szewczyk[5]
Hanna Jackowiak[5], Mirosław Szybowicz[1], Teofil Jesionowski[2]

[1] Instytut Badań Materiałowych i Inżynierii Kwantowej, Politechnika Poznańska, [2] Instytut Technologii i Inżynierii Chemicznej, Politechnika Poznańska, [3] Centrum Zaawansowanych Technologii, Uniwersytet im. Adama Mickiewicza w Poznaniu, [4] Katedra Immunobiologii, Instytut Nauk Biologicznych, Uniwersytet Marii Curie-Skłodowskiej w Lublinie, [5] Katedra Histologii i Embriologii, Uniwersytet Przyrodniczy w Poznaniu.
[*]tomasz.buchwald@put.poznan.pl

Mikrospektroskopia Ramana jest nowoczesną metodą badawczą, umożliwiającą nieniszczącą analizę składu chemicznego i struktury szerokiej gamy materiałów biologicznych i biomateriałów. Technika ta pozwala na identyfikację związków chemicznych, ocenę stopnia uporządkowania struktur, analizę procesów modyfikacyjnych i degradacyjnych, a także mapowanie przestrzenne z wysoką rozdzielczością, co umożliwia obserwację lokalnych różnic w próbkach.

W ramach badań zastosowano mikrospektroskopię Ramana do analizy różnorodnych materiałów: dentystycznych [1], cienkich warstw utworzonych na stopie tytanu [2], a także próbek pochodzenia ludzkiego i zwierzęcego, takich jak zęby [3], tkanka kostna [4], języki ptaków [5], gąbki morskie [6] oraz płyn celomatyczny dżdżownicy [7]. Uzyskane wyniki potwierdzają szerokie możliwości wykorzystania tej techniki w ocenie składu chemicznego, struktury, organizacji i stopnia uporządkowania badanych materiałów. W analizach materiałów biologicznych metoda pozwala na rozróżnianie białek oraz określanie ich struktury drugorzędowej i zmian zachodzących w niej wraz ze wzrostem temperatury. Umożliwia także badanie orientacji struktur biologicznych, takich jak kolagen w tkance kostnej. Dodatkowo pozwala na określenie zmian w orientacji kryształów hydroksyapatytu, ich ilości, a także zmian w naprężeniach w strukturach zbudowanych z tych kryształów, spowodowanych procesami demineralizacji.

Podsumowując, mikrospektroskopia Ramana jest uniwersalnym i efektywnym narzędziem badawczym, które dostarcza cennych informacji o właściwościach biomateriałów oraz materiałów biologicznych, wspierając zarówno badania

podstawowe, jak i aplikacyjne w dziedzinie biomateriałów, medycyny i nauk przyrodniczych.

Podziękowania: Badania zostały sfinansowane przez Ministerstwo Nauki i Szkolnictwa Wyższego w Polsce. Część badań została sfinansowana ze środków Narodowego Centrum Nauki w ramach projektu Sonata nr 2021/43/D/ST5/00888 „*Aktywne napełniacze o potencjale remineralizacyjnym do nowych wypełnień stomatologicznych*”.

Literatura:

[1] Z. Buchwald, A. Domke, M. Jakubowski, M. Ratajczak, T. Buchwald, M. Özcan, A. Voelkel, M. Sandomierski, *Dent. Mater*. (2025) 41, 593–606.
[2] M. Sandomierski, M. Zielińska, T. Buchwald, A. Patalas, A. Voelkel, *J. Biomed. Mater. Res. B* (2022) 110, 431–437.
[3] T. Buchwald, Z. Buchwald, *Analyst* (2019) 144, 1409–1419.
[4] T. Buchwald, K. Niciejewski, M. Kozielski, M. Szybowicz, M. Siatkowski, H. Krauss, *J. Biomed. Opt.* (2012) 17, 017007.
[5] K. Skieresz-Szewczyk, T. Buchwald, M. Szybowicz, H. Jackowiak, *J. Exp. Zool. Part B Mol. Dev. Evol.* (2019) 332, 158–166.
[6] H. Ehrlich, I. Miksik, M. V. Tsurkan, P. Simon, F. Porzucek, J. D. Rybka, M. Mankowska, R. Galli, C. Viehweger, E. Brendler, A. Voronkina, M. Pajewska-Szmyt, A. Tabachnik, K. R. Tabachnick, C. Vogt, M. Wysokowski, T. Jesionowski, T. Buchwald, M. Szybowicz, K. Skieresz-Szewczyk, H. Jackowiak, A. Ereskovsky, A. C.S. de Alcântara, A. M. Dos Santos, C. H.S. da Costa, S. E. Arevalo, M. S. Skaf, M. J. Buehler, *Nat. Commun.* (2025) 16, 2515.
[7] M. J. Fiołka, P. Czaplewska, S. Wójcik-Mieszawska, A. Lewandowska, K. Lewtak, W. Sofińska-Chmiel, T. Buchwald, *Sci. Rep.* (2021) 11, 16711.

EFEKTYWNA STABILIZACJA POFERMENTU Z BIOGAZOWNI ROLNICZEJ Z WYKORZYSTANIEM BIOWĘGLA I MIKROORGANIZMÓW PROMUJĄCYCH WZROST ROŚLIN

Agnieszka Wolna-Maruwka [*1], Adrianna Kubiak[1], Daria Gronowska[1], Agnieszka Pilarska[2], Alicja Niewiadomska[1]

[1]*Katedra Gleboznawstwa i Mikrobiologii, Uniwersytet Przyrodniczy w Poznaniu, ul. Szydłowska 50, 60-656 Poznań*
[2]*Katedry Inżynierii Wodnej i Sanitarnej, Uniwersytet Przyrodniczy w Poznaniu, ul. Piątkowska 94 A, 60-649 Poznań*
* *amaruwka@up.poznan.pl*

Wprowadzenie

Zgodnie z założeniami Europejskiej Strategii Bioróżnorodności konieczność ograniczenia stosowania nawozów mineralnych i pestycydów stosowanych obecnie na szeroką skalę w uprawach roślin wymaga poszukiwania zrównoważonych, alternatywnych rozwiązań [1].

Poferment, będący produktem ubocznym fermentacji metanowej, ze względu na skład chemiczny stanowi potencjalnie wartościowe źródło nawożenia organicznego, poprawiające strukturę gleby i zwiększające dostępność składników pokarmowych. Pomimo wysokiej zawartości makroelementów charakteryzuje się jednak niską stabilnością, wynikającą z obecności łatwo degradowanej materii organicznej, co prowadzi do strat azotu podczas jego przechowywania [2]. W celu ograniczenia tych procesów stosuje się różne strategie stabilizacji, m.in. dodatek biowęgla, który dzięki wysokiej porowatości i dużej powierzchni właściwej wykazuje silne właściwości adsorpcyjne, a ponadto może pełnić funkcję nośnika dla mikroorganizmów [3]. Kompilacja pofermentu z mikroorganizmami, takimi jak grzyby z rodzaju *Trichoderma* nadaje mu dodatkowe właściwości fitosanitarne oraz stymulujące wzrost roślin, czyniąc go potencjalną alternatywą nie tylko dla nawozów mineralnych, lecz także dla chemicznych środków ochrony roślin.

Cel i hipoteza badawcza

Celem badań była ocena wpływu wzbogacenia pofermentu biowęglem oraz modyfikacji jego odczynu przy użyciu 15% roztworu kwasu siarkowego(VI) na

ograniczenie strat azotu oraz na przeżywalność i aktywność metaboliczną dwóch izolatów *Trichoderma asperellum*.

Przyjęto, że obniżenie odczynu pofermentu poprzez aplikację kwasu siarkowego oraz dodatek biowęgla ze względu na jego właściwości adsorpcyjne oraz zdolność do pełnienia roli nośnika mikroorganizmów przyczyni się do ograniczenia strat azotu podczas przechowywania pofermentu oraz intensyfikacji namnażania się *Trichoderma* sp.

Materiał i metody

W pierwszym etapie badań z próbek środowiskowych (gleby rolnicze, komposty i obornik) wyizolowano 45 szczepów *Trichoderma* sp. Spośród nich wybrano trzy izolaty, które wykazywały najwyższy poziom właściwości biochemicznych, sprzyjający wzrostowi roślin oraz posiadały cechy fitosanitarne ograniczające rozwój wybranych patogenów roślinnych.

W drugiej części doświadczenia przygotowano 17 wariantów doświadczalnych wysterylizowanego pofermentu o objętości 700 ml, do których dodano 15 ml 15% roztworu kwasu siarkowego (VI) oraz różne dawki biowęgla (5, 7 i 9 g). Każdy wariant inokulowano 3,5 ml zawiesiny jednego z dwóch izolatów *Trichoderma asperellum* (AK43 i AKD80), przy zagęszczeniu zarodników konidialnych w 1 ml inokulatu wynoszącym odpowiednio: $8{,}16 \cdot 10^6$ dla AK43 i $11{,}20 \cdot 10^6$ dla AKD80. Dodatek kwasu miał na celu obniżenie wartości pH pofermentu do wartości około 7, w celu optymalizacji wzrostu i przeżywalności grzybów.

Inokulum wprowadzano w dwóch różnych terminach, równocześnie z aplikacją biowęgla i kwasu oraz po upływie 7 dni, co pozwoliło ocenić wpływ momentu inokulacji na przeżywalność i aktywność metaboliczną *Trichoderma* sp. w pofermencie. Doświadczenie prowadzono w warunkach kontrolowanych w temperaturze 21–22°C, przez 120 dni.

Badania obejmowały analizę przeżywalności grzybów z rodzaju *Trichoderma* [4], aktywności dehydrogenaz [5], zawartości azotu [6], wartości pH [7] oraz zawartości suchej masy pofermentu [8].

Dane poddano konwencjonalnej analizie wariancji z wykorzystaniem oprogramowania STATISTICA® 13.3 (StatSoft, Kraków, Polska). Różnice między badanymi grupami analizowano testem Tukeya ($p \leq 0{,}05$).

Wyniki i dyskusja

W początkowym okresie doświadczenia wyższą liczebność obu izolatów *Trichoderma* sp. odnotowano w wariantach, w których grzyb został wprowadzony równocześnie z biowęglem i kwasem. Jednakże w końcowej fazie badań większą stabilność populacji obserwowano, w obiektach doświadczalnych, w których inokulacja *Trichoderma* sp. nastąpiła 7 dni po aplikacji biowęgla i kwasu siarkowego. Wyniki te sugerują, że moment wprowadzenia mikroorganizmów istotnie wpływał na ich adaptację do warunków podłoża. Pomimo, że zróżnicowanie potencjału reprodukcyjnego badanych izolatów było widoczne we wszystkich wariantach, szczep AKD80 wykazywał większą przeżywalność, co może świadczyć o jego wyższej odporności na zmiany warunków fizykochemicznych podłoża, czego potwierdzeniem są badania Bulgari i in. [9].

Analiza parametrów chemicznych pofermentu wykazała, że moment inokulacji oraz wielkość zastosowanej dawki biowęgla nie wykazywały istotnego statystycznie wpływu na wartość pH. Po zastosowaniu kwasu siarkowego odczyn pofermentu obniżył się początkowo do około 7, jednak już po dwóch dniach we wszystkich wariantach wzrósł do wartości przekraczających 8. Również z badań Finzi i in. [10] wynika, że po aplikacji H_2SO_4 do pofermentu po kilku dniach dochodzi do ponownego wzrostu odczynu do wartości początkowej, co autorzy tłumaczą pojawieniem się produktów degradacji lotnych kwasów tłuszczowych, mineralizacją azotu organicznego lub rozpuszczanie węglanów. W dalszym przebiegu doświadczenia pH utrzymywało się na zbliżonym poziomie we wszystkich kombinacjach, pozostając jednak niższe niż w próbie kontrolnej (poferment bez dodatków). Równolegle, we wszystkich wariantach obserwowano systematyczny wzrost zawartości suchej masy, co potwierdzone zostało badaniami Holatko i in. [11]. Najniższe wartości omawianego parametru odnotowano w kontroli, natomiast w wariantach z równoczesnym zastosowaniem *Trichoderma* sp. i biowęgla zawartość suchej masy była wyższa, choć różnice te nie były istotne statystycznie.

Również aktywność dehydrogenaz w większości wariantów wykazywała wyższe wartości niż w obiekcie kontrolnym, szczególnie po aplikacji izolatów *T. asperellum*. Zwiększona aktywność enzymatyczna wskazuje na intensyfikację procesów metabolicznych inicjowanych przez wprowadzone mikroorganizmy, co sprzyjało

rozkładowi materii organicznej i znalazło odzwierciedlenie w obserwowanym zwiększeniu zawartości suchej masy.

Ponadto wykazano, że dodatek biowęgla sprzyjał wzrostowi zawartości azotu w pofermencie. Stwierdzono, że wyższe dawki wykazywały tendencję do intensyfikacji tego efektu, choć różnice nie te były nieistotne statystycznie. Obserwacje te wskazują na ścisłe powiązanie między aktywnością metaboliczną izolatów i dodatkiem biowęgla a reakcjami chemicznymi zachodzącymi w pofermencie. Podwyższona aktywność dehydrogenaz wspierała bowiem mineralizację materii organicznej, co prowadziło do uwalniania składników pokarmowych, w tym azotu, podczas gdy obecność biowęgla odgrywała istotną rolę w jego zatrzymywaniu w podłożu.

Podsumowanie

Moment inokulacji pofermentu istotnie wpływał na stabilność szczepów *T. asperellum*, przy czym izolat AKD80 wykazywał wyższą przeżywalność, co potwierdza jego większą odporność na zmienne warunki fizykochemiczne podłoża. Zastosowanie biowęgla i aplikacja grzybów nie modyfikowały istotnie wartości pH, jednak sprzyjały wzrostowi zawartości suchej masy i zwiększonej aktywności dehydrogenaz, odzwierciedlającej intensyfikację procesów mineralizacji materii organicznej. Dodatek biowęgla wspierał ponadto akumulację azotu w pofermencie.

Badania jednoznacznie wskazują, że poferment może stanowić efektywne podłoże do namnażania grzybów *Trichoderma* sp., pod warunkiem zapewnienia optymalnych warunków sprzyjających ich rozwojowi. Wzbogacenie pofermentu biowęglem prowadzi do zwiększenia zawartości azotu, co korzystnie wpływa na jego wartość odżywczą dla roślin. Natomiast kompilacja biowęgla z pożytecznymi mikroorganizmami w pofermencie umożliwia wytworzenie bioproduktu o potencjale nie tylko nawozowym, ale i fitosanitarnym.

Literatura

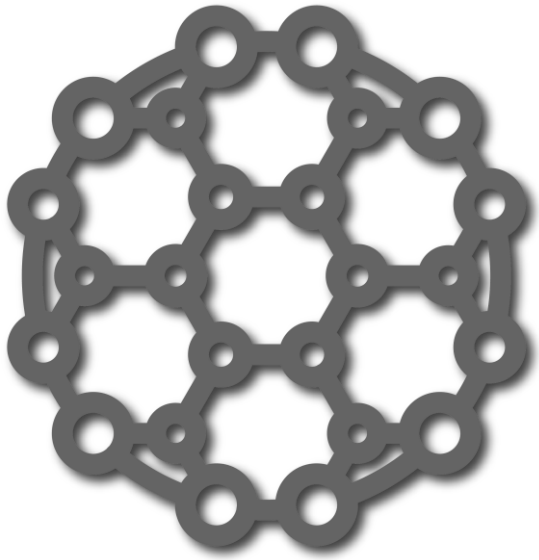
[1] European Commission (2020) Communication from the Commission to the European Parliament, the Council, the European Economic and Social Committee and the Committee of the Regions, EU Biodiversity Strategy for 2030, Bringing Nature Back into Our Lives; European Commission: Brussels, Belgium.

[2] I. Honcharuk, T. Yemchyk, D. Tokarchuk Eur. *J. Sustain. Dev.* (2024) 13(1), 372-372.

[3] J. Chen, X. Jiang, X. Tang, Y. Sun, L. Zhou *Sci. Total Environ.* (2021) 757, 144158.

[4] A. Wolna-Maruwka, J. Dach, C. Rafaela, W. Czekała, A. Niewiadomska, D. Janczak, A. Budka *Sci. Total Environ.* (2019) 671, 795-804.
[5] D. Czerwińska-Kayzer, T. Kleiber, A. Wolna-Maruwka, P. Frankowski, R. Staniszewski, D. Kayzer *Energies* (2023) 16(5), 2223.
[6] PB 240-wyd. III-04.05.2020
[7] PB 037-wyd. II-06.02.2017
[8] PB 035-wyd. II-06.02.2017
[9] D. Bulgari, C. Alias, G. Peron, G. Ribaudo, A. Gianoncelli, S. Savino, H. Boureghda, Z. Bouznad, E. Monti, E. Gobbi *J. Agric. Food Chem*. (2023) 71(9), 3994–4004.
[10] A. Finzi, A.H. Vazifehkhoran, E. Dinuccio, R. Ambrosini, G. Provolo *Biosyst. Eng.* (2024) 240, 1-13.
[11] J. Holatko, M. Brtnicky, A. Mustafa, A. Kintl, P. Skarpa, P. Ryant, T. Baltazar, O. Malicek, O Latal, T.Hammerschmiedt *Materials* (2023) 16(3), 1027.

SEKCJA BIOMATERIAŁÓW I NANOMATERIAŁÓW



KOMUNIKATY

WĘGIEL AKTYWNY Z WYSŁODKÓW BURACZANYCH JAKO TANI SORBENT NIESTEROIDOWYCH LEKÓW PRZECIWZAPALNYCH W UKŁADACH WODNYCH

Robert Wolski*, Robert Pietrzak

Uniwersytet im. Adama Mickiewicza w Poznaniu, Wydział Chemii, Zakład Chemii Stosowanej, ul. Uniwersytetu Poznańskiego 8, 61-614 Poznań
**e-mail: robert.wolski@amu.edu.pl*

Wstęp

Trwałe zanieczyszczenia środowiska wodnego związkami organicznymi pochodzenia farmaceutycznego stanowią bardzo poważny problem zarówna dla zamieszkujących je organizmów wodnych jaki i człowieka [1]. Źródłem zanieczyszczeń są przede wszystkim gospodarstwa domowe, przemysł farmaceutyczny oraz hodowla zwierząt gospodarskich, przy czym różnią się ilością substancji oraz drogami przedostawania się do środowiska. Część z nich ma krótki okres półtrwania w wodzie i występuje w śladowych stężeniach ale są one uważane za pseudo-trwałe zanieczyszczenia. Wynika to z faktu, że powszechne i częste stosowanie farmaceutyków przez wiele osób powoduje ciągłe zrzuty do środowiska, przez co są stale obecne w środowisku i mogą ulegać bioakumulacji [2]. Przykładem mogą być szeroko dostępne bez recepty oraz powszechnie stosowane niesteroidowe leki przeciwzapalne – ibuprofen, ketoprofen czy paracetamol. Pozostałości tych substancji stanowią zagrożenie dla środowiska, które należy usunąć bądź zneutralizować. Do usuwania stosowane są różnego rodzaju sorbenty, przy czym najkorzystniejsze są te, które efektywnie usuwają określone substancje oraz są tanie w produkcji [1]. Warunki te spełniają węgle aktywne otrzymane z biomasy odpadowej.

Wysłodki buraczane stanowią produkt uboczny, uzyskiwany w wyniku procesu otrzymywanie cukru z buraków cukrowych. Zastosowanie ich skupia się przede wszystkim na wykorzystywaniu jako wysokoenergetyczne pasze dla zwierząt hodowlanych lub jako materiał opałowy po wysuszeniu i speletowaniu. Surowiec ten stanowi cenny rodzaj biomasy ze względu na wysoką zawartość składników węglowodanowych a szczególnie lignin i ligninoceluloz. Obecność ligniny, w szczególności jej jednostek aromatycznych oraz wiązań eterowych, ma istotny

wpływ na zachowanie się materiału podczas aktywacji prekursora. Spełnia również kryterium ekonomiczne – jest tani.
Celem pracy było otrzymanie adsorbentów węglowych z materiału odpadowego jakim jest pelet z wysłodków buraczanych i zastosowanie ich w procesie usuwania ibuprofenu z roztworów wodnych.

Część eksperymentalna

Pelet z wysłodków buraczanych został wysuszony w temperaturze 110°C przez 12h. Materiał wyjściowy podzielony został na dwie równe wagowo części i zaimpregnowany węglanem potasu w stosunku wagowym 1:1 (*WB-1*) oraz 1:2 (*WB-2*). Każdą część poddano aktywacji w piecu konwencjonalnym w przepływie gazu obojętnego (azot) w temperaturze 800°C przez 60 minut.
Analiza elementarna została przeprowadzona dla prekursora i węgli aktywnych przy użyciu analizatora elementarnego Vario EL III. Oznaczenie zawartości popiołu zostało wykonane zgodnie z normą DNS ISO 1171:2002.
Charakterystykę teksturalną przeprowadzono przy użyciu sorptometru ASAP 2020. Analizę oparto na izotermach adsorpcji i desorpcji azotu zmierzonych w temperaturze -196°C. Powierzchnię właściwą BET oceniano w zakresie ciśnienia względnego p/p_0 0,05-0,30.
Do określenia zawartości kwasowych i zasadowych grup funkcyjnych zastosowano metodę Boehma. pH ekstraktów wodnych badano poprzez odważenie 0,5 g każdego materiału w postaci drobnego proszku, a następnie dodanie 25 cm^3 wody destylowanej. pH zawiesiny zmierzono za pomocą pehametru.
Oznaczenie liczby jodowej, czyli pojemności sorpcyjnej badanych węgli aktywnych względem jodu, wykonano zgodnie z PN-83/C-97555.04. Zdolność sorpcyjną węgli aktywnych względem ibuprofenu oznaczono poprzez pomiar absorbancji roztworu badanego po procesie adsorpcji przy długości fali 276 nm przy użyciu chromatografu cieczowego wyposażonego w detektor UV-Vis.

Wyniki

Analiza elementarna wykazała, że materiał charakteryzuje się dużą zawartością węgla pierwiastkowego oraz tlenu (Tabela 1.). W trakcie aktywacji spada zawartość tlenu, wodoru oraz azotu. Prawie dwukrotnie zwiększa się zawartość węgla pierwiastkowego. Materiał wyjściowy charakteryzuje się znaczną zawartością

popiołu ze względu na proces technologiczny otrzymywania wysłodków buraczanych. Jego zawartość maleje wraz ze wzrostem ilości aktywatora, przy czym w węglu aktywnym WB-2 ilość popiołu jest bardzo mała i wynosi 0,68 %. Uzyskane węgle aktywne charakteryzują się bardzo dużą powierzchnią właściwą, która w obydwu próbkach węgla aktywnego przekracza 1100 m^2/g (Tabela 2.). Średnia wielkość porów wynosi około 2,5 nm co sugeruje, ze materiał zawiera znaczną liczbę mikropor. Potwierdza to procentowa zawartość mikroporów która wynosi odpowiednio 67% dla WB-1 i 71 % dla WB-2.

Tabela 1. Dane z analizy elementarnej oraz analizy technicznej dla prekursora oraz otrzymanych węgli aktywnych

Sample	C^{daf} [%]	H^{daf} [%]	N^{daf} [%]	S^{daf} [%]	O^{diff} [%]	Analiza techniczna [%]		
						Popiół	Wilgotność	Wydajność
prekursor	43,64	6,11	1,53	0,00	48,72	7,33	10,3	-
WB-1	84,33	0,87	0,64	0,00	14,16	5,64	-	12,31
WB-2	78,27	1,65	0,26	0,00	19,82	0,68	-	7,94

Tabela 2. Parametry teksturalne uzyskane z izotermy adsorpcji N_2 oraz liczba jodowa

Próbka	Całkowita		Mikropory				
	Powierzchnia [m^2/g]	Objętość porów [cm^3/g]	Powierzchnia [m^2/g]	Objętość [cm^3/g]	V_m/V_p	Średnia wielkość porów [nm]	Liczba jodowa [mg/g]
WB-1	1146	0,712	850	0,474	0,666	2,485	1443
WB-2	1173	0,727	943	0,519	0,714	2,478	1423

Otrzymane sorbenty węglowe charakteryzują się znaczną zawartością grup tlenowych (Tabela 3.). Zawartość grupy tlenowych o charakterze kwasowym w obu węglach jest na przybliżonym poziomie i wynosi nieznacznie ponad 2 mmol/g dla WB-1 oraz trochę poniżej tej wartości dla WB-2. Natomiast w przypadku grup tlenowych o charakterze zasadowych wraz ze wzrostem stosunku wagowego prekursor - aktywatora malej ich liczba, a spadek ten jest aż czterokrotny. pH wyciągów wodnych zarówno dla prekursora jak i otrzymanych węgli aktywnych wynosi około 5 we wszystkich przypadkach.

Tabela 3. Liczba kwasowych i zasadowych grup tlenowych oraz wartości pH wyciągów wodnych

Próbka	Grupy o charakterze kwasowym [mmol/g]	Grupy o charakterze zasadowym [mmol/g]	Całkowita liczba grup tlenowych [mmol/g]	pH wyciągów wodnych
prekursor	2,25	1,45	3,70	5,35
WB-1	2,22	2,01	4,23	5,40
WB-2	1,77	0,50	2,27	5,00

Adsorpcja zanieczyszczenia nieorganicznego jakim jest jod wskazuje na bardzo dobre zdolności sorpcyjne otrzymanych węgli. Wartości przekroczyły 1400 mg/g dla każdego z otrzymanych węgli aktywnych. Dla adsorpcji ibuprofenu wyznaczono dane z dwóch modeli liniowych – Langmuira oraz Freundlicha. Dane zawarte w Tabeli 4. wskazują, że adsorpcja zachodzi według modelu Langmuira. Oznacza to, że w tym przypadku zachodzi chemisorpcja zanieczyszczenia na centrach adsorpcyjnych. Ilość zaadsorbowanego ibuprofenu wynosi ponad 500 mg na gram adsorbenta węglowego.

Tabela 4. Parametry wyznaczone na podstawie modeli Langmuira i Freundlicha dla adsorpcji ibuprofenu

Sample	q_e [mg/g]	Langmuir model			Freundlich model		
		R^2	q_{max} [mg/g]	K_L [L/mg]	R^2	K_F [mg/g(L/mg)$^{1/n}$]	1/n
WB-1	510	0,999	500	1,053	0,904	299,020	0,145
WB-2	515	0,997	526	0,500	0,941	244,681	0,198

Otrzymane węgle aktywne można z powodzeniem wykorzystać jak tanie, łatwo dostępne adsorbenty do usuwania zanieczyszczeń z roztworów wodnych.

Literatura:
[1] N. Zhang, X. Liu, Pan L, Zhou X, Zhao L, Mou X, Zhou H, Liu J, Wang X., *Fish Physiol Biochem*. 2021 Oct;47(5):1405-1413. doi: 10.1007/s10695-021-00987
[2] Przedpełska L., Witczak A. & Pokorska-Niewiada K., *Rev Environ Sci Biotechnol* 24, 571–605 (2025). doi: 10.1007/s11157-025-09735-5

FUNKCJONALIZACJA CELULOZY BAKTERYJNEJ ZA POMOCĄ SUBSTANCJI POCHODZENIA NATURALNEGO I MOCZNIKA

Dawid Lisowski[*1], Anna Masek[1], Stanisław Bielecki[2]

[1]Instytut Technologii Polimerów i Barwników, Wydział Chemiczny, Politechnika Łódzka, Stefanowskiego 16, 90-537 Łódź, Polska
[2]International Center for Research on Innovative Biobased Materials, Politechnika Łódzka, 2/22 Stefanowskiego Str., 90-537 Lodź, Polska
[*]dawid.lisowski@dokt.p.lodz.pl

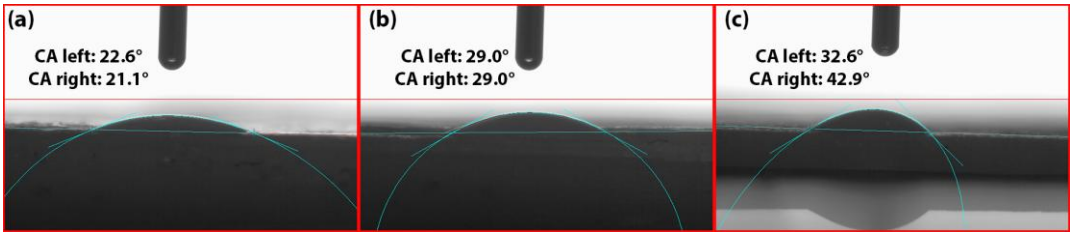
Celem pracy było opracowanie innowacyjnego, przyjaznego dla środowiska materiału na bazie celulozy bakteryjnej (BC), mogącego zastąpić skóry zwierzęce oraz syntetyczne tworzywa polimerowe. BC, jako materiał biodegradowalny o wysokiej wytrzymałości, stanowi obiecującą alternatywę, jednak jej wysoka zawartość wody skutkuje po odwodnieniu istotnym spadkiem elastyczności. W związku z tym podjęto modyfikację BC w kierunku uzyskania materiału o zwiększonej elastyczności i hydrofobowości z wykorzystaniem substancji pochodzenia naturalnego. Jako plastyfikatory zastosowano glicerynę oraz olej rzepakowy, natomiast jako dodatki pomocnicze użyto etanolu i mocznika. Przygotowano trzy serie próbek różniące się zawartością mocznika w mieszaninie modyfikującej. Celulozę bakteryjną wykorzystaną w badaniach wytworzono w procesie fermentacji z udziałem bakterii Komagataeibacter xylinus, w trakcie, którego powstaje powierzchniowa błona celulozowa stanowiąca materiał wyjściowy do dalszych modyfikacji [1], [2], [3].

Próbki celulozy bakteryjnej (BC) wstępnie osuszono, a następnie poddano dwuetapowej modyfikacji: najpierw w mieszaninie etanolu, gliceryny i wodnego roztworu mocznika, a potem w oleju rzepakowym. Po modyfikacji materiał oczyszczono i wysuszono w suszarce w podwyższonej temperaturze.

Celuloza bakteryjna modyfikowana w wyżej opisany sposób została poddana szeregowi badań mających na celu ocenę wpływu i efektywność modyfikacji. Został przeanalizowany wpływ modyfikacji na właściwości powierzchniowe, w tym hydrofobowość materiału. Hydrofobowość i energia powierzchniowa modyfikowanej celulozy bakteryjnej została zbadana z wykorzystaniem goniometru OCA 15EC firmy DataPhysics Instruments GmbH (Filderstadt, Niemcy).

Podczas pomiaru jako ciecze pomiarowe wykorzystano wodę i dijodometan. Wpływ modyfikacji na właściwości mechaniczne został oceniony za pomocą maszyny wytrzymałościowej Zwick Roell Z005 (Ulm, Niemcy). Próbki zostały poddane testom statycznego rozciągania celem wyznaczenia wytrzymałości na rozciąganie (TS) i wydłużenia przy zerwaniu (EB). W pracy podjęto analizę oddziaływań plastyfikatora z celulozą, ze szczególnym uwzględnieniem wpływu modyfikacji na interakcje międzycząsteczkowe i wewnątrzcząsteczkowe. Badania oddziaływań analizowano z wykorzystaniem spektroskopii w podczerwieni z transformacją Fouriera (FTIR) przy użyciu spektrometru FTIR Thermo Scientific Nicolet 6700 z diamentowym sprzętem próbkującym Smart Orbit ATR w zakresie 4000-400 cm^{-1}.

Na rysunku nr 1 przedstawione zostały kąty zwilżania modyfikowanej celulozy bakteryjnej. Uzyskane próbki wykazują właściwości hydrofilowe. Ilość zastosowanego do modyfikacji mocznika ma zauważalny wpływ na właściwości powierzchniowe próbek BC. Wraz ze wzrostem ilości mocznika wykorzystanego do modyfikacji wzrasta hydrofobowość próbek.



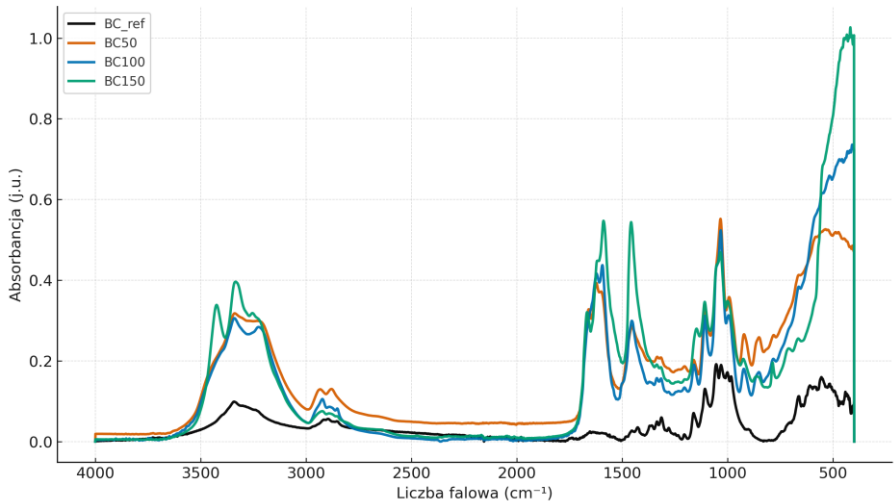
Rys. 1. Fotografie kropel wody na powierzchni: (a) próbki modyfikowanej z wykorzystaniem 50g mocznika; (b) próbki modyfikowanej z wykorzystaniem 100g mocznika; (c) próbki modyfikowanej z wykorzystaniem 150g mocznika.

Właściwości mechaniczne próbek zostały zestawione w tabeli 1. Modyfikacja miała znaczący wpływ na właściwości mechaniczne celulozy bakteryjnej. Zaobserwowano znaczny spadek wytrzymałości na zerwanie modyfikowanych próbek w stosunku do próbki czystej nie modyfikowanej celulozy bakteryjnej. Wynikać to może z uplastycznienia próbek, zastosowane plastyfikatory skutecznie uplastyczniły celulozę bakteryjną co zmniejszyło tarcie międzycząsteczkowe w badanym materiale, ułatwiając ruch łańcuchów polimerowych pod wpływem siły wywieranej na materiał i poskutkowało obniżeniem wytrzymałości i wzrostem elastyczności [4], [5].

Tabela 1. Właściwości mechaniczne próbek: BC_ref – niemodyfikowana celuloza bakteryjna, wysuszona w temperaturze 60°C w czasie 24h; BC50 – próbka modyfikowana z wykorzystaniem 50g mocznika; BC100 – próbka modyfikowana z wykorzystaniem 100g mocznika; BC150 – próbka modyfikowana z wykorzystaniem 150g mocznika.

L.p.	Próbka	TS [Mpa]	EB [%]
1	BC_ref	27,5	12,3
2	BC50	4,3	32,5
3	BC100	8,0	25,5
4	BC150	2,4	22,8

Widma FTIR próbek zostały przedstawione na Rysunku 2. Widma próbek plastyfikowanej BC znacząco różnią się od widma próbki referencyjnej, wynika to z tego, że na widmie widoczne są wszystkie substancje zastosowane do modyfikacji. Zaobserwować można wyraźne pasma przy długości fali ok. 1700 cm^{-1}, które pochodzą od wiązań C=O obecnych w oleju rzepakowym, znaczącą zmianą są również intensywniejsze piki w przedziale 3000-3500cm^{-1}, które pochodzą od grup -OH obecnych między innymi w glicerynie, duża szerokość tych pasm może wskazywać na tworzenie się wiązań wodorowych w modyfikowanych próbkach [6], [7], [8], [9], [10].



Rys. 2. Widma FTIR próbek: BC_ref – niemodyfikowana celuloza bakteryjna, wysuszona w temperaturze 60°C w czasie 24h; BC50 – próbka modyfikowana z wykorzystaniem 50g mocznika; BC100 – próbka modyfikowana z wykorzystaniem 100g mocznika; BC150 – próbka modyfikowana z wykorzystaniem 150g mocznika.

Powyższe badania pozwalają na kompleksowe zrozumienie wpływu procesu plastyfikacji na właściwości i strukturę celulozy bakteryjnej. Badania pokazują, że modyfikowana celuloza bakteryjna ma duży potencjał naukowy i przemysłowy. Odpowiednia modyfikacja pozwoli uzyskać materiał, który z powodzeniem może stać się alternatywą dla polimerów syntetycznych lub skór zwierzęcych.

Literatura:

[1] Y. Huang, C. Zhu, J. Yang, Y. Nie, C. Chen, and D. Sun, "Recent advances in bacterial cellulose," *Cellulose*, vol. 21, no. 1, pp. 1–30, Feb. 2014,

[2] F. Gama, F. Dourado, and S. Bielecki, *Bacterial Nanocellulose: From Biotechnology to Bio-Economy*. 2016.

[3] P. Jacek, F. A. G. S. da Silva, F. Dourado, S. Bielecki, and M. Gama, "Optimization and characterization of bacterial nanocellulose produced by Komagataeibacter rhaeticus K3," *Carbohydrate Polymer Technologies and Applications*, vol. 2, Dec. 2021,

[4] A. D. Godwin, "Plasticizers," in *Applied Plastics Engineering Handbook*, Elsevier, 2017, pp. 533–553.

[5] S. Sun, Y. Weng, and C. Zhang, "Recent advancements in bio-based plasticizers for polylactic acid (PLA): A review," *Polym Test*, vol. 140, p. 108603, Nov. 2024

[6] R. S. Gomes, A. N. Fernandes, and W. R. Waldman, "How to Measure Polymer Degradation? An Analysis of Authors' Choices When Calculating the Carbonyl Index," *Environ Sci Technol*, vol. 58, no. 17, pp. 7609–7616, Apr. 2024,

[7] N. Atykyan, V. Revin, and V. Shutova, "Raman and FT-IR Spectroscopy investigation the cellulose structural differences from bacteria Gluconacetobacter sucrofermentans during the different regimes of cultivation on a molasses media," *AMB Express*, vol. 10, no. 1, p. 84, Dec. 2020,

[8] S. Cichosz and A. Masek, "Cellulose structure and property changes indicated via wetting-drying cycles," *Polym Degrad Stab*, vol. 167, pp. 33–43, Sep. 2019,

[9] S. Cichosz and A. Masek, "IR Study on Cellulose with the Varied Moisture Contents: Insight into the Supramolecular Structure," *Materials*, vol. 13, no. 20, p. 4573, Oct. 2020, d

[10] E. Arunan *et al.*, "Definition of the hydrogen bond (IUPAC Recommendations 2011)," *Pure and Applied Chemistry*, vol. 83, no. 8, pp. 1637–1641, Jul. 2011,

CIECZE JONOWE IMMOBILIZOWANE NA NANOSTRUKTURACH CELULOZOWYCH: SYNTEZA, CHARAKTERYSTYKA STRUKTURALNA ORAZ POTENCJALNE ZASTOSOWANIE

Bartosz Fabiszczak[1,2], Jacek Jenczyk[2], Patryk Florczak[2], Mariusz Jancelewicz[2], Marta Wojcieszak-Michalak[3], **Roksana Markiewicz*[2]**

[1] Wydział Chemii, Uniwersytet im. Adama Mickiewicza w Poznaniu, ul. Uniwersytetu Poznańskiego 8, 61-614 Poznań
[2] Centrum NanoBioMedyczne, Uniwersytet im. Adama Mickiewicza w Poznaniu, ul. Wszechnicy Piastowskiej 3, 61-614 Poznań
[3] Wydział Technologii Chemicznej, Politechnika Poznańska, ul. Berdychowo 4, 60-965 Poznań
**roksana.markiewicz@amu.edu.pl*

Celuloza, najpowszechniejszy polimer naturalny na Ziemi, jest liniowym homopolisacharydem składającym się z połączonych wiązaniem β-1,4-glikozydowym cząsteczek glukozy i może być pozyskiwana z różnych źródeł naturalnych. Uniwersalna struktura i chemiczna wszechstronność celulozy umożliwiają jej zastosowanie w różnorodnych obszarach. Interesującym aspektem badań dotyczących celulozy jest jej zastosowanie w różnorodnych formach wielkości nanometrycznej, szczególnie dzięki dużej powierzchni właściwej, odporności mechanicznej, biodegradowalności, powszechności występowania i odnawialności. Kluczową zaletą nanocelulozy jest jej doskonała zdolność do dyspergowania i dalszego przetwarzania, co umożliwia wytwarzanie z niej różnych form, takich jak sorbenty, membrany, flokulanty czy aerożele [1,2] Co istotne, już czyste nanomateriały celulozowe były badane w kontekście szeroko rozumianego oczyszczania wody. Czwartorzędowa celuloza z kolei, tj. celuloza zmodyfikowana czwartorzędowymi grupami amoniowymi, ze względu na swoje unikalne właściwości ma duży potencjał zastosowania w obszarze ochrony środowiska. Była badana pod kątem wykorzystania w adsorpcji substancji niebezpiecznych, takich jak barwniki, jony metali, surfaktanty czy dwutlenek węgla. [3] Przykładowo, nanowłókna celulozowe funkcjonalizowane chlorkiem 2,3-epoksypropylotrimetyloamoniowym chlorkiem i usieciowane w celu otrzymania zmodyfikowanego aerożelu, wykazują wysoką pojemność adsorpcyjną względem mikro(tworzyw sztucznych) o małych rozmiarach.[4] Znakomitym przykładem

potencjału nanocelulozy w usuwaniu tego typu zanieczyszczeń są również sieci higroskopijnej nanocelulozy wychwytujące nawet najmniejsze cząstki nano(tworzyw sztucznych), czyli najbardziej wymagającą frakcję. [5]

Możliwości, jakie tkwią w nanostrukturach opartych na celulozie, ich funkcjonalizacji oraz starannej optymalizacji ich rozmiaru i kształtu są olbrzymie, dlatego celem naszej pracy była synteza i charakterystyka nowych materiałów nanocelulozowych funkcjonalizowanych cieczami jonowymi. W tym celu w pierwszym etapie opracowano protokół otrzymywania nanostruktur celulozowych metodami chemicznej modyfikacji materiału celulozowego oraz mechanicznego wytwarzania nanostruktur, ich dalsze czwartorzędowanie oraz wymiana jonowa halogenków obecnych w czwartorzędowej celulozie na inne aniony organiczne. Pod uwagę wzięto przede wszystkim ciecze jonowe oparte na różnej długości łańcucha alkilowego obecnego w kationie oraz różnych przeciwjonach. Kluczowym aspektem w procesie przygotowywania nanostruktur była dbałość o powtarzalność procesu przygotowania nanomateriałów, każdy etap poddany został zatem optymalizacji, po kątem znalezienia najbardziej efektywnych warunków prowadzenia reakcji. Otrzymane materiały po każdym etapie poddano wnikliwej analizie strukturalnej, głównie za pomocą metod magnetycznego rezonansu jądrowego oraz spektroskopii w podczerwieni, oraz analizie morfologii otrzymanych struktur, z wykorzystaniem techniki skaningowej mikroskopii elektronowej. W związku z planowanym wykorzystaniem otrzymanych materiałów w procesach oczyszczania wody z zanieczyszczeń budzących obawy (ang. *contaminants of emerging concern*), w tym z mikro(tworzyw sztucznych), metali ciężkich, antybiotyków, barwników, czy herbicydów, wykonano również pomiary kąta zwilżania otrzymanych materiałów.

Badania zostały wykonane w ramach realizacji projektu Narodowego Centrum Nauki SONATA 18, pt. „Nowe biosorbenty na bazie celulozy w technologiach uzdatniania wody: rola oddziaływań powierzchniowych i międzycząsteczkowych”, o numerze UMO-2022/47/D/ST8/02389.

Literatura:

[1] P.S. Bednarek, P.B. Kowalczuk, *Separation and Purification Technology* (2025) *378, 134690*.
[2] Y. Liu, Y, et al. *TrAC Trends in Analytical Chemistry* (2025), 192, 118424.
[3] H.N. Abdelhamid, A.P. Mathew, *Frontiers in Chemical Engineering* (2021), 3, 790314
[4] J. Zhuang, et.al., *Separation and Purification Technology (*2022) 293, 121133.
[5] I. Leppänen, et.al., *Nature Communications* (2022) 131, 13, 1–12.

FOTOUTWARDZALNY DRUK 3D JAKO NARZĘDZIE DO WYTWARZANIA RUSZTOWAŃ NAŚLADUJĄCYCH TKANKĘ KOSTNĄ

Weronika Wałczyk[*1], Magdalena Jankowska[1], Klaudia Trembecka-Wójciga[1,2], Joanna Ortyl[1,3,4]

[1]Katedra Biotechnologii i Chemii Fizycznej, Wydział Inżynierii i Technologii Chemicznej, Politechnika Krakowska, Kraków, Polska
[2]Instytut Metalurgii i Inżynierii Materiałowej Polskiej Akademii Nauk, ul. Reymonta 25, Kraków, Polska
[3] Photo HiTech Sp. z o.o., Bobrzyńskiego 14, Kraków, Polska
[4] Photo4Chem Sp. z o.o., Juliusza Lea 114 / 416A,416B, Kraków, Polska
[*]weronikawalczyk24@gmail.com

Procesy polimeryzacji inicjowanej światłem odgrywają kluczową rolę we współczesnej inżynierii materiałowej. Fotopolimeryzacja znalazła szerokie zastosowanie w wielu sektorach przemysłu – od inżynierii biomedycznej, przez produkcję elementów w branży motoryzacyjnej, aż po stomatologię. Dynamiczny rozwój technologii opartych na świetle, w szczególności metod addytywnych, doprowadził do znacznego postępu w sposobach wytwarzania precyzyjnych struktur polimerowych.

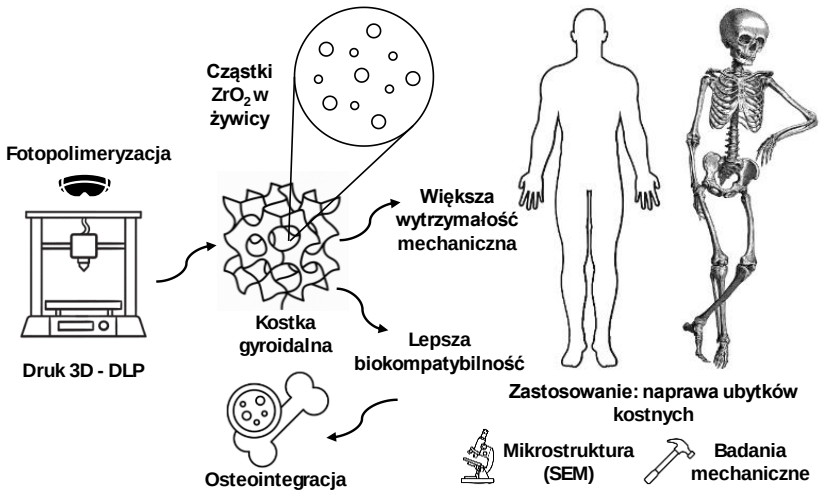
Jedną z najbardziej obiecujących i zaawansowanych metod w tym obszarze jest Digital Light Processing (DLP) – technika druku 3D oparta na fotopolimeryzacji charakteryzująca się wysoką rozdzielczością oraz dużą szybkością utwardzania. DLP umożliwia niezwykle precyzyjne odwzorowanie złożonych geometrii oraz wytwarzanie mikrostruktur z wysokim poziomem dokładności, co czyni ją szczególnie przydatną w dziedzinach wymagających indywidualnego dopasowania komponentów [1].

Szczególne zainteresowanie badaczy wzbudza integracja ditlenku cyrkonu (ZrO_2) z matrycami polimerowymi wytwarzanymi metodą DLP. Cząstki ZrO_2, znane ze swojej wyjątkowej twardości, odporności chemicznej oraz biozgodności, stanowią idealny składnik wzmacniający dla scaffoldów przeznaczonych do regeneracji tkanki kostnej. Dodatek tych cząstek wpływa korzystnie na zwilżalność powierzchni, zwiększając jej hydrofilowość, co sprzyja adhezji i proliferacji komórek osteoblastów. Ponadto, dzięki wysokiemu modułowi sprężystości oraz doskonałym

właściwościom osteointegracyjnym, cyrkonia pozwala uzyskać struktury o parametrach mechanicznych zbliżonych do naturalnej tkanki kostnej [1].

W prezentowanych badaniach do wytwarzania struktur 3D zastosowano drukarkę Lumen X (Cellink). Opracowano innowacyjne światłoutwardzalne żywice ceramiczne o wysokiej zawartości cząstek cyrkonii, pozwalające otrzymać obiekty o dużej wytrzymałości mechanicznej z dużą precyzją. Żywice scharakteryzowano pod kątem właściwości kinetycznych i reologicznych, natomiast otrzymane próbki poddano charakteryzacji mikrostrukturalnej i mechanicznej z użyciem zaawansowanych metod analitycznych. Do obserwacji morfologii i topografii powierzchni wykorzystano skaningową mikroskopię elektronową (SEM), która umożliwiła ocenę jednorodności rozkładu nanocząstek ZrO_2 w matrycy polimerowej. Dodatkowo przeprowadzono testy mechaniczne, co pozwoliło na ocenę wpływu zawartości cyrkonii na właściwości mechaniczne materiału.

Uzyskane wyniki potwierdzają, że wykorzystanie technologii DLP do otrzymywania nanokompozytów stanowi skuteczną strategię w tworzeniu nowoczesnych, biofunkcjonalnych scaffoldów o wysokim potencjale aplikacyjnym w regeneracji tkanki kostnej. Rozwijanie tego typu materiałów może w przyszłości przyczynić się do opracowania spersonalizowanych implantów nowej generacji, łączących zalety precyzyjnego druku 3D, doskonałych właściwości mechanicznych oraz biozgodności z organizmem ludzkim.



Rys. 1. Abstrakt graficzny.

Niniejsza praca badawcza była finansowana ze środków projektu LIDER NCBiR nr umowy LIDER13/0081/2022 „Innovative porous ceramic materials printed in the DLP technique with the use of high-performance photochemical initiators dedicated to integration with bone tissue” oraz część badań była finansowana ze środków projektu finansowanego przez Ministerstwo Nauki i Szkolnictwa Wyższego pt.: „Studenckie koła naukowe tworzą innowacje” nr umowy SKN/SP/630040/2025.

Literatura:

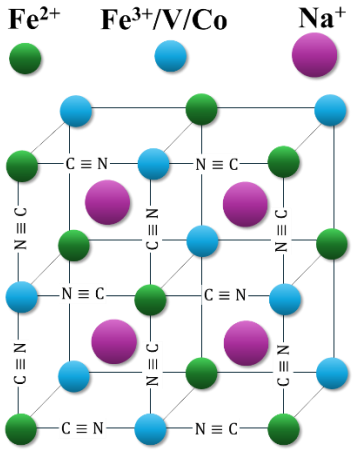
[1] K. Trembecka-Wójciga, M. Jankowska, P. Lepcio, V. Sevriugina, M. Korčušková, T. Czeppe, P. Zubrzycka, J. Ortyl, Optimization of Zirconium Oxide Nanoparticle-Enhanced Photocurable Resins for High-Resolution 3D Printing Ceramic Parts. Adv. Mater. Interfaces 2025, 2400951.

GUMA KAROBOWA JAKO BIOMATERIAŁOWE LEPISZCZE W NANOSTRUKTURALNYCH KATODACH NA BAZIE ANALOGÓW BŁĘKITU PRUSKIEGO DLA OGNIW SODOWO-JONOWYCH

Manuela Skowron[*1], Ewelina Rudnicka[1], Maciej Galiński[1]

[1]*Wydział Technologii Chemicznej, Politechnika Poznańska, Berdychowo 4, 60-965 Poznań*
[*]*manuela.skowron@doctorate.put.poznan.pl*

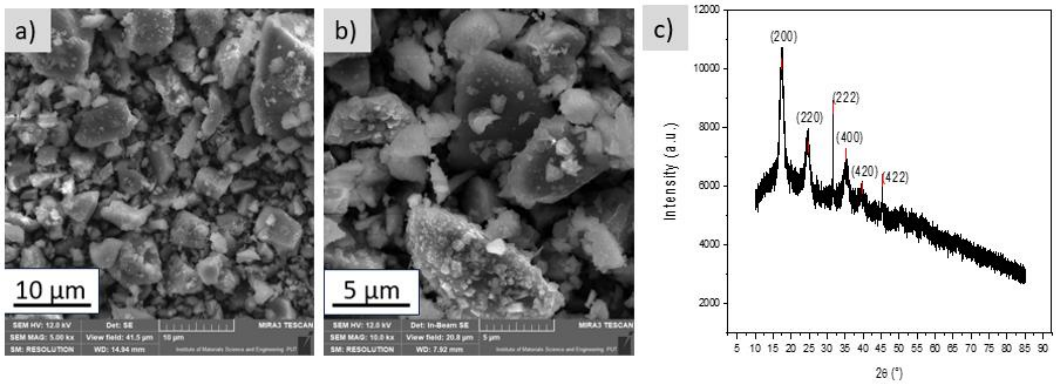
Rosnące zapotrzebowanie na technologie magazynowania energii wymusza opracowanie nowych materiałów elektrodowych charakteryzujących się niskim kosztem, dużą dostępnością i bezpieczeństwem eksploatacji [1, 2]. Dynamiczny rozwój ogniw litowo-jonowych napotyka istotne ograniczenia związane ze zmniejszającymi się zasobami litu, co kieruje uwagę naukowców w stronę alternatywnych systemów, takich jak ogniwa sodowo-jonowe (SIB). Sód, jako pierwiastek obficie występujący w skorupie ziemskiej, jest idealnym kandydatem do zastosowań w zrównoważonej elektrochemii. W kontekście katod szczególne znaczenie mają analogi błękitu pruskiego (PBA), których otwarta trójwymiarowa struktura sprzyja szybkiemu transportowi jonów oraz dobrej stabilności cyklicznej (Rys. 1.).



Rys. 1. Struktura analogu Błękitu Pruskiego domieszkowanego wanadem i kobaltem

Celem niniejszej pracy było zaprojektowanie i zbadanie nowego nanostrukturalnego materiału katodowego z grupy PBA, w którym do struktury sieciowej wprowadzono kobalt i wanad. Syntezę przeprowadzono metodą

współstrącania w warunkach pokojowych, uzyskując związek o wzorze ogólnym $Na_xV_xCo_yFe_z[Fe(CN)_6]\cdot nH_2O$ (oznaczony jako PBA-VCo). Analizy SEM i XRD potwierdziły nanokrystaliczną morfologię oraz zachowanie charakterystycznej dla PBA sieci cyjankowej (Rys. 2). Dodatkowe jony metali przejściowych zwiększyły liczbę elektroaktywnych centrów redoks, co przełożyło się na poprawę właściwości elektrochemicznych.

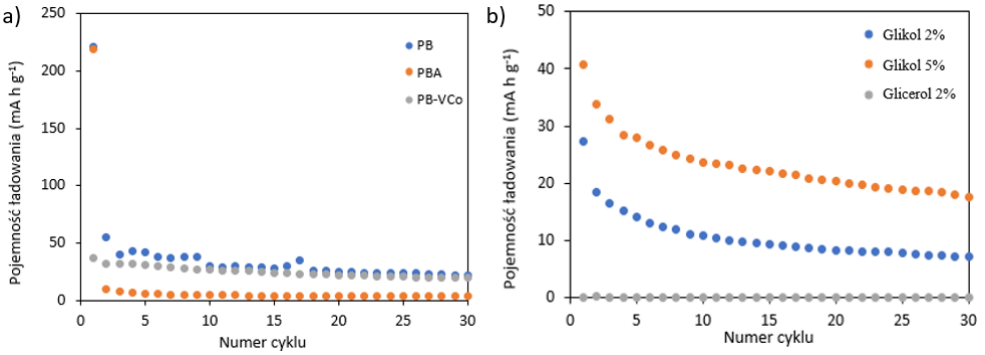


Rys. 2. Zdjęcia SEM elektrody PB-VCo w powiększeniu a) 5000x, b) 10 000x, c) XRD.

Do przygotowania elektrod zastosowano nanopłatki grafenowe jako materiał przewodzący, zapewniające wysoką przewodność elektronową oraz gumę karobową – naturalny biopolimer pełniący rolę ekologicznego lepiszcza. Guma karobowa, znana z zastosowań biomedycznych i technologii żywności, została wykorzystana jako biomateriał, co nie tylko nadało elektrodzie elastyczność mechaniczną, lecz także potwierdziło możliwość integracji naturalnych polimerów w nowoczesnych systemach elektrochemicznych.

W celu poprawy właściwości mechanicznych i zapobiegania pękaniu elektrod podczas suszenia zastosowano plastyfikatory (glicerynę i glikol propylenowy). Badania elektrochemiczne w układzie dwu-elektrodowym z sodem metalicznym jako anodą i elektrolitem 1M $NaClO_4$ w mieszaninie EC:DMC (1:1 wag.) wykazały, że zastosowanie 2% dodatku glikolu propylenowego pozwalało uzyskać najlepsze parametry pracy – pojemność sięgającą 120 mAh g^{-1} oraz retencję pojemności równą 85% po 100 cyklach. Otrzymane wyniki elektrochemiczne porównano z parametrami elektrod przygotowanych na bazie klasycznego błękitu pruskiego (PB) oraz jego analogu (PBA) (Rys. 3). Elektrody zawierające PBA osiągały w pierwszym cyklu pojemności 219/5,1 mAh g^{-1} (ładowanie/wyładowanie), jednak już po 30

cyklach wartości te spadały do ok. 3,6/2,9 mAh g^{-1}, co wskazuje na bardzo niską stabilność materiału. W przypadku PB pojemność w pierwszym cyklu wynosiła 221/37 mAh g^{-1}, a po 30 cyklach utrzymywała się jeszcze na poziomie 22/19 mAh g^{-1}, co potwierdza jego lepszą odwracalność w porównaniu do PBA. Najbardziej stabilne parametry uzyskano dla materiału PBA-VCo: w zakresie potencjału 2–4 V wartości pojemności wynosiły odpowiednio 43/29 mAh g^{-1} w pierwszym cyklu, 31/24 mAh g^{-1} w piątym oraz 26/22 mAh g^{-1} w dziesiątym, natomiast w zakresie 2,5–4 V – odpowiednio 40/33, 31/27 i 28/25 mAh g^{-1}. Dane te jednoznacznie wskazują, że domieszkowanie kobaltem i wanadem poprawiło stabilność cykliczną w stosunku do PB i PBA, a zastosowanie gumy karobowej jako biolepiszcza dodatkowo wzmacniało integralność mechaniczną elektrod, co korzystnie wpływało na powtarzalność procesów ładowania i wyładowania.



Rys. 3. Wyniki galwanostatycznego ładowania/wyładowania przy reżimie prądowym 20 mA g-1 a) dla materiałów katodowych PB, PBA, PBA-VCo oraz b) materiału PB-VCo z dodatkiem glikolu propylenowego 2% i 5% oraz gliceryny 2%.

Uzyskane wyniki wskazują, że synteza wielometalicznych analogów błękitu pruskiego, w połączeniu z wykorzystaniem nanomateriałów węglowych (nanopłatki grafenowe) oraz biopolimerów (guma karobowa), stanowi obiecującą ścieżkę rozwoju dla przyszłych systemów magazynowania energii. Połączenie nanomateriałów przewodzących z biomateriałami naturalnymi otwiera nowe perspektywy dla projektowania katod przyjaznych środowisku, spełniających wymagania zarówno pod kątem elektrochemicznym, jak i mechanicznym.

Literatura:

[1] Y. Xiao, J.Xiao, H. Zhao, J. Li, G. Zhang, D. Zhang, X. Guo, H. Gao, Y. Wang, J. Chen, G. Wang, H. Liu *Small* (2024) 20, 2401957.

[2] J. S. Sun, X. Jiang, Z. Wang, H. Lei, Y. Zhai, P. Wang *Dalton Trans*. 2025, Accepted Manusript.

CQDs MODYFIKOWANE NANOCZĄSTKAMI Au I Ag JAKO NIEENZYMATYCZNY SENSOR GLUKOZY

Anna Piasek[*1], Marcin Banach[2], Jolanta Pulit-Prociak[2]

[1]Szkoła Doktorska PK, Wydział Inżynierii i Technologii Chemicznej, Politechnika Krakowska, Warszawska 24, 31-155 Kraków
[2]Wydział Inżynierii i Technologii Chemicznej, Politechnika Krakowska, Warszawska 24, 31-155 Kraków
[*]*anna.piasek@doktorant.pk.edu.pl*

Nieenzymatyczne metody detekcji glukozy zyskują coraz większe znaczenie ze względu na prostotę i wysoką stabilność w porównaniu z klasycznymi sensorami enzymatycznymi [1]. W tym kontekście szczególną uwagę zwracają nanomateriały, takie jak węglowe kropki kwantowe (CQDs), które znajdują szerokie zastosowanie w detekcji optycznej w biomedycynie, farmacji oraz ochronie środowiska [2]. Jednym z proponowanych zastosowań jest sensor glukozy, ponieważ kontrola poziomu cukru we krwi ma kluczowe znaczenie nie tylko w profilaktyce cukrzycy, lecz także ze względu na zwiększone ryzyko rozwoju chorób neurodegeneracyjnych, takich jak choroba Parkinsona czy Alzheimera [3].
W tym kontekście celem niniejszej pracy było otrzymanie zawiesin CQDs modyfikowanych nanocząstkami złota (Au-NPs) i srebra (Ag-NPs) oraz opracowanie nieenzymatycznej metody detekcji glukozy z ich wykorzystaniem. CQDs wytworzono w reaktorze hydrotermalno-mikrofalowym z melasy buraczanej, a następnie poddano modyfikacji nanocząstkami metali w temperaturze pokojowej. Przygotowano różne warianty próbek, zmieniając stężenie surowca, temperaturę procesu oraz stężenie jonów metali. Otrzymane nanomateriały scharakteryzowano pod względem właściwości fizykochemicznych i fluorescencyjnych (λ_{ex} = 320 nm) z użyciem technik UV-Vis, spektrofluorymetrii i DLS. Sprawdzono możliwość zastosowania zarówno czystych, jak i modyfikowanych CQDs w nieenzymatycznej detekcji glukozy. Wyniki wykazały, że modyfikacja Au-CQDs i Ag-CQDs poprawia czułość oznaczeń. Szczególnie obiecujące właściwości wykazała próbka uzyskana z 0,05% m/V melasy buraczanej (200°C, 110 ppm nanocząstek metalu), która umożliwia wykrywanie glukozy w zakresie 20–60 µM (Au-CQDs) oraz 0–300 µM (Ag-CQDs) przy poziomie istotności α = 0,05.

Literatura:
[1] Md. Harun-Or-Rashid, Sens. Diagn. (2024) 3, 893-913.
[2] A.S. Sethulekshmi, Chem. Eng. J. (2025) 514, 163262.
[3] K. K. Rao, ACS Sens. (2025) 10, 5, 3423–3432.

MODIFIKOWANE CHITOZANEM ORAZ HEMOGLOBINĄ NANOCZĄSTKI MAGNETYCZNE JAKO POTENCJALNE NOŚNIKI DLA CHLORINU E6 W PDT

Aleksander Smolarkiewicz-Wyczachowski[*1], Dorota Chełminiak-Dudkiewicz[1], Anna Kaczmarek-Kedziera[1], Anna Ilnicka[1], Miloslav Machacek[2], Petr Zimcik[2], Marta Ziegler-Borowska[1]

[1]Wydział Chemii, Uniwersytet Mikołaja Kopernika w Toruniu, ul.Gagarina 7,87-100 Toruń
[2] Faculty of Pharmacy in Hradec Kralove,Charles University in Prague, Akademika Heyrovskeho 1203, 500 05 Hradec Kralove, Czech Republic
[*]asmolarkiewicz@doktorant.umk.pl

Jednym z głównych celów terapii fotodynamicznej (PDT) jest leczenie nowotworów. Metoda ta polega na aktywacji leku fotouczulającego w obecności tlenu przy użyciu światła o odpowiedniej długości fali. Proces aktywacji generuje reaktywne formy tlenu (ROS), które mogą skutecznie niszczyć komórki nowotworowe. Jednak w PDT napotyka się na kilka ograniczeń, w tym agregację fotouczulacza, nieoptymalną biodystrybucję i niedotlenienie guza, które zmniejszają skuteczność terapii. W związku z tym aktywnie poszukuje się strategii pozwalających przezwyciężyć te wyzwania [1].

Obiecującym podejściem jest zaprojektowanie odpowiednich nośników dla środków fotouczulających. Nanocząstki magnetyczne (MNP@) mają potencjał w tym zakresie ze względu na obecność żelaza, które jest preferencyjnie pobierane przez komórki nowotworowe, oraz łatwość modyfikacji ich powierzchni.

W niniejszym badaniu zsyntetyzowano MNP@, których rdzenie pokryto zmodyfikowanym chitozanem tak, aby zawierał jedną lub trzy długołańcuchowe, wolne grupy aminowe w jednej jednostce glukozydowej. Zbadano wpływ tych modyfikacji na zdolność do wiązania hemoglobiny bydlęcej (BHb). BHb, która wykazuje około 90% podobieństwa do hemoglobiny ludzkiej, służy jako białko modelowe i może zwiększać skuteczność fotouczulacza. Przyczynia się do tego poprzez zwiększenie stężenia tlenu w mikrośrodowisku guza – poprzez wiązanie tlenu – oraz poprzez zwiększenie wchłaniania żelaza, co jest korzystne dla zastosowań PDT [2–4].

Zsyntetyzowane materiały scharakteryzowano pod względem struktury chemicznej (ATR-FTIR, XRD) i morfologii (SEM, STEM, DLS, potencjał zeta i porowatość). Oceniono również zdolność wiązania fotosensybilizatora chlorinu e6 (Ce6) zarówno poprzez adsorpcję fizyczną, jak i wiązanie chemiczne. Ponadto oceniono wytwarzanie tlenu singletowego poprzez rozkład ADPA. Spośród badanych materiałów najbardziej obiecujący do zastosowania w PDT okazał się preparat zawierający chitozan z trzema długołańcuchowym grupami aminowymi, związany zarówno z BHb, jak i Ce6. Jego skuteczność potwierdzono poprzez ocenę działania fotosensybilizującego na komórki HeLa.

Literatura:
[1] G.Gunaydin et al., Front. Chem 9 (2021) 691697.
[2] P.Nowak et.al, Int. J. Biol. Macromol. 284 (2024) 137716
[3] J.K.Manea et al. ACS Omega 9 (2024) 6339−6354
[4] S.Wang et al., Biomacromolecules 2015, 16, 9, 2693–2700

BIOAKTYWNOŚĆ NANOCZĄSTEK METALICZNYCH I NIEMETALICZNYCH OTRZYMANYCH W ROZPUSZCZALNIKACH GŁĘBOKO EUTEKTYCZNYCH (DES)

Olga Długosz[*1], Anna Żebracka[2], Anna Chmielowiec-Korzeniowska[2], Marcin Banach[1]

[1]Wydział Inżynierii i Technologii Chemicznej, Politechnika Krakowska, Warszawska 24, 31-155 Kraków
[2]Wydział Nauk o Zwierzętach i Biogospodarki, Uniwersytet Przyrodniczy w Lublinie, Akademicka 13, 20-950 Lublin
[*] olga.dlugosz@pk.edu.pl

Rosnąca oporność mikroorganizmów na antybiotyki wymaga poszukiwania nowych strategii terapeutycznych, w tym wykorzystania nanocząstek o właściwościach bioaktywnych. Pomimo rosnącej świadomości społecznej na temat oporności mikroorganizmów na antybiotyki, nadal brakuje alternatywnych rozwiązań, które nie powodowałyby podobnych skutków [1].

Nanocząstki nieorganiczne są syntetyzowane i dodawane do produktów konsumenckich od około 1980 roku [2]. W ciągu kolejnych czterech dekad materiały modyfikowane nanocząstkami zostały wprowadzone we wszystkich sektorach przemysłowych, w tym w medycynie oraz przemyśle spożywczym. Chociaż nanocząstki mają wiele zalet, wprowadzanie takich materiałów do środowiska bez pełnego zrozumienia ich skutków ubocznych wiąże się ze znacznym ryzykiem. Dopiero w ciągu ostatnich 20 lat zwrócono uwagę na mechanizmy oddziaływania nanocząstek na środowisko [3]. Głównym wyzwaniem związanym ze środkami przeciwdrobnoustrojowymi jest spadek ich skuteczności w miarę upływu czasu spowodowany rozwojem oporności mikroorganizmów. Jednak w przeciwieństwie do konwencjonalnych środków przeciwdrobnoustrojowych, badania nad opornością bakterii na nanocząstki i mechanizmami leżącymi u podstaw tej oporności są ograniczone i niejednoznaczne. Odkrycie sposobów zapobiegania rozwijaniu się oporności mikroorganizmów na substancje, w tym nanocząstki, mogłoby znacznie pomóc w walce z patogenami.

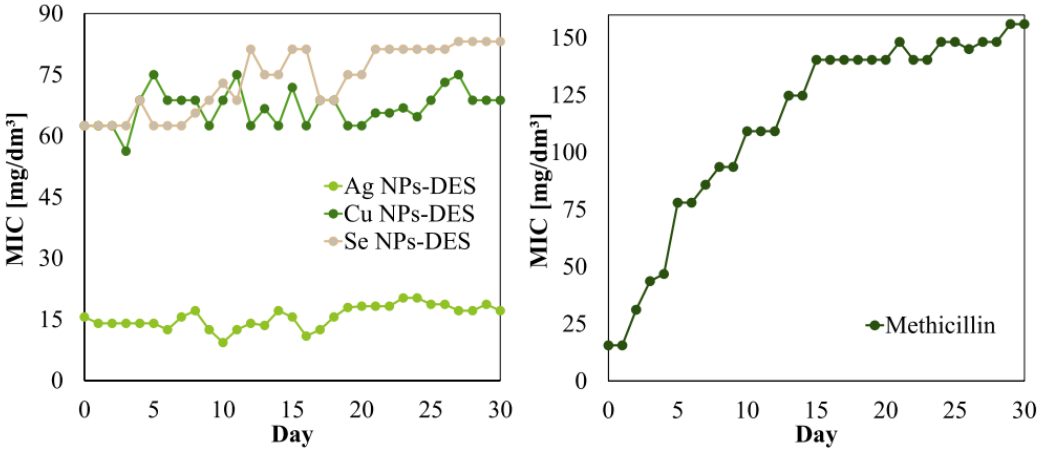
W niniejszym badaniu postawiono hipotezę, że skuteczność przeciwbakteryjną nanocząstek można zwiększyć poprzez ich syntezę w połączeniu

z rozpuszczalnikami głęboko eutektycznymi (DES). Jedną z charakterystycznych właściwości DES jest ich zdolność ekstrakcyjna [4]. W ten sposób nanocząstki mogą przenikać do struktur biofilmu po ich rozbiciu przez DES, wykazywać wysoką bioaktywność [5]. Zniszczenie i osłabienie struktur biofilmu przez DES sprawia, że komórki bakteryjne stają się bardziej podatne na antybiotyki i nanocząstki. Chociaż nanocząstki wykazują silne działanie biobójcze, konieczne jest poszukiwanie metod hamujących rozwój oporności mikroorganizmów na nie [6]. Celem badań była ocena potencjalnego zastosowania zawiesin nanocząstek syntetyzowanych w głębokich eutektycznych rozpuszczalnikach jako systemu bioaktywnego do zwalczania bakterii.

Tab. 1 Wartości MIC i MBC (mg/l) Ag, Cu i Se-DES w stosunku do standardowych i opornych szczepów bakterii

Bacteria		*S. aureus ATCC 6538*		*E. coli ATCC 35218*		*S. aureus ATCC 700699*		*E. coli ATCC BAA -2523*	
Sample	Precursor	MIC [mg/l]	MBC [mg/l]	MIC [mg/l]	MBC [mg/l]	MIC [mg/l]	MBC [mg/l]	MIC [mg/l]	MBC [mg/l]
Ag NPs DES	CH_3COOAg	58.9	100.0	45.6	92.7	15.6	18.2	7.8	15.6
	$AgNO_3$	46.9	95.3	23.4	72.9	14.8	15.6	11.7	15.6
Cu NPs DES	$CuCl_2$	100.0	125.0	62.5	125.0	62.5	125.0	62.5	125.0
	$(CH_3COO)_2Cu$	87.5	125.0	62.5	112.5	62.5	125.0	62.5	125.0
Se NPs DES	SeO_2	62.5	62.5	62.5	95.0.	15.6	125.0	62.5	125.0
	Na_2SeO_3	62.5	125.0	62.5	125.0	31.3	93.8	62.5	125.0
	$SeCl_4$	20.0	31.3	62.5	125.0	13.5	15.6	62.5	125.0
DES		–	–	–	–	–	–	–	–

Na podstawie badań potwierdzono, że możliwe jest opracowanie zawiesin nanocząstek NPs-DES o niskim profilu toksyczności i pożądanych właściwościach fizykochemicznych, charakteryzujących się szerokim spektrum działania przeciwbakteryjnego i przeciwbiofilmowego. Nanocząstki srebra (Ag), miedzi (Cu) i selenu (Se) syntetyzowane w DES wykazują właściwości przeciwbakteryjne i przeciwbiofilmowe wobec bakterii takich jak *S. aureus* i *E. coli*, w tym bakterii opornych na wybrane antybiotyki (Tab. 1). Najniższe minimalne stężenie bakteriobójcze (MBC) zaobserwowano w przypadku nanocząstek Ag-DES, co potwierdza ich wyższą skuteczność w porównaniu z Cu-DES i Se-DES. Systemy te hamowały wzrost opornych szczepów bakterii, co wskazuje na ich potencjał w leczeniu infekcji bakteryjnych. Nanocząstki Ag-DES i Cu-DES wykazały znaczną zdolność do redukcji biofilmów bakteryjnych, co ma kluczowe znaczenie w leczeniu infekcji związanych z biofilmami, które często są oporne na tradycyjne antybiotyki. Badania seryjnych pasażów wskazują na ograniczoną zdolność mikroorganizmów do adaptacji i rozwoju oporności na testowane systemy nanocząstek, co stanowi znaczną przewagę nad konwencjonalnymi antybiotykami, takimi jak metycylina (Rys. 1).



Rys. 1. Rosnące zmiany w najwyższej dawce Ag NPs-DES, Cu NPs-DES, Se NPs-DES i metycyliny, przy której bakteria mogła się namnażać

Praca ta jest wynikiem projektu badawczego nr 2022/44/C/NZ8/00117/Sonatina finansowanego przez Narodowe Centrum Nauki.

Literatura:

[1] S. Sharma, et. al., Front. Microbiol. (2024), 15, 1403168
[2] A. Dhaka, A., et al. Results Chem. (2023), 6, 101108.2023
[3] W.C. Reygaert, W.C., AIMS Microbiol (2018), 4, 4822018
[4] T. Negi, T., Heliyon (2024), 10, e28784
[5] S. Shafique, et al., J. Mol. Liq. (2025), 419, 1267692025
[6] S.K. Ahmed, et al. J. Med. Surg. Public Health (2024), 2, 1000812024

WARSTWY TLENKOWE Z DODATKIEM SELENU NA STOPIE TYTANU Ti-13Nb-13Zr: CHARAKTERYSTYKA FUNKCJONALNA I BIOLOGICZNA

Balbina Makurat-Kasprolewicz[1*], Endzhe Matykina[2], Jolanta Krupa[3], Enrique Martínez Campos[4], Dawid Zieliński[5], Marcin Wekwejt[1], Anna Ronowska[6], Sławomir Zimowski[3], Agnieszka Ossowska[7]

[1]Zakład Technologii Biomateriałów, Politechnika Gdańska, 80-233 Gdańsk
[2]Departamento de Ingeniería Química y de Materiales, Universidad Complutense de Madrid, 28040 Madryt
[3]Katedra Projektowania i Eksploatacji Maszyn, AGH w Krakowie, 30-059 Kraków
[4]Instituto Pluridisciplinar, Universidad Complutense de Madrid, 28040 Madryt
[5]Zakład Technologii Maszyn i Automatyzacji Produkcji, Politechnika Gdańska, 80-233 Gdańsk
[6]Zakład Medycyny Laboratoryjnej, Gdańsku Uniwersytet Medyczny, 80-210 Gdańsk
[7]Zakład Materiałoznawstwa i Technologii Materiałowych, Politechnika Gdańska, 80-233 Gdańsk
[*]balbina.makurat-kasprolewicz@pg.edu.pl

Wstęp teoretyczny

Implantologia wciąż boryka się z wyzwaniami związanymi z przedwczesnym uszkodzeniem implantów, wynikającym m.in. ze zużycia, niedostatecznej osteointegracji oraz infekcji okołoprotezowych [1–3]. Poważnym problemem klinicznym są zwłaszcza zakażenia wywołane kolonizacją bakterii i tworzeniem biofilmów, które znacząco utrudniają leczenie i często prowadzą do konieczności usunięcia implantu [4,5]. Takie powikłania nie tylko ograniczają skuteczność terapii, ale także wiążą się z koniecznością kosztownych i inwazyjnych zabiegów rewizyjnych, pogarszając jakość życia pacjentów.

W odpowiedzi na te wyzwania intensywnie rozwijane są nowe biomateriały oraz zaawansowane metody modyfikacji powierzchni implantów, których celem jest poprawa bioaktywności, odporności mechanicznej i właściwości przeciwbakteryjnych [2,4]. Jedną z obiecujących metod jest utlenianie mikro-łukowe wspomagane ultradźwiękami (UMAO), umożliwiające otrzymywanie warstw ceramicznych o większej jednorodności, grubości i odporności w porównaniu z klasycznym procesem MAO [1,6]. Dodatkowym kierunkiem badań jest wzbogacanie warstw w pierwiastki bioaktywne, takie jak wapń czy fosfor, które wspierają proces osteointegracji [2]. Znaczenie zyskuje także selen – mikroelement

o udokumentowanych właściwościach antyoksydacyjnych, przeciwzapalnych i przeciwbakteryjnych [7–9].

Celem pracy było otrzymanie oraz ocena właściwości funkcjonalnych i biologicznych warstw tlenkowych na bazie wapnia i fosforu, domieszkowanych selenem, wytworzonych metodą UMAO na biokompatybilnym stopie Ti-13Nb-13Zr, stanowiącym bezpieczną alternatywę dla klasycznych stopów tytanu stosowanych w medycynie.

Metody badawcze

Próbki w postaci dysków stopu Ti-13Nb-13Zr przygotowano zgodnie z wcześniejszymi procedurami [1]. Warstwy otrzymano metodą utleniania mikro-łukowego wspomaganego ultradźwiękami (UMAO) w elektrolicie zawierającym sole wapnia i fosforu oraz EDTA-2Na, a w wybranych wariantach dodatkowo selenin sodu. Proces prowadzono w trzech zakresach napięcia (300, 350 oraz 400 V), co pozwoliło uzyskać warstwy na bazie Ca/P, z i bez dodatku selenu. Proces UMAO prowadzono przy użyciu zasilacza prądu stałego Kikusui PWR801H (Kikusui Electronics, Japonia) oraz generatora fal ultradźwiękowych FSF-010S (ChemLand, Polska).

Morfologię powierzchni badano z wykorzystaniem skaningowego mikroskopu elektronowego Tescan Vega G4 (Czechy), a skład chemiczny i rozkład pierwiastków za pomocą spektroskopii rentgenowskiej z dyspersją energii (Oxford Instruments, Wielka Brytania). Topografię analizowano za pomocą profilometru optycznego 3D S neox 090 (Sensofar, Hiszpania). Grubość warstw mierzono zgodnie z wcześniejszym protokołem [6]. Właściwości mechaniczne oceniono metodą nanoindentacji, a przyczepność warstw do podłoża – testem zarysowania, wykorzystując w obu przypadkach platformę mechaniczną Anton Paar Step 500 (Austria). Odporność na zużycie badano w układzie kulka–dysk na testerze tribologicznym T-21 (Instytut Technologii Eksploatacji, Polska) w roztworze Ringera. Odporność korozyjną określono w roztworze Hanka z zastosowaniem potencjostatu/galwanostatu Gamry Interface1010E (USA), prowadząc pomiary potencjału obwodu otwartego (OCP), elektrochemicznej spektroskopii impedancyjnej (EIS) i polaryzacji potencjodynamicznej (PDP). Właściwości biologiczne oceniono poprzez pomiary zwilżalności i energii swobodnej powierzchni przy użyciu tensjometru optycznego Attension Theta Lite (Biolin Scientific, Finlandia). Cytotoksyczność *in vitro* badano z użyciem osteoblastów

hFOB 1.19 (ATCC, USA) za pomocą testów MTT i LDH. Ocenę adhezji i rozwoju biofilmu bakteryjnego (*E. coli*) przeprowadzono przy użyciu zestawu LIVE/DEAD™ BacLight™ (Thermo Fisher Scientific, USA) oraz mikroskopu fluorescencyjnego Olympus IX51 (Japonia).

Wyniki badań

Analiza morfologii powierzchni potwierdziła utworzenie porowatych warstw Ca-P. Dodatek selenu zwiększał zarówno porowatość, jak i rozmiar porów, przy czym przy napięciu 400 V obserwowano lokalne zaburzenia struktury związane z obecnością aglomeratów Se–Ca. Wyniki EDS wykazały równomierny rozkład selenu w warstwach otrzymanych przy 300 i 350 V, natomiast przy 400 V pierwiastek ten koncentrował się właśnie we wspomnianych obszarach aglomeratów.

Badania mechaniczne potwierdziły, że dodatek selenu spowodował zwiększenie twardość i moduł sprężystości wzdłużnej warstw, a także podwyższał wartości wskaźników H/E oraz H^3/E^2, uznawanych za miary odporności na odkształcenia plastyczne. Testy tribologiczne wykazały niższe wskaźniki zużycia dla warstw UMAO w porównaniu z niemodyfikowanym stopem Ti-13Nb-13Zr, przy czym obecność selenu dodatkowo redukowała szybkość zużycia.

Badania cytokompatybilności potwierdziły, że obecność selenu nie wpływała negatywnie na żywotność osteoblastów hFOB. Testy MTT wykazały wysoką przeżywalność komórek na wszystkich warstwach UMAO – ponad 82% w warunkach bezpośrednich i 80% w warunkach pośrednich, czyli powyżej przyjętego progu cytozgodności (70%) [10]. Badania interakcji z bakteriami wykazały natomiast, że warstwy domieszkowane selenem ograniczały adhezję bakterii do powierzchni w porównaniu z warstwami pozbawionymi tego dodatku.

Dyskusja i wnioski

Otrzymane wyniki wskazują, że warstwy UMAO z dodatkiem selenu łączą korzystne właściwości mechaniczne – takie jak zwiększona twardość, odporność na zużycie i dobra przyczepność do podłoża – z obiecującym potencjałem biologicznym, przejawiającym się wysoką cytokompatybilnością oraz ograniczoną adhezją bakterii. Takie połączenie cech sugeruje, że warstwy te mogą w przyszłości stanowić wartościowe rozwiązanie w modyfikacji powierzchni implantów, szczególnie w kontekście poprawy osteointegracji i redukcji ryzyka infekcji okołoprotezowych. Dalsze badania są jednak konieczne w celu optymalizacji procesu prowadzonego przy wyższych napięciach, które sprzyjają powstawaniu

aglomeratów selenu i mogą negatywnie wpływać na jednorodność warstw. Równie istotne będzie określenie długoterminowych efektów biologicznych w warunkach fizjologicznych, obejmujących zarówno interakcje z komórkami kostnymi, jak i wpływ na mikroorganizmy w środowisku implantacyjnym. Dopiero takie kompleksowe podejście pozwoli w pełni ocenić przydatność powłok UMAO z dodatkiem selenu w zastosowaniach klinicznych.

Badania zostały sfinansowane przez Narodowe Centrum Nauki w Polsce w ramach grantu nr 2023/49/N/ST5/03551, realizowanego w projekcie „Opracowanie dwufunkcyjnych warstw o właściwościach osteoindukcyjnych i antyonkogennych na implantach metalicznych dedykowanych do odbudowy kości po resekcji nowotworu uzyskanych w wyniku dwuetapowego utleniania mikro-łukowego z ultradźwiękami", finansowanego w programie PRELUDIUM (B. Makurat-Kasprolewicz).

Zakup skaningowego mikroskopu elektronowego (Tescan Vega G4) oraz spektrometru EDS (Oxford Instruments), wraz z oprogramowaniem Aztec 6.1 do analizy danych wykorzystanych w niniejszych badaniach, został sfinansowany przez Ministerstwo Edukacji i Nauki w ramach projektu BioMed Lab, decyzja nr IA/SP/565337/2023.

Prezentowane wyniki są częścią nieopublikowanych badań, które zostaną zaprezentowane w przygotowywanej publikacji pt. „*Selenium-Doped Ultrasound Micro-Arc Oxidized Coatings on Ti-13Nb-13Zr: Functional and Biological Characteristics*" (B. Makurat-Kasprolewicz i in.).

Literatura:

[1] B. Makurat-Kasprolewicz *Sci. Rep.* (2024) 14, 25421.
[2] B. Makurat-Kasprolewicz Mater. Today Commun. (2023) 34, 105425-105425.
[3] S. Zhai *Front. Bioeng. Biotechnol.* (2023) 11, 1267128.
[4] A. Staats *Ann. Jt.* (2021) 6, 43.
[5] A. Zhao *Front. Cell. Infect. Microbiol.* (2023) 13, 1137947.
[6] B. Makurat-Kasprolewicz *ACS Biomater. Sci. Eng.* (2024) 10, 2100–2115.
[7] M. Ahmed *J. Mol. Struct.* (2021) 1225, 129138.
[8] J. H. Zhou *Surf. Coat. Tech.* (2020) 403, 126408.
[9] J. Holinka *Bone Joint J.* (2013) 95B, 678-682.
[10] G. K. Srivastava *Sci. Rep.* (2018) 8, 1425.

STEROWANIE PRODUKCJĄ PIOCYJANINY Z WYKORZYSTANIEM NANOSTYMULATORÓW

Natalia Gurgacz[1,2], Karolina Widoniak[2], Rafał Rakoczy[1,3], Adrian Augustyniak[*1,3]

[1]*Wydział Technologii i Inżynierii Chemicznej, Zachodniopomorski Uniwersytet Technologiczny w Szczecinie, al. Piastów 42, 71-065 Szczecin*
[2]*Wydział Nauk Ścisłych i Przyrodniczych, Uniwersytet Szczeciński, Wielkopolska 15, 70-450 Szczecin*
[3]*Centrum Zaawansowanych Materiałów i Inżynierii Procesów Wytwarzania (MATPRO), Zachodniopomorski Uniwersytet Technologiczny w Szczecinie, al. Piastów 42, 71-065 Szczecin*
[*]*adrian.augustyniak@zut.edu.pl*

Piocyjanina, fenazyna bakteryjna, może być wytwarzana naturalnie jedynie przed dwa gatunki bakterii – *P. aeruginosa* i *P. paraeruginosa*. Barwnik ten ma szerokie właściwości biologiczne i może być wykorzystywany w medycynie, rolnictwie, czy elektronice [1]. Niestety efektywność produkcji ściśle zależy od wykorzystanego szczepu bakteryjnego, warunków środowiska oraz odpowiedniej konstrukcji bioreaktora. Ze względu na zmienną intensywność produkcji poszukiwane są metody jej intensyfikacji. Niedawno przeprowadzone badania wykazały, że wytwarzanie barwników bakteryjnych może być wzmagane przez dodanie do hodowli nanomateriałów, w tym tlenków metali i nanostruktur opartych na węglu [2]. Dlatego celem niniejszej pracy ustalenie najlepszego wariantu produkcji piocyjaniny z uwzględnieniem nanostymulatorów i składu środowiska hodowlanego.

Materiał biologiczny do badań stanowił szczep referencyjny *P. aeruginosa* ATCC 27853, natomiast wybranymi nanostymulatorami były nanocząstki tlenku cynku oraz wielościenne nanorurki węglowe. Ponadto, w badaniach porównano 14 peptonów wchodzących w skład podłoża hodowlanego. Testowano efektywność wytwarzania piocyjaniny, żywotność bakterii oraz ich biofilmowanie.

Badania wykazały, że nanocząstki cynku są słabszym stymulatorem wytwarzania piocyjaniny niż nanorurki węglowe, które podnosiły efektywność produkcji o kilkaset procent [2, 3]. Ponadto, wykryto, że istnieje przestrzeń optymalizacji podłoża produkcyjnego poprzez zmianę peptonu wchodzącego w skład standardowej pożywki King A (Broth) wykorzystywanej do produkcji. Stres oksydacyjny na który nastawione są komórki bakterii może sprzyjać wytwarzaniu piocyjaniny, jednak nie jest konieczny do osiągnięcia zwiększonego wytwarzania

tego metabolitu. Jednocześnie uzyskanie odpowiedniego skalowania produkcji jest utrudnione ze względu konieczne zachowanie odpowiedniego stosunku powierzchni przestrzeni międzyfazowej do wysokości słupa cieczy w naczyniu hodowlanym.

Nanostymulatory stanowią atrakcyjną alternatywę dla innych sposobów podnoszenia efektywności produkcji metabolitów wtórnych na modelu *P. aeruginosa*.

Badania zostały sfinansowane w ramach projektu LIDER (LIDER14/0169/2023) finansowanego ze środków Narodowego Centrum Badań i Rozwoju. W badaniach wykorzystano sprzęt Centrum Zaawansowanych Materiałów i Inżynierii Procesów Wytwarzania (MATPRO)

Literatura:

[1] Jabłońska i wsp. *World J. Microbiol. Biotechnol.* (2023) 39:103.
[2] Augustyniak i wsp. *Appl. Nanosci.* (2022) 14:1917–1927
[3] Honselmann i wsp. *Microb. Cell. Fact*. (2024) 23:215
[4] Honselmann i wsp. *Appl. Microbiol. Biotechnol.* (2025) 109:167

NANOMATERIAŁY NA BAZIE POLI(2-OKSAZOLIN) MODYFIKOWANYCH LIGANDAMI CHELATUJĄCYMI O POTENCJALE ANTYBAKTERYJNYM

N. Oleszko-Torbus*[1], M. Bochenek[1], B. Mendrek[1], W. Wałach[1], A. Foryś[1], Ł. Jałowiecki[2], J. Borgulat[2], G. Płaza[3], J. Kubacki[4], M. Sikora[4], A. Fus-Kujawa[5], Ł. Sieroń[5], K. Gawron[5], A. Klama-Baryła[6], A. Sitkowska[6], A. Kowalczuk[1]

*[1]Centrum Materiałów Polimerowych i Węglowych, Polska Akademia Nauk, Zabrze; [2]Instytut Ekologii Terenów Uprzemysłowionych, Katowice; [3]Politechnika Śląska, Wydział Organizacji i Zarządzania, Zabrze; [4]Uniwersytet Śląski, Instytut Fizyki im. A. Chełkowskiego, Chorzów; [5]Śląski Uniwersytet Medyczny, Katowice; [6]Centrum Leczenia Oparzeń im. dr. S. Sakiela, Siemianowice Śląskie; *noleszko@cmpw-pan.pl*

Rozwój nowych materiałów przeciwdrobnoustrojowych jest jednym z kluczowych wyzwań współczesnej chemii bioorganicznej i biomateriałów. Poli(2-oksazoliny) należą do klasy polimerów o dużej uniwersalności syntetycznej i korzystnym profilu biokompatybilności, co czyni je atrakcyjnymi kandydatami do projektowania nowoczesnych nanomateriałów biofunkcjonalnych. W prezentowanej pracy przedstawiono nową strategię modyfikacji kopolimerów 2-oksazolin z wykorzystaniem związków chelatujących w celu uzyskania koniugatów zdolnych do kompleksowania jonów stabilizujących błony komórkowe bakterii.

Syntezę przeprowadzono dla kopolimerów 2-oksazolin zawierających boczne łańcuchy o zróżnicowanej długości i stopniu hydrofobowości: 2-etylo-, 2-n-propylo- oraz 2-(3-butenylo)-2-oksazolinę. Funkcjonalizację uzyskanych polimerów przeprowadzono przy użyciu dwóch typów ligandów chelatujących: makrocyklicznego (DOTA) oraz acyklicznego (DTPA). Otrzymane koniugaty poddano szerokiej charakterystyce fizykochemicznej z zastosowaniem zaawansowanych technik analitycznych, w tym chromatografii żelowej z detekcją wielokątowego rozpraszania światła (SEC-MALS) oraz spektroskopii magnetycznego rezonansu jądrowego (NMR).

Badania wykazały, że zmodyfikowane polimery są zdolne do tworzenia nanostruktur w roztworach wodnych, a obecność grup chelatujących nadaje im zdolność do kompleksowania jonów Ca^{2+} i Mg^{2+} – kluczowych dla utrzymania integralności błon bakteryjnych. Interakcje koniugatów z modelowym szczepem

bakterii Gram-ujemnych *Escherichia coli* analizowano z użyciem m. in. transmisyjnej mikroskopii elektronowej (TEM). Uzyskane obrazy jednoznacznie wskazały na destabilizację i rozpad błony komórkowej bakterii w obecności koniugatów, co potwierdza mechanizm ich antybakteryjnego działania oparty na zakłóceniu homeostazy jonowej.

Co istotne, przeprowadzone testy biologiczne wykazały brak cytotoksyczności otrzymanych nanomateriałów wobec ludzkich fibroblastów skóry w szerokim zakresie stężeń. Podkreśla to ich potencjał jako bezpiecznych i efektywnych układów przeciwdrobnoustrojowych, które mogą znaleźć zastosowanie w projektowaniu nowoczesnych biomateriałów.

Podsumowując, przedstawiona strategia syntezy i funkcjonalizacji poli(2-oksazolin) redefiniuje możliwości wykorzystania tej klasy polimerów w chemii bioorganicznej, biomateriałów i nanomateriałów. Połączenie kontrolowanej architektury polimerowej, zdolności do tworzenia nanostruktur oraz funkcjonalności chelatującej otwiera nowe perspektywy w rozwoju innowacyjnych nanomateriałów o działaniu antybakteryjnym.

Praca została zrealizowana przy wsparciu finansowym Narodowego Centrum Nauki, projekt 2021/43/B/ST4/01493

ZJAWISKO UP-KONWERSJI JAKO NARZĘDZIE DO WIZUALIZACJI NANOPLASTIKU W MATERIAŁACH BIOLOGICZNYCH

Klaudia Krysiak-Smułek[*1], Wojciech Smułek[2], Cátia Venâncio[3,4], Dominika Przybylska[1], Ewa Kaczorek[2], Isabel Lopes[3,4], Tomasz Grzyb[1]

[1]Zakład Ziem Rzadkich, Wydział Chemii, Uniwersytet im. Adama Mickiewicza w Poznaniu, Uniwersytetu Poznańskiego 8, 61-614 Poznań, Polska
[2]Instytut Technologii i Inżynierii Chemicznej, Wydział Technologii Chemicznej, Politechnika Poznańska, Berdychowo 4, 60-965 Poznań, Polska
[3]Wydział Biologii, Uniwersytet w Aveiro, Campus Universitário de Santiago, 3810-193 Aveiro, Portugalia
[4]Centrum Badań Środowiskowych i Morskich CESAM, Uniwersytet w Aveiro, Campus Universitário de Santiago, 3810-193 Aveiro, Portugalia
[*]klaudia.krysiak@amu.edu.pl

Wiele przedmiotów w otoczeniu człowieka jest zrobionych z plastiku. Butelki, ubrania z poliestru, torebki foliowe, reflektory samochodów, materiały izolacyjne ulegają mechanicznemu ścieraniu poprzez używanie, pranie czy działanie czynników atmosferycznych. W ten sposób powstaje mikro- (1 µm – 1 mm) i nanoplastik (poniżej 1 µm) [1]. Te drobne fragmenty plastiku trafiają do środowiska, gdzie żyją mikroorganizmy, rośliny, zwierzęta i ludzie. Stąd uzasadnione jest pytanie, jak dużo mikro- i nanoplastiku jest wchłanianych przez organizmy żywe. Detekcja plastiku w materiałach biologicznych jest niezwykle trudnym wyzwaniem, ponieważ zarówno tkanki budujące organizmy jak i nanoplastik są organiczne. Z tego powodu żadna z typowych metod analizy związków organicznych nie jest skuteczna, gdyż nie da się odróżnić od siebie tkanek organizmu od plastiku znajdującego się w jego wnętrzu lub jest to bardzo trudne [2]. W obliczu takiego problemu, postanowiliśmy wykorzystać do tego nanocząstki up-konwertujące fotony (UCNPs).

Niektóre jony lantanowców wykazują zjawisko luminescencji, gdy działa się na nie promieniowaniem z zakresu UV, światła widzialnego lub podczerwieni (NIR). Zawdzięczają to specyficznej budowie elektronowej. Podpowłoki 5s i 5p izolują wewnętrzną podpowłokę 4f od otoczenia, dzięki czemu znajdujące się na niej elektrony nie uczestniczą w reakcjach chemicznych. To ekranowanie podpowłoki 4f powoduje powstanie charakterystycznej dla jonów lantanowców drabinkowej

struktury poziomów energetycznych. Dzięki temu możliwe są złożone procesy transferu energii takie jak up-konwersja fotonów [3]. Najbardziej wydajne procesy up-konwersji działają w oparciu o mechanizm up-konwersji z transferem energii (ETU) [4]. Proces ten odbywa się pomiędzy dwoma jonami lantanowców osadzonymi w nieorganicznej matrycy. Jeden z nich pełni rolę sensybilizatora, a drugi emitera. Sensybilizator absorbuje promieniowanie wzbudzające i przekazuje energię emiterowi, co powoduje jego wzbudzenie. Emiter przechodzi na wyższy poziom energetyczny, a wracając do swojego stanu podstawowego może oddać nadmiarową energię w postaci promieniowania elektromagnetycznego. UCNPs, które wykorzystaliśmy w naszych eksperymentach, mają strukturę rdzeń-powłoka $NaYF_4$ i są domieszkowane jonami iterbu (Yb^{3+}) i erbu (Er^{3+}) [5]. Zjawisko up-konwersji, polega na absorbcji dwóch lub większej ilości fotonów o niższej energii i emisji jednego fotonu o energii wyższej. Działając na UCNPs promieniowaniem o długości fali 975 nm, otrzymujemy emisję promieniowania z zakresu widzialnego – próbka świeci na zielono.

Gdy na materiał organiczny, taki jak plastik lub organizm żywy, podziała się promieniowaniem z zakresu NIR, nie uzyska się emisji światła widzialnego. Postanowiliśmy to wykorzystać i opracowaliśmy metodę otrzymywania nanometrycznego poli(tereftalanu etylenu) (PET) znakowanego UCNPs [5]. Metoda ta polega na rozpuszczeniu granulek PETu w organicznym rozpuszczalniku i wkropleniu go do ciepłej wody. Organiczny rozpuszczalnik usunęliśmy za pomocą dializy membranowej, a skuteczność tego procesu sprawdziliśmy za pomocą techniki FTIR. Rozmiar cząstek otrzymanego nanoPETu znakowanego UCNPs sprawdziliśmy metodą DLS. Analiza potwierdziła otrzymanie rozmiarów nanometrycznych.

Tak przygotowany wodny koloid znakowanego nanoPETu wykorzystaliśmy do badań na bakteriach i mikroorganizmach słodkowodnych. Przeprowadziliśmy testy ekotoksyczności, a następnie badane materiały biologiczne poddaliśmy bioobrazowaniu. Biofilm bakteryjny został przebadany za pomocą czytnika płytek z up-konwersją, żeby sprawdzić, czy nanoPET został wbudowany w biofilm podczas jego tworzenia przez bakterie [5]. Mikroorganizmy słodkowodne, w tym glony, wrotki i rozwielitki, zostały obejrzane pod mikroskopem fluorescencyjnym w celu sprawdzenia czy nanoplastik został przez nie zaabsorbowany. Przeprowadzone badania potwierdziły, że znakowanie nanoPETu nanocząstkami up-konwertującymi

fotony umożliwia odróżnienie znakowanego plastiku od tkanek organizmów żywych i wizualizację nanoPETu w materiale biologicznym.

Badania są finansowane przez Narodowe Centrum Nauki w Polsce, nr grantu: 2022/45/B/ST5/00604.

Literatura:

[1] European Comission: Directorate-General for Environment and University of the West of England (UWE), Science Comunication Unit *Nanoplastics – State of knowledge and environmental and human health impacts* Publications Office of the European Union (2023)
[2] M. Bläsing, W. Amelung *Sci. Total Environ*. (2018) 612, 422-435.
[3] N. Jurga, D. Przybylska, P. Kamiński, A. Tymiński, B.F. Grześkowiak, T. Grzyb *J. Colloid Interface Sci*. (2022) 606/2, 1421-1434.
[4] C. Würth, B. Grauel, M. Pons, F. Frenzel, P. Rissiek, K. Rücker, M. Haase, U. Resch-Ganger *Nano Res*. (2022) 15, 9639-9646.
[5] K. Krysiak-Smułek, W. Smułek, D. Przybylska, Z. Hnatejko, E. Kaczorek, T. Grzyb *Chemosphere* (2025) 387, 144648.

NOWE STRATEGIE POPRAWY BIODOSTĘPNOŚCI BISFOSFONIANÓW: MUKOADHEZYJNE WŁAŚCIWOŚCI LIOFILIZOWANYCH MATRYC I OCENA PRZEPUSZCZALNOŚCI BISFOSFONIANÓW W TEŚCIE PARALLEL ARTIFICIAL MEMBRANE PERMEABILITY ASSAY (PAMPA)

Monika Zielińska[*1], Mariusz Sandomierski[1]

[1]*Wydział Technologii Chemicznej, Politechnika Poznańska, Berdychowo 4, 60-965 Poznań*

Bisfosfoniany (BPs), stosowane w leczeniu osteoporozy oraz chorób nowotworowych kości, wykazują bardzo niską biodostępność po podaniu doustnym (ok. 1%). Wynika to z krótkiego czasu przebywania w dwunastnicy, trudności w przenikaniu przez nabłonek jelitowy oraz interakcji z jonami obecnymi w treści pokarmowej. Skutkiem jest konieczność stosowania wysokich dawek i ograniczona skuteczność terapeutyczna [1–5]. Opracowanie innowacyjnych systemów dostarczania leku, które zwiększają jego retencję i kontrolują uwalnianie w przewodzie pokarmowym, stanowi wyzwanie.

Celem badań było opracowanie liofilizowanych matryc polimerowych, przygotowanych z udziałem polimerów naturalnych i syntetycznych, oraz ich ocena pod kątem właściwości istotnych dla doustnych systemów DDS: pęcznienia, degradacji w płynach symulujących środowisko żołądkowe i jelitowe, mukoadhezji oraz uwalniania wybranych bisfosfonianów. Równolegle przeprowadzono badania przepuszczalności bisfosfonianów w teście Parallel Artificial Membrane Permeability Assay (PAMPA) [6,7], co umożliwiło porównanie właściwości poszczególnych substancji czynnych i wyznaczenie punktu odniesienia dla projektowanych systemów DDS.

Matryce liofilizowane wykazywały zróżnicowane właściwości w zależności od użytych polimerów i ich kombinacji [8]. Układy o większym udziale badanych polimerów naturalnych charakteryzowały się silniejszą adhezją do warstwy śluzowej i wolniejszą degradacją, ale ograniczały tempo uwalniania substancji czynnej. Z kolei systemy oparte na polimerach syntetycznych sprzyjały bardziej efektywnemu i kontrolowanemu uwalnianiu, choć ich adhezja była słabsza. Połączenie obu typów materiałów pozwoliło uzyskać matryce o zbalansowanych właściwościach: zdolnych do odpowiedniego pęcznienia, zachowania integralności

w środowisku przewodu pokarmowego i stopniowego uwalniania leku. Badania mukoadhezji, prowadzone w zoptymalizowanym układzie pomiarowym, ujawniły istotne różnice między próbkami, wskazując na możliwość precyzyjnego dostosowania siły adhezji w zależności od składu i warunków środowiska. Wyniki testów PAMPA potwierdziły z kolei, że poszczególne bisfosfoniany różnią się stopniem przenikania przez sztuczną błonę [6,7], co należy uwzględnić przy projektowaniu doustnych systemów DDS.

Przeprowadzone badania wstępne dowodzą, że liofilizowane matryce polimerowe mogą perspektywicznymi nośnikami do kontrolowanego uwalniania bisfosfonianów. Zastosowanie zarówno polimerów naturalnych, jak i syntetycznych umożliwia uzyskanie nośników o właściwościach dopasowanych do wymagań farmakokinetycznych, a połączenie oceny mukoadhezji z badaniem przepuszczalności bisfosfonianów w teście PAMPA pozwala na kompleksową weryfikację ich potencjału terapeutycznego.

Podziękowania

Praca została finansowana przez Ministerstwo Nauki i Szkolnictwa Wyższego.

Literatura

[1] M. Zielińska, E. Chmielewska, T. Buchwald, A. Voelkel, P. Kafarski, *J. Pharm. Anal.* **2021**, *11*, 364.

[2] M. Zielińska, N. Banaś, R. Gałecka, E. Chmielewska, M. Ratajczak, M. Fischer, P. Lechwar, K. Gaweł-Bęben, A. Voelkel, M. Sandomierski, *Mater. Adv.* **2025**, *6*, 5269.

[3] M. Zielińska, G. Garbacz, J. Sczodrok, A. Voelkel, *Pharmaceutics* **2022**, *14*, 717.

[4] M. Zielińska, T. Buchwald, M. Marańda, A. Voelkel, *J. Raman Spectrosc.* **2019**, *50*, 1722.

[5] M. Zielińska, A. Voelkel, *J. Iran. Chem. Soc.* **2019**, *16*, 93.

[6] M. Zielińska, A. Pacholak, B. Orwat, M. Sandomierski, I. Kownacki, E. Kaczorek, A. Voelkel, *Pharmacol. Rep.* **2025**, *77*, 517.

[7] M. Zielińska, A. Pacholak, N. Burlaga, E. Chmielewska, A. Voelkel, E. Kaczorek, *Pharmacol. Rep.* **2024**, *76*, 1160.

[8] M. Zielińska, M. Zielińska, M. Wilczyńska, M. Rojewska, A. Voelkel, M. Sandomierski, *Int. J. Biol. Macromol.* **2025**, *323*, 147145.

CHARAKTERYSTYKA I ZDOLNOŚCI SORPCYJNE WĘGLI AKTYWNYCH WOBEC BARWNIKÓW ORGANICZNYCH

Dorota Paluch*, Aleksandra Bazan-Woźniak, Robert Pietrzak

Uniwersytet im. Adama Mickiewicza w Poznaniu, Zakład Chemii Stosowanej, Wydział Chemii, ul. Uniwersytetu Poznańskiego 8, 61-614 Poznań
** e-mail: dorota.paluch@amu.edu.pl*

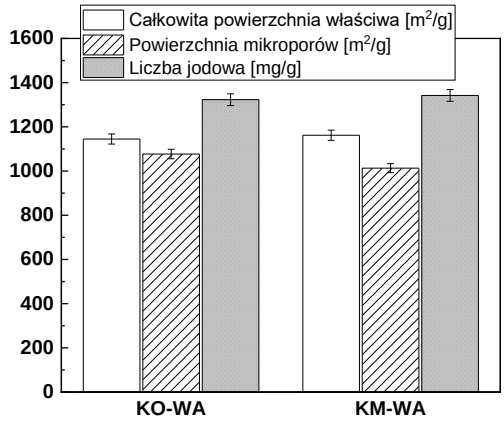
Wysoka powierzchnia właściwa, rozwinięta porowatość i obecność grup funkcyjnych sprawiają, że węgiel aktywny jest jednym z najczęściej stosowanych materiałów w procesach adsorpcyjnych. Jedną z głównych metod jego otrzymywania jest aktywacja chemiczna, polegająca na impregnacji prekursora środkiem aktywującym i obróbce termicznej w atmosferze gazu obojętnego [1]. Węglan potasu (K_2CO_3) wyróżnia się wśród aktywatorów niższą korozyjnością, większym bezpieczeństwem stosowania w porównaniu z KOH czy $ZnCl_2$ [2]. Jego rozkład termiczny prowadzi do powstania CO_2 i K_2O, które inicjują zgazowanie matrycy węglowej i sprzyjają rozwojowi porowatej struktury [3]. Proces ten jest również przyjazny środowisku, ponieważ pozostałości soli potasu można usunąć poprzez płukanie roztworami kwasu i wodą, ograniczając powstawanie toksycznych odpadów [4].
Celem przeprowadzonych badań było otrzymanie węgli aktywnych w wyniku chemicznej aktywacji biomasy z wykorzystaniem węglanu potasu, a następnie zastosowanie ich w procesach adsorpcji barwników organicznych z ich wodnych roztworów.

Część doświadczalna: Materiałem wyjściowym zastosowanym w badaniach były nasiona kopru włoskiego (*Foeniculum vulgare*) oraz kminku zwyczajnego (*Carum carvi*). W pierwszym etapie prekursory poddano procesowi karbonizacji w piecu mikrofalowym w atmosferze azotu w temperaturze 300 °C przez 30 minut. Otrzymany materiał został następnie zaimpregnowany roztworem węglanu potasu (K_2CO_3) w stosunku masowym prekursor:aktywator równym 1:2, a następnie poddany aktywacji w piecu konwencjonalnym w atmosferze azotu w temperaturze 800 °C przez 45 minut. Po zakończeniu tego etapu próbki schładzano do temperatury pokojowej w atmosferze gazu obojętnego. Nadmiar aktywatora usunięto poprzez płukanie 5 % roztworem kwasu chlorowodorowego, a następnie

wielokrotne przemywanie wrzącą wodą destylowaną do uzyskania neutralnego pH przesączu.

Dla uzyskanych węgli aktywnych określono parametry teksturalne, a także przeprowadzono analizę ilościową grup tlenowych o charakterze kwasowym i zasadowym metodą miareczkowania Boehma. Adsorbenty poddano ocenie ich zdolności do usuwania zanieczyszczeń organicznych z roztworów wodnych, wykorzystując jako związki modelowe błękit metylenowy oraz czerwień metylową. Pojemność sorpcyjną węgli aktywnych wobec badanych barwników wyznaczono na podstawie pomiarów spektrofotometrycznych z wykorzystaniem spektrofotometru UV-Vis Varian Cary 100 Bio.

Wyniki: Dane przedstawione na Rys. 1. wskazują, że otrzymane materiały węglowe charakteryzują się dobrze rozwiniętą powierzchnią właściwą oraz znacznym udziałem mikroporów. Całkowita powierzchnia właściwa węgla aktywnego otrzymanego z nasion kopru włoskiego (KO-WA) wynosiła 1145 m^2/g, natomiast adsorbentu uzyskanego z nasion kminku zwyczajnego (KM-WA) – 1162 m^2/g. Powierzchnia mikroporów dla tych próbek osiągnęła odpowiednio 1077 i 1013 m^2/g, co wskazuje na dominujący udział mikroporów w strukturze porowatej otrzymanych materiałów.

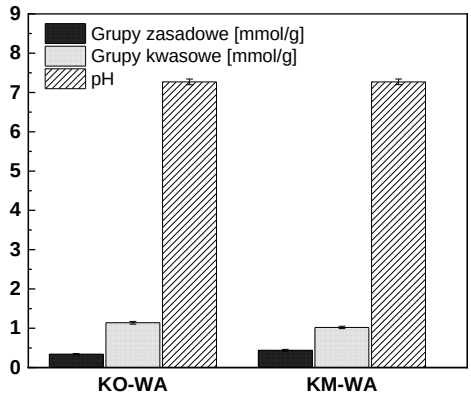


Rys. 1. Powierzchnia i liczba jodowa otrzymanych węgli aktywnych.

Dla badanych próbek wyznaczono również liczby jodowe zgodnie z Polską Normą PN-83/C-97555.04. Uzyskane wartości wyniosły 1323 mg/g dla próbki KO-WA oraz 1342 mg/g dla próbki KM-WA, co potwierdza wysoką zdolność sorpcyjną badanych adsorbentów. Dobrze rozwinięta powierzchnia właściwa, znaczny udział

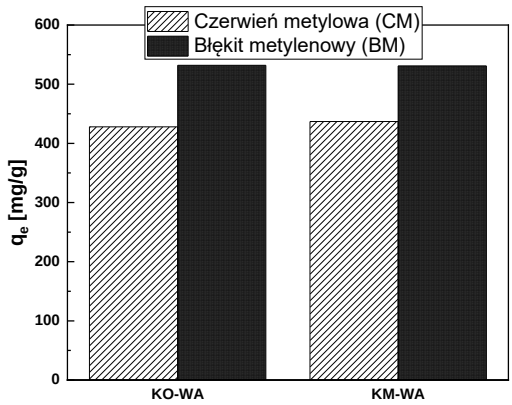
mikroporów oraz wysokie liczby jodowe świadczą o dużym potencjale otrzymanych węgli aktywnych w procesach oczyszczania wód i ścieków z mikrozanieczyszczeń organicznych, w tym barwników oraz innych związków o niewielkich rozmiarach cząsteczkowych.

Dla otrzymanych węgli aktywnych zbadano ich właściwości kwasowo-zasadowe (Rysunek 2). W tym celu wykonano oznaczenia pH ich wyciągów wodnych oraz określono ilość powierzchniowych tlenowych grup funkcyjnych metodą miareczkowania Boehma. We wszystkich analizowanych próbkach stwierdzono przewagę grup kwasowych nad zasadowymi i pH ekstraktów wodnych, mieszczące się w zakresie neutralnym. Wyniki te wskazują, iż powierzchnia badanych węgli aktywnych wykazuje głównie charakter kwasowy, co ma istotne znaczenie w procesach adsorpcji zanieczyszczeń.



Rys. 2. Właściwości kwasowo-zasadowe otrzymanych węgli aktywnych.

Na Rysunku 3 przedstawiono pojemności sorpcyjne badanych węgli aktywnych względem błękitu metylenowego i czerwieni metylowej. Oba adsorbenty wykazują wysoką zdolność sorpcyjną wobec analizowanych barwników organicznych. Pojemność sorpcyjna dla czerwieni metylowej mieściła się w zakresie 428–437 mg/g, natomiast dla błękitu metylenowego wynosiła 531–532 mg/g. Uzyskane wartości pojemności sorpcyjnej korelują bezpośrednio z powierzchnią właściwą oraz liczbą jodową badanych materiałów węglowych, co wskazuje na istotny wpływ struktury porowatej i rozwiniętej powierzchni węgli aktywnych na efektywność ich działania w procesach adsorpcyjnych.



Rys. 3. Pojemność sorpcyjna węgli aktywnych dla czerwieni metylowej i błękitu metylenowego.

Wnioski: Badania wykazały, że nasiona kopru włoskiego i kminku zwyczajnego mogą być stosowane jako prekursory do wytwarzania węgli aktywnych o wysokiej powierzchni właściwej i dominującym udziale mikroporów. Uzyskane materiały charakteryzowały się wysoką pojemnością sorpcyjną wobec błękitu metylenowego i czerwieni metylowej, co potwierdza ich skuteczność w usuwaniu zanieczyszczeń organicznych z roztworów wodnych. Analiza właściwości kwasowo-zasadowych wykazała przewagę grup kwasowych przy neutralnym pH ekstraktów wodnych, co sprzyja adsorpcji związków o charakterze zasadowym. Uzyskane wyniki wskazują, że węgle aktywne otrzymane z nasion kopru włoskiego i kminku stanowią obiecujące, ekologiczne i skuteczne adsorbenty do oczyszczania wód i ścieków, a ich efektywność jest bezpośrednio związana ze strukturą porowatą oraz chemiczną naturą powierzchni.

Literatura:

[1] D.R. Lobato-Peralta, et. al. Relat. Mater. (2023) 138, 110176.
[2] I. Okman, et. al. Appl. Surf. Sci. (2014) 293, 138-142.
[3] M. Hunsom, C. Autthanit, Chem. Eng. J. (2013), 229, 334-343.
[4] G. Busca, Ind. Eng. Chem. Res. (2009) 48(14), 6486-6511.

SEKCJA CHEMII BIOORGANICZNEJ



POSTERY

TETRACYKLINY W ŚRODOWISKU – ZIELONA CHEMIA W PRAKTYCE

Joanna Antos[*1], Jakub Łukasiewicz[2], Dobrochna Ginter-Kramarczyk[1], Burkhard Horstkotte[3], Joanna Zembrzuska[2]

[1]Instytut Inżynierii Środowiska i Instalacji Budowlanych, Politechnika Poznańska, Berdychowo 4, 60-965 Poznań

[2] Instytut Chemii i Elektrochemii Technicznej, Politechnika Poznańska, Berdychowo 4, 60-965 Poznań

[3] Charles University, Faculty of Pharmacy in Hradec Králové, Department of Analytical Chemistry, Akademika Heyrovského 1203, 500 05, Hradec Králové, Czechy

[*] joanna.antos@doctorate.put.poznan.pl

Szerokie stosowanie antybiotyków przyczynia się do ich przedostawania się do środowiska, prowadząc do jego zanieczyszczenia. Mogą się one dostać do środowiska poprzez: wyrzucanie niewykorzystanych leków, z przemysłu farmaceutycznego w postaci strumienia odpadowego, poprzez długotrwałą kumulację, czy też poprzez sieć kanalizacyjną, do której trafiają wraz z moczem. Podwyższone stężenia antybiotyków w środowisku niosą ze sobą wiele zagrożeń [1,2]. Stężenia antybiotyków w środowisku wodnym i osadach wynoszą od ppt do ppb [3]. Obecność tych związków prowadzi do zjawiska antybiotykooporności, a także może zaburzać funkcjonowanie ekosystemów, np. w glebie, gdzie hamuje rozwój bakterii odpowiedzialnych za przekształcanie azotu do form dostępnych dla roślin [1,2].

Ze względu na nową Dyrektywę Parlamentu Europejskiego i Rady (UE) 2024/3019 z dnia 27 listopada 2024 r.w sprawie oczyszczania ścieków komunalnych konieczne jest opracowanie szybkich, tanich, wydajnych i przyjaznych dla środowiska metod oznaczania antybiotyków. Przed analizą tych farmaceutyków konieczne jest długotrwałe przygotowanie próbki i wstępne zatężenie analitu. W tym celu zazwyczaj zalecana jest ekstrakcja do fazy stałej, która jednak ma istotne wady pod względem ekologiczności i czasu trwania procedury.

Coraz popularniejsze staje się wykorzystanie z cieczy głęboko eutektycznych (DES) do mikroekstrakcji. Są one uważane za przyjazną dla środowiska alternatywę dla konwencjonalnych rozpuszczalników organicznych ze względu na ich znikomą prężność pary, mieszalność z innymi rozpuszczalnikami, niską toksyczność i wysoką stabilność termiczną [4,5]. DES pozwalają na efektywną ekstrakcję związków

o umiarkowanej polarności dzięki możliwości tworzenia różnorodnych interakcji z analitem.

W ramach badań opracowano metodę dyspersyjnej mikroekstrakcji ciecz–ciecz, która została również zautomatyzowana przy użyciu techniki Lab-In-Syringe i połączona z wysokosprawną chromatografią cieczową. Metoda została opracowana w celu oznaczania wybranych antybiotyków (tetracykliny, oksytetracykliny, doksycykliny, chlortetracykliny, sulfametoksazolu i trimetoprimu) w próbkach wodnych. Następnym etapem było sprawdzenie manualnej mikroekstracji zarówno próbek ścieków, jak i stałych (gleba).

Procedura ekstrakcji przy użyciu systemu Lab-In-Syringe trwa 8 minut i wymaga jedynie 200 µL hydrofobowego NADES (naturalna ciecz głęboko eutektyczna) oraz 1,7 mL próbki. Metoda charakteryzuje się wysoką precyzją z wartościami RSD zazwyczaj poniżej 4,3% oraz odzyskami analitów na porównywalnym poziomie do wcześniej opisanych procesów przygotowania próbek do analizy antybiotyków [6,7]. Dobór parametrów obejmował: rodzaj NADES, objętości próbki i rozpuszczalnika, pH, wysalania, prędkości mieszania i czasów krytycznych. Otrzymane wyniki podkreślają potencjał ekstrakcji opartej na NADES, a także automatyzacji procedur w ulepszaniu metod analitycznych dla farmaceutyków w próbkach środowiskowych.

Praca została sfinansowana przez Narodową Agencję Wymiany Akademickiej (NAWA) w ramach programu STER „W kierunku umiędzynarodowienia Szkoły Doktorskiej Politechniki Poznańskiej (2022-2024)", z programu „PhDBoost" dla doktorantów Szkoły Doktorskiej Politechniki Poznańskiej (w 2024 r.) ze środków uniwersyteckich finansowanych z funduszy Ministerstwa Nauki i Szkolnictwa Wyższego oraz Ministerstwo Edukacji Narodowej i Nauki [dotacje: 0713/SBAD/1013, 0713/SBAD/1014, 0911/SBAD/2504].

Literatura:

[1] D. G. Joakim Larsson *Upsala Journal of Medical Sciences* (2014) 119(2), 108-112.

[2] J. Antos, M. Piosik, D. Ginter-Kramarczyk, J. Zembrzuska, I. Kruszelnicka Chemosphere (2024) 353, 141519.

[3] J. Li, L. Zhao, M. Feng, C.-H. Huang, P. Sun *Water Res.* (2021) 202, 117463.

[4] A. Pochivalov, K. Cherkashina, A. Sudarkin, M. Osmolowsky, O. Osmolovskaya, F. Krekhova, L. Nugbienyo, A. Bulatov *Talanta* (2023) 252, 123868.

[5] Á. Santana-Mayor, R. Rodríguez-Ramos, A. V. Herrera-Herrera, B. Socas-Rodríguez, M.Á. Rodríguez-Delgado *TrAC Trends Anal. Chem.* (2021) 134, 116108.

[6] H. Sereshti, M. Zarei-Hosseinabadi, S. Soltani, M. Taghizadeh, *Food Chem.* (2022) 396, 133743.

[7] A. Khatami, A. Dabbagh Moghaddam, H. Dini Talatappeh, M. Mohammadimehr, *J. Food Compos. Anal.* (2024) 131, 106179.

FERMENTACJA ODPADÓW DO WYBRANYCH ZWIĄZKÓW CHEMICZNYCH O ZWIĘKSZONEJ WARTOŚCI RYNKOWEJ

Bartosz Danielewski[*1], Amelia Zagórna[1], Natalia Gutowska[1], Filip Brodowski[1], Piotr Oleśkowicz-Popiel[**1]

[1]*Wydział Inżynierii Środowiska i Energetyki, Politechnika Poznańska, Berdychowo 4, 60-965 Poznań*
[*]*bartosz.danielewski@doctorate.put.poznan.pl*
**piotr.oleskowicz-popiel@put.poznan.pl

Współczesne społeczeństwa generują coraz większe ilości odpadów organicznych, co stanowi poważne wyzwanie zarówno w kontekście ochrony środowiska, jak i efektywnego zarządzania zasobami. Równocześnie rośnie globalne zapotrzebowanie na alternatywne, zrównoważone źródła energii i surowców chemicznych. W obliczu konieczności ograniczenia zużycia paliw kopalnych coraz większą uwagę poświęca się biomasie odpadowej, która może stanowić cenny surowiec do produkcji paliw ciekłych, rozpuszczalników przemysłowych oraz innych związków chemicznych o podwyższonej wartości [1].

Jednym z kluczowych podejść w tym obszarze jest tzw. platforma karboksylowa (*carboxylate platform*) [2], oparta na fermentacji z udziałem mieszanych kultur beztlenowych. Jest to koncepcja biorafineryjna, w której głównymi produktami pośrednimi są krótkołańcuchowe kwasy karboksylowe (SCCAs, ang. short-chain carboxylic acids) oraz średniołańcuchowe kwasy karboksylowe (MCCAs, ang. medium-chain carboxylic acids)

MCCAs, takie jak kwas kapronowy, charakteryzują się znacznie wyższą wartością rynkową oraz szerszym zakresem zastosowań przemysłowych w porównaniu do SCCAs. Dodatkowo ich ekstrakcja z mieszaniny fermentacyjnej jest prostsza i mniej kosztowna niż w przypadku krótkołańcuchowych odpowiedników [3].

W ramach platformy karboksylowej wyróżnia się dwa kluczowe procesy biologiczne: fermentację kwaśną oraz proces wydłużania łańcucha węglowego (chain elongation, CE). Fermentacja kwaśna prowadzi do powstawania SCCAs, czyli kwasów karboksylowych zawierających od dwóch do pięciu atomów węgla w cząsteczce (np. kwas octowy, propionowy, masłowy). Ich akumulacja stanowi punkt wyjścia do dalszych przemian biochemicznych, w tym do procesu CE, w

wyniku którego powstają MCCAs o długości łańcucha od sześciu do ośmiu atomów węgla.

Najlepiej poznanym szlakiem metabolicznym odpowiedzialnym za CE jest odwrócona β-oksydacja (RBO, ang. reversed β-oxidation). Proces ten wymaga obecności donorów i akceptorów elektronów, najczęściej etanolu lub kwasu mlekowego jako donorów oraz SCCAs jako akceptorów [4].

Serwatka kwaśna, stanowiąca produkt uboczny przemysłu mleczarskiego, jest surowcem bogatym w laktozę oraz kwas mlekowy, co czyni ją doskonałym substratem do produkcji SCCAs oraz kwasu kapronowego w procesach fermentacyjnych [5], [6]. Ze względu na swój skład chemiczny, serwatka kwaśna może ulegać spontanicznej fermentacji, w wyniku której laktoza przekształca się m.in. w etanol, który jest dodatkowym donorem elektronów wspierającym proces wydłużania łańcucha węglowego.

Celem niniejszej pracy była ocena wpływu wybranych parametrów procesowych takich jak wstępna przeróbka serwatki kwaśnej (determinująca obecność kwasu mlekowego lub mieszaniny etanolu i kwasu mlekowego jako donorów elektronów), czas retencji hydraulicznej (HRT) oraz wartość pH na efektywność produkcji SCCAs oraz kwasu kapronowego w warunkach fermentacji prowadzonej z udziałem mieszanych kultur mikroorganizmów.

Do badań wykorzystano dwa fermentory typu CSTR o pojemności roboczej 1 L, pracujące w trybie ciągłym. Inokulum stanowił odciek z reaktora produkującego MCCAs, a proces prowadzono w temperaturze 35 °C, stopniowo skracając HRT.

Reaktor zasilany wstępnie przefermentowaną serwatką kwaśną (zawierającą etanol i kwas mlekowy) pracował przy pH 6,5, natomiast drugi fermentor, zasilany świeżą serwatką bogatą w laktozę i kwas mlekowy, początkowo utrzymywano przy pH 5,5, które po 33 dniu podniesiono do 6,5 i utrzymywano do końca eksperymentu (80 dni).

Przebieg fermentacji analizowano poprzez oznaczanie kwasów organicznych i etanolu metodą GC oraz laktozy i kwasu mlekowego metodą HPLC.

Reaktor zasilany serwatką kwaśną zawierającą laktozę i kwas mlekowy charakteryzował się największą produktywnością w zakresie wytwarzania SCCAs, osiągając 4,8 g/L/d, co odpowiada 6,9 g COD/L/d, przy pH 6,5 i HRT = 4 dni. Produkty fermentacji stanowiły głównie kwasy octowy i masłowy. Uzyskane wartości są niższe od tych raportowanych w literaturze — np. Iglesias-Iglesias et al.

[7]uzyskali 10,5 g COD/L SCCAs przy dłuższym HRT = 20 dni i niższym pH = 5,5, natomiast Lagoa-Costa et al. [8] osiągnęli 10,2 g COD/L przy HRT = 2 dni. Różnice te wynikają przede wszystkim z odmiennej kompozycji mikrobiomu w reaktorze, warunków operacyjnych i składu substratu.

Z kolei reaktor zasilany serwatką spontanicznie przefermentowaną, zawierającą etanol i kwas mlekowy, osiągnął najwyższą wydajność produkcji kwasu kapronowego (C6) – 44,3 mmol C/L/d przy pH 6,5 i HRT = 8 dni. Choć wynik ten jest niższy niż w przypadku bardziej złożonych konfiguracji technologicznych, takich jak dwustopniowa fermentacja w warunkach termo- i mezofilnych (wydajność = 81 mmol C/L/d) [9], zastosowany proces charakteryzował się większą prostotą i stabilnością działania, wykorzystując naturalną zdolność serwatki do samoczynnej fermentacji.

W niniejszym badaniu lepsze rezultaty uzyskano dla serwatki przefermentowanej, zawierającej kwas mlekowy i etanol jako donory elektronów, co potwierdza ich istotną rolę w procesie wydłużania łańcucha karboksylowego. Skrócenie HRT wpływało na zmianę profilu metabolicznego. Krótsze czasy retencji sprzyjały akumulacji krótkołańcuchowych kwasów karboksylowych (SCCAs), natomiast dłuższe HRT umożliwiały bardziej efektywne wydłużanie łańcucha węglowego i wzrost udziału kwasu kapronowego w produktach fermentacji.

Podsumowując, uzyskane wyniki wskazują, że rodzaj serwatki oraz parametry procesowe, takie jak pH i HRT, mają kluczowe znaczenie dla kierunku i efektywności fermentacji. Serwatka zawierająca kwas mlekowy jako donor elektronów sprzyjała wyższej produkcji kwasu kapronowego, podczas gdy substrat bogaty w laktozę prowadził do intensywniejszej syntezy SCCAs. Ze względu na ograniczoną liczbę badań dotyczących procesu wydłużania łańcucha węglowego prowadzonych na rzeczywistych ściekach i odpadach organicznych, konieczne są dalsze prace nad optymalizacją warunków fermentacji oraz integracją procesu z technikami odzysku produktów, co może znacząco zwiększyć jego potencjał aplikacyjny.

Prezentowane badania zostały sfinansowane w ramach projektu finansowanego przez Narodowe Centrum Nauki (2021/43/B/ST8/00393) w konkursie Opus.

Literatura:

[1] S. Aghapour Aktij, A. Zirehpour, A. Mollahosseini, M. J. Taherzadeh, A. Tiraferri, i A. Rahimpour, „Feasibility of membrane processes for the recovery and purification of bio-based volatile fatty acids: A comprehensive review”, *J. Ind. Eng. Chem.*, t. 81, s. 24–40, sty. 2020, doi: 10.1016/j.jiec.2019.09.009.

[2] L. T. Angenent *et al.*, „Chain Elongation with Reactor Microbiomes: Open-Culture Biotechnology To Produce Biochemicals”, *Environ. Sci. Technol.*, t. 50, nr 6, s. 2796–2810, mar. 2016, doi: 10.1021/acs.est.5b04847.

[3] Chwiałkowska, Joanna and Jankowska, Ewelina and Oleśkowicz-Popiel, Piotr, „Oczyszczalnie ścieków jako biorafinerie”, *Zaopatrzenie w wodę, jakość i ochrona wód*. Polskie Zrzeszenie Inżynierów i Techników Sanitarnych. Oddział Wielkopolski, s. 569–578, 2014.

[4] L. Wu, W. Wei, Z. Chen, i B.-J. Ni, „Medium-chain carboxylate productions through open-culture fermentation of organic wastes”, *J. Clean. Prod.*, t. 373, s. 133911, lis. 2022, doi: 10.1016/j.jclepro.2022.133911.

[5] J. Chwialkowska, A. Duber, R. Zagrodnik, F. Walkiewicz, M. Łężyk, i P. Oleskowicz-Popiel, „Caproic acid production from acid whey via open culture fermentation – Evaluation of the role of electron donors and downstream processing”, *Bioresour. Technol.*, t. 279, s. 74–83, maj 2019, doi: 10.1016/j.biortech.2019.01.086.

[6] A. Duber *et al.*, „Exploiting the real wastewater potential for resource recovery – n-caproate production from acid whey”, *Green Chem.*, t. 20, nr 16, s. 3790–3803, sie. 2018, doi: 10.1039/C8GC01759J.

[7] R. Iglesias-Iglesias, C. Kennes, i M. C. Veiga, „Valorization of sewage sludge in co-digestion with cheese whey to produce volatile fatty acids”, *Waste Manag.*, t. 118, s. 541–551, grudz. 2020, doi: 10.1016/j.wasman.2020.09.002.

[8] B. Lagoa-Costa, C. Kennes, i M. C. Veiga, „Cheese whey fermentation into volatile fatty acids in an anaerobic sequencing batch reactor”, *Bioresour. Technol.*, t. 308, s. 123226, lip. 2020, doi: 10.1016/j.biortech.2020.123226.

[9] J. Xu, J. Hao, J. J. L. Guzman, C. M. Spirito, L. A. Harroff, i L. T. Angenent, „Temperature-Phased Conversion of Acid Whey Waste Into Medium-Chain Carboxylic Acids via Lactic Acid: No External e-Donor”, *Joule*, t. 2, nr 2, s. 280–295, luty 2018, doi: 10.1016/j.joule.2017.11.008.

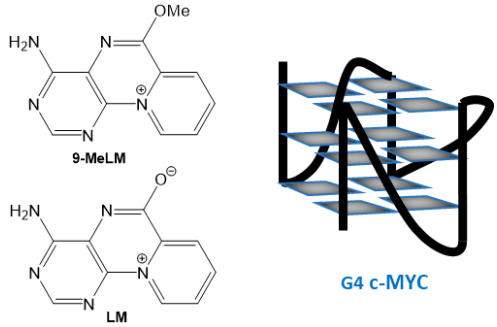
BADANIE ODDZIAŁYWAŃ LUMINARYNY Z G-KWADRUPLEKSEM POCHODZĄCYM Z SEKWENCJI PROMOTORA C-MYC

Zuzanna Filipiak[1], Joanna Nowak-Karnowska[*1], Karolina Zielińska[2], Anna Dembska[1]

[1]*Zakład Chemii Analitycznej, Wydział Chemii, Uniwersytet im. Adama Mickiewicza, Uniwersytetu Poznańskiego 8, 61-614 Poznań*
[2]*Zakład Biomolekularnego NMR, ICHB PAN, Noskowskiego 12/14, 61-704 Poznań*
[*]*j.nowak@amu.edu.pl*

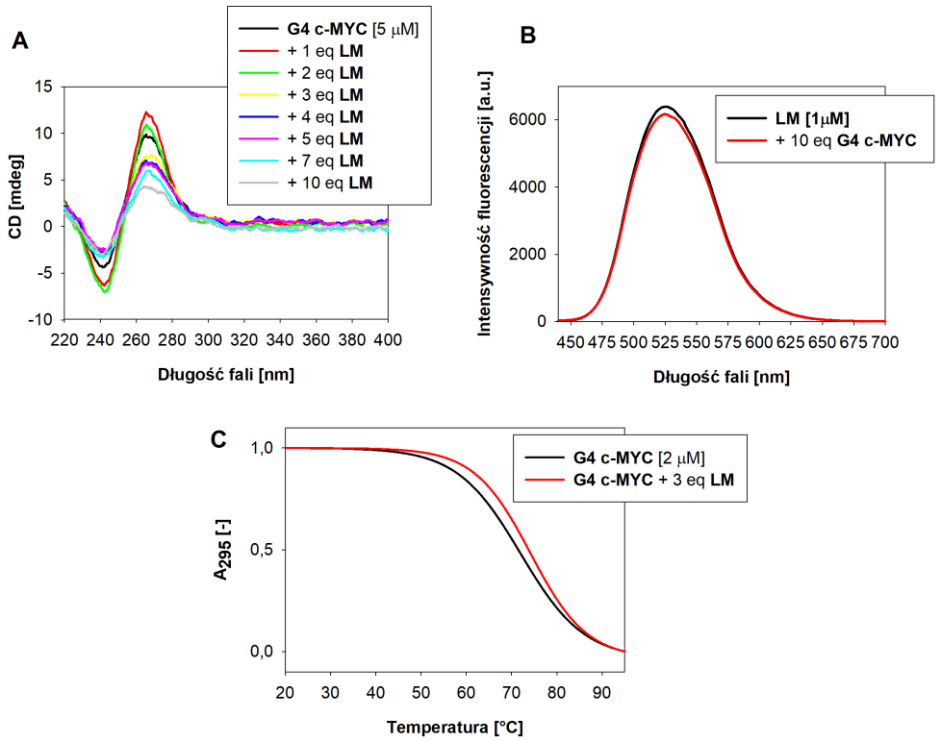
G-kwadrupleksy (G4) są strukturami DNA lub RNA bogatymi w guaninę, łatwo samoorganizującymi się, zdolnymi do składania się w czteroniciowe struktury kwasów nukleinowych w warunkach fizjologicznych. G4 mogą tworzyć się w promotorach genów (c-MYC [1], KRAS [2], Bcl-2 [3], VEGF [4]) a ich obecność może hamować lub zwiększać transkrypcję [5,6]. Ponadto formują się naturalnie w telomerach, gdzie stabilizują ich strukturę. Obecnie trwają badania nad ligandami-związkami stabilizującymi G4, które mogą: 1) hamować ekspresję onkogenów, 2) uniemożliwiać działanie telomerazy.

Kwadrupleksy charakteryzują się bardzo różnorodną topologią, która wpływa na ich oddziaływanie z ligandem oraz na sposób wiązania G4-ligand. Stąd poszukuje się ligandów, które są selektywne względem kwadupleksów o danej topologii. Ligandem o takich właściwościach okazała się być 9-metoksyluminaryna (**9-MeLM**) (Rys. 1). Związek ten wykazuje najsilniejsze oddziaływania z kwadrupleksami o topologii równoległej [7].



*Rys. 1. Struktura 9-metoksyluminaryny (**9-MeLM**), luminaryny (**LM**) oraz schematyczna struktura kwadrupleksu c-MYC (G4 c-MYC) (sekwencja nukleotydowa: 5'-TGAGGGTGGGTAGGGTGGGTAA-3') o topologii równoległej (szare kwadraty odpowiadają guanozynom tworzącym tetrady, czarne linie pętlom tworzonym przez pozostałe nukleotydy).*

Można go zaliczyć do grupy ligandów typu “turn-off”, gdyż po związaniu się z G4 jego fluorescencja ulega wygaszeniu [8]. Przyjmuje się, że mechanizm wygaszania polega na transferze elektronów z guanozyny do wzbudzonego fluoroforu [9].
W ramach niniejszych badań postanowiliśmy sprawdzić czy brak grupy metylowej w pozycji 9, a tym samym zmiana z formy kationowej na zwitterjonową wpłynie na oddziaływanie fluoroforu z G4 o sekwencji pochodzącej z protoonkogenu c-MYC (G4 c-MYC) (Rys. 1). Oddziaływania luminaryny (**LM**) z G4 c-MYC badano za pomocą spektroskopii dichroizmu kołowego (CD), spektroskopii fluorescencyjnej, UV-Vis oraz spektroskopii NMR. W widmie CD obserwowano pasma charakterystyczne dla G4 c-MYC, dodatnie z maksimum przy 265 nm oraz pasmo ujemne przy 240 nm. Wraz z dodatkiem liganda obserwowano wyraźne zmiany w intensywności obu pasm (Rys. 2A), co wskazuje na oddziaływania liganda z badanym G-kwadrupleksem.



*Rys. 2. Widma CD G4 c-MYC po kolejnych dodatkach **LM** (10 mM Tris-HCl, pH 7,2, 100 mM KCl) (A), widma fluorescencji **LM** ($\lambda_{wzb.}$ 425 nm) bez i w obecności G4 c-MYC (10 mM Tris-HCl, pH 7,2, 100 mM KCl) (B) oraz znormalizowane profile topnienia G4 c-MYC bez i w obecności **LM** (10 mM bufor kakodylowy, pH 7,2, 90 mM LiCl, 10 mM KCl) (C).*

Badany ligand nie wpłynął natomiast na położenie pasm G4 c-MYC, co świadczy o tym, że struktura G4 c-MYC nie została zmieniona. W przypadku miareczkowania fluorescencyjnego **LM** za pomocą G4 c-MYC obserwowano bardzo małe zmiany (Rys. 2B), w odróżnieniu do wyraźnego obniżenia intensywności fluorescencji obserwowanego we wcześniejszych analogicznych eksperymentach z **9-MeLM** [7,8]. Aby uzyskać informacje o wpływie liganda na stabilność termiczną badanego G-kwadrupleksu przeprowadzono także analizę profili topnienia rejestrowanych przy 295 nm (Rys. 2C). Zaobserwowano niewielki wzrost temperatury topnienia (ΔT_m = 1,1 [℃]) w przypadku G4 z dodatkiem liganda (73,5 ± 0,8 [℃]) w porównaniu do samego G4 c-MYC (72,4 ± 0,2 [℃]). Uzyskane metodą NMR dane dostarczyły dodatkowych informacji wskazujących, że badany ligand może oddziaływać z dwoma zewnętrznymi G-tetradami G4 c-MYC. Zaobserwowano przy tym preferencję oddziaływań z G-tetradą od końca 3'.

Podsumowując, zarówno w widmach CD oraz NMR obserwowano wyraźne zmiany świadczące o oddziaływaniu pomiędzy G4 c-MYC i luminaryną oraz potwierdzające, że struktura G4 pod wpływem **LM** nie ulega zmianie. Intensywność fluorescencji zmienia się nieznacznie po dodatku G4 c-MYC, co może oznaczać, że proces przeniesienia elektronu nie występuje tak wydajnie jak w przypadku **9-MeLM**.

Literatura:

[1] D. Yang, L.H. Hurley *Nucleosides Nucleotides Nucleic Acids*. (2006) 25, 951-968.

[2] A. Ou, J.W. Schmidberger, K.A. Wilson, C.W. Evans, J.A. Hargreaves, M. Grigg, M.L. O'Mara, K.S. Iyer, C.S. Bond, N.M. Smith *Nucleic Acids Res*. (2020) 48, 5766-5776.

[3] J. Dai, T. S. Dexheimer, D. Chen, M. Carver, A. Ambrus, R. A. Jones, D. Yang *J. Am. Chem. Soc.* (2006) 128, 1096–1098.

[4] P. Agrawal, E. Hatzakis, K. Guo, M. Carver, D. Yang *Nucleic Acids Res.* (2013) 41, 10584-92.

[5] I. Esain-Garcia, A. Kirchner, L. Melidis, R.D.C.A. Tavares, S. Dhir, A. Simeone, Z. Yu, S.K. Madden, R. Hermann, D. Tannahill, S. Balasubramanian, *Proc. Natl. Acad. Sci.* (2024) 121, e2320240121.

[6] R.K. Morgan, H. Batra, V.C. Gaerig, J. Hockings, T.A. Brooks *Biochim Biophys Acta* (2016) 1859, 235-245.

[7] J. Nowak-Karnowska, A. Głuszyńska, J. Kosman, G. Neunert, A. Dembska *J. Mol. Sci.* (2021) 22, 10399.

[8] J. Nowak-Karnowska, A. Głuszyńska, J. Kosman, A. Dembska, *Molecules* (2024), 29, 3907.

[9] G. Wenska, B. Skalski, I. Tomska-Foralewska, S. Paszyc *Helv. Chim. Acta* (2001) 84, 3726–3734.

ANALIZA OBECNOŚCI PRZECIWGRZYBICZYCH ZWIĄZKÓW AZOLOWYCH NA SKÓRKACH POMARAŃCZY

Julia Płatkiewicz, Agnieszka Zgoła-Grześkowiak, **Robert Frankowski***

Wydział Technologii Chemicznej, Politechnika Poznańska, Berdychowo 4, 60-965 Poznań
**robert.frankowski@put.poznan.pl*

Roczna produkcja owoców cytrusowych na świecie osiągnęła w 2020 roku 143 miliony ton, a ponad 60% z nich wyprodukowanych zostało przez Brazylię, Stany Zjednoczone, Chiny oraz kraje z regionu śródziemnomorskiego [1]. W trakcie długiego transportu i magazynowania owoce narażone są na choroby takie jak niebieska, zielona i miękka zgnilizna, spowodowane przez występowanie grzybów z gatunku *Penicillium italicum, Penicillium digitatum* oraz *Geotrichum candidum*. Mogą one skutkować powstawaniem szkodliwych mikotoksyn jako metabolitów wtórnych [2].

W celu zapobiegania rozwojowi grzybów oraz utrzymania wysokiej jakości produktów niezbędne jest stosowanie środków grzybobójczych. Do najczęściej wykorzystywanych fungicydów należą związki azolowe, w tym tiabendazol i imazalil. Ich działanie polega na hamowaniu syntezy ergosterolu - kluczowego składnika błony komórkowej grzybów, co prowadzi do zaburzenia integralności błony, a w konsekwencji do zahamowania wzrostu lub śmierci komórki grzyba [3]. Stosowane fungicydy wchodzą w skład substancji opryskowych oraz wosków, w których zanurzane są owoce, aby dodatkowo przedłużyć trwałość produktu i ograniczyć utratę wody [4]. Światowa Organizacja Zdrowia (ang. World Health Organization, WHO) deklaruje, że ADI (ang. allowable daily intake), czyli ilość substancji, którą człowiek może spożywać codziennie przez całe życie bez ryzyka dla zdrowia, wynosi 0,3 mg kg^{-1} masy ciała dla tiabendazolu i imazalilu [5]. Mimo że tiabendazol charakteryzuje się niską toksycznością, jest on podejrzewany o działanie rakotwórcze, zakłócanie równowagi hormonalnej oraz uszkadzanie naczyń krwionośnych [6].

Szerokie spektrum aktywności biologicznej azolowych środków grzybobójczych oraz ich powszechne zastosowanie, również w kontakcie z żywnością, są kluczowymi powodami do precyzyjnego monitorowania ich pozostałości na produktach spożywczych takich jak owoce i warzywa. Mimo że zazwyczaj skórki

cytrusów nie są bezpośrednio spożywane przez ludzi, są one stosowane jako dodatki do wypieków oraz ciepłych i zimnych napojów. Celem przeprowadzonych badań było opracowanie i optymalizacja metody oznaczania pozostałości fungicydów z grupy azoli na skórkach owoców cytrusowych.

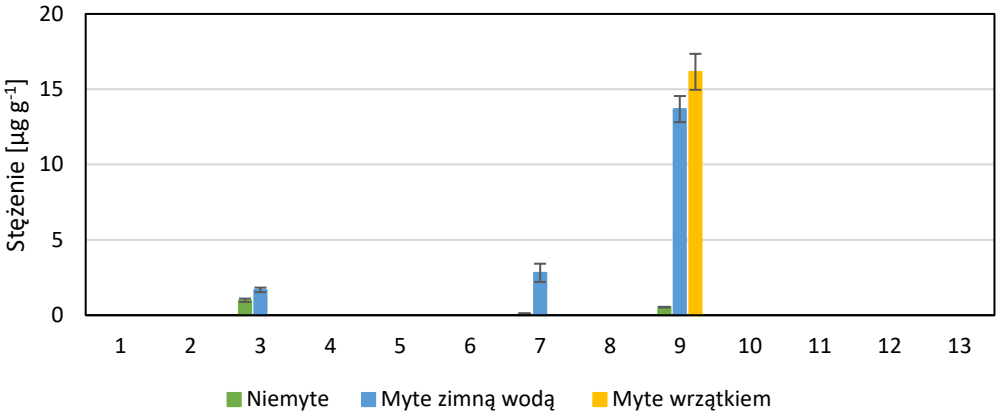
Zakres badań obejmował opracowanie oraz walidację metody oznaczania wybranych azolowych fungicydów, tj. tiabendazolu (TIAB), imazalilu (IMAZ), prochlorazu (PROCH) oraz propikonazolu (PROP) z wykorzystaniem techniki LC-MS/MS. Dodatkowo opracowano procedurę przygotowania próbek skórek owoców cytrusowych, obejmującą etapy liofilizacji, homogenizacji oraz ekstrakcji analitów do fazy ciekłej. Opracowane i zoptymalizowane metody zastosowano następnie do oznaczenia zawartości badanych związków w skórkach owoców cytrusowych przed i po myciu zimną wodą lub wrzątkiem.

W wyniku optymalizacji parametrów procesu ekstrakcji stwierdzono, że najbardziej efektywnym rozpuszczalnikiem jest 0,1% roztwór kwasu octowego (CH_3COOH) w metanolu. Ekstrakcję prowadzono w dwóch etapach: jednorazowego wytrząsania próbki przez 1 minutę, a następnie 20-sekundowej ekstrakcji wspomaganej promieniowaniem mikrofalowym. W Tabeli 1 przedstawiono wartości odzysków oraz względnego odchylenia standardowego (RSD) otrzymane w optymalnych warunkach.

Tabela 1. Odzyski otrzymane w optymalnych warunkach

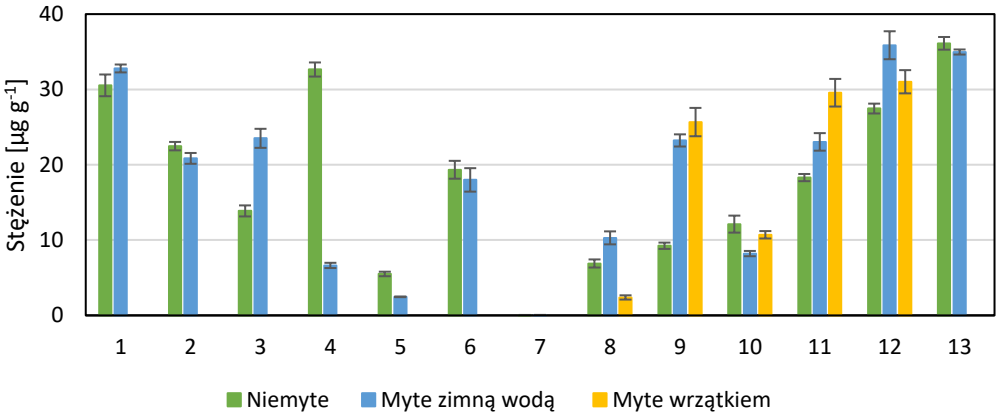
Związek	**TIAB**	**IMAZ**	**PROCH**	**PROP**
Odzysk [%]	99,68	90,79	84,99	103,30
RSD [%]	0,00	3,33	1,25	0,30

Opracowana metoda analityczna umożliwiła oznaczenie pozostałości fungicydów azolowych na skórkach 13 próbek pomarańczy — zarówno niemytych, jak i mytych zimną wodą oraz wrzątkiem. W przypadku tiabendazolu jego obecności nie wykryto w większości próbek, poza trzema (nr 3, 7 i 9), w których stężenia przekraczały 16 μg g^{-1} (Rys. 1). Zauważono, że mycie wrzątkiem nie obniżało poziomu pestycydu, a w niektórych przypadkach prowadziło do jego wzrostu.



Rys.1. Stężenia tiabendazolu oznaczone na skórkach pomarańczowych

Znacznie wyższe stężenia odnotowano dla imazalilu, który był obecny w niemal wszystkich próbkach, nierzadko przekraczając 30 µg g^{-1} (Rys. 2). W wielu przypadkach mycie również powodowało wzrost oznaczanych stężeń, prawdopodobnie w wyniku uwalniania substancji z warstwy wosku pokrywającej owoce. Jedynie próbka pochodząca z upraw ekologicznych (nr 7) była wolna od imazalilu, natomiast prochlorazu i propikonazolu nie wykryto w żadnej próbce.



Rys.2. Stężenia imazalilu oznaczone na skórkach pomarańczowych

Opracowana metoda ekstrakcji i oznaczania związków fungicydowych na skórkach cytrusów charakteryzuje się wysoką czułością i powtarzalnością, pozwalając na precyzyjną analizę rzeczywistych próbek. Wyniki potwierdzają konieczność kontroli

pozostałości pestycydów na owocach importowanych oraz zwracają uwagę na potencjalnie mylący efekt mycia owoców.

Praca została dofinansowana z Programu „PhDBoost" dla doktorantów Szkoły Doktorskiej Politechniki Poznańskiej (w roku 2024) z subwencji Uczelni, pochodzącej ze środków Ministerstwa Nauki i Szkolnictwa Wyższego, projekt 0911/SPHD/2501.

Literatura:

[1] FAO. Citrus Fruit Statistical Compendium 2020. In Citrus Fruit Fresh and Processed Statistical Bulletin 2020; FAO: Rome, Italy, 2021; Available online: https://www.fao.org/3/cb6492en/cb6492en.pdf (accessed on 20 January 2025).
[2] N. Tahiri, H. Saghrouchni, N. Hamamouch, M. Khomsi, A. Alzahrani, A. Salamatullah, L. Badiaa, L. Lrhorfi *Molecules* (2022) 27, 8300.
[3] J. Casado, I. Rodríguez, M. Ramil, R. Cela *J Chromatogr A* (2014) 1339, 42–49.
[4] S.-I. Choi, X. Han, S.-J. Lee, X. Men, G. Oh, D.-S. Lee, O.-H. Lee *Separations* (2022) 9, 135.
[5] M. Budetić, D. Kopf, A. Dandić, M. Samardžić *Molecules* (2023) 28, 3926.
[6] C. Zhang, B. Zhong, S. Yang, L. Pan, S. Yu, Z. Li, S. Li, B. Su, X. Meng *Bioorg Med Chem* (2015) 23, 3774–3780.

IDENTYFIKACJA ZWIĄZKÓW FENOLOWYCH OBECNYCH W EKSTRAKTACH *ACHYROCLINE SATUREIOIDES*

Magdalena Frańska[*1], Olga Stężycka[1], Damian Nowak[2], Marcin Hoffmann[2], Małgorzata Kasperkowiak[3], Monika Beszterda-Buszczak[4]

[1]*Wydział Technologii Chemicznej, Politechnika Poznańska, Berdychowo 4, 60-965 Poznań*
[2]*Wydział Chemii, Uniwersytet im. Adama Mickiewicza w Poznaniu, ul. Uniwersytetu Poznańskiego 8, 61-614 Poznań*
[3]*Wielkopolskie Centrum Zaawansowanych Technologii, Uniwersytet im. Adama Mickiewicza w Poznaniu, ul. Uniwersytetu Poznańskiego 10, 61-614 Poznań*
[4]*Katedra Biochemii i Analizy Żywności, Uniwersytet Przyrodniczy w Poznaniu, Mazowiecka 48, 60-623 Poznań*
[*]*magdalena.franska@put.poznan.pl*

Rośliny mogą być źródłem wielu aktywnych biologicznie cząsteczek, które wykazują działanie terapeutyczne. Wysokosprawna chromatografia cieczowa HPLC stanowi jedną z najcenniejszych technik analitycznych stosowanych w analizie farmaceutycznej. Technika ta wykorzystywana jest do analizy substancji pochodzenia naturalnego, dzięki HPLC trudne oddzielenie interesujących substancji od naturalnych zanieczyszczeń jest możliwe [1]. Marcela czyli *Achyrocline satureioides* to popularna roślina lecznicza używana przez społeczność południowej Brazylii. Gatunek ten wykazuje działanie przeciwzapalne, rozkurczowe oraz wspomagające trawienie. Roślina jest bogata w związki fenolowe dzięki, którym może znaleźć zastosowanie w terapiach przeciwnowotworowych [2]. *Achyrocline satureioides* zawiera związki te bardziej popularne w przyrodzie, takie jak 3-*O*-metylokwercetyna lub kwasy dikawoilochinowe [3], jak również te występujące w naturze rzadziej [4].

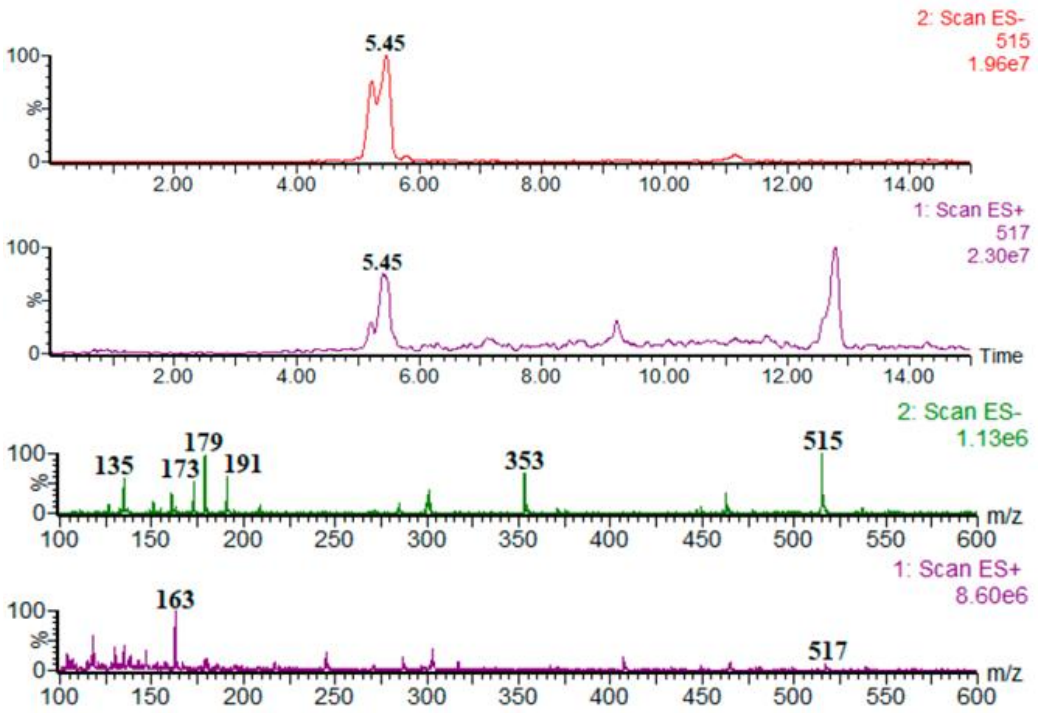
Przeprowadzona analiza HPLC-MS pozwoliła zidentyfikować w ekstraktach następujące związki: 7-*O*-glukozyd 3-*O*-metylokwercetyny (ang. *3-O-methylquercetin-7-O glucoside)* – **1**, 4'-*O*-glukozyd 4'-hydroksydehydrokawainy (ang. *4' hydroxydehydrokawain-4'-O-glucoside*) – **2** oraz kwas 3,5-di-*O*-kawoilochinowy (ang. *3,5-di-O-caffeoylquinic acid*) – **3**. Związki te wykryto zarówno w trybie jonów ujemnych, jak i w trybie jonów dodatnich, jony powstałe podczas fragmentacji przy wyższych wartościach napięcia stożka (ang. *cone voltage*) pozwoliły potwierdzić strukturę badanych związków.

W wyniku fragmentacji związków **1** i **2** dochodzi do zerwania wiązania glikozydowego co prowadzi do powstania jonów aglikonów tych związków. Związek **1** tworzy jony, które wynikają z obecności grupy metylowej. Wart uwagi jest jon $[M–H–CH_3]^{-\bullet}$ przy m/z równym 462, który powstaje w wyniku utraty rodnika metylowego podstawionego w grupie C3-OH z deprotonowanej cząsteczki glikozydu flawonoidowego. Jest to charakterystyczne dla flawonoli 3-*O*-glikozydów; dlatego występowanie jonu $[M–H–CH_3]^{-\bullet}$ może posłużyć do stwierdzenia, że metylacji ulega grupa C3-OH.

4'-hydroksydehydrokawaina rzadko występuje w naturze, natomiast w badanym ekstrakcie zidentyfikowano zarówno ten związek jak i jego glikozyd (**2**). Związek **2** nie ma wolnych grup fenolowych (do jedynej wolnej grypy fenolowej przyłączony jest podstawnik cukrowy). W zastosowanych warunkach grupy hydroksylowe cukru nie są wystarczająco kwaśne, aby wytworzyć jon $[M–H]^-$ przy m/z 405. Z tego powodu w trybie jonów ujemnych związek **2** wytworzył jony $[M+HCOO]^-$ i $[M+Cl]^-$ o m/z odpowiednio 451 i 441.

Jony, które w wyniku fragmentacji utworzył związek **3**; powstały na skutek zerwania wiązań estrowych. Kształt piku chromatograficznego (Rys. 1.) świadczy o mieszaninie izomerów. Wyższa intensywność na widmie masowym jonu przy m/z 191 niż przy m/z równym 173 wskazuje, że izomerem jest kwas 3,5-di-*O*-kawoilochinowy. Drugim izomerem eluowanym przy krótszym czasie retencji jest prawdopodobnie kwas 3,4-di-*O*-kawoilochinowy.

Przeprowadzona analiza pozwoliła zidentyfikować związki z trzech różnych klas, chrakteryzującymi się podobnymi czasami retencji. Oprócz związków **1**–**3**, w analizowanym ekstrakcie wykryto również inne związki fenolowe, np. aglikony związków **1** i **2** (3-*O*-metylokwercetyna i 4'-hydroksydehydrokawaina) [5].



Rys. 1. Dane HPLC-MS uzyskane dla związku 3 [5]

Badania te były finansowane przez Ministerstwo Nauki i Szkolnictwa Wyższego (0911/SBAD/2504)

Literatura:

[1] J.P. Carini, S. Kaiser, G.G. Ortega, V.L. Bassani *Phytochem. Anal.* (2013) 24, 193–200.

[2] J.P. Carini, F. Klamt, V.L. Bassani *RSC Adv.* (2014) 4, 3131–3144.

[3] R. Grassi-Zampieron, L.V. Franca, C.A. Carollo, M.D.C. Vieira, A. Oliveros-Bastidas, J.M.D. Siqueira *Rev. Bras. Farmacogn.* (2010) 20, 575–579.

[4] J.P. Carini, G.G. Leitao, P.H. Schneider, C.C. Santos, F.N. Costa, M.H. Holzschuh, F. Klamt, V.L. Bassani *Curr. Pharm. Biotechn.* (2015) 16, 66–71.

[5] O. Stężycka, M. Frańska, D. Nowak, M. Hoffmann, M. Kasperkowiak, M. Beszterda-Buszczak *Int. J. Mol. Sci.* (2025) 26, 9, 4312.

ROZKŁAD NAPROKSENU PRZEZ UNIERUCHOMIONY SZCZEP *PLANOCOCCUS* SP. S5

Urszula Guzik[*1], Anna Dzionek[1], Ariel Marchlewicz[1,2], Danuta Wojcieszyńska[1]

[1]*Instytut Biologii, Biotechnologii i Ochrony Środowiska, Uniwersytet Śląski w Katowicach, Jagiellońska 28, 40-032 Katowice*
[2]*Department of Biological and Environmental Sciences, University of Jyväskylä, PO Box 35, FI-40014 Jyväskylä, Finland*
[*]*urszula.guzik@us.edu.pl*

Niesteroidowe leki przeciwzapalne (NLPZ) należą do najczęściej stosowanych leków czego skutkiem jest ich pojawianie się w środowisku jako mikrozanieczyszczeń. Jednym z najpopularniejszych i jednocześnie charakteryzującym się dużą trwałością i opornością na mikrobiologiczną degradację jest naproksen. Związek ten pojawia się zarówno w ściekach, jak i wodach powierzchniowych, do których dostaje się w wyniku niepełnej degradacji w oczyszczalniach ścieków. Rozwiązaniem problemu może być zastosowanie preparatów wspomagających osad czynny w procesie biodegradacji NLPZ. Celem badań było określenie wydajności rozkładu naproksenu przez unieruchomiony szczep *Planococcus* sp. S5, o zdolnościach do biodegradacji tego leku. Ponadto określono wpływ procesu immobilizacja na zmiany metaboliczne badanego szczepu. Immobilizację szczepu S5 przeprowadzono na gąbce roślinnej *Loofah*, co poprawiło efektywność degradacji. Kinetyczne analizy wykazały, że po unieruchomieniu komórek ustąpiło zjawisko hamowania przez substrat, które wcześniej zaobserwowano w przypadku komórek swobodnych. Identyfikacja produktów pośrednich szlaku metabolicznego naproksenu wskazała na jego biotransformację do naftalenu oraz kwasu salicylowego. Dodatkowo wykazano alternatywny szlak kataboliczny prowadzący przez kwas 3-hydroksybenzoesowy do kwasu gentyzynowego. Immobilizacja komórek spowodowała istotne modyfikacje w profilu metabolicznym szczepu, co najprawdopodobniej wynikało z wpływu specyficznych warunków mikrośrodowiskowych generowanych przez matrycę nośnikową. Wśród zaobserwowanych zmian odnotowano zwiększone pobieranie związków fosforu i siarki, przy jednoczesnym obniżeniu intensywności metabolizmu związków azotowych, w tym aminokwasów. Nie stwierdzono

natomiast istotnych różnic w wykorzystaniu źródeł węgla pomiędzy komórkami wolnymi a immobilizowanymi. Uzyskane wyniki jednoznacznie wskazują na znaczące przeprogramowanie metabolizmu szczepu S5 po jego unieruchomieniu oraz potwierdzają wysoką efektywność biodegradacji naproksenu w tej formie, co podkreśla potencjał aplikacyjny unieruchomionego szczepu *Planococcus* S5 w procesach bioremediacji [1].

Badania sfinansowane przez Narodowe Centrum Nauki w ramach projektu OPUS 2018/29/B/NZ9/00424.

Literatura:
[1] A. Dzionek *Chem. Eng. J.* (2024) 481, 148174.

SYNTETAZY NIERYBOSOMALNYCH PEPTYDÓW JAKO POTENCJALNE CZYNNIKI BIOKONTROLI U ENDOFITYCZNEGO SZCZEPU *PSEUDOMONAS FLUORESCENS* BRZ63

Katarzyna Hupert-Kocurek*[1], Daria Chlebek[1], Bożena Nowak[1]

[1] Instytut Biologii, Biotechnologii i Ochrony Środowiska, Wydział Nauk Przyrodniczych, Uniwersytet Śląski w Katowicach, ul Jagiellońska 28, 40-032 Katowice
[*] e-mail: katarzyna.hupert-kocurek@us.edu.pl

Syntetazy nierybosomalnych peptydów (NRPS) to duże kompleksy enzymatyczne o budowie modułowej zaangażowane w produkcję różnorodnych związków o szerokim spektrum działania antagonistycznego wobec chorobotwórczych bakterii i grzybów. Kompleksy te syntetyzują m.in. siderofory, które wychwytując żelazo z otoczenia ograniczają dostępność tego metalu dla patogenów [1], jak również cykliczne lipopeptydy (CLPs) oddziałujące na komórki docelowe na poziomie błony [2]. Produkty NRPS mogą także działać jako cząsteczki sygnałowe w interakcjach mikrob-roślina, zwiększając odporność systemową roślin, czy też ułatwiając kolonizację roślinnego gospodarza. Obecność genów warunkujących syntezę NRPS wykazano w genomach wielu grup organizmów, w tym bakterii z rodzaju *Pseudomonas* czy *Bacillus* [3,4].

Celem prowadzonych badań była identyfikacja genów kodujących NRPSs u endofitycznego szczepu *P. fluorescens* BRZ63 wykazującego aktywność biologiczną wobec różnych fitopatogenów grzybowych oraz zbadanie wpływu obecności wybranych patogenów na ekspresję genów kodujących te enzymy.

Materiał do badań stanowił szczep BRZ63 wyizolowany z korzeni rzepaku (*Brassica napus* L.) [5] oraz grzybowe patogeny roślin: *Rhizoctonia solani* i *Sclerotinia sclerotiorum*. Analizy funkcjonalne genomu szczepu BRZ63 prowadzono z użyciem takich narzędzi bioinformatycznych i baz danych, jak: eggNOG, antiSMASH i KEGG. Ekspresję genów zaangażowanych w produkcję nierybosomalnych peptydów oceniano w reakcji qPCR. Całkowite RNA szczepu BRZ63 izolowano z hodowli kontrolnych oraz hodowli traktowanych filtratami grzybowymi. Do określenia poziomu względnej ekspresji badanych genów wykorzystano metodę Livak i Schmittgen [6]. Jako geny referencyjne wykorzystano geny *gyrA* i *gyrB*, o stabilnym profilu ekspresji.

Przeprowadzone analizy potwierdziły obecność w genomie szczepu BRZ63 czternastu klastrów genów biosyntetycznych (BGC) kodujących syntetazy zaangażowane w produkcję metabolitów wtórnych. Profile ekspresji genów ujawniły znacząco wyższy poziom ekspresji genów syntetaz nierybosomalnych peptydów (*nrpS*), w tym genów zaangażowanych w syntezę sideroforu - piowerdyny (*pvdL*) i biosurfaktantu - wiskozyny (*vsmA*), w odpowiedzi na obecność filtratów badanych patogenów grzybowych.

Indukcja ekspresji genów zaangażowanych w produkcję nierybosomalnych peptydów u szczepu BRZ63 może wskazywać na udział tych związków w hamowaniu wzrostu fitopatogenów i potencjalne zastosowanie badanego szczepu bakterii w biologicznej ochronie roślin.

Źródło finansowania: Narodowe Centrum Nauki, UMO-2020/39/B/NZ9/00491

Literatura:
[1] C. Grosse i in. *Front. Microbiol.* (2023) 14, 1143861.
[2] D. Fira i in. *J. Biotechnol.* (2018) 285, 44–55.
[3] A. Bajpai, B.N. Johri w Jha, S. (eds) Endophytes and Secondary Metabolites. Reference Series in Phytochemistry. Springer (2019).
[4] S.L. Doty i in. *Pathogens* (2023) 12, 13.
[5] D. Chlebek i in. *Int. J. Mol. Sci.* (2020) 21, 8740
[6] K.J Livak,. T.D. Schmittgen. *Methods* (2001) 25, 402–408.

WIELOKIERUNKOWE DZIAŁANIE KSANTOHUMOLU W TERAPIACH KOSMETOLOGICZNYCH

Edyta Janeba-Bartoszewicz[*1], Paulina Stępska[2], Bożena Karbowska[3]

[1]Wydział Inżynierii Lądowej i Transportu, Politechnika Poznańska, Piotrowo 3, 61-138 Poznań
[2]Wyższa Szkoła Edukacji i Terapii im. K. Milanowskiej, ul. Grabowa 22, 61-473 Poznań
[3]Wydział Technologii Chemicznej, Politechnika Poznańska, ul. Berdychowo 4, 60-965 Poznań
[*] edyta.janeba-bartoszewicz@put.poznan.pl

Współczesna nauka coraz częściej zwraca się w stronę związków roślinnych, poszukując środków wspomagających leczenie i profilaktykę wielu chorób cywilizacyjnych, w tym dermatologicznych. Jednym z takich produktów jest ksantohumol – flawonoid obecny w szyszkach chmielu zwyczajnego (*Humulus lupulus* L.), znany od wieków głównie ze swojego zastosowania w przemyśle browarnianym. Ksantohumol ($C_{21}H_{22}O_5$) to naturalny związek chemiczny, który należy do grupy flawonoidów. Jego struktura opiera się na trzech pierścieniach: dwóch pierścieniach benzenowych (B i C) oraz jednym pierścieniu heterocyklicznym (A), który zawiera atom tlenu. To połączenie trzech pierścieni tworzy charakterystyczną szkieletową strukturę flawonoidów. Jego struktura opiera się na trzech pierścieniach: dwóch pierścieniach benzenowych (B i C) oraz jednym pierścieniu heterocyklicznym (A), który zawiera atom tlenu. Strukturalnie ksantohumol należy do chalkonów i zawiera grupy hydroksylowe oraz prenylowe, które odpowiadają za jego właściwości biologiczne. Jest jednym z najsilniejszych związków o właściwościach antyoksydacyjnych. Dzięki swojej budowie chemicznej wykazuje zdolność do neutralizowania wolnych rodników oraz modulowania szlaków oksydacyjnych, co ma istotne znaczenie w profilaktyce i terapii wielu chorób cywilizacyjnych. Mechanizmy antyoksydacyjnego działania ksantohumolu obejmują zarówno bezpośrednie usuwanie reaktywnych form tlenu (ROS), jak i pośrednie regulowanie aktywności enzymów antyoksydacyjnych oraz wpływ na szlaki sygnalizacyjne związane ze stresem oksydacyjnym [1].

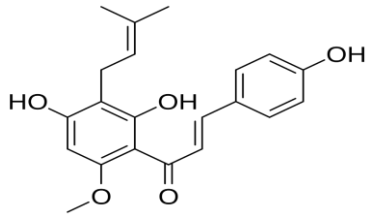
Nadtlenek wodoru (H_2O_2), wolne rodniki takie jak: anion nadtlenkowy ($O_2\bullet-$) czy rodnik hydroksylowy ($\bullet OH$), są produktami ubocznymi metabolizmu komórkowego i mogą prowadzić do uszkodzeń lipidów, białek oraz DNA. Nadmierna produkcja ROS przyczynia się do stresu oksydacyjnego, który jest jednym z kluczowych

czynników prowadzących do rozwoju chorób neurodegeneracyjnych, nowotworowych oraz chorób układu sercowo-naczyniowego. Do najważniejszych enzymów indukowanych przez ksantohumol należą:

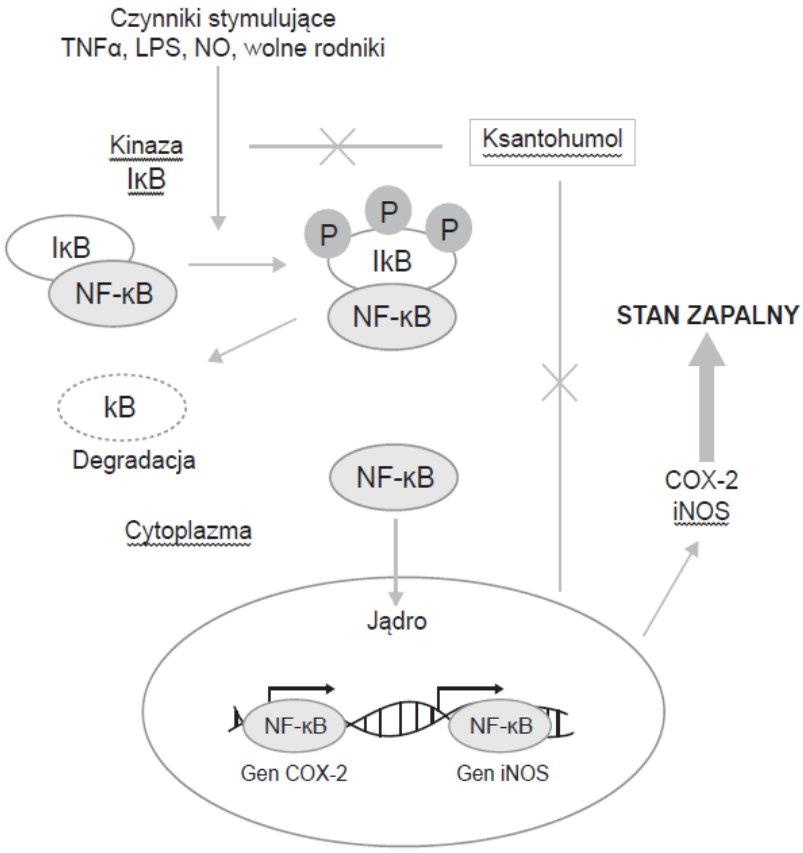
- dysmutaza ponadtlenkowa (SOD) – enzym katalizujący rozkład anionu nadtlenkowego ($O_2\bullet-$) do nadtlenku wodoru i tlenu, co redukuje poziom stresu oksydacyjnego w komórkach;
- katalaza (CAT) – enzym odpowiedzialny za rozkład nadtlenku wodoru (H_2O_2) na wodę i tlen, zapobiegająca jego przekształceniu w toksyczne rodniki hydroksylowe;
- peroksydaza glutationowa (GPx) – enzym neutralizujący nadtlenki lipidowe i nadtlenek wodoru przy użyciu glutationu (GSH), chroniący błony komórkowe przed uszkodzeniem oksydacyjnym.

Indukcja tych enzymów zachodzi m.in. poprzez aktywację szlaku Nrf2/ARE, który odgrywa kluczową rolę w regulacji ekspresji genów związanych z odpowiedzią antyoksydacyjną. Ksantohumol zwiększa stabilność i aktywność czynnika transkrypcyjnego Nrf2, który po uwolnieniu z inhibitora Keap1 przemieszcza się do jądra komórkowego i stymuluje transkrypcję genów kodujących enzymy antyoksydacyjne. Ponadto ksantohumol chroni białka komórkowe przed modyfikacjami oksydacyjnymi, które mogą prowadzić do ich dysfunkcji lub agregacji. W badaniach wykazano, że ksantohumol zmniejsza poziom utlenionych reszt aminokwasowych, takich jak tyrozyna i cysteina, co pomaga w utrzymaniu prawidłowej struktury i funkcji białek [2]. Ksantohumol reguluje aktywność szlaków sygnalizacyjnych związanych ze stresem oksydacyjnym, co wpływa na przeżycie komórek oraz procesy zapalne. Przeciwzapalne działanie ksantohumolu zaprezentowani na Rys. 2. Ksantohumol jest jednym z najsilniejszych naturalnych związków o działaniu przeciwzapalnym. Jego mechanizmy obejmują hamowanie szlaku NF-κB, STAT3 i MAPK, redukcję produkcji cytokin prozapalnych, inhibicję enzymów zapalnych oraz modulację mikrobiomu jelitowego. Dzięki temu wykazuje szeroki potencjał terapeutyczny w zapobieganiu i leczeniu chorób przewlekłych związanych ze stanem zapalnym. Ponadto ksantohumol wykazuje działanie antyoksydacyjne, chroniąc komórki przed stresem oksydacyjnym i uszkodzeniami DNA. Jego właściwości neuroprotekcyjne mogą przyczyniać się do zmniejszenia ryzyka chorób neurodegeneracyjnych, takich jak choroba Alzheimera i Parkinsona[3]. Dalsze badania nad biodostępnością i mechanizmami działania

ksantohumolu są kluczowe dla opracowania skutecznych terapii opartych na tym związku Ksantohumol wykazuje wielokierunkowe działanie terapeutyczne i kosmetyczne, szczególnie wskazane w pielęgnacji skóry trądzikowej, atopowej, wrażliwej i z przebarwieniami. Z uwagi na szerokie spektrum aktywności biologicznej, wysoką stabilność chemiczną oraz zdolność do synergii z innymi składnikami aktywnymi, ksantohumol należy uznać za bioaktywny składnik przyszłości w kosmetologii i dermatologii – nie tylko w kontekście skóry problematycznej, ale również w pielęgnacji skóry starzejącej się, narażonej na stres oksydacyjny i zanieczyszczenia środowiskowe.



Rys. 1.Wzór strukturalny ksantohumolu



Rys. 2. Przeciwzapalne działanie ksantohumolu [3]

Finansowanie : 0414/SBAD/2025

Literatura:

[1] Ch. Dorn, J. Heilmann, C. Hellerbrand *Int. J. Clin. Exp. Pathol.* (2012) 5(1), 29-36.
[2] H. Masaki *J. Dermatol. Sci.* (2010) 58(2), 85-90.
[3] J. Gołąbczak, E. Gendaszewska-Darmach *Biotechnologia1.*(2010) 88, 82-96.

OD EKSTRAKTU DO EMULŻELI: ZIELONA CHEMIA W PROJEKTOWANIU ZAAWANSOWANYCH FORMULACJI DERMATOLOGICZNYCH

Angelika Kałużna[*1], Marta Wojcieszak-Michalak[1], Julia Kowalska [2], Katarzyna Materna[1]

[1]*Wydział Technologii Chemicznej, Politechnika Poznańska, Berdychowo 4, 60-965 Poznań*
[2]*Wydział Chemiczny, Politechnika Warszawska, Stanisława Noakowskiego 3, 00-664 Warszawa*
[*]*angelika.kaluzna@student.put.poznan.pl*

Współczesna dermatologia i kosmetologia wykazują rosnące zapotrzebowanie na skuteczne, bezpieczne i zrównoważone preparaty bazujące na naturalnych składnikach aktywnych. Ekstrakty roślinne, bogate w związki polifenolowe i terpenoidy, stanowią obiecującą grupę substancji o udowodnionym działaniu przeciwzapalnym, antyoksydacyjnym i regenerującym. Konwencjonalne metody pozyskiwania tych substancji często opierają się jednak na wykorzystaniu toksycznych i łatwopalnych rozpuszczalników organicznych, co jest sprzeczne z etyką zrównoważonego rozwoju oraz zasadami Zielonej Chemii [1-3]. Ponadto, efektywność terapeutyczna wielu ekstraktów jest ograniczona ze względu na słabą rozpuszczalność i niewystarczającą biodostępność po aplikacji na skórę [4-6].
Niniejsze badania stawiają sobie za cel zademonstrowanie holistycznego podejścia do projektowania zaawansowanych systemów dostarczania substancji aktywnych, łącząc innowacyjne, zielone techniki ekstrakcji z opracowaniem nowoczesnej, biodegradowalnej matrycy emulżelu (ang. emulgel), co ma na celu minimalizację negatywnego wpływu na środowisko, przy jednoczesnej maksymalizacji skuteczności preparatu końcowego. Głównym celem pracy było zaprojektowanie całego procesu – od pozyskania bioaktywnego ekstraktu ze skrzypu polnego (*Equisetum arvense* L.) aż po stabilną i efektywną aplikacyjnie formulację dermatologiczną. Aby to osiągnąć, przeprowadzono szereg analiz, obejmujących badania mikroskopowe, charakterystykę fizykochemiczną oraz ocenę stabilności.
Przedstawione badania z powodzeniem demonstrują, jak całościowe wdrożenie zasad Zielonej Chemii – od ekstrakcji na zimno po energooszczędną formulację – prowadzi do opracowania innowacyjnych i zaawansowanych systemów dostarczania substancji aktywnych. Otrzymany emulżele są stabilne, przyjazne dla środowiska, a przede wszystkim zapewnia skuteczne i chronione dostarczanie

termolabilnego składnika aktywnego. Osiągnięcia te stanowią ważny krok w kierunku zrównoważonej produkcji nowoczesnych dermokosmetyków i leków.

Praca naukowa została sfinansowana z subwencji badawczej 0912/SBAD/2508.

Literatura:

[1] M. Wojcieszak, K. Illienko, J. Różański, A. Grzywaczyk, E. Kaczorek, K. Materna *J Mol Liq* (2025) 431, 127702.
[2] A. Łętocha, M. Miastkowska, E. Sikora, A. Michalczyk, M. Liszka-Skoczylas, M. Witczak, *Molecules* (2024) 29, 1-17.
[3] M. Talat, M. Zaman, R. Khan, M. Jamshaid, M. Akhtar, A. Z. Mirza *Drug Dev. Ind. Pharm.* (2021) 47(8), 1193–1199.
[4] R. Ambala, S.K. Vemula *J App Pharm Sci,* (2015) 5, 112-117.
[5] A. Sinha, U. Garg, U Nagaich, A. Chaudhary, M. Pandey, N. Jain *Pharm Dev Technol.* (2023) 29, 25–39.
[6] A. R. Phad, N. T. Dilip, R. S. Ganapathy *Asian J Pharm.* (2018) 12, 1-12.

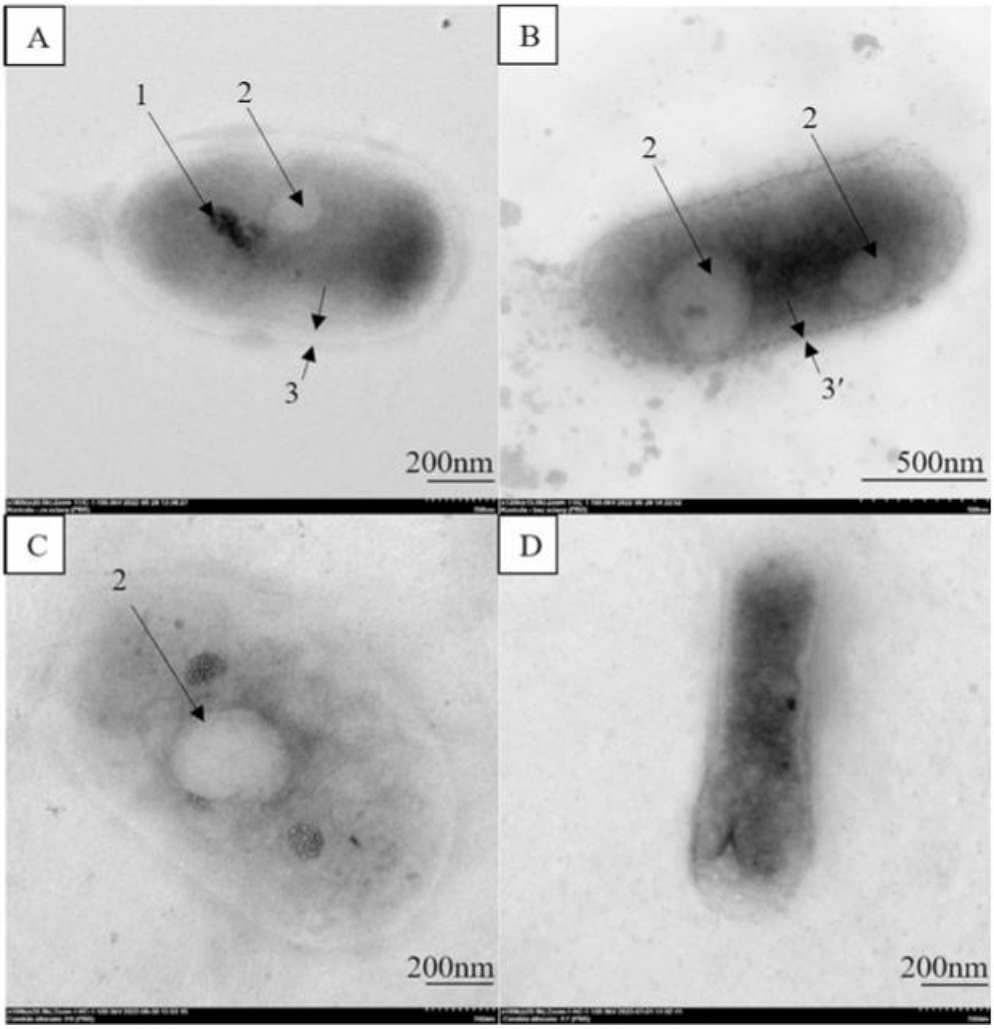
BIOAKTYWNE ZWIĄZKI ROŚLINNE A SKUTECZNOŚĆ ANTYBIOTYKÓW

Michał Kapczyński[*1], Adam Grzywaczyk[1], Ewa Kaczorek[1]

[1]Wydział Technologii Chemicznej, Politechnika Poznańska, Berdychowo 4, 60-965 Poznań
[*]michal.kapczynski@student.put.poznan.pl

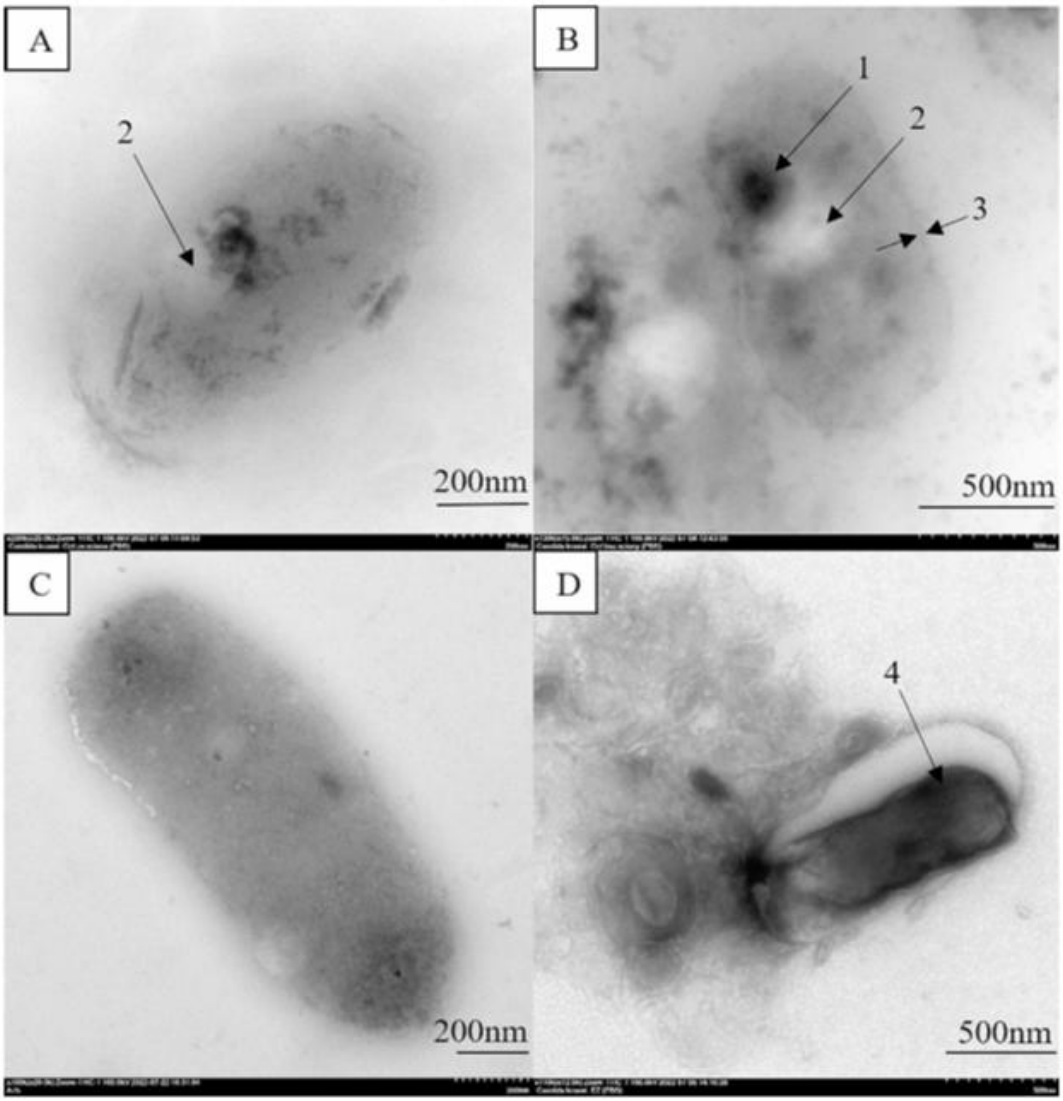
W obliczu narastającego kryzysu zdrowia publicznego związanego między innymi z nieskutecznością konwencjonalnych terapii przeciwbakteryjnych, konieczne staje się poszukiwanie nowych strategii leczenia. Odporność na leki przeciwdrobnoustrojowe została zaklasyfikowana jako globalne zagrożenie dla zdrowia publicznego XXI wieku i systemu opieki zdrowotnej. Szczególny problem stanowi oporność bakterii istotnych klinicznie na obecnie dostępne i przebadane antybiotyki. Jedną z obiecujących metod współczesnej farmakoterapii jest łączenie antybiotyków z naturalnymi substancjami bioaktywnymi wspierającymi mechanizm walki z opornością na środki przeciwdrobnoustrojowe [1]. W ostatnich latach obserwuje się rosnące zainteresowanie wykorzystaniem naturalnych ekstraktów roślinnych i związków pochodzenia roślinnego jako alternatywy dla syntetycznych środków przeciwdrobnoustrojowych w przemyśle farmaceutycznym. Ich popularność wynika nie tylko z potwierdzonej skuteczności, lecz także z niskiej toksyczności, korzystnych właściwości prozdrowotnych oraz wysokiej akceptacji wśród konsumentów. Od wieków ludzie na wszystkich kontynentach stosują preparaty roślinne takie jak napary, okłady z rodzimych roślin w terapii różnych schorzeń. Współcześnie ekstrakty roślinne o działaniu przeciwdrobnoustrojowym stanowią przedmiot szczególnego zainteresowania chemików i mikrobiologów, co jest związane z narastającym problemem antybiotykooporności [2]. Szczególną uwagę poświęca się biosurfaktantom – związkom należącym do grupy saponin ze względu na szerokie spektrum właściwości biologicznych, terapeutycznych, farmaceutycznych. Saponiny to naturalne związki powierzchniowo czynne o budowie glikozydowej, składające się z jednej lub kilku hydrofilowych jednostek cukrowych połączonych z lipofilowym aglikonem triterpenowym. Rośliny lecznicze stanowią główne źródło pozyskiwania tych związków, wykorzystywanych w opracowywaniu nowoczesnych leków, czy preparatów farmaceutycznych [3].

Celem niniejszych badań było zbadanie wpływu wybranych związków bioaktywnych pochodzenia roślinnego, w tym saponin, na skuteczność działania wybranych antybiotyków wobec bakterii Gram-dodatnich oraz Gram-ujemnych. W szczególności analizie poddano mechanizmy interakcji saponin z błonami biologicznymi mikroorganizmów oraz ich wpływ na właściwości fizykochemiczne błon modelowych.



Rys. 1 TEM *Candida albicans*
komórki kontrolne (A), sferoplasty (B), komórki po interakcji z ekstraktem SoC (C) oraz ekstraktem SoP (D); oznaczono: 1 – jądro komórkowe, 2 – wakuola, 3 – zewnętrzna warstwa komórki, 4 – komórka uległa lizie.

Przeprowadzone badania potwierdziły istotny wpływ saponin pochodzenia roślinnego na strukturę błon komórkowych i ich potencjał jako substancji wspomagających działanie antybiotyków. Ekstrakt z *Saponaria officinalis* w postaci surowego ekstraktu (SoC) oraz oczyszczonej frakcji (SoP) zwiększał przepuszczalność błon *Candida albicans* i *Candida krusei*, a obniżenie potencjału dzeta wskazywało na bezpośrednią interakcję saponin z powierzchnią błony.



Rys. 2 TEM *Candida krusei*
komórki kontrolne (A), sferoplasty (B), komórki po interakcji z ekstraktem SoC (C) oraz ekstraktem SoP (D); oznaczono: 1 – jądro komórkowe, 2 – wakuola, 3 – zewnętrzna warstwa komórki, 4 – komórka uległa lizie.

Upłynnienie błony oraz częściową lizę komórek potwierdzono za pomocą transmisyjnej mikroskopii elektronowej (TEM) (Rys. 1–2), gdzie zauważalne było intensywniejsze wchłanianie barwnika do wnętrza komórek, co może sprzyjać skuteczniejszemu przenikaniu antybiotyków i zwiększać efektywność terapii przeciwdrobnoustrojowej. Saponiny pozyskane z *Glycyrrhiza glabra* również istotnie zmodyfikowały strukturę i właściwości biowarstw lipidowych, zwiększając płynność i podatność na interakcję z tobramycyną. W błonach modelowych potwierdzono zdolność saponin do integracji z warstwą hydrofilową błon, co takze może sprzyjać zwiększeniu ich przepuszczalności i wspomagać działanie antybiotyków. Siła interakcji zależy w dużej mierze od steżenia oraz stopnia oczyszczania ekstraktu. Współdziałanie saponin z antybiotykiem przy określonym stężeniu nie prowadziło do lizy błony, co potwierdza ich bezpieczeństwo jako potencjalnych adiuwantów.

Badania zostały sfinansowane przez Ministerstwo Nauki i Szkolnictwa Wyższego

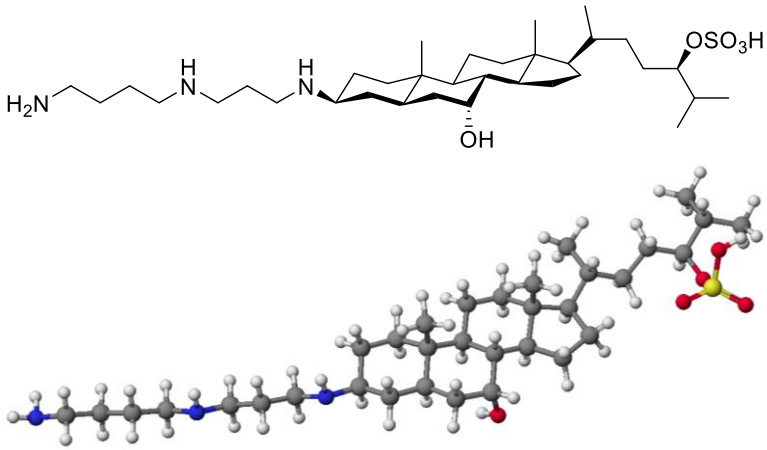
[1] D.A. Nebyu, G.M. Samson, A. Nuru, Qeios (2022) 10.32388/YO91ZE.
[2] D. Kregiel, J. Berlowska, I. Witonska, H. Antolak, C. Proestos, M. Babic, B. Zhang, InTech (2017) 10.5772/68062.
[3] M. Rojewska, W. Smułek, A. Grzywaczyk, E. Kaczorek, K. Prochaska, Molecules 28 (2023) 1965.

SYNTEZA BIOKONIUGATÓW STEROIDOWYCH Z WYKORZYSTANIEM CHEMII „CLICK" ORAZ OCENA *IN SILICO* ICH AKTYWNOŚCI BIOLOGICZNEJ

Maciej Jakubiak, **Anna Kawka**[*], Hanna Koenig, Tomasz Pospieszny

Wydział Chemii, Uniwersytet im. Adama Mickiewicza,
ul. Uniwersytetu Poznańskiego 8, 61-614 Poznań
[*]*anna.kawka@amu.edu.pl*

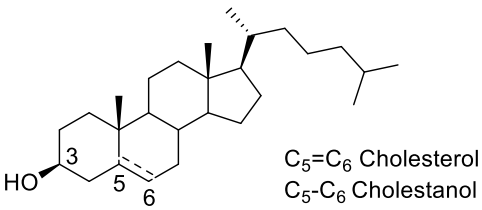
Naturalne aminosterole, takie jak skwalamina, znane są ze swojej szerokiej aktywności biologicznej: przeciwbakteryjnej, przeciwwirusowej oraz przeciwnowotworowej (*Rys. 1*). Inspirując się ich strukturą i właściwościami opracowano już szereg koniugatów steroidowych. Szczególne znaczenie mają pochodne otrzymane w reakcji 1,3-dipolarnej cykloaddycji prowadzącej do powstawania układów 1,2,3-triazolowych. Otrzymane z zastosowaniem chemii „click" hybrydy wykazują zdolność do selektywnego oddziaływania z biomolekułami oraz błonami biologicznymi.



Rys. 1. Skwalamina – aminosterol stosowany jako antybiotyk.

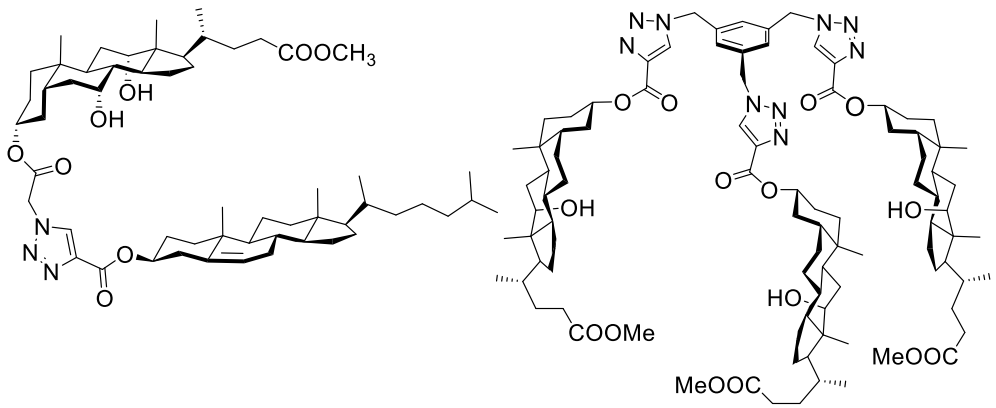
Kwasy żółciowe oraz β-sterole ze względu na unikalną budowę przestrzenną i obecność reaktywnych grup funkcyjnych (tj. –OH, –COOH) stanowią doskonałą platformę do projektowania funkcjonalizowanych biokoniugatów o potencjale biologicznym (*Rys. 2*). Ich strukturalna różnorodność i możliwość modyfikacji

umożliwiają uzyskanie szerokiego zakresu związków o kontrolowanych właściwościach [1–2].



Rys. 2. Wybrane β-sterole.

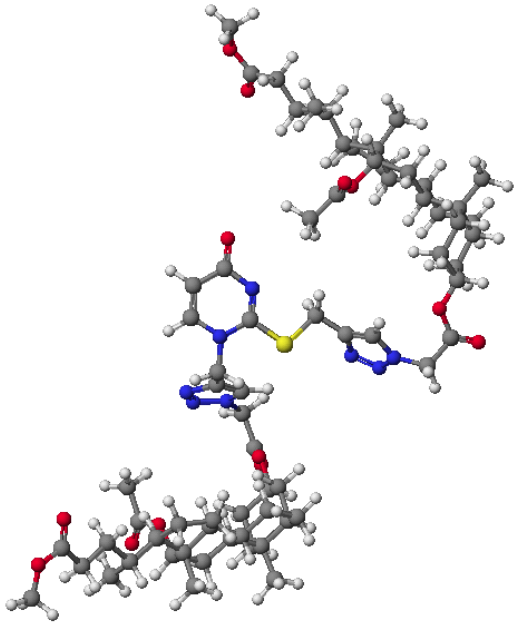
Wykorzystując strategię chemii „click" otrzymano serię dimerów steroidowych, quasi-podandów oraz biokoniugatów steroidowo-pirymidynowych (*Rys. 3 i 4*) [3–6]. Do syntez zastosowano zmodyfikowane kwasy żółciowe (litocholowy, deoksycholowy i cholowy) oraz β-sterole (cholesterol, cholestanol). Wprowadzenie grup alkinowych lub azydkowych umożliwiło przeprowadzenie reakcji CuAAC (ang. *Copper Catalyzed Azide-Alkyne Cycloaddition*) prowadzącej do powstania stabilnych układów 1,2,3-triazolowych.



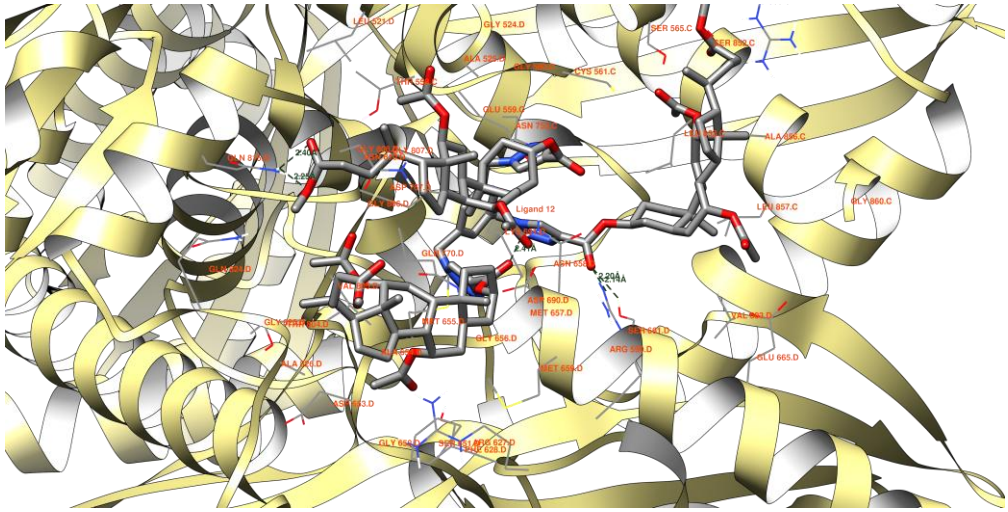
Rys. 3. Dimer steroidowo-triazolowy kwasu cholowego z cholesterolem oraz quasi-podand kwasu deoksycholowego.

Nowo otrzymane związki poddano szczegółowej analizie spektroskopowej (^{1}H NMR, ^{13}C NMR, FT-IR) i spektrometrycznej (ESI-MS). Obliczenia teoretyczne (PM5) potwierdziły stabilność struktur, co może wpływać na sposób oddziaływania z białkami docelowymi (*Rys. 4*). Ocenę potencjału biologicznego określono poprzez testy *in silico* (dokowanie molekularne, PASS). Wyniki badań biologicznych

wykazały istotne powinowactwo do wybranych białek bakteryjnych (np. DNA-girazy) oraz enzymów grzybiczych. Szczególnie aktywne okazały się koniugaty steroidowe z 2-tiouracylem, co koreluje z ich właściwościami donorowo-akceptorowymi. Z kolei quasi-podandy oraz dimery steroidowe mogą być prekursorem do otrzymywania leków o działaniu antyhipercholesterolemicznym (*Rys. 5*).



Rys. 4. Model molekularny koniugatu kwasu deoksycholowego z 2-tiouracylem.



Rys. 5. Potencjalne wiązania wodorowe ligandu kwasu cholowego (quasi-podandu) do miejsc wiązania domeny białka 1HW8.

Literatura:
[1] J. S. Fleisman, S. Kumar *Signal Transduct. Tar.* (2024) 9, 97.
[2] A. Kawka, H. Koenig, T. Pospieszny SNPC (2024) 82, 248–283.
[3] A. Kawka, G. Hajdaś, H. Koenig, D. Kułaga, I. Kowalczyk, T. Pospieszny *J. Mol. Struct.* (2023) 1273, 134313.
[4] G. Hajdaś, A. Kawka, D. Kułaga, H. Koenig, K. Sosnowska, L. Mrówczyńska, T. Pospieszny *Steroids* (2023) 109, 109282.
[5] A. Kawka, D. Nowak, H. Koenig, T. Pospieszny *J. Org. Chem.* (2024) 89 (11), 7561–7572.
[6] A. Kawka, D. Nowak, H. Koenig, T. Pospieszny *ACS Omega* (2024) 9, 36, 37995–38014.

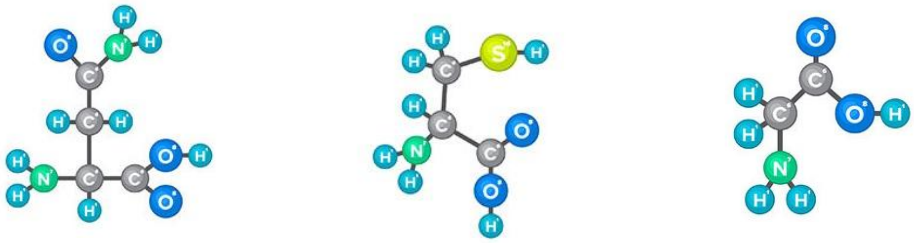
AMINOKWASY JAKO MODYFIKATORY POWIERZCHNI MATERIAŁÓW NIEORGANICZNYCH

Gracjana Kołodziejczyk, **Agnieszka Kołodziejczak-Radzimska***

Wydział Technologii Chemicznej, Instytut Politechnika Poznańska, Berdychowo 4, 60-965 Poznań
**agnieszka.kolodziejczak-radzimska@put.poznan.pl*

Aminokwasy stanowią kluczową klasę biomolekuł, zawierającą zarówno grupy aminowe (−NH_2), tiolowe (–SH), jak i grupy karboksylowe (–COOH). Jeżeli grupa aminowa aminokwasu jest połączona z α-węglem (węgiel sąsiadujący z główną grupą kwasową), to taki aminokwas nazywamy α-aminokwasem. Aminokwasy można podzielić na szereg grup. Ze względu na występowanie i funkcję wyróżnia się aminokwasy białkowe, niebiałkowe, cukrotwórcze i tłuszczotwórcze [1]. W systemach biologicznych, aminokwasy proteinogenne stanowią jednostki budulcowe białek. Pełnią kluczową rolę w regulacji różnorodnych procesów związanych z ekspresją genów, w tym w modyfikacji funkcji białek odpowiedzialnych za translację kwasu rybonukleinowego (mRNA). Aminokwasy białkowe można również podzielić ze względu na sposób ich syntezy. Te, które nie są produkowane w organizmie ludzkim, muszą być dostarczane w diecie i są nazywane aminokwasami egzogennymi. Z kolei aminokwasy syntetyzowane w organizmie nie wymagają spożywania ich w diecie i określa się je jako aminokwasy endogenne [2]. W odróżnieniu od ludzi i zwierząt, które muszą pozyskiwać pewne aminokwasy z pożywienia, bakterie i rośliny, z niewielkimi wyjątkami, wytwarzają wszystkie niezbędne aminokwasy. Aminokwasy można podzielić także, biorąc pod uwagę strukturę oraz polarność łańcucha bocznego (alifatyczne i aromatyczne oraz niepolarne i polarne). W łańcuchu bocznym aminokwasów mogą być obecne dodatkowe grupy aminowe lub karboksylowe, wtedy aminokwasy dzieli się na kwasowe, zasadowe oraz obojętne. Aminokwasy mają bardzo szeroki zakres aplikacyjny. Jednak ich zastosowanie dominuje w przemyśle spożywczym, gdzie używane są jako dodatki wzbogacające wartość pożywienia i substancje smakowe. W przemyśle kosmetycznym jako składniki kosmetyków, a w farmacji jako leki i różne mieszanki do nich. Aminokwasy często wykorzystywane są w syntezie związków chemicznych jako substraty, ponieważ cenione są ich centra chiralne [3,4].

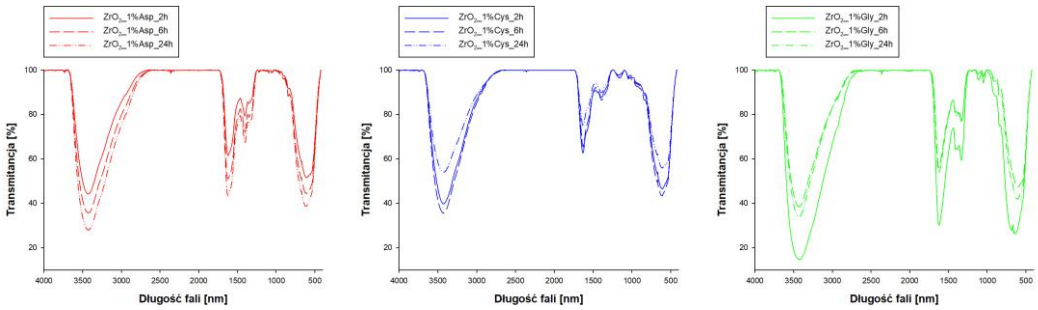
Ze względu na obceność grup funkcyjnych w swoich strukturach, aminokwasy stanowią ciekawą grupę modyfikatorów materiałów nieorganicznych. W niniejszych badaniach wykorzystano asparaginę, L-cysteinę oraz L-glicynę różniące się zawartością grup funkcyjnych. Na rys. 1 zaprezentowano wzory strukturalne zastosowanych w badanich aminokwasów.



asparagina *L-cysteina* *L-glicyna*

Rys. 1. Aminokwasy wykorzystane w badaniach

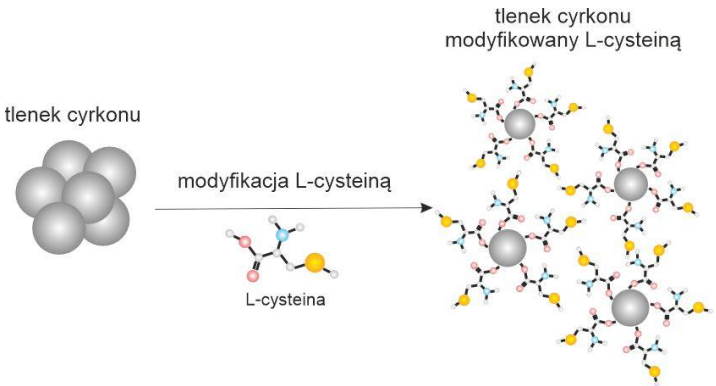
W prezentowanych badaniach przeprowadzono modyfikację tlenku cyrkonu (ZrO_2) oraz określono wpływ czasu modyfikacji oraz stężenia odpowiednich modyfikatorów na wydajność tego procesu. W celu weryfikacji efektywności modyfikacji, wykonano wszechstronną analizę fizykochemiczną. W tym celu wykonano: analizę BET, spektroskopową FTIR, termograwimetryczną TG/DTG oraz elementarną. Dodatkowo na podstawie wyników z analizy BET oraz elementarnej wyznaczono stopień pokrycia oraz ilość grup funkcyjnych pochodzących od modyfikatora (w tym przypadku odpowiedniego aminokwasu) na powierzchni nośnika.



(a) (b) (c)

Rys. 2. Widma FTIR tlenku cyrkonu modyfikowanego (a) asparaginą, (b) L-cysteiną oraz (c) L-glicyną

Na rys. 2 przedstawiono widma FTIR, na których można zaobserwować charakterystyczne pasma odpowiadające grupom obecnym w aminokwasach oraz zmiany w ich intensywności, co stanowi potwierdzenie skuteczności przeprowadzonego procesu modyfikacji. Odnotowano również spadek wartości powierzchni właściwej oraz objętości porów po modyfikacji aminokwasami, a także zwiększenie ilości węgla, azotu oraz siarki (na podstawie analizy elementarnej), co dodatkowo potwierdza skuteczność przeprowadzonego procesu. Na rys. 3 zaprezentowano prawodopodobny mechanizm modyfikacji ZrO_2 aminokwasem na przykładzie L-cysteiny.



Rys. 3. Prawdopodobny mechanizm modyfikacji tlenku cyrkonu L-cysteiną

Analiza wszystkich badań potwierdza skuteczność modyfikacji ZrO_2 aminokwasami. Parametrem, który w głównej mierze wpływa na stopień modyfikacji to stężenie roztworu aminokwasów, z kolei czas modyfikacji nie odgrywa istotnej roli w efektywności tego procesu. Otrzymany w ten sposób zmodyfikowany materiał nieorganiczny może stanowić podłoże w procesie immobilizacji enzymów.

Badania zostały sfinansowane przez Ministerstwo Nauki i Szkolnictwa Wyższego w ramach subwencji dla Politechniki Poznańskiej nr 0912/SBAD/2506

Literatura:

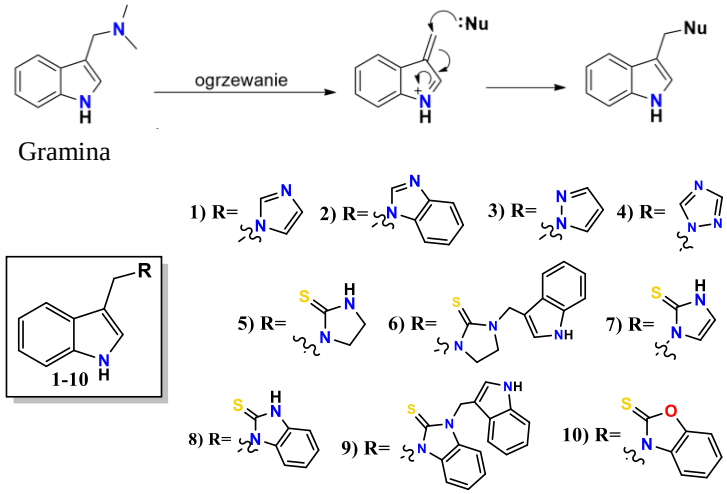
[1] V. Rao, A. Poonia *Processing and Nutrition* (2023) 5, 37.
[2] N. Chen, C. Zhang, Y. Liu, X. Dong, Y. Sun *Biochem. Eng. J.* (2019) 145, 137.
[3] M. Akram, H. M. Asif, M. Uzair, N. Akhtar, A. Madni i in. *J. Med. Plants Reser.*, (2011) 5, 3997.
[4] N. Chandra, V.K. Tyagi J. Disper. Sci. Technol. (2013) 34, 800.

ODDZIAŁYWANIE NOWYCH POCHODNYCH INDOLOWO-AZOLOWYCH Z G-KWADRUPLEKSEM DNA - BADANIA SPEKTROSKOPOWE

Agata Głuszyńska*, Wiktoria Karasiewicz, Milena Rożewska, Karolina Babijczuk, **Joanna Kosman**, Beata Jasiewicz

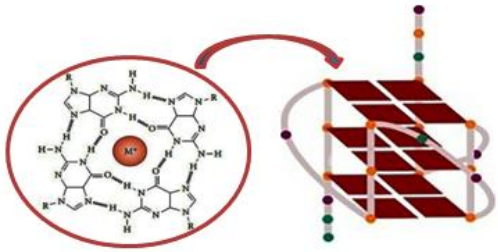
[1]*Wydział Chemii UAM, Uniwersytetu Poznańskiego 8, 61-614 Poznań*
**aglusz@amu.edu.pl*

Związki heterocykliczne odgrywają ogromną rolę w chemii medycznej i farmacji. Ich różnorodne właściwości biologiczne i specyficzna reaktywność czynią je kluczowymi w opracowywaniu nowych farmaceutyków [1, 2]. Indol, ze względu na swoje unikalne właściwości fizykochemiczne i biologiczne w tym zdolność do wiązania się z różnymi receptorami i enzymami stanowi uprzywilejowane rusztowanie w projektowaniu nowych związków o znaczeniu biomedycznym [3].
Jednym z przedstawicieli związków indolowych jest gramina. Alkaloid ten jest chętnie wykorzystywany jako związek wyjściowy w syntezie nowych pochodnych. Grupa dimetyloaminowa w łańcuchu bocznym graminy łatwo odchodzi pod wpływem wysokiej temperatury tworząc produkt pośredni, który następnie chętnie reaguje z nukleofilem. Wykorzystując powyższą reakcję otrzymano serię pochodnych indolowo-azolowych, w których pierścienie azolowe są połączone z indolem mostkiem metylenowym (Rys. 1.). Struktury wszystkich otrzymanych połączeń zostały potwierdzone na podstawie analizy spektroskopowej [4-6].



Rys. 1. Synteza nowych pochodnych indolowo-azolowych.

Nowe pochodne o ciekawych właściwościach biologicznych postanowiono sprawdzić jako ligandy G-kwadrupleksowe [4-6]. G-kwadrupleksy to niekanoniczne struktury DNA i RNA utworzone przez sekwencje bogate w guaniny, w których cztery zasady guaniny łączą się, poprzez wiązania wodorowe Hoogsteena, w układzie koplanarnym zwanym G-tetradą (Rys. 2). Ułożenie dwóch lub więcej G-tetrad powoduje powstanie struktury G-kwadrupleksu, która jest dodatkowo stabilizowana przez koordynację kationów metali (np. Na^+ i K^+) (Rys. 2) [7].

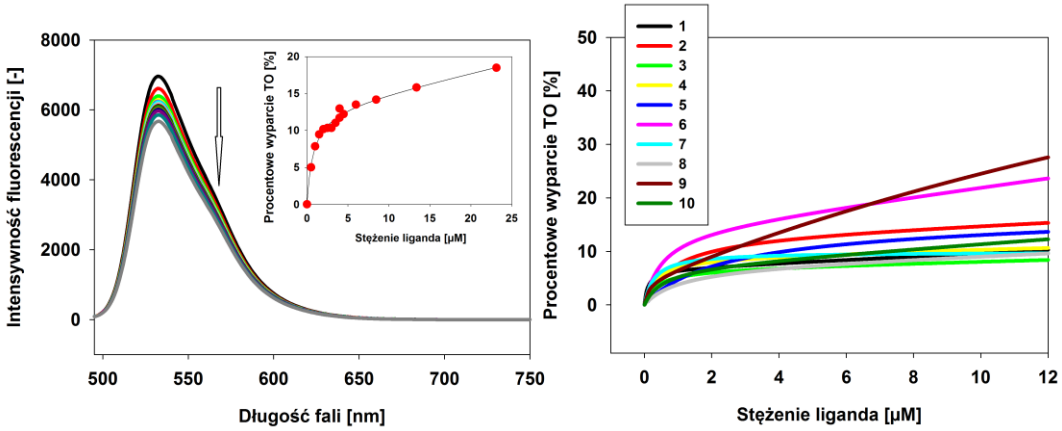


Rys. 2. Schematyczna ilustracja G-tetrady (panel lewy) i struktura G-kwadrupleksu (panel prawy) utworzonego na sekwencji protoonkogenu c-MYC (5'-TGAGGGTGGGTAGGGTGGGTAA-3') [ID PDB: 2L7V]. Pomarańczowa kulka = guanina, fioletowa kulka = tymina, zielona kulka = adenina.

W całym genomie istnieje około 370 000 sekwencji bogatych w guaniny, które mogą tworzyć G-kwadrupleksy [8]. Wiele z nich znajduje się w regionach promotorowych genów, co sugeruje, że tworzenie G-kwadrupleksów może być zaangażowane w regulację ekspresji genów [9], stanowiąc tym samym obiecujący cel w leczeniu przeciwnowotworowym [10]. Dlatego poszukuje się małocząsteczkowych ligandów, które mogłyby wpływać na różne procesy biologiczne związane z DNA.

W literaturze znane są ligandy o szkielecie indolu, które oddziaływały z DNA [11]. Postanowiłyśmy sprawdzić, czy nowozsyntetyzowane związki również będą taką aktywywność wykazywały. W badaniach wykorzystaliśmy dwie techniki spektroskopowe, a mianowicie spektroskopię UV-Vis i fluorescencję pośrednią z oranżem tiazolowym, jak sondą fluorescencyjną (FID Assay). Badania przeprowadzone techniką FID wykazały nieznaczne oddziaływanie pomiędzy większością ligandów, a strukturą G-kwadrupleksu. Większość związków osiągnęła wyparcie barwnika z kompleksu TO:G4 na poziomie poniżej 50%, co wskazuje na słabe lub nieefektywne oddziaływania. W przypadku niektórych związków, między innymi ligandów **6** oraz **9** zaobserwowano brak wysycenia, co sugeruje

niewystarczające powinowactwo lub potencjalnie konkurencyjny mechanizm wiązania.



*Rys. 3. Przykładowe widmo miareczkowania fluorescencyjnego kompleksu TO-G4 c-MYC ligandem **2** (panel lewy)**.** Zestawienie procentowego wyparcia oranżu tiazolowego podczas eksperymentu miareczkowania fluorescencyjnego kompleksu TO-G4 c-MYC ligandami **1**-**10**. Warunki: [G4] = 0,25 μM, [TO] = 0,5 μM, [2] = 0-23,1 μM, 10mM bufor Tris-HCl (pH 7,2), 100mM KCl.*

Należy podkreślić, że metodą tą możemy wskazać na ligandy oddziałujące ze strukturami G4 DNA poprzez oddziaływania warstwowe typu π-π (oddziaływania typu *end-stacking*). Badane związki to cząsteczki małe, nie mające w zwojej strukturze rozbudowanych elementów aromatycznych, ułatwiających ten typ oddziaływania. Związki te mają jednak możliwość oddziaływania z bruzdami G-kwadrupleksu lub z jego pętlami, przez co są intersującymi obiektami badań. Zastosowanie UV-Vis do wyznaczenia temperatur topnienia (T_m) G-kwadrupleksu c-MYC bez dodatku oraz w obecności ligandów **1**-**10** pozwoliło na ocenę ich zdolności do stabilizacji termicznej badanej struktury DNA. Wyznaczone T_m kompleksów G4 z ligandami niewiele się różnią od T_m samego G4. Pogłębiona analiza termodynamiczna profili topnienia wykazała już jednak różnice. I tak ligand **1** powodował największy efekt stabilizujący (ΔG = -8,4 kcal/mol), podczas gdy pochodna indolu **5** wykazywała znaczny efekt destabilizujący (ΔG = -3,4 kcal/mol). Oba te efekty mogą mieć wpływ na znaczenie biologiczne badanych związków. Przedstawione wstępne wyniki badań, pozwoliły wyłonić kandydatów do dalszych modyfikacji strukturalnych. Jednocześnie zbadane zostanie oddziaływanie ligandów z G-kwadrupleksami o innej topologii. Badania zostaną również pogłębione z wykorzystaniem spektroskopii dichroizmu kołowego.

Ligand /G4	T_m	ΔT_m [°C]	ΔH [kcal/mol]	ΔS [cal/mol • K]	ΔG [kcal/mol]
G4	77,6 ± 0,3	-	-65,7	-189,3	-7,0
1	77,1 ± 0,2	- 0,5	-78,2	-225,13	-8,4
2	78,0 ± 0,5	+ 0,4	-54,9	-158,0	-5,9
3	79,0 ± 0,8	+ 1,4	-72,7	-208,8	-8,0
4	78,7 ± 0,3	+ 1,1	-70,8	-203,7	-7,6
5	78,1 ± 1,1	+ 0,5	-29,3	-83,4	-3,4
6	78,3 ± 1,2	+ 0,7	-66,7	-191,3	-7,3
7	78,0 ± 0,4	+ 0,4	-73,6	-212,5	-7,8
8	77,9 ± 0,7	+ 0,3	-53,2	-153,8	-5,5
9	77,8 ± 1,7	+ 0,2	-53,5	-153,3	-6,0
10	79,3 ± 1,1	+ 1,7	-54,1	-156,3	-5,6

Tabela 1. Zestawienie wyników T_m uzyskanych metodą spektroskopii UV-Vis oraz dane termodynamiczne. *Warunki: [G4] = 2 µM, [L] = 6 µM, 10mM bufor Tris-HCl (pH 7,2), 10 mM KCl, 90 mM LiCl.*

Badania były częściowo finansowane w ramach projektów ID-UB 054 grant 054/12/SNŚ/0011 oraz ID-UB 161 grant 161/34/UAM/0004.

Literatura:

[1] A. Kumari, R.K. Singh *Biol. Chem*. (2019) 89, 103021.
[2] S. Jagadeesan, S. Karpagam *J. Mol. Struct*. (2023) 1271, 134013.
[3] T.P. Singh, O.M. Singh, *Mini Rev. Med. Chem*. (2018) 18, 9–25.
[4] K. Babijczuk, N.Berdzik, D. Nowak, B. Warżajtis, U. Rychlewska, J. Starzyk, L. Mrówczyńska, B. Jasiewicz *Int. J. Mol. Sci.* (2024) 25, 5364.
[5] B. Jasiewicz, K. Babijczuk, B. Warżajtis, U. Rychlewska, J. Starzyk, G. Cofta, L. Mrówczyńska *Molecules* (2023) 28, 708.
[6] K. Babijczuk, K. Wawrzyniak, B. Warżajtis, U. Rychlewska, D. Nowak, Y. Banda, L. Mrówczyńska, B. Jasiewicz *Int. J. Mol. Sci.* (2025) in press.
[7] R.C. Monsen, J.O. Trent, J.B. Chaires G-Quadruplex DNA: A Longer Story. *Acc. Chem. Res.* (2022) *55*, 3242–3252
[8] J.L Huppert, S. Balasubramanian *Nucleic Acids Res*. (2007) 35, 406-413.
[9] D. Varshney, J. Spiegel, K. Zyner, D. Tannahill, S. Balasubramanian *Nat. Rev. Mol. Cell Biol.* (2020) 21, 459–474.
[10] V. Sanchez-Martin, M. Soriano, J.A. Garcia-Salcedo *Cancers* (2021), 13, 3156.

[11] J. Carvalho, P. Nottelet, J.-L. Mergny, J.A Queiroz, G.F. Salgado, C. Cruz Biochimie (2017), 135, 186-195.

NOWE POCHODNE BENZYLIDENU JAKO LUMINESCENCYJNE SENSORY BIAŁKOWE – BADANIE ODDZIAŁYWAŃ BIOMOLEKULARNYCH Z BSA

Małgorzata Kowalewska[1], Patryk Szymaszek[1], Filip Petko[1,2], Mariusz Galek[2], Joanna Ortyl*[1,2,3]

[1]Politechnika Krakowska, Wydział Inżynierii i Technologii Chemicznej, Warszawska 24, 31-155 Kraków;
[2]Photo HiTech Ltd., Bobrzyńskiego 14, 30-348 Kraków, Polska; [3]Photo4Chem Ltd., Lea 114, 30-133 Kraków, Polska;
[*]j.ortyl@pk.edu.pl

Wykrywanie protein jest istotne w wielu gałęziach nauki oraz przemysłu, takich jak biochemia, farmacja i diagnostyka medyczna. Wewnętrzna fluorescencja białek spowodowana jest obecnością w ich strukturze aminokwasów aromatycznych, głównie tryptofanu, a także w mniejszym stopniu tyrozyny i fenyloalaniny, które pełnią rolę naturalnych fluoroforów. Albumina surowicy bydlęcej (BSA) to dobrze zbadane, modelowe białko krwi, które łatwo wiąże różne małocząsteczkowe ligandy [1]. Scharakteryzowano dwa miejsca wiązania o wysokim powinowactwie do ligandów endogennych w cząsteczce albuminy. Między albuminą a ligandem mogą występować różnorodne typy oddziaływań, obejmujące siły van der Waalsa, wiązania wodorowe, oddziaływania hydrofobowe, a także trwałe wiązania kowalencyjne [2].

Przeprowadzono badania interakcji BSA-fluorofor, zarówno miareczkując BSA fluoroforem, jak i fluorofor BSA. Zaobserwowano wygaszanie fluorescencji BSA przy jednoczesnym wzmacnianiu fluorescencji fluoroforów, co wskazuje na występowanie interakcji. Obliczono parametry wiązania BSA-sonda, takie jak stała Sterna-Volmera, liczba miejsc wiązania i stała wygaszania molekularnego. Oddziaływania białka i nowych pochodnych benzylidenu charakteryzowały się ujemną wartością energii swobodnej Gibbsa, co wskazuje na samorzutność powstających wiązań, a obliczone wartości bimolekularnych stałych wygaszania wskazują na tworzenie trwałych kompleksów z jednym miejscem wiązania ligandu. Przeprowadzono także badania z markerami miejsc wiążących I i II w celu określenia lokalizacji oddziaływań fluoroforów z BSA. Uzyskane wyniki wskazują, że

badane pochodne benzylidenu oddziałują z albuminą głównie w obrębie miejsca Sudlowa II. Wyniki te potwierdzają potencjał badanych związków jako nowych, selektywnych sensorów luminescencyjnych dla albumin.

Podziękowania: Badania finansowane w ramach konkursu nr 2024/ABM/03/KPO/ nr projektu KPOD.07.07-IW.07-0125/24 pt.: „Tytuł Przedsięwzięcia: Luminescencyjne teranostyczne związki o działaniu przeciwnowotworowym, czyli połączenie terapii fotodynamicznej i diagnostyki poprzez obrazowanie w jednej cząsteczce oraz opracowanie drukowanych 3D miejscowych systemów mikroigłowych celem zapewnienia precyzyjnej zindywidualizowanej terapii onkologicznej” z Krajowego Planu Odbudowy i Zwiększania Odporności, będącego elementem Inwestycji D3.1.1 Kompleksowy rozwój badań w zakresie nauk medycznych i nauk o zdrowiu, projekt finansowany ze środków Agencji Badań Medycznych. Badania finansowane w ramach projektu finansowanego przez Ministerstwo Nauki i Szkolnictwa Wyższego pt.: „Studenckie koła naukowe tworzą innowacje”, SKN/SP/630040/2025.

Literatura:

[1] K. Ghosh, S. Rathi, D. Arora, J. Lumin. (2016) 175, 135–140.
[2] P. Szymaszek, P.Fiedor, A. Chachaj-Brekiesz, J. Ortyl, J. Mol. Liq. (2021) 347, 118262

USUWANIE FUNGICYDÓW AZOLOWYCH Z WYKORZYSTANIEM PROCESÓW POGŁĘBIONEGO UTLENIANIA

Marta Kowalska[*], Julia Płatkiewicz, Robert Frankowski, Ewa Stanisz, Agnieszka Zgoła-Grześkowiak

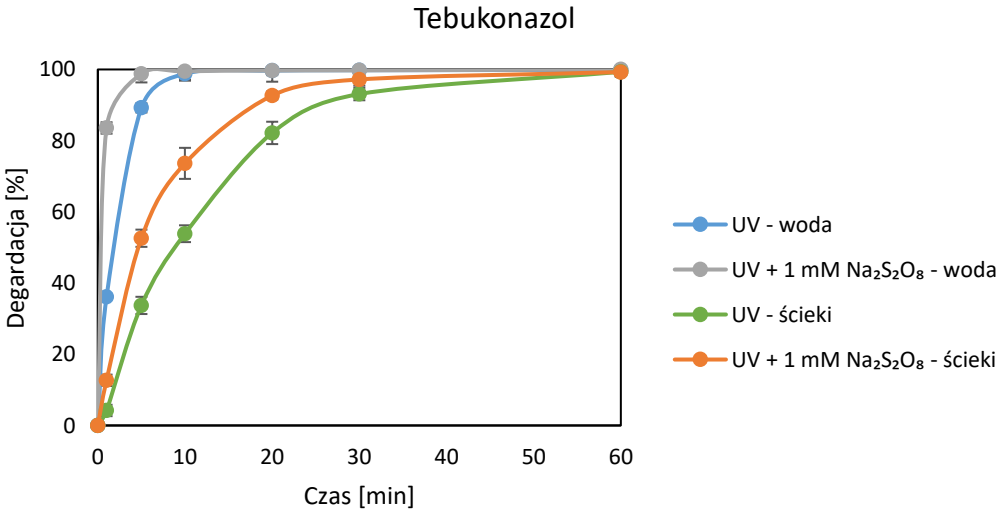
Wydział Technologii Chemicznej, Politechnika Poznańska, Berdychowo 4, 60-965 Poznań
[*]*marta.kowalska@doctorate.put.poznan.pl*

Związki z grupy azoli charakteryzują się znaczną aktywność biologiczną i są powszechnie stosowane jako środki przeciwgrzybicze w medycynie i weterynarii, a także w produktach higieny osobistej oraz w rolnictwie do ochrony upraw. Klasyfikowane są na dwie kategorie: pochodne imidazolu (klimbazol, klotrymazol, imazalil) oraz pochodne triazolu (tebukonazol, epoksykonazol, flutriafol, flukonazol). Ze względu na ich szerokie zastosowanie, obecność azoli została potwierdzona w wodach powierzchniowych, podziemnych oraz w ściekach w wielu krajach [1]. Z uwagi na wysoką odporność na degradację hydrolityczną, fotolityczną i biologiczną, związki te nie są skutecznie usuwane metodami konwencjonalnymi stosowanymi w oczyszczalniach ścieków, takimi jak biodegradacja z użyciem osadu czynnego [2]. Aby przezwyciężyć to ograniczenie, procesy zaawansowanego utleniania (AOPs) mogą stanowić alternatywę lub proces wspomagający w usuwaniu tych zanieczyszczeń. Za skuteczność procesów AOP odpowiada przede wszystkim generacja wysoko reaktywnych rodników, takich jak rodniki hydroksylowe czy siarczanowe, które charakteryzują się bardzo silnym potencjałem utleniającym i zdolnością do nieselektywnego atakowania zanieczyszczeń organicznych. Należą do nich procesy fotochemiczne z wykorzystaniem promieniowania ultrafioletowego (UV) oraz procesy chemiczne z udziałem silnych utleniaczy, takich jak odczynnik Fentona, ozon czy jony nadsiarczanowe, a także połączenie tych technik [3].

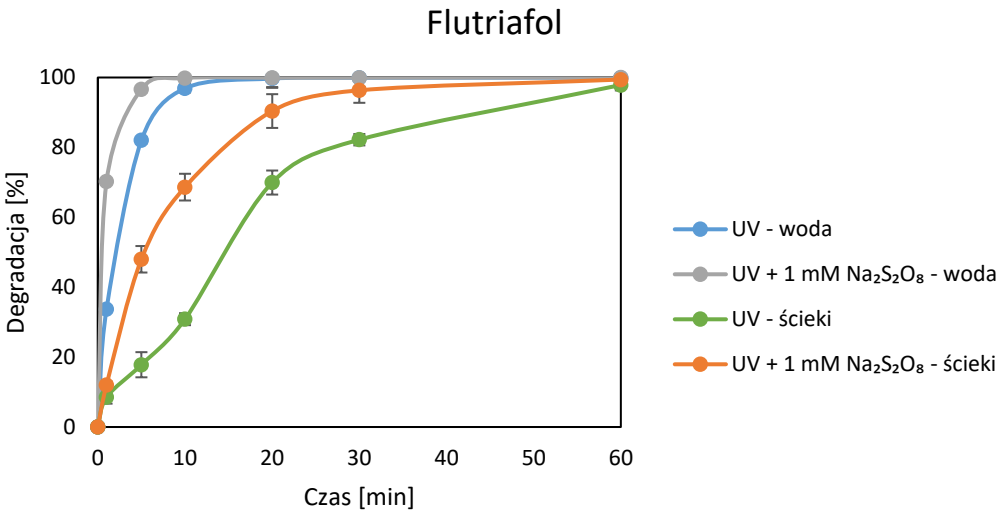
Celem przeprowadzonych badań było opracowanie metody degradacji fungicydowych związków azolowych, takich jak tebukonazol i flutriafol, z wykorzystaniem procesów zaawansowanego utleniania oraz optymalizacja warunków ich przebiegu. W celu lepszego odwzorowania warunków panujących w oczyszczalni ścieków, po wyborze optymalnych warunków zastosowano jako matrycę ścieki oczyszczone pochodzące z oczyszczalni. Testy fotodegradacji

przeprowadzono z użyciem lampy zanurzeniowej UV Heraeus TQ 150 o mocy 150 W. Próby pobierano w określonych odstępach czasu, rozcieńczano i filtrowano, a następnie analizowano za pomocą wysokosprawnej chromatografii cieczowej sprzężonej z tandemową spektrometrią mas (LC-MS/MS).

Wyniki wskazują, że w procesie fotolizy uzyskano całkowite usunięcie obydwóch badanych azoli. Także eksperymenty łączące działanie promieniowania UV oraz odczynnika Fentona lub jonów nadsiarczanowych osiągnęły stuprocentową degradację w czasie krótszym niż 20 minut. Natomiast zastosowanie każdego z tych utleniaczy bez użycia lampy UV skutkowało maksymalnym usunięciem na poziomie 20% w ciągu 60 minut dla tebukonazolu. Dowodzi to, że działanie promieniowania UV jest niezbędne do wygenerowania rodników odpowiedzialnych za rozpad badanych związków. Najkorzystniejszą, niemal natychmiastową, degradację otrzymano podczas fotodegradacji z dodatkiem jonów nadsiarczanowych, dlatego przetestowano tę metodę stosując jako środowisko reakcji ścieki oczyszczone. Porównując uzyskane wyniki można zauważyć, że pomimo tego, że działanie promieniowania UV okazało się również wystarczające do usunięcia związków azolowych z matrycy oczyszczonych ścieków, jeszcze lepszą wydajność otrzymano dodając jony nadsiarczanowe (Rys. 1 i Rys. 2). Potwierdza potencjał tej techniki jako metody wspomagającej oczyszczanie ścieków w oczyszczalniach.



Rys. 1. Krzywe degradacji tebukonazolu w procesach fotolizy i fotodegradacji z dodatkiem nadsiarczanu.



Rys. 2. Krzywe degradacji flutriafolu w procesach fotolizy i fotodegradacji z dodatkiem nadsiarczanu.

Badania zostały zrealizowane przy finansowym wsparciu Ministerstwa Nauki i Szkolnictwa Wyższego, projekt badawczy 0911/SBAD/2506.

Literatura:

[1] J. Casado, I. Rodríguez, M. Ramil, R. Cela *J. Chromatogr. A* (2014) 1339: 42–49.
[2] X. Peng, Q. Huang, K. Zhang, Y. Yu, Z. Wang, C. Wang *Sci. Total Environ.* (2012) 426: 311–317.
[3] Y. Deng, R. Zhao *Curr. Pollut. Rep.* (2015) 1: 167-176.

POCHODNE CHLOROFILU JAKO NOWE MATERIAŁY POWIERZCHNIOWO-BIOAKTYWNE

Łukasz Ławniczak [*1], Wojciech Dworczyński [1], Piotr Michałowski [1,2], Julia Namińska[1,3], Karolina Wieszczycka [1]

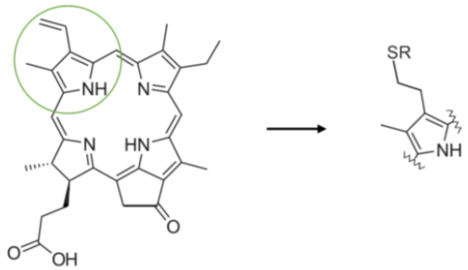
[1]Wydział Technologii Chemicznej, Politechnika Poznańska, Instytut Technologii i Inżynierii Chemicznej, Berdychowo 4, 60-965 Poznań
[2]Centrum Biologii Chemicznej, Instytut Chemii Bioorganicznej Polskiej Akademii Nauk, Zygmunta Noskowskiego 12/14, 61-704 Poznań
[3]KN Biochemedica, Wydział Technologii Chemicznej, Politechnika Poznańska, Instytut Technologii i Inżynierii Chemicznej, Berdychowo 4, 60-965 Poznań
[*]lukasz.lawniczak@put.poznan.pl

Cykliczne tetrapirole stanowią grupę związków o fundamentalnym znaczeniu biologicznym, które tworzą makrocykliczny, silnie sprzężony układ elektronowy. Struktura ta umożliwia powstawanie kompleksów koordynacyjnych z jonami metali, dzięki czemu tetrapirole odgrywają kluczową rolę w licznych procesach biochemicznych. W zależności od rodzaju centralnego metalu, układu bocznych podstawników i stopnia redukcji pierścienia, uzyskuje się związki o zróżnicowanych właściwościach – od silnych antyoksydantów po wysoce reaktywne fotosensybilizatory zdolne do generowania reaktywnych form tlenu (ROS) [1].
Wśród tej grupy związków szczególne znaczenie mają chlorofile zawierające jon magnezu w centrum pierścienia. Ich silnie sprzężony układ wiązań podwójnych odpowiada za zdolność absorpcji światła w zakresie widzialnym i bliskiej podczerwieni, co umożliwia udział w procesie fotosyntezy. Modyfikacja chlorofilu prowadzi do powstania związków takich jak chlorofilina sodowo-miedziowa (SCC) [2]. Zmiana jonu centralnego z magnezu na miedź lub cynk zwiększa stabilność termiczną i fotochemiczną makrocyklu, a usunięcie hydrofobowego fitolu zwiększa rozpuszczalność w wodzie. W efekcie powstają związki o znacznie lepszych właściwościach farmakokinetycznych, co czyni je idealnymi fotosensybilizatorami do zastosowań biomedycznych [3].
Pochodne chlorofilu, takie jak SCC, wykazują szerokie spektrum właściwości biologicznych – od działania antyoksydacyjnego i przeciwzapalnego po właściwości przeciwnowotworowe i antybakteryjne. Współczesne badania wskazują, że połączenie chlorofilowych fotosensybilizatorów z nanotechnologią pozwala

stworzyć systemy hybrydowe o zwiększonej skuteczności terapeutycznej. Przykładowo, porfirynowe i chlorofilowe kompleksy metali są obecnie szeroko wykorzystywane jako komponenty nanozymów – nanostruktur o właściwościach enzymatycznych, które katalizują reakcje oksydoredukcyjne w sposób analogiczny do naturalnych enzymów, lecz z większą stabilnością [4]. Równocześnie, dzięki swoim właściwościom fotofizycznym, pochodne chlorofilu są wykorzystywane w diagnostyce (np. w fotoluminescencyjnym obrazowaniu tkanek) oraz jako składniki bioaktywnych materiałów, wspomagających gojenie ran i zwalczanie infekcji. Ich wysoka biokompatybilność i niska toksyczność czynią je atrakcyjnymi alternatywami dla barwników i fotouczulaczy stosowanych w medycynie [5].

Należy jednak nadmienić, że jednym z głównych ograniczeń stosowania chlorofiliny jest jej tendencja do agregacji w roztworach biologicznych, co obniża aktywność fotodynamiczną i utrudnia zwalczanie komórek nowotworowych. Z tego powodu prowadzi się badania nad nowymi rozwiązaniami, które umożliwiły by dodanie nowych funkcjonalności przy zachowaniu bioaktywności pochodnych.

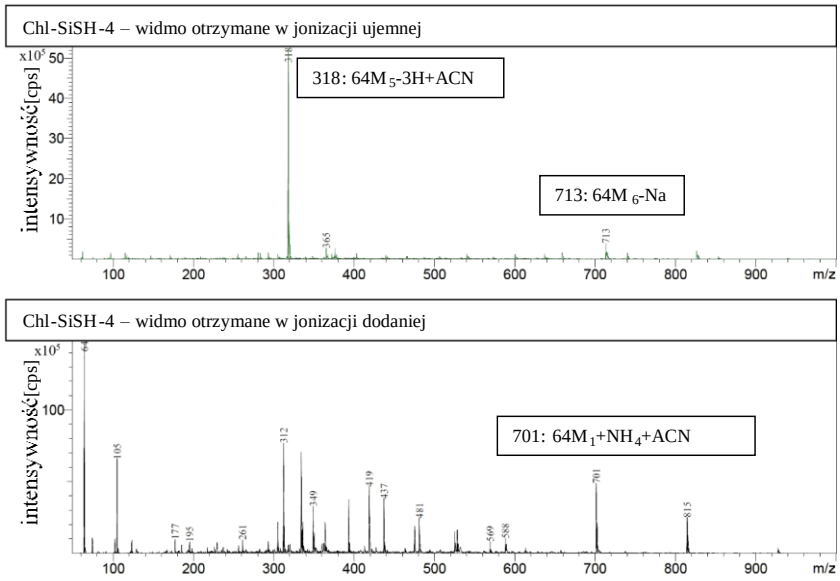
Celem niniejszej pracy było opracowanie metody trwałego połączenia chlorofiliny z pochodnymi tiolowymi korzystając z reakcji chemii klik w parze tiol - en [6]. Synteza obejmowała reakcję między chlorofiliną sodowo-miedziową oraz dodekanotiolem i (3-merkaptopropylo)trimetoksysilanem w różnych stosunkach molowych i różnych warunkach syntezy (czas, temperatura, dobór inicjatora reakcji rodnikowej). Ogólny schemat reakcji przedstawiono na rys. 1.



Rys. 1. Idea syntezy pochodnych chlorofiliny z wykorzystaniem chemii klik dla układów tiol-en (gdzie R to -$C_{12}H_{25}$, -$(CH_2)_3Si(OCH_3)_3$ lub modyfikowana krzemionka).

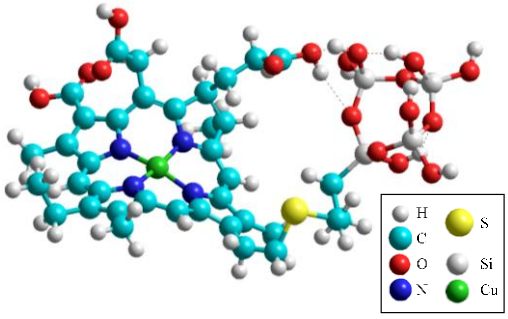
Otrzymane produkty zostały poddane analizie wykorzystując metody LC-MS, ^{1}H i ^{13}C NMR oraz FT-IR w celu potwierdzenia zgodności uzyskanej struktury z założeniami reakcji (rys. 2). Obecność grup charakterystycznych dla tioeterów

oraz zanik sygnałów pochodzących od substratów potwierdziły skuteczność syntezy.



Rys. 2. Przykładowe widma mas dla próbki z (3-merkaptopropylo)trimetoksysilanem

Następnie uzyskane związki scharakteryzowano pod względem stabilności i potencjału fotokinetycznego, a dla wybranych struktur przygotowano modele molekularne, które posłużyły do analizy potencjalnych zmian parametrów geometrycznych w zależności od użytego tiolu (rys. 3).



Przyłączony podstawnik	Energia struktur z Cu [hf]	Energia struktur bez Cu [hf]	Energia kationu Cu [hf]	Energia interakcji [hf]	Energia interakcji [kcal/mol]
Podstawnik dodecylowy	-4513.50	-2881.13	-1631.51	-0.86	**-537.37**
Podstawnik sililowy	-4792.70	-3160.23	-1631.51	-0.96	**-600.81**
Klaster silanowy	-6141.17	-4508.37	-1631.51	-1.29	**-809.20**

Rys. 3. Poglądowy model pochodnej chlorofiliny z uproszczonym klastrem silanowym (po lewej) oraz zestawienie energii interakcji dla analizowanych układów (po prawej)

Reasumując, potwierdzono skuteczność zaproponowanego rozwiązania jako metody otrzymywania stabilnych pochodnych chlorofiliny, co otwiera nowe możliwości w obszarze syntezy bioaktywnych materiałów sorpcyjnych.

Praca została sfinansowana ze środków Ministerstwa Nauki i Szkolnictwa Wyższego w ramach przyznanej Politechnice Poznańskiej subwencji badawczej 0912/SBAD/2500.

Literatura:

[1] C. Pucci et al. *Macromol. Biosci.* (2021) 21, 2100181.
[2] B. Mansoori et al. *Photodiagn. Photodyn. Ther.* (2019) 26, 395.
[3] V. R. Shinde et al. *Chem Biol Drug Des.* (2024) 104, e14594.
[4] L. Nogueira, et al., *Molecules* (2020) 25, 5417.
[5] E. Cheng et al. *Adv. Therap.* (2024) 7, 2300329.
[6] A. Tucker-Schwartz et al. *J. Am. Chem. Soc.* (2011) 133, 11026.

ROLA SAPONIN ROŚLINNYCH W MODULACJI INTEGRALNOŚCI BŁON BAKTERYJNYCH I OGRANICZANIU ŚRODOWISKOWEGO WPŁYWU FARMACEUTYKÓW

Aleksandra Makiej[*1],Wojciech Smułek[1], Ewa Kaczorek[1]

[1]Wydział Technologii Chemicznej, Politechnika Poznańska, Berdychowo 4, 60-965 Poznań
[*]aleksandra.makiej@doctorate.put.poznan.pl

Antybiotyki stanowią podstawę farmakoterapii, zarówno w medycynie, jak i w weterynarii. Jednak ich szerokie i często niekontrolowane stosowanie przyczynia się do skażenia środowiska tymi farmaceutykami, a przy tym do narastającego problemu antybiotykooporności. Antybiotyki w środowisku, nawet na poziomie śladowym, zachowują aktywność biologiczną i wywierają presję selekcyjną na mikroorganizmy obecne w ekosystemach [1]. Niewłaściwa gospodarka antybiotykami, ich nadużywanie oraz nieefektywna utylizacja prowadzą do trwałej obecności tych związków w wodach powierzchniowych, glebie, osadach ściekowych, a nawet w łańcuchu troficznym.

W odpowiedzi na przedstawione wyzwania, coraz większym zainteresowaniem cieszą się strategiczne podejścia wspierające skuteczność działania antybiotyków przy jednoczesnym ograniczaniu ich dawek, czyli tzw. bioenhancing. Na szczególną uwagę zasługują substancje pochodzenia roślinnego – wtórne metabolity, takie jak saponiny, które dzięki właściwościom powierzchniowo-czynnym mogą wpływać na przepuszczalność błon komórkowych bakterii i tym samym zwiększać skuteczność antybiotyków [2, 3]. Tego typu związki klasyfikowane są jako biopotencjatory, czyli adiuwanty mogące redukować standardowe dawki terapeutyczne, zmniejszać toksyczność i ograniczać pozostałości leku w środowisku.

Celem przeprowadzonych analiz było zbadanie, czy ekstrakt roślinny, zawierający saponiny triterpenoidowe, może pełnić funkcję bioenhancera dla antybiotyku o działaniu błonowym. Szczepy takie jak *Pseudomonas aeruginosa*, *Escherichia coli*, *Staphylococcus aureus* i *Staphylococcus epidermidis,* poddano ekspozycji na czynniki stresowe. W badaniu zastosowano wielowymiarowe podejście badawcze obejmujące ocenę aktywności metabolicznej bakterii jako wskaźnik przeżywalności komórek, pomiar stopnia uszkodzenia strukturalnego błon komórkowych, wizualizację żywych i martwych komórek szczepów, ultrastrukturalną analizę

uszkodzeń błon bakteryjnych, a także ilościową i jakościową ocenę zmian w składzie lipidowym błon komórkowych po zastosowaniu różnych wariantów stresowych.

Połączenie antybiotyku z bioenhancerem spowodowało efekt wzmożonej lizy błony bakteryjnej u wszystkich testowanych szczepów. Dane z mikroskopii konfokalnej i elektronowej wykazały pogłębione uszkodzenia błon komórkowych. Lipidomika ujawniła istotne zmiany adaptacyjne, zwiększenie udziału nasyconych kwasów tłuszczowych, wzrost kwasów rozgałęzionych, a także przebudowę klas fosfolipidów.

Badania potwierdziły skuteczność wybranego ekstraktu roślinnego bogatego w saponiny jako naturalnego bioenhancera dla antybiotyków działających na bakteryjne błony komórkowe. Przedstawione podejście integruje aspekty chemii bioorganicznej, mikrobiologii oraz farmakologii środowiskowej, wpisując się w światowe trendy racjonalizacji terapii antybiotykowej i promowania zrównoważonego rozwoju w sektorze farmaceutycznym. W przyszłości rekomenduje się kontynuację badań nad standaryzacją ekstraktów, mechanizmami działania oraz walidację w modelach *in vivo* i przedklinicznych.

Badania sfinansowane dzięki Narodowemu Centrum Nauki,
grant nr 2020/39/B/NZ9/03196.

Literatura:

[1] M. Zhang, J. Hou, J. Xia, J. Wu, L. Miao, B. Lv, D. Ji, *Sci. Total Environ.* 903 (2023) 166485.
[2] K. Kesarwani, R. Gupta, A. Mukerjee, *Asian Pac. J. Trop. Biomed.* 3(4) (2013) 253–266.
[3] I.A. Khan, Z.M. Mirza, A. Kumar, V. Verma, G.N. Qazi, Antimicrob. Agents Chemother. 50 (2006) 810–812.

ZASTOSOWANIE DIWODOROFOSFORANU CHOLINY JAKO ELEKTROLITU W KONDENSATORACH ELEKTROCHEMICZNYCH

Jan Malczak[*1], Piotr Gajewski[1], Qamar Abbas[1]

[1]*Wydział Technologii Chemicznej, Politechnika Poznańska, Berdychowo 4, 60-965 Poznań*
[*]*jan.malczak@student.put.poznan.pl, piotr.gajewski@put.poznan.pl*

Dynamiczny rozwój technologii odnawialnych źródeł energii prowadzi do rosnącego zapotrzebowania na efektywne i bezpieczne systemy magazynowania energii. Wśród dostępnych rozwiązań kluczową rolę odgrywają urządzenia elektrochemiczne, takie jak baterie oraz kondensatory elektrochemiczne (EC, ang. electrochemical capacitors). Kondensatory elektrochemiczne są szczególnie atrakcyjne w zastosowaniach wymagających wysokiej gęstości mocy. Wyróżniają się znacznie większą pojemnością niż kondensatory konwencjonalne oraz wyższą gęstością mocy w porównaniu z bateriami, przy jednocześnie niższej gęstości energii.

Typowy kondensator elektrochemiczny składa się z trzech podstawowych elementów: elektrod (najczęściej węglowych), elektrolitu oraz separatora [1]. Dobór odpowiedniego elektrolitu ma kluczowe znaczenie dla parametrów pracy urządzenia, gdyż maksymalne napięcie pracy kondensatora – a tym samym jego gęstość energii – jest ograniczone napięciem rozkładu elektrolitu.

W zastosowaniach komercyjnych dominują obecnie dwa typy elektrolitów: wodne i organiczne. Pomimo korzystnych właściwości elektrochemicznych, elektrolity organiczne niosą ze sobą istotne zagrożenia środowiskowe – są toksyczne, łatwopalne oraz charakteryzują się wysoką lotnością, co ogranicza ich zastosowanie [2, 3]. W przypadku elektrolitów wodnych często stosuje się natomiast żrące i korozyjne substancje, takie jak H_2SO_4, HCl, HNO_3, KOH czy NaOH [3, 4]. W związku z tym rośnie zapotrzebowanie na opracowanie nowych, przyjaznych środowisku elektrolitów o odpowiednich właściwościach elektrochemicznych.

Obiecującym rozwiązaniem jest wykorzystanie choliny (2-hydroksyetylotrimetyloaminy) – czwartorzędowej aminy występującej w postaci soli, w której kationem jest grupa cholinowa, a anionem najczęściej jon chlorkowy Cl^-. Cholina należy do związków biologicznie istotnych – jest witaminą z grupy B

niezbędną do prawidłowego funkcjonowania organizmu. Cechuje się biodegradowalnością, niskim kosztem wytwarzania oraz bardzo dobrą rozpuszczalnością w wodzie. Może być pozyskiwana zarówno z naturalnych źródeł, jak i syntetyzowana w reakcji tlenku etylenu z trimetyloaminą i chlorowodorem. Kation choliny znajduje zastosowanie w elektrochemii jako składnik wodnych roztworów soli, cieczy jonowych oraz głębokich eutektyków [5].

Zastosowanie choliny jako kationu w połączeniu z anionami pochodzącymi od nieorganicznych kwasów pozwala otrzymać elektrolity, które są tanie, biodegradowalne i bezpieczne dla środowiska naturalnego. W postaci roztworów wodnych, charakteryzują się wysokim przewodnictwem jonowym oraz niską temperaturą krystalizacji, co czyni je atrakcyjną alternatywą dla tradycyjnych elektrolitów stosowanych w kondensatorach elektrochemicznych i innych urządzeniach magazynujących energię.

Celem prowadzonych badań było zsyntezowanie diwodorofosforanu choliny (ChH_2PO_4) oraz sprawdzenie wodnych roztworów tej soli jako potencjalnych elektrolitów w kondensatorach elektrochemicznych.

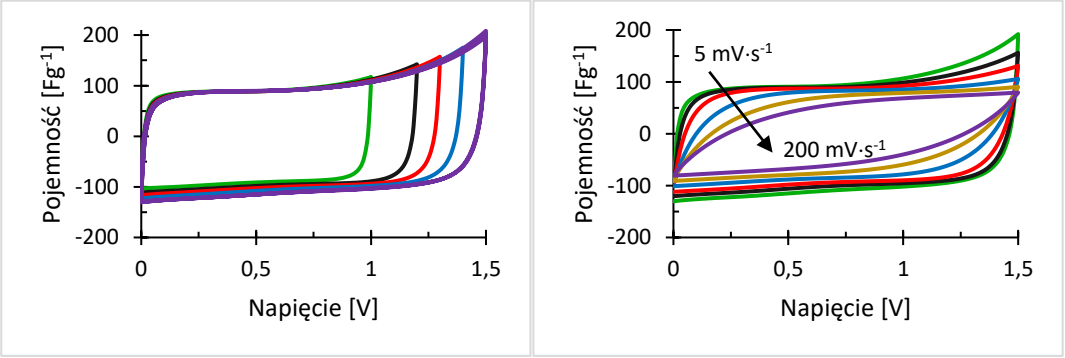
Diwodorofosforan choliny (ChH_2PO_4) otrzymano w reakcji zobojętniania wodorotlenku choliny i kwasu fosforowego(V) w odpowiedniej proporcji. Po odparowaniu rozpuszczalnika i całkowitym wysuszeniu, sól była gotowa do dalszych badań. Zmierzone zostały: pH, lepkość i przewodnictwo jonowe wodnych roztworów diwodorofosforanu choliny o różnych stężeniach. Wyniki przedstawiono w Tabeli 1.

Tabela 2 Zależność pH, lepkości i przewodnictwa jonowego od stężenia ChH_2PO_4 w elektrolicie

stężenie roztworu [mol kg^{-1} H_2O]	pH	lepkość [mPa·s]	przewodnictwo jonowe [$mS \cdot cm^{-1}$]
1	4,27	1,50	29,63
2	4,51	2,13	34,02
3	4,65	3,16	33,67
4	4,68	4,92	32,56
5	4,91	7,34	26,67

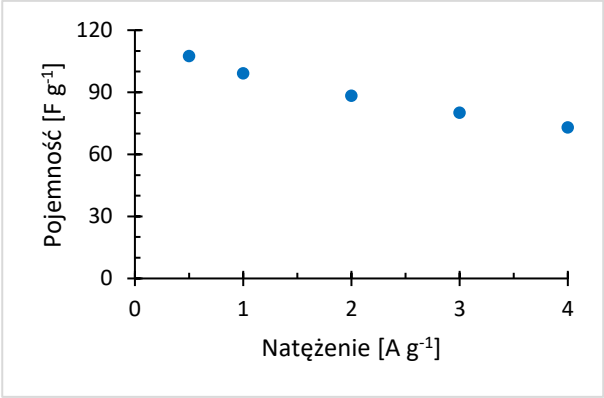
Jak wynika z przeprowadzonych pomiarów, badane roztwory charakteryzują się lekko kwaśnym odczynem, którego wartość pH wzrasta wraz ze zwiększaniem stężenia soli – od ok. 4,3 przy stężeniu 1 mol·kg^{-1} H_2O do ok. 4,9 przy stężeniu 5 mol·kg^{-1} H_2O. Równocześnie obserwuje się wzrost lepkości roztworów w tym samym zakresie stężeń, z wartości ok. 1,5 mPa·s do ok. 7,3 mPa·s. Przewodnictwo jonowe badanych elektrolitów mieści się w zakresie 26,67–34,02 mS·cm^{-1}, osiągając wartość maksymalną dla stężenia soli równego 2 mol·kg^{-1} H_2O. Ze względu na najwyższą wartość przewodnictwa jonowego, roztwór o tym właśnie stężeniu został wybrany do zastosowania jako elektrolit w kondensatorze elektrochemicznym.

Krzywe woltamperometryczne przedstawione na rysunku 1 charakteryzują się kształtem zbliżonym do prostokątnego, co jest typowe dla idealnych kondensatorów elektrochemicznych. Wraz ze wzrostem szybkości skanowania krzywe te stopniowo odbiegają od idealnego kształtu – obserwuje się ich spłaszczenie, co można przypisać ograniczeniom dyfuzji jonów w elektrolicie przy wyższych szybkościach skanowania. Brak charakterystycznych pików redoks na krzywych wskazuje na brak zachodzenia reakcji utleniania-redukcji w badanym zakresie potencjału.



Rys. 1. Woltamperogramy układu AC/2 mol·kg^{-1} H_2O ChH_2PO_4/AC zarejestrowane przy zmiennym napięciu maksymalnym w zakresie 0,8–1,5 V i stałej szybkości skanowania 5 mV·s^{-1} oraz przy stałym napięciu maksymalnym 1,5 V i zmiennej szybkości skanowania w zakresie 5–200 mV·s^{-1}

Pojemność kondensatora została wyznaczona metodą cyklicznego ładowania i rozładowywania galwanostatycznego z ograniczeniem potencjału. Osiągnęła ona wartość 107,5 F·g^{-1} przy natężeniu prądu równym 0,5 A·g^{-1}. Wraz ze wzrostem natężenia do 5 A·g^{-1} pojemność zmniejszyła się o około 39%, osiągając wartość 65,5 F·g^{-1}.



Rys. 2. Zależność pojemności kondensatora AC/2 mol·kg^{-1} H_2O ChH_2PO_4/AC od natężenia prądu

Otrzymany wodny elektrolit na bazie fosforanu choliny (ChH_2PO_4) charakteryzuje się wysokim przewodnictwem jonowym oraz dobrymi parametrami pracy w kondensatorze elektrochemicznym, przy jednoczesnym zachowaniu bezpieczeństwa użytkowania i biodegradowalności. Fosforan choliny stanowi zatem obiecującą, przyjazną środowisku alternatywę dla klasycznych, często toksycznych elektrolitów, co otwiera perspektywy dalszych badań, optymalizacji i szerokiego zastosowania w elektrochemicznych systemach magazynowania energii.

Autorzy dziękują Narodowemu Centrum Nauki za wsparcie finansowe w ramach konkursu OPUS (nr projektu 2023/49/B/ST5/03688)

Literatura:

[1] S. Azmi, M. F. Koudahi, and E. Frackowiak, *Energy Environ Sci.*, (2022) 15, 1156.
[2] E. Frackowiak and F. Béguin, *Carbon (2001)* 39, 937-950.
[3] P. Gajewski, W. Żyła, K. Kazimierczak, and A. Marcinkowska, *Gels* (2023) 9, 527.
[4] B. Pal, S. Yang, S. Ramesh, V. Thangadurai, and R. Jose, *Nanoscale Adv*. (2019) 1, 3807,
[5] B. L. Gadilohar and G. S. Shankarling, *Journal of Molecular Liquids* (2017) 227, 234-261.

EMULŻELE OPARTE NA NIEJONOWYCH SURFAKTANTACH: CHARAKTERYSTYKA I PERSPEKTYWY ZASTOSOWANIA

Julia Kowalska[1], Marta Wojcieszak-Michalak[2], **Katarzyna Materna*[2]**

[1]Wydział Chemiczny, Politechnika Warszawska, Stanisława Noakowskiego 3, 00-664 Warszawa
[2]Wydział Technologii Chemicznej, Politechnika Poznańska, Berdychowo 4, 60-965 Poznań
**katarzyna.materna@put.poznan.pl*

Emulsje stanowią fundamentalną bazę dla szerokiego spektrum produktów przemysłu farmaceutycznego i kosmetologicznego. Ich uniwersalność wynika ze zdolności do jednoczesnego dostarczania hydrofilowych i lipofilowych składników aktywnych. Jednakże, stabilność fizyczna formulacji jest wciąż dużym wyzwaniem technologicznym. Systemy te są podatne na zjawiska destabilizujące, takie jak flokulacja, koalescencja czy kremowanie, które prowadzą do rozwarstwienia faz i utraty funkcjonalności preparatu. Ciągłe poszukiwanie bardziej stabilnych i efektywnych zaawansowanych systemów nośnikowych doprowadziło do wzrostu zainteresowania emulżelami [1-3].

Emulżele to nowoczesne systemy hybrydowe, stanowiące połączenie cech emulsji oraz żelu. Dzięki zawartości hydrokoloidów, faza zewnętrzna (najczęściej wodna) uzyskuje właściwości żelujące, co zapewnia poprawioną stabilność strukturalną i mechaniczną całego układu. Z perspektywy aplikacyjnej, emulżele są szczególnie cenione w dermokosmetologii. Oferują one korzystne odczucia sensoryczne – charakteryzują się lekką konsystencją, łatwo się rozsmarowują i szybko wchłaniają, minimalizując uczucie oleistości typowe dla tradycyjnych maści. Ponadto, wykazują potencjał do kontrolowanego uwalniania substancji aktywnych, co czyni je idealnymi kandydatami na nowoczesne preparaty do pielęgnacji skóry [1].

Kluczową rolę w tworzeniu i stabilizacji tych złożonych preparatów odgrywają surfaktanty. Niejonowe środki powierzchniowo czynne, które są tradycyjnie stosowane w formie surfaktantów pomocniczych (ko-surfaktantów) w celu stabilizacji układów, są obecnie przedmiotem wzmożonego zainteresowania jako główne emulgatory formulacji. Ta zmiana podejścia wynika z ich udokumentowanego mniejszego potencjału drażniącego dla skóry oraz lepszej biokompatybilności w porównaniu do surfaktantów jonowych [1]. Rozwój i szczegółowa charakterystyka emulżeli, które w pełni wykorzystują potencjał

surfaktantów niejonowych, są kluczowe dla projektowania zaawansowanych, zrównoważonych preparatów do pielęgnacji skóry, spełniających rosnące wymagania rynku w zakresie bezpieczeństwa i efektywności. Przeprowadzona w ramach badań kompleksowa analiza miała ocenić stabilność fizykochemiczną i potencjał aplikacyjny tego innowacyjnego podejścia [4-7].

Badania objęły cztery główne formulacje różniące się zastosowanym emulgatorem, tj. alkoholem cetearylowym, Tween 60, koko-glukozydem i PEG 1000. W celu kompleksowej charakterystyki przeprowadzono analizy fizykochemiczne, m.in. pH, gęstość oraz badanie stabilności. Uzupełnieniem była ocena sensoryczna przygotowanych formulacji.

Niniejsza praca potwierdza, że emulżele, opracowane z wykorzystaniem wyłącznie niejonowych surfaktantów, stanowią wysoce stabilne i perspektywiczne preparaty do pielęgnacji skóry. Najwyższą stabilność osiągnęła formulacja z koko-glukozydem, co czyni ten surfaktant niejonowy szczególnie atrakcyjnym do projektowania ekologicznych i łagodnych dla skóry produktów. Uzyskane wyniki badań fizykochemicznych, w tym optymalne pH i korzystne właściwości reologiczne, dostarczają solidnych podstaw do dalszego rozwoju i optymalizacji tej klasy zaawansowanych systemów nośnikowych dla przemysłu kosmetologicznego i dermatologicznego.

Praca naukowa została sfinansowana z subwencji badawczej 0912/SBAD/2508.

Literatura:

[1] M. Wojcieszak, K. Illienko, J. Różański, A. Grzywaczyk, E. Kaczorek, K. Materna *J Mol Liq* (2025) 431, 127702.

[2] J. Milutinov, V. Krstonošić, D. Ćirin, N. Pavlović. *Polymers* (2023) 15, 1-18.

[3] M. Talat, M. Zaman, R. Khan, M. Jamshaid, M. Akhtar, A.Z. Mirza *Drug Dev. Ind. Pharm.* (2021) 47(8), 1193-1199.

[4] R. Ambala, S.K. Vemula *J App Pharm Sci.* (2015) 5, 112-117.

[5] A. Sinha, U. Garg, U. Nagaich, A. Chaudhary, M. Pandey, N. Jain *Pharm Dev Technol.* (2023) 29, 25-39.

[6] A.R. Phad, N. T. Dilip, R.S. Ganapathy *Asian J Pharm.* (2018) 12, 1-12.

[7] I.K. Burki, M. K. Khan, B.A. Khan, B. Uzair, V.A. Braga, Q.A. Jamil, *AAPS PharmSciTech.* (2020) 21, 1-10.

BADANIA *IN SILICO* NAD POTENCJAŁEM METABOLITÓW WTÓRNYCH GRZYBA *RAMULARIA COLLO-CYGNI* JAKO INHIBITORA BIAŁKA TAU

Piotr Michałowski[*1,2], Dorota Jakubczyk[2], Katarzyna Bielicka-Daszkiewicz[1]

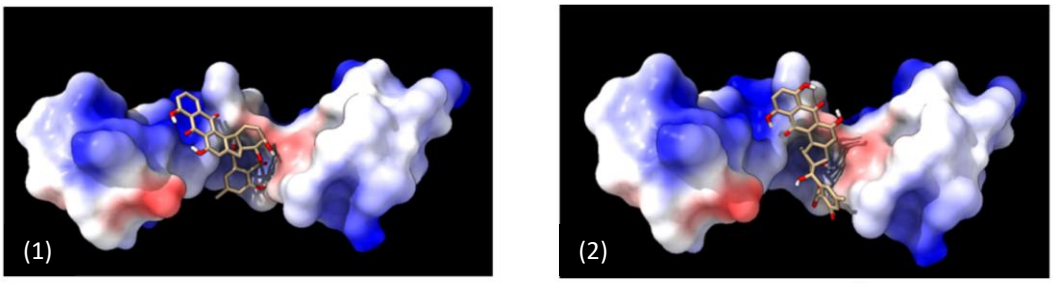
[1]Wydział Technologii Chemicznej, Politechnika Poznańska, Berdychowo 4, 60-965 Poznań
[2]Instytut Chemii Bioorganicznej, Polska Akademia Nauk, Noskowskiego 12/14, 61-704, Poznań
[*]piotr.michalowski@doctorate.put.poznan.pl

Produkty naturalne (NPs) to związki chemiczne wytwarzane w procesach biochemicznych przez organizmy żywe, takie jak rośliny czy mikroorganizmy. Można je podzielić na metabolity pierwotne i wtórne. Metabolity wtórne to cząsteczki pełniące zazwyczaj funkcje zewnętrzne, czyli wpływające głównie na inne organizmy niż ich producent. Mają one istotne znaczenie w różnych dziedzinach, w tym w farmacji, obronie przed patogenami, a także jako źródło funkcjonalnych biopolimerów, biopestycydów czy substancji odżywczych. Co istotne, ponad połowa leków przeciwnowotworowych i niemal dwie trzecie klinicznie stosowanych antybiotyków to produkty naturalne [1].

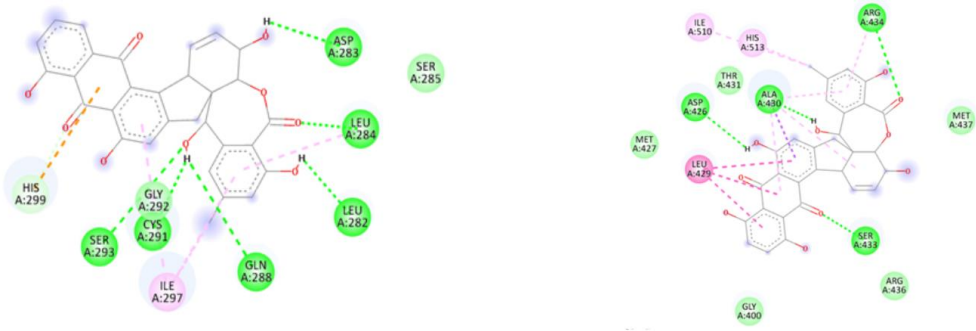
Przykładem metabolitów wtórnych, produkowanych przez pasożytniczego grzyba *Ramularia collo-cygni*, są rubelliny. Związki te wykazują zdolności fotodynamiczne, w szczególności w tworzeniu reaktywnych rodników nadtlenkowych. W konsekwencji rubelliny charakteryzują się właściwościami cytotoksycznymi, antyproliferacyjnymi i przeciwdrobnoustrojowymi, a także prawdopodobną zdolnością hamowania bioagregacji białka tau [2, 3]. Białko tau jest odpowiedzialne za patologie i deformacje układu nerwowego – w wyniku hiperfosforylacji tworzą się nierozpuszczalne agregaty zwane splotami neurofibrylarnymi. Wzrost poziomu białka tau hamuje swobodną transmisję nerwową, co sprzyja rozwojowi chorób neurodegeneracyjnych, w tym choroby Alzheimera i Parkinsona [4].

Realizacja projektu opierała się na zintegrowanym zastosowaniu narzędzi chemioinformatycznych, wykorzystując programy predykcyjne, takie jak DataWarrior, AutoDockTools, Avogadro, ChimeraX i Discovery Studio**,** w celu: przewidywania właściwości fizykochemicznych oraz farmakodynamicznych rubellin i ich prekursorów, symulacji interakcji z celem molekularnym oraz modelowania potencjalnego wiązania z białkiem docelowym. Do analizy dokowania zastosowano algorytm generycznego Lamarcka, co umożliwiło ocenę

potencjalnych interakcji i energii wiązania. W projekcie rozważono biosyntetyczne prekursory rubellin tj. emodyna, aleo-emodyna i chryzofanol; a także osiem naturalnych analogów rubellin A – F z uwzględnienie 14-dehydro-rubelliny D oraz dehydro-rubelliny F. Na tej podstawie zestawiono potencjał interakcji finalnych produktów ścieżki biochemicznej z jej starterami. Analiza dokowania została wzbogacona o charakterystykę ADME, która wzbogaca tematykę o zakres potencjalnej biodystrybucji rozważanych produktów naturalnych.



Rys. 1. Wyniki aktywnego dokowania rubellin A (1) i D (2) w strukturze białka tau



Rys. 2. Wizualizacja złożoności wiązania rubellin wobec aminokwasów białka tau

Analiza dokowania molekularnego wykazała, że Rubelliny A, D i F wykazują silne powinowactwo energetyczne do białka tau (Rys. 1), co potwierdza ich potencjał jako selektywnych inhibitorów agregacji tego białka. Wszystkie trzy pochodne osiągnęły wartości energii swobodnej $\Delta G \leq -6{,}0$ kcal/mol, wskazując na zdolność spontanicznego i stabilnego wiązania się z miejscami wiązania tau. Wiązanie Rubellin występowało głównie w regionach strukturalnych odpowiedzialnych za agregację i toksyczność białka, w pobliżu kluczowych reszt aminokwasowych, takich jak HIS-268 i GLN-288, które stabilizują oddziaływania między β-helisami a pętlami strukturalnymi tau, ASP-283, istotna w mechanizmach hiperfosforylacji,

oraz ASN-286 i SER-289, odpowiedzialne za lokalne fałdowanie i agregację włókien tau (Rys. 2).

Uzyskane wyniki sugerują, że wybrane analogi rubellin mogą skutecznie hamować tworzenie neurotoksycznych splotów neurofibrylarnych, co wskazuje na ich potencjał jako naturalnych inhibitorów białka tau. Zintegrowane zastosowanie narzędzi chemioinformatycznych pozwoliło na ocenę stabilności i spontaniczności wiązania rubellin z tau, co stanowi solidną podstawę dla dalszych eksperymentów *in vitro* i *in vivo* mających na celu wykorzystanie tych metabolitów w terapii chorób neurodegeneracyjnych.

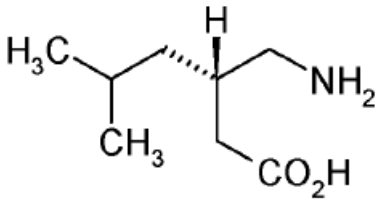
Literatura:
[1] P. Michałowski, A. Bigos, D. Jakubczyk *Postępy Biochemii* (2024) 70, 246-256.
[2] D. Jakubczyk, F. Dussart *Molecules* (2020) 25, 1-18.
[3] F. Dussart, D. Jakubczyk *Int. J. Mol. Sci.* (2022) 23, 3475.
[4] T. Guo, W. Noble, D. P. Hanger *Acta Neuropathol.* (2017) 133, 665-704.

STRATEGIE SYNTEZY PREGABALINY

Malwina Nowak[*1], Jakub Zdarta[1]

[1]*Wydział Technologii Chemicznej, Politechnika Poznańska, Berdychowo 4, 60-965 Poznań*
[*]*n.malwina01@gmail.com*

Pregabalina, czyli kwas (S)-3-(aminometylo)-5-metyloheksanowy (Rys. 1), należy do grupy 3-podstawionych analogów kwasu γ-aminomasłowego (GABA), które hamują neuroprzekaźniki w ośrodkowym układzie nerwowym. Do tej samej grupy związków zaliczają się również gabapentyna i baklofen. Pregabalina jest lekiem stosowanym w leczeniu padaczki, bólu neuropatycznego, fibromialgii i uogólnionych zaburzeń lękowych. W porównaniu z gabapentyną charakteryzuje się zwiększoną absorpcją i mniejszą liczbą działań niepożądanych.



Rys. 1. Wzór strukturalny kwasu (S)-3-(aminometylo)-5-metyloheksanowego ((S)-pregabaliny) [1]

Ponieważ wyłącznie enancjomer (S) wykazuje pożądaną aktywność farmakologiczną, rozwój metod enancjoselektywnych stał się kluczowy w syntezie pregabaliny. We wczesnych etapach produkcji przemysłowej stosowano rozdział mieszaniny racemicznej z użyciem kwasu (+)-(S)-migdałowego. Proces ten był jednak mało efektywny i charakteryzował się niską wydajnością oraz wysokimi kosztami. W odpowiedzi na te ograniczenia opracowano i opisano szereg alternatywnych strategii asymetrycznych, umożliwiających otrzymywanie pregabaliny w postaci enancjomerycznie czystej [2].

Pierwszą syntezę (S)-(+)-pregabaliny opracowali Hoekstra i in. we współpracy z laboratorium Warner-Lambert [3]. Proces ten obejmował kilka innowacyjnych rozwiązań technologicznych, m.in. zastosowanie podchlorynu sodu lub podbrominu sodu zamiast ciekłego bromu jako środka utleniającego. W porównaniu z wcześniejszym procesem wykorzystującym ciekły brom, metoda Hoekstry była bezpieczniejsza i bardziej ekonomiczna. Niemniej jednak klasyczna

technologia wsadowa okazała się złożona, wydłużała czas reakcji i pogorszyła stabilność produktu, co w konsekwencji znacząco podnosiło koszty produkcji [4].

Z kolei proces produkcji pregabaliny opracowany przez firmę farmaceutyczną Pfizer opiera się na asymetrycznym uwodornieniu prochiralnego, podstawionego kwasu 3-cyjanoheksenowego z wykorzystaniem komercyjnie dostępnego katalizatora rodowego firmy Chirotech. Metoda ta stanowi znaczący postęp, gdyż pozwalała na bezpośrednie uzyskanie enancjomerycznie czystej pregabaliny w bardziej wydajny i ekonomiczny sposób, minimalizując potrzebę późniejszych etapów rozdziału enancjomerów [1].

W odpowiedzi na ograniczenia tradycyjnych metod opracowano również wydajny mikroreaktor przepływowy do syntezy pregabaliny. System ten umożliwił szybką syntezę w podwyższonych temperaturach (45–50°C), w krótkim czasie, co stanowi znaczącą poprawę w porównaniu z tradycyjnymi procesami wsadowymi. Zastosowanie tej technologii pozwoliło na realizację przegrupowania Hofmanna w jednym etapie, eliminując potrzebę stosowania wieloetapowego reaktora wsadowego. Efektem jest wysoka wydajność, przekraczająca 97% oraz wysoka czystość. [5]

Dotychczasowe postępy w syntezie pregabaliny znacząco poprawiły wydajność i czystość produktu. Jednakże, dalszy rozwój jest niezbędny. Obiecującym kierunkiem wydają się badania nad biokatalizą z użyciem enzymów, które wciąż pozostają w dużej mierze niezbadane w kontekście syntezy pregabaliny. Podejście to może zaoferować bardziej ekologiczne i selektywne alternatywy dla tradycyjnych metod chemicznych, minimalizując zużycie energii i redukując ilość odpadów.

Literatura:

[1] Patent #: EP2978748B1. European Patent Office. Pfizer Ireland Pharmaceuticals, 2017.

[2] O. Bassas, J. Huuskonen, K. Rissanen, A.M.P. Koskinen, A Simple, *Eur. J. Org. Chem*. (2009) 9, 1340–1351.

[3] M. S. Hoekstra, D. M. Sobieray, M. A. Schwindt, et al. *Org Proc Res & Dev.* 1997, 26-38.

[4] K. Vinigari, R. N. Murugan, M. Noorjahan, K. G. Mangatayaru, *Int. J. Chem. Sci.* 2018. 16, 246

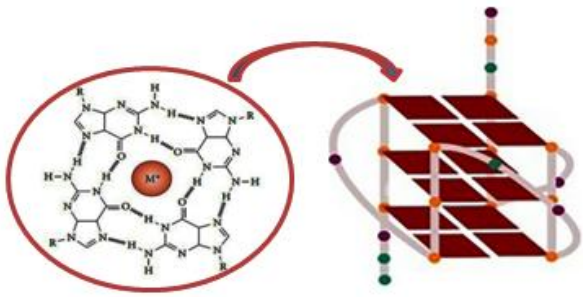
[5] F. Yan, K. Liu, J. Zhang, T. Zhou, J. Huang, F. Wang, C. Qi, J. Xu, S. Cui, & A. Chen, *Chem. Eng. Process. Process Intensif.*, 2024, 109835.

STABILNOŚĆ TERMODYNAMICZNA G-KWADRUPLEKSU O SEKWENCJI LUDZKIEGO PROTOONKOGENU C-MYC W OBECNOŚCI POCHODNYCH BENZENOSULFONAMIDU, FENAZYNY ORAZ ALKALOIDÓW CHINOWCA

Agata Głuszyńska[*1], Paweł Ręka[2], Beata Żołnowska[3], Aneta Pogorzelska[3], Karol Kacprzak[1], Katarzyna Ostrowska[2], Jarosław Grolik[2], **Joanna Nowak-Karnowska[1]**

[1]Wydział Chemii, Uniwersytet im. A. Mickiewicza, Uniwersytetu Poznańskiego 8, 61-614 Poznań
[2]Wydział Chemii, Uniwersytet Jagielloński, Gronostajowa 2, 30-387 Kraków
[3]Wydział Farmaceutyczny, Gdański Uniwersytet Medyczny, Gen. J. Hallera 107, 80-416 Gdańsk
[*]aglusz@amu.edu.pl

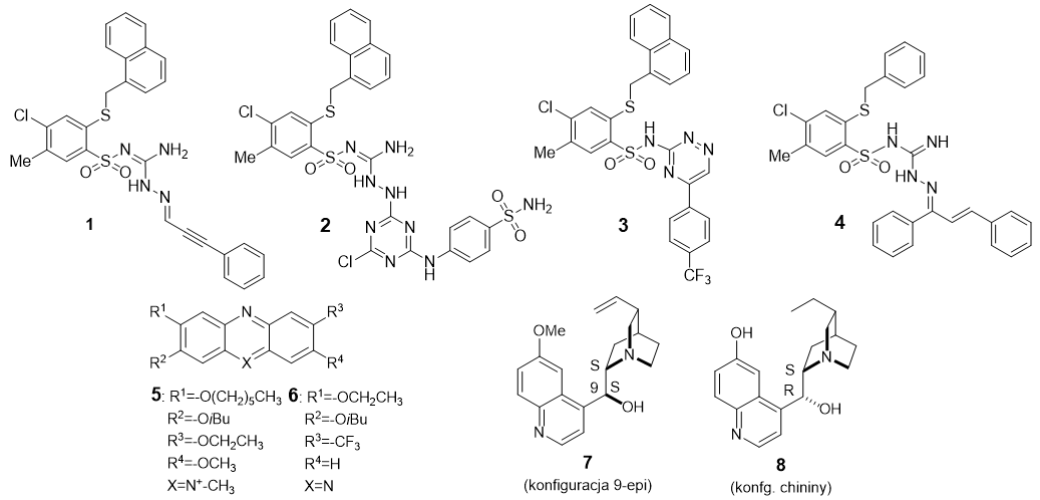
G-kwadrupleksy DNA (G4 DNA) to struktury, które odkryto w regionach ludzkiego genomu bogatego w guaninę, takich jak ludzkie telomery [1-3], a także w regionach promotorowych niektórych onkogenów, w tym c-MYC [4,5], c-KIT [6], Bcl-2 [7] czy RET [8]. Te czteroniciowe struktury tworzone są przez kwartety guaninowe (G-tetrady), ułożone w stosy jeden nad drugim, stabilizowane przez wiązania wodorowe typu Hoogsteena, najczęściej jednowartościowe kationy (np. Na^+, K^+) i mogą być dodatkowo stabilizowane przez specyficzne ligandy [9-11] (Rys. 1).



Rys. 1. Schematyczna ilustracja G-tetrady (panel lewy) i struktura G-kwadrupleksu (panel prawy) utworzonego na sekwencji protoonkogenu c-MYC (5'-TGAGGGTGGGTAGGGTGGGTAA-3') [ID PDB: 2L7V]. Pomarańczowa kulka = guanina, fioletowa kulka = tymina, zielona kulka = adenina.

W grupie protoonkogenów najdokładniej zbadanym i najlepiej scharakteryzowanym jest c-MYC, a kodowane przez ten gen białko Myc pełni funkcję regulującą cykl komórkowy i jest czynnikiem transkrypcyjnym. Nadmierna

ekspresja c-MYC jest związana z szeroką gamą nowotworów u ludzi, takich jak rak płuc, piersi, jelita grubego, szyjki macicy czy białaczka [12]. Wykazano, że region elementu nadwrażliwego na nukleazę (NHE III(1)) promotora c-MYC ma szczególne znaczenie w regulacji ekspresji c-MYC. W szczególności, tworzenie struktury G4 wydaje się promować represję transkrypcji c-MYC [13]. W poniższych badaniach przedstawiamy interakcje ligandów będących pochodnymi benzenosulfonamidu **1**-**4**, fenazyny **5**-**6** i alkaloidów chinowca **7**-**8** (Rys. 2) z G4 utworzonym na sekwencji odpowiadającej regionowi c-MYC NHE III1 (Rys. 1).



Rys. 2. Struktury badanych ligandów.

Pochodne N-podstawionego 2-(arylometylotio)-4-chloro-5-metylobenzeno sulfonamidu stanowią cenne rusztowanie w poszukiwaniu nowych leków przeciwnowotworowych. Związki **1**-**4** wykazują aktywność cytotoksyczną wobec ludzkich linii komórek nowotworowych, w tym HeLa, HCT-116 i MCF-7, oraz indukują apoptozę poprzez zaburzenie szlaków mitochondrialnych, aktywację kaspaz i modulację cyklu komórkowego. Związki te wykazują obiecującą selektywność w stosunku do komórek nowotworowych w porównaniu z komórkami nienowotworowymi, a także korzystną stabilność metaboliczną, co podkreśla ich potencjał jako struktur wiodących [14-17]. Związki **5** i **6** zostały otrzymane zgodnie z opisaną metodą regioselektywnej syntezy 2,3-dialkoksylowych pochodnych fenazyn [18] i *N*-alkilowych soli fenazyniowych [19]. Związek **5** w testach komórkowych na linii 4T1 (mysi rak sutka) oraz Caco-2 (ludzki gruczolakorak jelita grubego) wykazuje zauważalną cytotoksyczność. Wyznaczone w ramach wstępnych badań wartości IC_{50} po 48h wynosiły

odpowiednio 6±1 µM oraz 4±1 µM. Związek **6** we wstępnych testach nie wykazywał istotnego wpływu na przeżywalność komórek nawet w stężeniu 100 µM. Alkaloidy chinowca zawierają uprzywilejowane farmakologicznie motywy, takie jak pierścień chinolinowy i bicykliczny układ chinuklidynowy [20]. Wykazano m. in. że mogą efektywnie wiązać się z DNA poprzez oddziaływania elektrostatyczne i interkalację pierścienia chinolinowego [21]. Z kolei polimery na bazie alkaloidów chinowca dzięki wiązaniu z pDNA mogą być stosowane w dostarczaniu genów z efektywnością porównywalną ze standardem komercyjnym, Lipofektaminą 2000 [22]. Zademonstrowano także oraz dobrze scharakteryzowano aptamery wiążące chininę [23-24].
W celu oceny stabilności termicznej G-kwadrupleksu w obecności ligandów wyznaczono temperatury topnienia kompleksów. Uzyskane dane wykorzystano do wykreślenia krzywych topnienia, a zakres interpretacji wyników poszerzono o analizę parametrów termodynamicznych [25] (Tabela 1).

*Tabela 1. Temperatura topnienia (T_m) G4 w nieobecności i obecności ligandów **1**-**8** oraz wyniki analizy termodynamicznej profili denaturacji. Warunki: [G4] = 2 µM, [L] = 6 µM, 10 mM bufor Tris-HCl (pH 7,2), 10 mM KCl, 90 mM LiCl.*

G4/L	T_m±SD [°C]	ΔT_m [°C]	ΔH [kcal mol^{-1}]	ΔS[cal mol^{-1} K^{1}]	ΔG (310 K) [kcal mol^{-1}]
G4	77.3 ± 0.5		-64.0 ± 2.1	-182.4 ± 6.2	-7.4 ± 0.2
1	63.9 ± 0.0	ΔT_m = - 13.4	-34.2 ± 2.6	-100.4 ± 7.9	-3.1 ± 0.2
2	79.3 ± 0.6	ΔT_m = 2.0	-69.3 ± 2.4	-196.6 ± 7.1	-8.3 ± 0.3
3	78.4 ± 1.4	ΔT_m = 1.1	-64.5 ± 1.7	-182.1 ± 4.1	-8.0 ± 0.4
4	69.2 ± 1.1	ΔT_m = - 8.1	-28.4 ± 0.4	-83.1 ± 1.1	-2.6 ± 0.1
5	? 85	---	---	---	---
6	78.5 ± 1.0	ΔT_m = 1.2	-49.4 ± 2.1	-139.3 ± 5.7	-6.2 ± 0.3
7	78.8 ± 0.1	ΔT_m = 1.5	-69.6 ± 2.1	-197.2 ± 6.2	-8.5± 0.2
8	78.3 ± 0.1	ΔT_m = 1.0	-46.5 ± 3.8	-133.0 ± 9.9	-5.3 ± 0.5

Badane ligandy cechują się bardzo dużą różnorodnością strukturalną. Typowe ligandy G-kwadrupleksowe, to związki zawierające w swojej strukturze płaskie podstawniki mogące oddziaływać z G-kwadrupleksami poprzez oddziaływania warstwowe typu π-π z zewnętrznym tetradami. Wśród badanych związków, tylko pochodne fenazyny **5** i **6** spełniają ten warunek. Pierwszy z ligandów tak mocno stabilizuje G4, że nie udało się eksperymentalnie wyznaczyć T_m, podczas gdy związek **6** powoduje efekt destabilizujący. Pochodne benzenosulfonamidu **1**-**4**

i alkaloidów chinowca **7**-**8**, to z kolei związki rozbudowane przestrzennie. Ale jak wykazały przeprowadzone eksperymenty i analiza termodynamiczna profili topnienia wszystkie związki wykazały efekty stabilizujące i destabilizujące badanego G4. Największy efekt stabilizujący wykazały ligandy **2, 3** i **7**, a bardzo silny efekt destabilizujący pochodne benzenosulfonamidu **1** i **4**. Uzyskane wyniki wskazują, że badane związki, tak różnorodne strukturalnie, o szerokiej aktywności biologicznej, oddziałują również z kwasami nukleinowymi.

Literatura:
[1] G.N. Parkinson, M.P.H. Lee, S. Neidle *Nature* (2002) 417, 876–880.
[2] H.J. Lipps, D. Rhodes *Trends Cell Biol.* (2009) 19, 414–422.
[3] G. Biffi, D. Tannahill, J.McCafferty, S. Balasubramanian *Nat. Chem.* (2013) 5, 182–186.
[4] R.I. Mathad, E. Hatzakis, J. Dai, D. Yang *Nucleic Acids Res.* (2011) 39, 9023–9033.
[5] J. Dai, M. Carver, L.H. Hurley, D. Yang *J. Am. Chem. Soc*. (2011) 133, 17673–17680.
[6] S. Rankin, A.P. Reszka, J. Huppert, M. Zloh, G.N. Parkinson, A.K. Todd, S. Ladame, S. Balasubramanian, S. Neidle *J. Am. Chem. Soc*. (2005) 127, 10584–10589.
[7] T.S. Dexheimer, D. Sun, L.H. Hurley *J. Am. Chem. Soc.* 128 (2006) 5404–5415.
[8] X. Tong, W. Lan, X. Zhang, H.Wu, M. Liu, C. Cao *Nucleic Acids Res*. (2011) 39, 6753–6763.
[9] D. Sen, W. Gilbert *Nature* (1988) 334, 364–366.
[10] V. Sanchez-Martin , M. Soriano, J.A. Garcia-Salcedo Cancers (2021) 13, 3156.
[11] A. Criscuolo, E. Napolitano, C. Riccardi , D. Musumeci, C. Platella, D. Montesarchio Pharmaceutical 2022, 14, 2361.
[12] N. Meyer, L.Z. Penn *Nat. Rev. Cancer* (2008) 8, 976–990.
[13] V. González, L. H. Hurley *Annu. Rev. Pharmacol. Toxicol.* (2010) 50, 111-129.
[14] B. Żołnowska, J. Sławiński, K. Szafrański, A. Angeli, CT. Supuran, A. Kawiak, M. Wieczór, J. Zielińska, T. Bączek, S. Bartoszewska *Eur J Med Chem* (2018) 143, 1931-1941.
[15] B. Żołnowska, J. Sławiński, A. Pogorzelska, K. Szafrański, A. Kawiak, G. Stasiłojć, M. Belka, S. Ulenberg, T. Bączek, J. Chojnacki *Molecules* (2016) 21, 808.
[16] A. Pogorzelska, J. Sławiński, B. Żołnowska, K. Szafrański, A. Kawiak, J. Chojnacki, S. Ulenberg, J. Zielińska, T. Bączek *Eur J Med Chem* (2017) 138, 357-370.
[17] A. Pogorzelska, J. Sławiński, A. Kawiak, G. Stasiłojć, J. Chojnacki *Int J Mol Sci* (2023) 24, 4436.
[18] P. Ręka, K. Ostrowska, J. Grolik *J. Org. Chem.* (2025) 90, 9118–9123.
[19] P. Ręka, J. Grolik, K. M. Stadnicka *J. Org. Chem.* (2023) 88, 1339–1351.
[20] K. Kacprzak, *Chemistry and Biological Activity of Cinchona Alkaloids and Their Derivatives* w *Handbook of Natural Products - Phytochemistry, Botany, Metabolism* K. G. Ramawat, J.-M. Merillon, (red.), Springer 2025, on line edition.
[21] D. Punihaole, R.J. Workman, S. Upadhyay, C. Van Bruggen, A.J. Schmitz, T.M. Reineke, R.R. Frontiera *J. Phys. Chem. B* (2018), 122, 9840−9851.
[22] N.W. Kreofsky, P. Roy, M.E. Brown, U. Perez, R.E. Leighton, R.R. Frontiera, T.M. Reineke *Biomacromolecules* (2024) 25, 486-501.

[23] Z. Wang, H. Yu, J. Canoura, Y. Liu, O. Alkhamis, F. Fu, Y. Xiao *Nucleic Acids Res*. (2018) 46, e81.
[24] M. A. D. Neves, A. A. Shoara, O. Reinstein, ‡ O. Abbasi Borhani, T. R. Martin, P. E. Johnson *ACS Sens*. (2017) 2, 1539−1545.
[25] J.-L. Mergny, L. Lacroix *Oligonucleotides* (2003) 13, 515–537.

INTERAKCJE BAKTERII ŚRODOWISKOWYCH Z KSENOBIOTYKAMI OBECNYMI W ŚRODOWISKU

Amanda Pacholak[*], Ewa Kaczorek

[1]*Wydział Technologii Chemicznej, Politechnika Poznańska, Berdychowo 4, 60-965 Poznań*
[*]*amanda.pacholak@put.poznan.pl*

Bakterie środowiskowe odgrywają kluczową rolę w utrzymaniu homeostazy ekosystemów, wykazując niezwykłą zdolność adaptacji do obecności związków obcych naturze – ksenobiotyków. Substancje te, powstałe w wyniku działalności antropogenicznej, stanowią istotne zagrożenie dla środowiska ze względu na ich toksyczność i trwałość, a ich obecność w środowisku stanowi istotne zagrożenie dla równowagi biologicznej. Źródłem tych substancji jest przede wszystkim działalność człowieka – rozwój przemysłu chemicznego, farmaceutycznego, rolnictwa oraz codzienne stosowanie produktów higieny osobistej. Do grupy związków o największym znaczeniu środowiskowym należą farmaceutyki, środki ochrony roślin, detergenty, plastyfikatory czy konserwanty, które trafiają do środowiska wodnego i glebowego w wyniku niewłaściwej utylizacji oraz niewystarczająco skutecznych procesów oczyszczania ścieków. Ich obecność w glebie, wodach powierzchniowych, gruntowych i osadach dennych może prowadzić do bioakumulacji, toksyczności wobec organizmów wodnych, zaburzeń hormonalnych i rozrodczych u ludzi oraz zwierząt, a także do rozwoju mikroorganizmów opornych na działanie związków bioaktywnych, w tym szczepów wielolekoopornych.
Ze względu na rosnące zagrożenie środowiskowe, istotne znaczenie mają badania nad oddziaływaniem ksenobiotyków na mikroorganizmy środowiskowe. Interakcje pomiędzy mikroorganizmami a ksenobiotykami obejmują zarówno mechanizmy oporności i zmian we właściwościach biochemicznych komórek bakteryjnych jak i procesy biodegradacji, które mogą prowadzić do neutralizacji zanieczyszczeń. Zrozumienie tych mechanizmów ma kluczowe znaczenie dla opracowywania skutecznych strategii bioremediacji.

Celem prowadzonych badań była izolacja bakterii środowiskowych o potencjalnych zdolnościach do biodegradacji wybranych ksenobiotyków oraz ocena zmian fizjologicznych i biochemicznych zachodzących w komórkach w wyniku ekspozycji na te związki. Zakres badań obejmował analizę aktywności metabolicznej, integralności błony komórkowej, hydrofobowości powierzchni komórek oraz aktywności enzymów związanych z detoksykacją ksenobiotyków. Dodatkowo przeprowadzono testy biodegradacji wybranych substancji bioaktywnych z wykorzystaniem metod chromatograficznych.

Uzyskane wyniki pozwoliły na określenie reakcji adaptacyjnych bakterii środowiskowych na obecność różnych związków chemicznych oraz identyfikację szczepów o potencjale biodegradacyjnym należących przede wszystkim do bakterii Gram-ujemnych, takich jak *Pseudomonas*, *Serratia* czy *Stenotrophomonas*. Zdobyta wiedza poszerza aktualny stan badań dotyczących interakcji mikroorganizmów ze związkami pochodzenia antropogenicznego i stanowi istotny krok w kierunku opracowania skutecznych biologicznych metod usuwania mikrozanieczyszczeń z ekosystemów wodnych i glebowych.

Badania zostały sfinansowane przez Ministerstwo Nauki i Szkolnictwa Wyższego
w ramach projektu numer 0912/SBAD/2500.

ROLA MIKROPLASTIKÓW W MODULOWANIU LOSÓW ŚRODOWISKOWYCH AMPICYLINY

Agata Kamińska[1], Natalia Lisiecka[1], Tomaš Cajthaml[2], **Anna Parus**[1,2*]

[1]*Wydział Technologii Chemicznej, Politechnika Poznańska, Berdychowo 4, 60-965 Poznań*
[2]Institute for Environmental Studies, Faculty of Science, Charles University, Benátská 433/2, 128 00 Praha, Czech Republic
[*]*anna.parus@put.poznan.pl*

Zanieczyszczenia antropogeniczne, takie jak farmaceutyki, tworzywa sztuczne, rozpuszczalniki i pestycydy, są coraz częściej uznawane za poważne zagrożenie dla ekosystemów wodnych [1]. Szczególnym powodem do niepokoju są antybiotyki, które są powszechnie stosowane i często niekontrolowane w medycynie ludzkiej i weterynaryjnej [2,3]. Antybiotyki β-laktamowe są często wykrywane w wodach powierzchniowych, ściekach, a nawet wodzie pitnej w stężeniach rzędu ng/L–µg/L [4]. Ampicylina, reprezentatywny β-laktam, wykazuje umiarkowaną rozpuszczalność i trwałość, co sprawia, że ma znaczenie dla środowiska [5]. Ciągłe wprowadzanie do środowiska z gospodarstw domowych, rolnictwa i szpitali budzi obawy dotyczące ekotoksyczności, rozprzestrzeniania się oporności i długoterminowego wpływu na społeczności mikroorganizmów.

Równolegle mikroplastiki (MPs) stały się wszechobecnymi zanieczyszczeniami, pochodzącymi z degradacji większych tworzyw sztucznych i produktów przemysłowych. Ich mały rozmiar, niska gęstość i hydrofobowość sprzyjają rozprzestrzenianiu się w systemach wodnych, gdzie mogą pozostawać w zawieszeniu, gromadzić się w osadach lub wchodzić w interakcje z organizmami. MPs szybko pokrywają się biofilmami, zmieniając ich właściwości chemiczne powierzchni i wpływ na środowisko [6-8]. Co ważne, MPs mogą pełnić rolę nośników antybiotyków, a ich sorpcja jest napędzana przez oddziaływania hydrofobowe, elektrostatyczne, wiązania wodorowe i oddziaływania π–π. Skuteczność sorpcji zależy od rodzaju polimeru, powierzchni i warunków atmosferycznych, natomiast biofilmy mogą dodatkowo zwiększać retencję lub inicjować biodegradację [9,10].

Współwystępowanie cząstek mikroplastików i antybiotyków komplikuje przewidywania dotyczące losów antybiotyków. Sorpcja zmniejsza frakcję

swobodnie rozpuszczoną, potencjalnie obniżając ostrą toksyczność, ale także przedłuża trwałość w środowisku i przewlekłą ekspozycję. Ponadto antybiotyki związane z MP mogą w różny sposób oddziaływać z błonami bakteryjnymi, wpływać na ich wchłanianie i zmieniać strukturę społeczności mikroorganizmów. Pomimo tych implikacji niewiele wiadomo na temat interakcji β-laktamów z MPs. Większość badań koncentruje się na fluorochinolonach i tetracyklinach, natomiast informacje na temat ampicyliny są nadal nieliczne [11,12].

W niniejszym badaniu zajęto się tymi lukami, badając, w jaki sposób MPs modulują losy ampicyliny w środowisku. Zastosowano podejście wielopoziomowe: (i) charakterystyka sorpcji ampicyliny na nowych i starzonych MPs; (ii) ocena wpływu MPs na oddziaływanie antybiotyku na komórki modelowej bakterii, na przykładzie szczepu *Pseudomonas putida KT2440*; oraz (iii) ocena biodegradacji w społecznościach mikroorganizmów wodnych przystosowanych i nieprzystosowanych na ekspozycję na antybiotyk.

Postawiono hipotezę, że cząstki mikroplastiku zmniejszają biodostępność i toksyczność ampicyliny poprzez sorpcję, zakłócają transport błonowy i opóźniają degradację mikrobiologiczną. Oczekiwano jednak, że przystosowane społeczności mikrobiologiczne przezwyciężą te skutki.

W pierwszym etapie badań określono efektywne stężenie ampicyliny powodujące 50% inhibicję wzrostu modelowego szczepu *Pseudomonas putida*. Stwierdzono, że wraz ze wzrostem stężenia antybiotyku żywotność bakterii malała, a wartość EC_{50} wynosiła 11,53 mg/L. Kolejne doświadczenie dotyczyło określenia zmiany toksyczności ampicyliny wobec *P. putida* w obecności mikropolimerów (PSv, PSaq, PEv, PEaq). Uzyskane wyniki wskazały, że zarówno polistyren, jak i polietylen wpływają na obniżenie potencjalnie uzyskanego stężenia ampicyliny poprzez sorpcje na ich powierzchni, a to przekłada się na obniżenie toksyczności antybiotyku wobec bakterii.

Ostatnim etapem badań była ocena biodegradacji ampicyliny w obecności mikroplastiku. Wykazano, że mikroorganizmy natywne, obecne w wodzie pobranej z Zalewu Lipówka w powiecie Wrzesińskim (województwo wielkopolskie), zachowały zdolność przetrwania w obecności antybiotyku. Obserwowany wzrost biochemicznego zapotrzebowania na tlen dowodził, że bakterie wykorzystywały ampicylinę jako źródło węgla, co wskazuje na jej biodegradację.

Wykazano, że mikroplastiki obniżają biodostępność i toksyczność antybiotyku poprzez sorpcję, ale jednocześnie mogą wydłużać jego obecność w środowisku, podczas gdy społeczności mikrobiologiczne zachowują zdolność do jego degradacji.

Badania zostały sfinansowane przez Narodowe Centrum Nauki w Polsce, OPUS 21, numer grantu: DEC- 2021/41/B/NZ9/03981. Tytuł grantu brzmi: „Wielopoziomowe relacje między obecnością mikro-/nanoplastiku (MNP) w glebie a ilością i dostępnością wody, a także sorpcją modelowych ksenobiotyków w kontekście kinetyki biodegradacji i zmian w społecznościach mikroorganizmów glebowych".

Literatura:

[1] D.P. Häder, A.T. Banaszak, V.E. Villafañe, M.A. Narvarte, R.A. González, E.W. Helbling, *Sci. Total Environ.* (2020) 713, 136586.
[2] A. Caneschi, A. Bardhi, A. Barbarossa, A. Zaghini, *Antibiotics* (2023) 12, 382.
[3] D. Muloi, E.M. Fèvre, J. Bettridge, R. Rono, D. Ong'are, J.M. Hassell, M.K. Karani, P. Muinde, B. van Bunnik, A. Street, M. Chase-Topping, A.B. Pedersen, M.J. Ward, M. Woolhouse, *J. Glob. Health* (2019) 9, 020412.
[4] J. Garau, Eur. J. Clin. Microbiol. *Infect. Dis.* (2005) 24, 83–99.
[5] A. Tsuji, E. Nakashima, S. Hamano, T. Yamana, *J. Pharm. Sci.* (1978) 67, 1059–1066.
[6] S.M. Mitchell, J.L. Ullman, A.L. Teel, R.J. Watts, *Sci. Total Environ*. (2014) 466–467, 547–555.
[7] G. Kibria, D. Nugegoda, A.K.Y. Haroon, Microplastic Pollution: Global Overview (2022) 133–166.
[8] C.D. Rummel, A. Jahnke, E. Gorokhova, D. Kühnel, M. Schmitt-Jansen, *Environ. Sci. Technol. Lett*. (2017) 4, 258–267.
[9] J. Li, K. Zhang, H. Zhang, *Environ. Pollut*. (2018) 237, 460–467.
[10] Z. Zheng, Y. Huang, L. Liu, L. Wang, J. Tang, *J. Hazard. Mater*. (2023) 459, 132579.
[11] C. Mejías, J. Martín, J.L. Santos, I. Aparicio, E. Alonso, Aquat. *Toxicol.* (2024) 271, 106934.
[12] A. Puckowski, W. Cwięk, K. Mioduszewska, P. Stepnowski, A. Białk-Bielińska, *Chemosphere* (2021) 263, 127976.

ANALIZA CHEMICZNA ZWIĄZKÓW WYSTĘPUJĄCYCH W ZIELU DZIURAWCA ZWYCZAJNEGO (*Hypericumperforatum L.*) ORAZ ICH WPŁYW NA GLIKACJĘ BIAŁEK W MODELU BSA

Paweł Rychlewski[*1,2], Jacek Rogalski[3], Barbara Frąszczak[3], Joanna Zembrzuska[2], Sylwia Mildner-Szkudlarz[1]

[1]Wydział Nauk o Żywności i Żywieniu, Uniwersytet Przyrodniczy, Wojska Polskiego 31, 60-624 Poznań
[2]Wydział Technologii Chemicznej, Politechnika Poznańska, Berdychowo 4, 61-131 Poznań
[3]Wydział Rolnictwa, Ogrodnictwa i Biotechnologii, Uniwersytet Przyrodniczy, Wojska Polskiego 28, 60-637Poznań
**pawel.rychlewski@up.poznan.pl*

Dziurawiec zwyczajny (*Hypericumperforatum L.*) jest popularnie występującą w naszych szerokościach geograficznych rośliną zielną. Charakteryzuje się on właściwościami prozdrowotnymi oraz leczniczymi w zakresie łagodzenia zaburzeń psychicznych czy wspomagania walki z alergiami i stanami zapalnymi w organizmie. W ekstraktach i naparach sporządzonych z tej rośliny wykryto związki z grupy kwasów fenolowych, flawonoidów, hiperforyn oraz unikalne dla tego gatunku hiperycyny [1]. Ostatnie z wymienionych posiadają zdolność do blokowania działania enzymu monoaminooksydazy oraz mechanizmu wychwytu zwrotnego amin katecholowych w układzie nerwowym organizmu człowieka. Prowadzi to do wzrostu stężeń serotoniny, dopaminy oraz noradrenaliny w przestrzeniach synaptycznych synaps chemicznych. Następnie proces ten powoduje zwiększoną stymulację odpowiednich receptorów na błonach postsynaptycznych, czego efektem jest zwiększenie motywacji, obniżenie poziomu stresu oraz ogólna poprawa samopoczucia osoby zażywającej. Dzieje się to poprzez dodatkową stymulację układów dopaminergicznego, serotoninergicznego oraz noradrenalinowego w ośrodkowym układzie nerwowym [2].

Podobne mechanizmy wykorzystują również syntetyczne leki przeciwdepresyjne z grup SSRI, SNRI oraz iMAO. Różnica polega na selektywności, z jaką konkretne leki zwiększają aktywację różnych układów w mózgu. Leki z grupy SSRI (*Serotonin Selective Reuptake Inhibitors*) powodują głównie wzrost aktywności serotoniny w mózgach ssaków, kiedy inne, takie jak SNRI (*Selective Noradrenaline Reuptake*

Inhibitors) prowadzą do zwiększonego przekaźnictwa noradrenalinowego oraz dopaminowego. Leki z grupy DRI (*Dopamine Reuptake Inhibitors*) oddziałują głównie na układ dopaminowy, a inhibitory monoaminooksydacy (iMAO) zwiększają stężenie wszystkich wymienionych wcześniej neuroprzekaźników wraz z innymi neurotransmiterami, na przykład z glutaminą czy kwasem γ-aminomasłowym [2].

Dziurawiec zwyczajny bogaty jest również w całą gamę związków przeciwutleniających. Główną grupę stanowią tu pochodne kwercetyny takie jak: rutyna, hiperozyd, izokwercetyna, biapigenina, astilbina, mikelianina i inne pochodne cukrowe. Duże znaczenie przeciwutleniające mają również kwasy fenolowe, spośród których najpowszechniej występującym jest kwas chlorogenowy. Wysokie właściwości antyoksydacyjne posiadają również hiperycyna oraz pseudohiperycyna, które należą do grupy związków polifenolowych [3].

Kwercetyna wraz ze swoimi pochodnymi posiadają, poza dobrze udokumentowanymi zdolnościami wychwytu reaktywnych rodników, właściwości antyglikacyjne [4]. Reakcja glikacji jest reakcją chemiczną zachodzącą pomiędzy reaktywnymi cukrami redukującymi oraz aminokwasami, białkami oraz peptydami. Glikacja białek zachodzi zarówno wewnątrz organizmów żywych jak i podczas obróbki termicznej pożywienia [5]. Powstające związki odpowiedzialne są między innymi za charakterystyczne właściwości sensoryczne pieczywa, wyrobów cukierniczych czy wyrobów alkoholowych - wina, piwa lub miodów pitnych. Inne posiadają udokumentowane negatywne działanie biologiczne na ustrój człowieka, prowadząc do nadmiernego stresu oksydacyjnego, rozregulowania działania układu odpornościowego, uszkodzeń tkanek czy strukturalnych zmian w obrębie enzymów. Patologie te prowadzić mogą do rozwoju Alzheimera, nowotworów, chorób zwyrodnieniowych kości i stawów, chorób układu krążenia, chorób autoimmunologicznych [5-7].

W przeprowadzonych badaniach prowadzono uprawę roślin dziurawca zwyczajnego z wykorzystaniem różnych biostymulatorów wzrostu. Próby badawcze zróżnicowano również na te poddane oraz niepoddane stresowi suszy. Po zbiorze materiał badawczy zamrożono oraz wysuszono metodą sublimacyjną z wykorzystaniem liofilizatora. Następnie uzyskany susz roślinny został ręcznie rozdrobniony w kamiennym moździerzu oraz poddany ekstrakcji metanolowej.

Przygotowane roztwory przebadane zostały z wykorzystaniem czterech metod antyoksydacyjnych (ABTS, FRAP, FC, DPPH) oraz wykonano badania chromatograficzne, mające na celu jakościowe i ilościowe oznaczenie stężeń związków takich jak: kwercetyna, rutyna, hiperozyd, hiperforyna, hiperycyna oraz pseudohiperycyna za pomocą technik HPLC-MS/MS. Po uzyskaniu charakterystyki chemicznej badanych suszów roślinnych sprawdzono ich aktywność antyglikacyjną w modelach BSA (*Bovine Serum Albumin*) z dodatkiem glukozy oraz jednego z powstających z glukozy di-karbonyli: metylogiloksalu (MGO). Testowanych było 5 różnych dodatków objętościowych przygotowanych ekstraktów. Sprawdzono również działanie czystych chemicznie standardów kwercetyny, rutyny oraz hiperozydu w opisanych modelach.

Przeprowadzone badania umożliwiły określenie właściwości antyglikacyjnych związków występujących w zielu dziurawca zwyczajnego oraz ekstraktów pozyskanych z jego suszów.

Podziękowania dla: Pani dr hab. inż. Joanny Zembrzuskiej za pomoc w opracowaniu metod analitycznych: Pani dr hab. Inż. Barbary Frąszczak za przygotowanie materiału badawczego oraz Pani Prof. UPP dr hab. Sylwii Mildner-Szkudlarz za pomoc merytoryczną w badaniach w temacie glikacji białek. Projekt sfinansowano ze środków Ministerstwa Nauki i Szkolnictwa Wyższego w ramach Strategii Uniwersytetu Przyrodniczego w Poznaniu w latach 2024-2026 w zakresie doskonalenia badań naukowych i prac rozwojowych w priorytetowych obszarach badawczych; projekt nr: 5/W/5a/JG/2024.

Literature:

[1] P. Rychlewski; E. Kamgar; S. Mildner-Szkudlarz; P. Ł. Kowalczewski; J. Zembrzuska, *Open Chem*. (2023), 21, 20220347.

[2] M. Zając; E. Pawełczyk; A. Jelińska, Chemia leków podręcznik dla studentów farmacji i farmaceutów (2006), Poznań.

[3] G. Jurgenliemk; A. Nahrstedt, *Planta. Med.* (2002), 68, 88-91.

[4] X. Li; T. Zheng; S. Sang; L. Lv, *J. Agric. Food Chem*. (2014), 62(50).

[5] K. Nawotny; D. Schroter; M Schreiner; T. Grune, *Ageing Res. Rev.* (2018), 47, 55-66.

[6] S.H. Liu; W.H.H. Sheu; M.R. Lee; W.J. Lee; Y.C. Yi; T.J. Yang; J.F. Jen; H.C. Pan; C.C. Shen, *J. Pathol*. (2012), 230(2), 215-227.

[7] Y. Liu; L. Lu; S. Yuan; Y. Guo; W. Yao; W. Zhou; H. Yu, *J. Food Compos. Anal.* (2023), 120, 105350.

POCHODNE KWASU FERULOWEGO JAKO POTENCJALNE ZWIĄZKI NEUROPROTEKCYJNE

Natalia Podolak[*1], Ewa Janus[1]

[1] *Wydział Technologii i Inżynierii Chemicznej, Zachodniopomorski Uniwersytet Technologiczny w Szczecinie, al. Piastów 42, 71-065 Szczecin*
[*] *natalia.podolak@zut.edu.pl*

Choroba Alzheimera (*ang. Alzheimer's Disease*, AD) to jedna z najpoważniejszych chorób neurodegeneracyjnych, będąca najczęstszą przyczyną otępienia. Charakteryzuje się postępującą utratą pamięci, a także zaburzeniami funkcji poznawczych. Zmiany neurodegeneracyjne obserwowane w przebiegu tej choroby mogą być wynikiem wielu czynników, takich jak stres oksydacyjny, odkładanie się amyloidu-β oraz obniżony poziom acetylocholiny. Obecnie dostępne metody leczenia i spowalniania postępu choroby są znacznie ograniczone. Najczęściej stosuje się inhibitory acetylocholinoesterazy, które poprzez hamowanie rozkładu acetylocholiny zwiększają transmisję cholinergiczną w mózgu. Złożoność patogenezy choroby Alzheimera oraz ograniczenia terapii farmakologicznej sprawiają, że nadal intensywnie poszukuje się nowych strategii terapeutycznych, ukierunkowanych zarówno na zapobieganie, jak i spowalnianie postępu choroby.

Wśród naturalnych związków fenolowych szczególne zainteresowanie budzi kwas ferulowy (kwas (E)-3-(4-hydroksy-3-metoksyfenylo)prop-2-enowy) (rys. 1), który wykazuje właściwości antyoksydacyjne i przeciwzapalne, a także zdolność oddziaływania na enzymy układu cholinergicznego. Dzięki tym właściwościom kwas ferulowy oraz jego pochodne stanowią obiecujące związki do dalszych badań jako potencjalne leki w terapii AD [1].

Kwas ferulowy naturalnie występuje w ścianach komórkowych wielu roślin, gdzie pełni funkcję ochronną, m.in. przed szkodliwym promieniowaniem UV. Jego silne właściwości antyoksydacyjne wynikają z obecności grupy hydroksylowej oraz metoksylowej w pierścieniu aromatycznym, a także z obecności sprzężonych wiązań podwójnych w jego strukturze [2]. Te elementy umożliwiają kwasowi ferulowemu efektywne neutralizowanie reaktywnych form tlenu (ROS), co czyni go obiecującym związkiem w kontekście neuroprotekcji.

Niestety zastosowanie kwasu ferulowego w terapii jest istotnie ograniczone ze względu na jego niską rozpuszczalność w wodzie i w płynach ustrojowych, co przekłada się na ograniczoną absorpcję w przewodzie pokarmowym, a w konsekwencji – na niską biodostępność oraz zmniejszoną skuteczność terapeutyczną. Dodatkowo, kwas ferulowy cechuje się niską stabilnością i jest podatny na degradację pod wpływem wilgoci oraz podwyższonej temperatury. Czynniki te stanowią istotne wyzwania w opracowaniu skutecznych form kwasu ferulowego przeznaczonych do stosowania terapeutycznego.

W celu poprawy właściwości farmakokinetycznych kwasu ferulowego, podejmuje się jego modyfikacje strukturalne. Jedną z takich metod jest przekształcenie kwasu ferulowego w sole, w których anion ferulanowy łączony jest z odpowiednimi kationami nieorganicznymi lub organicznymi.

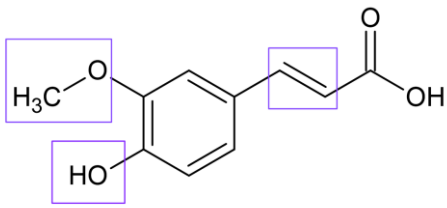
Celem prezentowanej pracy była modyfikacja kwasu ferulowego z wykorzystaniem estrów alkilowych (etylowych, izopropylowych i propylowych) L-tyrozyny oraz L-fenyloalaniny, a następnie ocena wpływu tych modyfikacji na właściwości antyoksydacyjne oraz neuroprotekcyjne otrzymanych pochodnych. Syntezowane związki zostały zidentyfikowane za pomocą spektroskopii NMR oraz FT-IR. Określono również ich podstawowe właściwości fizykochemiczne, takie jak temperatury przemian fazowych oraz stabilność termiczna, wykorzystując analizę termograwimetryczną (TG) i skaningową kalorymetrię różnicową (DSC). Dodatkowo oceniono rozpuszczalność pochodnych w wodzie oraz w roztworach buforowych imitujących płyny ustrojowe (PBS), a także wyznaczono współczynnik podziału oktanol/woda (logP), który dostarcza informacji o lipofilowości związków. Właściwości antyoksydacyjne kwasu ferulowego oraz otrzymanych pochodnych oceniono z wykorzystaniem testów DPPH oraz ABTS, które umożliwiają określenie zdolności związków do neutralizacji wolnych rodników, odpowiednio rodnika 2,2-diphenylo-1-pikrylohydrazylu ($DPPH^{\bullet}$) i 2,2’-azobis-3-etylobenzotiazolino-6-sulfonianu ($ABTS^{\bullet+}$). Dodatkowo za pomocą testu ORAC określono zdolność badanych pochodnych do pochłaniania reaktywnych form tlenu, co stanowi istotny wskaźnik potencjału antyoksydacyjnego w warunkach zbliżonych do biologicznych. Ponadto oceniono aktywność otrzymanych pochodnych wobec cholinoesteraz wykorzystując modelowy układ enzymatyczny zawierający acetylocholinoesterazę (AChE) pochodzącą z węgorza elektrycznego.

Przeprowadzone badania umożliwiły ocenę wpływu modyfikacji strukturalnych kwasu ferulowego na właściwości fizykochemiczne i biologiczne.

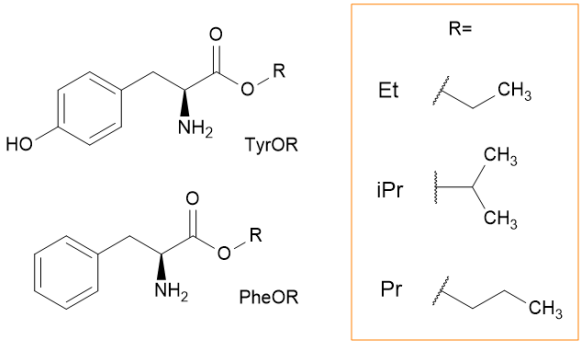
Otrzymane sole kwasu ferulowego wykazywały znacznie lepszą rozpuszczalność w wodzie w porównaniu do związku wyjściowego. Najwyższą rozpuszczalnością charakteryzowały się pochodne z estrami etylowymi L-tyrozyny i L-fenyloalaniny, których rozpuszczalność była odpowiednio 40-krotnie i ponad 11-krotnie wyższa niż w przypadku niemodyfikowanego kwasu ferulowego. Dodatkowo, otrzymane pochodne wykazywały większą hydrofilowość niż kwas ferulowy. Wartości logP wynosiły od -0,1 do 0,2.

Zastosowane metody oznaczania aktywności antyoksydacyjnej – DPPH i ABTS – potwierdziły, że wszystkie pochodne wykazują porównywalną lub wyższą aktywność, w porównaniu do kwasu ferulowego. W szczególności test ORAC wykazał, że pochodne z estrami alkilowymi L-tyrozyny charakteryzowały się najwyższą zdolnością pochłaniania wolnych rodników tlenowych, osiągając aktywność rzędu 0,23-0,24 mmol Troloxu/L, co stanowi wartość ok. 1,5 -krotnie wyższą niż dla związku wyjściowego.

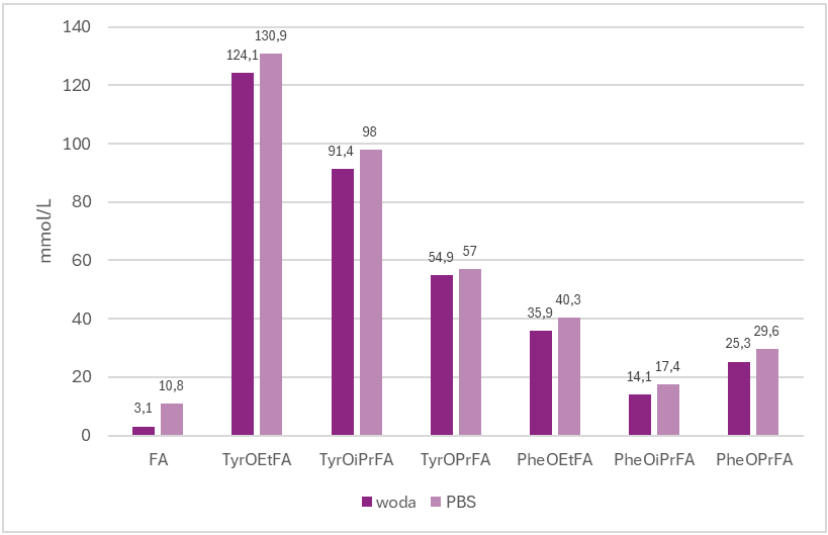
Badania aktywności wobec acetylocholinoesterazy wykazały, że otrzymane pochodne posiadają wyraźnie wyższą aktywność inhibicyjną niż kwas ferulowy. Największą skuteczność hamowania enzymu AChE zaobserwowano dla soli kwasu ferulowego z estrem izopropylowym L-fenyloalaniny, dla której wartość IC_{50} wynosiła 2,62 mM, w porównaniu do 8,70 mM dla niemodyfikowanego kwasu ferulowego.



Rys. 1. Struktura kwasu ferulowego (FA). Grupy funkcyjne odpowiedzialne za właściwości antyoksydacyjne



Rys. 2. Struktura estrów etylowych, izopropylowych i propylowych L-tyrozyny oraz L-fenyloalaniny



Rys. 3. Rozpuszczalność kwasu ferulowego (FA) i otrzymanych pochodnych w wodzie oraz w roztworze PBS (pH 7,4)

Literatura:

[1] S. Di Giacomo, E. Percaccio, M. Gullì, A. Romano, A. Vitalone, G. Mazzanti, S. Gaetani, S. Di Sotto, *Nutrients* (2022), 14, 3709

[2] K. Zduńska, A. Dana, A. Kolodziejczak, and H. Rotsztejn, *Skin Pharmacol. Physiol.* (2018), 31, 332–336

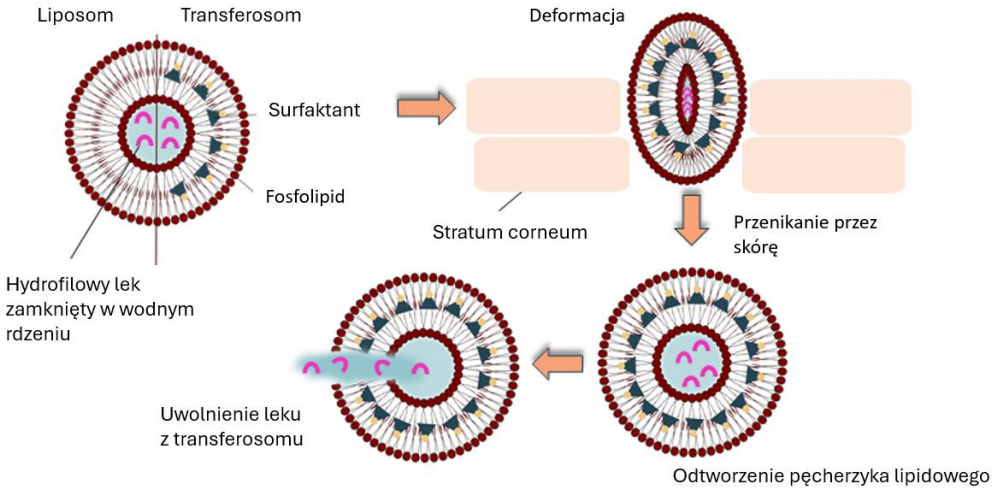
MODYFIKACJA MONOWARSTW LIPIDOWYCH ZA POMOCĄ ROZPUSZCZALNYCH SURFAKTANTÓW: ŚCIEŻKA DO ULEPSZONYCH ULTRADEFORMOWALNYCH NOŚNIKÓW LEKÓW

Alicja Przybylska[*1], Katarzyna Dopierała[1] , Bożena Michniak-Kohn[2,3]

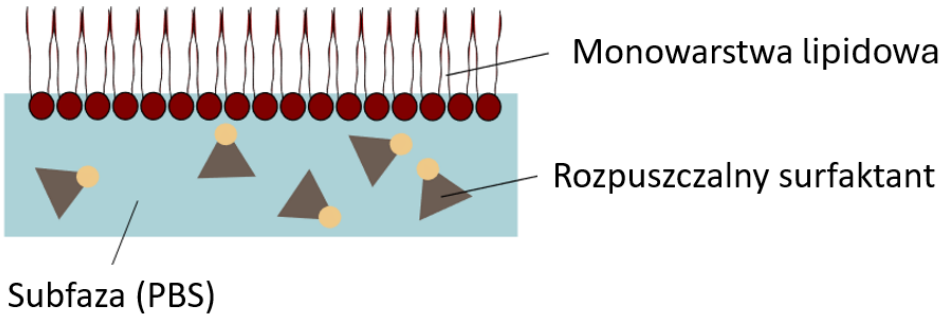
[1]Wydział Technologii Chemicznej, Politechnika Poznańska, Berdychowo 4, 60-965 Poznań
[2]Ernest Mario School of Pharmacy, Uniwersytet Rutgers – Uniwersytet Stanowy New Jersey, 160 Frelinghuysen Road, Piscataway, NJ 08854, Stany Zjednoczone
[3]Center for Dermal Research, Uniwersytet Rutgers – Uniwersytet Stanowy New Jersey, 145 Bevier Road, Piscataway, NJ 08854, Stany Zjednoczone
[*]alicja.przybylska@doctorate.put.poznan.pl

Transferosomy, jako ultradeformowalne pęcherzyki lipidowe, mają duży potencjał przenikania przez barierę skórną i efektywnego dostarczania leków. Kluczowym składnikiem tych formulacji jest tzw. aktywator krawędzi, który moduluje płynność błony oraz jej podatność na deformację, zwiększając w ten sposób transport przez skórę, jak pokazano na Rys. 1. W niniejszej pracy, prezentujemy nowe, zintegrowane podejście do oceny potencjału różnych rozpuszczalnych surfaktantów - Tween® 20, Tween® 60, Tween® 80 (Croda International) oraz cholanu sodu – jako skutecznych aktywatorów krawędzi. Połączyliśmy badania monowarstw z analizami dwuwarstw lipidowych w celu wytypowania najbardziej odpowiedniego związku do formulacji opartych na 1,2-dioleoylo-3-trimetyloamoniopropanie (DOTAP) (Rys. 2). Spośród badanych surfaktantów najlepsze wyniki uzyskał cholan sodu, który umożliwił powstanie transferosomów o optymalnej płynności; jednocześnie zidentyfikowaliśmy istotną rolę stężenia surfaktantu w kontroli tego parametru dwuwarstwy lipidowej. Zjawisko to przypisano oddziaływaniom elektrostatycznym pomiędzy dodatnio naładowanym DOTAP, a ujemnie naładowanym cholanem sodu (SC). SC oraz Tween 80 okazały się najbardziej obiecującymi surfaktantami pod względem właściwości lepkosprężystych. Badania transferosomów metodą mikroskopii sił atomowych wykazały dominującą rolę SC w kontroli większości parametrów nanomechanicznych, z wyjątkiem adhezji. Wnioski płynące z badań monowarstw były spójne z wynikami analiz dwuwarstw, co potwierdza poprawność i potencjał naszego podejścia. Nasze badania wnoszą wkład w rozwój projektowania

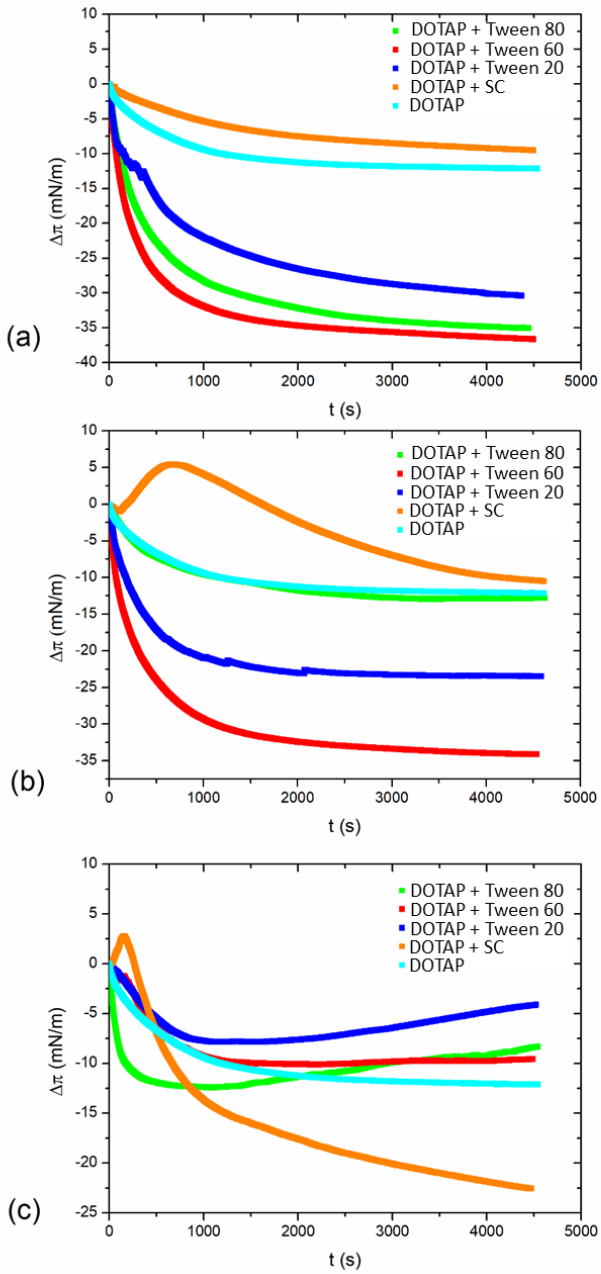
transferosomów, wprowadzając nową, mechanistyczną perspektywę, którą można bezpośrednio zastosować w ramach koncepcji Quality by Design.



Rys. 1. Struktura liposomu oraz transferosomu, a także mechanizm przenikania transferosomu przez barierę skórną.



Rys. 2. Monowarstwa lipidowa utworzona na buforowanej subfazie wodnej w obecności rozpuszczalnych surfaktantów.



Rys. 3. Zmiany ciśnienia powierzchniowego w czasie, zmierzone jako odpowiedź na iniekcję surfaktantu pod monowarstwę zbudowaną z DOTAP. Stężenia surfaktantu są takie same w każdym panelu i równe 0.04 (a), 0.4 (b) oraz 2.0 µg/mL (c).

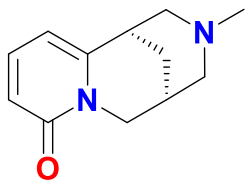
Praca została sfinansowana ze środków Ministerstwa Nauki i Szkolnictwa Wyższego w ramach projektu 0912/SBAD/2501.

N-METYLOCYTYZYNA – WŁAŚCIWOŚCI SPEKTRALNE I FOTOFIZYCZNE

Anna K. Przybył[*1], Ewa Krystkowiak[1]

[1]*Wydział Chemii, Uniwersytet im. Adama Mickiewicza w Poznaniu, Uniwersytetu Poznańskiego 8, 61-614 Poznań*
[*]*anna.przybyl@amu.edu.pl*

N-metylocytyzyna (Rys. 1) jest alkaloidem chinolizydynowym, pochodną (-)-cytyzyny, której trójpierścieniowa struktura zawiera układ amidowy oraz grupę *N*-metylową. Związek ten, wykazujący znaną bioaktywność, podobnie jak cytyzyna, występuje naturalnie w roślinach z rodziny bobowatych, ale w mniejszych ilościach m.in. w *Baptysia tinctoria*, *Laburnum anagyroides* oraz *Cimifuga racemosa* [1, 2].



Rys. 1. Wzór strukturalny N-metylocytyzyny

W kontekście układów biologicznych *N*-metylocytyzyna i jej pochodne były badane pod kątem ich powinowactwa i aktywności wobec różnych podtypów receptorów nikotynowych (nAChR) oraz modeli błon lipidowych [2-5].

Cennych informacji o strukturze (konformacji) cząsteczek i oddziaływaniach w układach biologicznych *N*-metylocytyzyny może dostarczyć określenie właściwości spektralnych tego związku w roztworach [6, 7]. Badania spektralne i fotofizyczne (-)-cytyzyny w rozpuszczalnikach o różnej polarności pokazały, że związek ten w *n*-heksanie oraz acetonitrylu, zarówno w stanie podstawowym S_0 jak i wzbudzonym S_1, występuje w postaci dwóch konformerów krzesłowych. Stwierdzono, że w przypadku obu konformerów cytyzyny w *n*-heksanie (niepolarnym rozpuszczalniku) fluorescencja zachodzi ze stanu wzbudzonego $S_1(n,\pi^*)$. Inna sytuacja ma miejsce w polarnym acetonitrylu, gdzie oba konformery emitują ze stanu $S_1(\pi,\pi^*)$. W rozpuszczalnikach protycznych, zarówno w stanie podstawowym S_0 jak i wzbudzonym S_1, cytyzyna tworzy kompleksy z rozpuszczalnikiem przez międzycząsteczkowe wiązania wodorowe [6, 8, 9]. Jednakże, dla *N*-metylocytyzyny i jej pochodnych dostępne są w literaturze tylko pojedyncze wyniki absorpcyjnych i emisyjnych badań spektralnych. Widmo absorpcji *N*-metylocytyzyny w wodzie charakteryzuje się dwoma intensywnymi pasmami z maksimami λ_A^{max}=231 nm i λ_A^{max}=306 nm oraz słabym pasmem

z maksimum λ_A^{max}=295 nm [7], natomiast w metanolu długofalowe pasmo posiada maksimum λ_A^{max}=303 nm [1, 10]. Wyniki obliczeń teoretycznych wskazują na brak różnic w widmach absorpcji dwóch możliwych konformerów *N*-metylocyctyzyny i przypisują pasma absorpcji przejściom $\pi\rightarrow\pi^*$ i $n\rightarrow\pi^*$ [7]. Mimo różnic w kształcie widm absorpcji i emisji zmierzonych dla kilku 3-amino pochodnych *N*-metylocytyzyny w wodzie, charakteryzują się one podobnym położeniem maksimum długofalowego pasma absorpcji λ_A^{max}~320 nm z molowym współczynnikiem absorpcji ε^{max}=800–900 $mol^{-1}dm^3cm^{-1}$ oraz maksimum pasma fluorescencji λ_F^{max}=402-405 nm. Wyznaczone dla tych pochodnych wydajności kwantowe fluorescencji wynoszą ϕ_F~0,055, a czasy życia w stanie wzbudzonym S_1 τ_F~1,3–2,6 ns [11].

Celem prezentowanego projektu było określenie zależności właściwości spektralnych, absorpcyjnych i emisyjnych, oraz wydajności kwantowej fluorescencji *N*-metylocytyzyny od właściwości otoczenia – rozpuszczalnika.

N-metylocytyzyna zastosowana do badań została otrzymana w warunkach laboratoryjnych z (-)-cytyzyny w reakcji z CH_3I w acetonie [12]. Badania były prowadzone w rozpuszczalnikach oddziałujących z tym związkiem wyłącznie niespecyficznie, różniących się polarnością, *n*-heksanie (Sigma-Aldrich, ≥97%), 1-chloro-*n*-butanie (POCH, ≥99,8%) i acetonitrylu (chemsolve, ≥99,9%) oraz w rozpuszczalnikach protycznych charakteryzujących się zdolnością do tworzenia wiązań wodorowych typu donorowego, 1,1,1,3,3,3-heksafluoroizopropanolu (Merck, ≥99,7%), HFIP, 3,3,3-trifluoroetanolu (Merck, ≥99,7%), TFE, i wodzie (POCH, HPLC). Pomiary widm absorpcji wykonano na spektrofotometrze Jasco V-650, a widm emisji na spektrofluorymetrze Jobin Yvon-Spex Fluorolog 3-22. Widma emisji i wzbudzenia emisji zostały skorygowane na czułość układu detekcji. Wydajność kwantowa fluorescencji, ϕ_F, została wyznaczona metodą wzorca względem siarczanu chininy w 0,05 M H_2SO_4 (ϕ_F = 0,52) [13]. Wszystkie pomiary wykonano w temperaturze pokojowej, *n*-heksan, 1-chlor-*n*-butan i acetonitryl osuszono sitami A3.

W badaniach *N*-metylocytyzyny w rozpuszczalnikach oddziałujących wyłącznie niespecyficznie zaobserwowano hipsochromowe przesunięcie maksimum długofalowego pasma absorpcji, λ_A^{max}, i maksimum pasma fluorescencji, λ_F^{max}, oraz wzrost wydajności kwantowej fluorescencji, ϕ_F, ze wzrostem polarności

rozpuszczalnika, podobnie jak dla cytyzyny [6, 8, 9]. Wraz ze wzrostem polarności rozpuszczalnika rośnie również wartość przesunięcia Stokes'a, ν_{A-F}^{max} (Tabela 1). Natomiast, w rozpuszczalnikach protycznych λ_A^{max} jest przesunięte znacząco hipsochromowo, przy czym wielkość przesunięcia rośnie ze wzrostem wartości parametru kwasowości Kamleta-Tafta, α. Obserwuje się również hipsochromowe przesunięcie λ_F^{max}. Ze wzrostem wartości parametru α wielkość tego przesunięcia maleje, rośnie natomiast ϕ_F (Tabela 1). Wyniki te wskazują na tworzenie przez cząsteczki *N*-metylocytyzyny z cząsteczkami rozpuszczalników protycznych kompleksów poprzez wiązania wodorowe. Znaczące przesunięcia pasm w widmach są wynikiem zmian energii tych wiązań w wyniku przejść elektronowych absorpcyjnych $S_0 \rightarrow S_1$ i emisyjnych $S_1 \rightarrow S_0$.

Tabela 1. Wpływ rozpuszczalnika na właściwości spektralne i fotofizyczne N-metylocytyzyny

Rozpuszczalnik	$f(\varepsilon, n^2)$	α	β	λ_A^{max}/nm ν_A^{max}/cm^{-1}	ε^{max} mol^{-1}dm^{3}cm^{-1}	λ_F^{max}/nm ν_F^{max}/cm^{-1}	ν_{A-F}^{max} cm^{-1}	ϕ_F
n-heksan	-0,0003	0,00	0,00	321 31150	6202	378 26450	4700	9,2×10^{-4}
1-chloro-*n*-butan	0,209	0,00	0,00	319 31350	6725	376 26590	4760	2,5×10^{-3}
acetonitryl	0,305	0,19	0,40	316 31640	7003	373 26810	4830	2,3×10^{-3}
HFIP	0,308	1,96	0,00	299 33440	7235	370 27030	6410	1,7×10^{-2}
TFE	0,318	1,51	0,00	303 33000	7347	359 27850	5150	6,9×10^{-3}
woda	0,320	1,17	0,47	305 32790	8043	361 27700	5090	2,2×10^{-3}

$f(\varepsilon, n^2) = ((\varepsilon - 1)/(2\varepsilon + 1)) - ((n^2 - 1)/(2n^2 + 1))$ – funkcja polarności rozpuszczalnika,
n – współczynnik załamania światła, ε – względna przenikalność elektryczna, α, β– parametry kwasowości i zasadowości Kamleta-Tafta

Widma fluorescencji *N*-metylocytyzyny we wszystkich rozpuszczalnikach zostały zmierzone dla kilku różnych długości fali wzbudzenia, λ_{wzb}, z zakresu długofalowego pasma absorpcji. Nie stwierdzono znaczącego wpływu λ_{wzb} na kształt i położenie pasma fluorescencji, z wyjątkiem nieznacznego batochromowego przesunięcia i poszerzenia pasma w rozpuszczalnikach protycznych w widmie zarejestrowanym przy najbardziej długofalowej wartości λ_{wzb}. Wynik ten potwierdza tworzenie przez cząsteczki *N*-metylocytyzyny z cząsteczkami rozpuszczalników protycznych kompleksów poprzez wiązania

wodorowe. Nie zaobserwowano znaczącej zależności wydajności kwantowej fluorescencji, ϕ_F, od λ_{wzb}.

Podsumowując, dla żadnego z analizowanych układów nie stwierdzono zależności kształtu i położenia widm wzbudzenia emisji od długości fali obserwacji, λ_{em}. Zarejestrowane widma są zgodne z widmami absorpcji, co wskazuje, że obserwowana emisja pochodzi od cząsteczek *N*-metylocytyzyny lub - w przypadku rozpuszczalników protycznych - kompleksów tego alkaloidu z rozpuszczalnikiem. W celu wykluczenia tworzenia dimerów lub większych agregatów cząsteczek *N*-metylocytyzyny w roztworze, wszystkie pomiary absorpcyjne i emisyjne zostały wykonane dla dwóch stężeń, $c=1\times10^{-4}$ i $c=1\times10^{-5}$ mol·dm^{-3}. Ponadto, nie stwierdzono oznak fotodegradacji *N*-metylocytyzyny, co stanowi istotny aspekt w kontekście jej potencjalnego zastosowania jako składnika preparatów farmaceutycznych lub innych substancji bioaktywnych.

Podziękowania: za nasiona złotokapu (*Laburnum anagyroides*) dyrekcji oraz pracownikom *Działu Dendrologii i Geografii Roślin - Ogród Botaniczny UAM w Poznaniu.*

Literatura:

[1] A. Petruczynik, K. Wróblewski, J. Misiurek, T. Plech, K. Szalast, K. Wojtanowski, T. Mroczek, G. Szymczak, M. Waksmundzka-Hajnos, P. Tutka *Toxins* (2020) 12, 557.

[2] A. E. M. Blom, H. R. Campello, H. A. Lester, T. Gallagher, D. A. Dougherty *J. Am. Chem. Soc.* (2019) 141, 15840–15849.

[3] Y. E. Slater, L. M. Houlihan, P. D. Maskell, R. Exley, I. Bermúdez, R. J. Lukas, A. C. Valdivia, B. K. Cassels *Neuropharmacol.* (2003) 44, 503-515.

[4] P. Rucktooa, C. A. Haseler, R. van Elk, A. B. Smit, T. Gallagher, T. K. Sixsma *J. Biol. Chem.* (2012) 287, 23283-23293.

[5] A. M. Bucci, A. Y. Bustos, M. d. l. A. Frias, A. E. Ledesma *ChemistrySelect* (2025) 10, e202402990.

[6] E. Krystkowiak, A. K. Przybył, M. Bayda-Smykaj, J. Koput, A. Maciejewski *Spectrochim. Acta A* (2018) 203, 375-382.

[7] F. C. Alvarez Escalada, E. Romano, S. A. Brandán, A. E. Ledesma *Mol. Phys.* (2022) 120, e1987544.

[8] E. Krystkowiak, A. K. Przybył, M. Bayda, J. Józkowiak, A. Maciejewski *J. Phys. Chem. A* (2017) 121, 5597-5604.

[9] A. K. Przybył, A. Huczyński, E. Krystkowiak *Molecules* (2025) 30, 3955.

[10] K. Wróblewski, A. Petruczynik, T. Tuzimski, D. Przygodzka, G. Buszewicz, P. Kołodziejczyk, P. Tutka *Molecules* (2019) 24, 2580.

[11] S. S. Borisevich, R. R. Kayumova, I. P. Tsypysheva, S. S. Ostakhov, S. L. Khursan *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.* (2017) 344, 192-198.

[12] V. Galasso, A. K. Przybył, V. Christov, B. Kovač, F. Asaro, E. Zangrando *Chem. Phys.* (2006) 325, 365-377.

[13] K. Suzuki, A. Kobayashi, S. Kaneko, K. Takehira, T. Yoshihara, H. Ishida, Y. Shiina, S. Oishi, S. Tobita *Phys. Chem. Chem. Phys.* (2009) 11, 9850-9860.

BADANIA STRUKTURALNE I TEORETYCZNE KOMPLEKSU GABAPENTYNY Z KWASEM *trans*-CYNAMONOWYM ORAZ JEGO WPŁYW NA PARAMETRY METABOLICZNE KOMÓREK GRANULOZY

Wiktoria Roj[*1], Anna Komasa[1], Mateusz Gołdyn[1,2], Elżbieta Bartoszak-Adamska[1], Ewelina Warzych[3]

[1]Wydział Chemii, Uniwersytet im. Adama Mickiewicza w Poznaniu, ul. Uniwersytetu Poznańskiego 8, 61-614 Poznań
[2]Centrum Zaawansowanych Technologii, Uniwersytet im. Adama Mickiewicza w Poznaniu, ul. Uniwersytetu Poznańskiego 10, 61-614 Poznań
[3]Wydział Medycyny Weterynaryjnej i Nauk o Zwierzętach, Uniwersytet Przyrodniczy w Poznaniu, ul. Wołyńska 33, 60-637 Poznań
**wikroj1@st.amu.edu.pl*

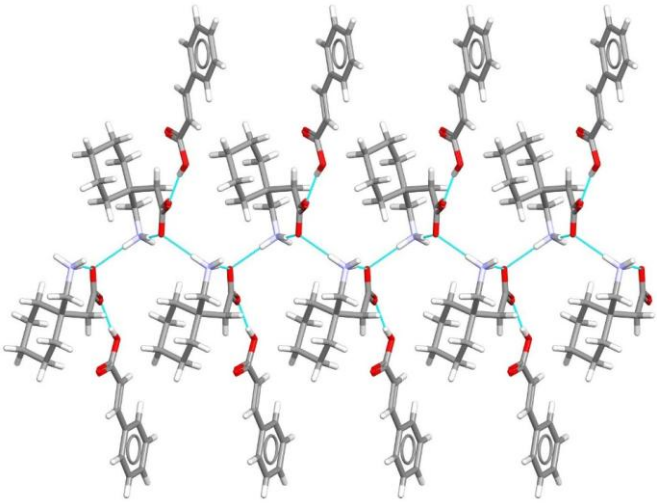
Gabapentyna (GAB) jest wykorzystywana jako lek przeciwpadaczkowy i przeciwdrgawkowy, jest również powszechnie stosowana w leczeniu bólu neuropatycznego. Istnieją dowody sugerujące, że spożywanie leków psychotropowych w okresie ciąży, w tym gabapentyny, może zwiększać ryzyko wystąpienia wrodzonych wad serca [1]. Badania u ludzi wykazały, że stosowanie gabapentyny w czasie ciąży może być związane z niską masą urodzeniową noworodków, a także może indukować przedwczesny poród [2].

Cząsteczka gabapentyny składa się z kwasu γ-aminomasłowego trwale połączonego z pierścieniem cykloheksanowym.

Celem przeprowadzonych badań było określenie struktury kompleksu gabapentyny z kwasem *trans*-cynamonowym GAB·CYN·H_2O oraz analiza oddziaływań poprzez wiązania wodorowe z wykorzystaniem Kwantowej Teorii Atomów w Cząsteczkach (QTAIM) i ocena wpływu suplementacji otrzymaną pochodną na wybrane parametry komórek ziarnistych (Gc) izolowanych ze świńskich pęcherzyków jajnikowych.

Kokrystalizacja gabapentyny (GAB) z kwasem *trans*-cynamonowym (CYN) jako koformerem prowadzi do otrzymania hydratu kokryształu GAB·CYN·H_2O, krystalizującego w jednoskośnej grupie przestrzennej $P2_1/c$. Stosunek stechiometryczny składników wynosi 1:1:1. Gabapentyna występuje w krysztale w postaci zwitterjonu. Zarówno ułożenie grup $-CH_2COO^-$ w pozycji aksjalnej i grupy $-CH_2NH_3^+$ w pozycji ekwatorialnej, oraz przyjęcie przez nie konformacji

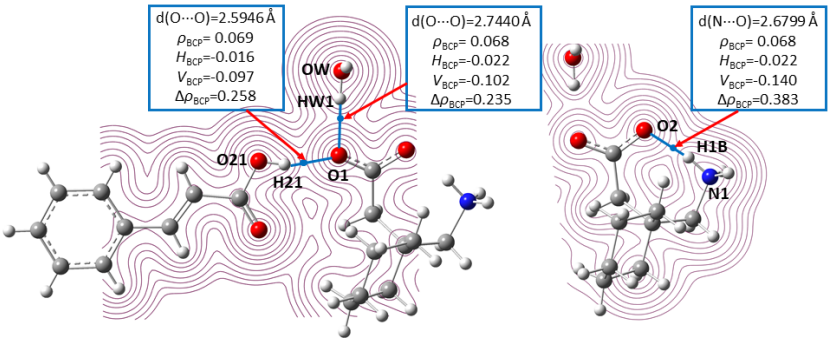
odpowiednio g^- oraz g^+ pozwoliło na utworzenie wewnątrzcząsteczkowego wiązania wodorowego N1-H1B···O2. Cząsteczki gabapentyny, połączone poprzez wiązania wodorowe N1-H1C···O2, tworzą łańcuch supramolekularny wzdłuż kierunku [010]. Grupy karboksylowe cząsteczek kwasu *trans*-cynamonowego pełnią funkcję donorów wiązania wodorowego do grup $-\mathrm{COO}^-$ gabapentyny. Cząsteczki te połączone są poprzez oddziaływania O21-H21···O1. Cząsteczki wody tworzą złożoną sieć wiązań wodorowych, łącząc ze sobą cząsteczki gabapentyny. Pełnią one rolę pojedynczego akceptora od grupy $-\mathrm{NH}_3^+$ (wiązanie wodorowe N1-H1A···OW) oraz podwójnego donora wiązań wodorowych (oddziaływania OW-HW1···O1 oraz OW-HW2···O2) (Rys. 1).



Rys. 1. Połączenia niekowalencyjne pomiędzy cząsteczkami gabapentyny oraz kwasu trans-cynamonowego w krysztale GAB·CYN·H_2O.

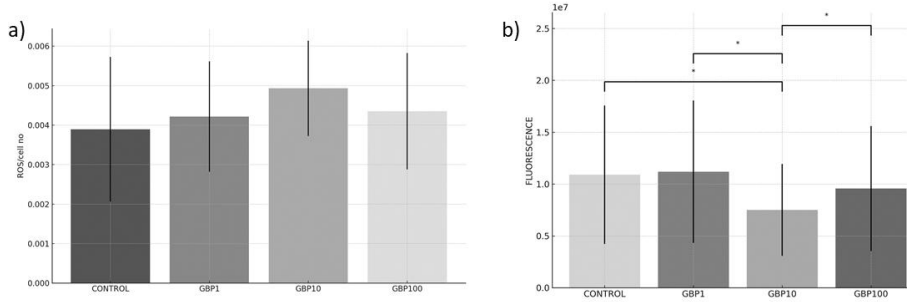
Oddziaływania pomiędzy cząsteczkami gabapentyny i kwasu cynamonowego scharakteryzowano z wykorzystaniem obliczeń QTAIM. Występowanie wiązania wodorowego potwierdza obecność tzw. punktu krytycznego wiązania (3,-1) (BCP) na ścieżce wiązania (Rys. 2). Na podstawie parametrów topologicznych w BCP: gęstości elektronowej (ρ_{BCP}), laplasjanu gęstości elektronowej ($\Delta\rho_{BCP}$), całkowitej gęstości energii elektronowej (H_{BCP}) i elektronowej energii potencjalnej (V_{BCP}) można ocenić moc wiązań wodorowych. Wiązania w GAB·CYN·H_2O charakteryzują się ujemnymi wartościami całkowitej gęstości energii elektronowej i dodatnimi wartościami laplasjanu gęstości elektronowej w BCP, a więc zgodnie z klasyfikacją Rozas [3] można je traktować jako wiązania średniej mocy. Ponadto parametry topologiczne w BCP można również wykorzystać do oszacowania energii

oddziaływania. Zgodnie z liniową korelacją E_{int} = -979·ρ_{BCP} + 4.59 [4] wartości energii oddziaływania dla O-H···O i N-H···O wynoszą około 60 kJ/mol. W punktach krytycznych wiązań N1-H1B···O2, OW-HW1···O1 i O21-H21···O1 wartości gęstości elektronowej są podobne, co znajduje odzwierciedlenie w zbliżonych energiach oddziaływania wiązań wodorowych.



Rys. 2. Punkty i ścieżki krytyczne (niebieskie kropki i linie) oraz parametry geometryczne i topologiczne wiązań wodorowych O-H···O i N-H···O w krysztale GAB·CYN·H_2O. Wartości parametrów punktów krytycznych są podane w jednostkach atomowych.

Wpływ suplementacji oceniano na komórkach ziarnistych izolowanych z pęcherzyków jajnikowych (4–6 mm) pobranych w fazie środkowo-lutealnej z jajników loszek pozyskanych w rzeźni. Hodowle prowadzono wg metody Stokłosowej i in. [5] z modyfikacjami. Po 24 h do pożywki dodano kompleks GAB·CYN·H_2O w koncentracjach 0, 1, 10, 100 µg/mL. Po 2 dniach oznaczano poziom ROS (Total Reactive Oxygen Species Assay Kit, Invitrogen; czytnik Synergy H1 BioTek) oraz zawartość lipidów w kroplach lipidowych (barwienie BODIPY 493/503, mikroskop konfokalny Zeiss LSM 880, analiza ImageJ).



Rys. 3. a) Poziom reaktywnych form tlenu (ROS) w komórkach ziarnistych; b) Zawartość lipidów w kroplach lipidowych w komórkach ziarnistych.

Badanie wykazało, że suplementacja GAB·CYN·H_2O w stężeniu 10 µg/mL istotnie zmniejszała poziom lipidów w komórkach ziarnistych (Gc), podczas gdy nie zaobserwowano istotnych różnic w produkcji ROS pomiędzy grupami doświadczalnymi a kontrolną.

Zaobserwowany efekt dotyczący poziomu lipidów nie miał charakteru zależnego od dawki, ponieważ ani niższe (1 µg/mL), ani wyższe (100 µg/mL) stężenie nie wywołało podobnego spadku. Sugeruje to nieliniową lub prawdopodobnie bifazową odpowiedź komórek ziarnistych na pochodną gabapentyny. Takie reakcje nie są rzadkością w farmakologii i mogą odzwierciedlać aktywację rożnych mechanizmów komórkowych w odmiennych zakresach stężeń.

Fakt, że poziomy ROS pozostały niezmienione we wszystkich grupach badanych, wskazuje, że spadek akumulacji lipidów prawdopodobnie nie wynikał ze stresu oksydacyjnego. Może on być raczej efektem bezpośredniego wpływu pochodnej gabapentyny na szlaki syntezy, magazynowania lub wykorzystania lipidów w komórkach. Wyniki te wspierają hipotezę, że pochodne gabapentyny mogą zaburzać płodność samic niezależnie od mechanizmów cytotoksycznych czy prooksydacyjnych. Uzyskane wyniki wskazują na potencjalne ryzyko związane z ekspozycją na pochodne gabapentyny w kontekście fizjologii jajnika.

Obliczenia kwantowo-chemiczne przeprowadzono w Poznańskim Centrum Superkomputerowo-Sieciowym.

Literatura:

[1] E. Patorno, S. Hernandez-Diaz, K. F. Huybrechts, R. J. Desai, J. M. Cohen, H. Mogun, B. T. Bateman *PLoS Medicine* (2020) 17(9), e1003322.

[2] H. Fujii, A. Goel, N. Bernard, A. Pistelli, L. M. Yates, S. Stephens, J. Y. Han, D. Matsui, F. Etwell, T. R. Einarson, G. Koren, A. Einarson *Neurology* (2013) 80(17), 1565– 1570.

[3] I. Rozas, I. Alkorta, J. Elguero *J. Am. Chem. Soc*. (2000) 122 11154–11161.

[4] A.T. Ayoub, J. Tuszynski, M. Klobukowski *Theor. Chem. Acc*. 133 (2014) 1520.

[5] S. Stokłosowa, E. Gregoraszczuk, C.P. Channing *Biol. Reprod* (1982) 26, 943–952.

HYBRYDY INDOLOWO-PIRAZOLOWE JAKO ZWIĄZKI BIOAKTYWNE – SYNTEZA I ANALIZA AKTYWNOŚCI BIOBÓJCZEJ NOWYCH POŁĄCZEŃ

Milena Rożewska[1*], Karolina Babijczuk[1], Milda Staśkielunas[1], Wiktoria Roj[1], Justyna Starzyk[2], Beata Jasiewicz[1]

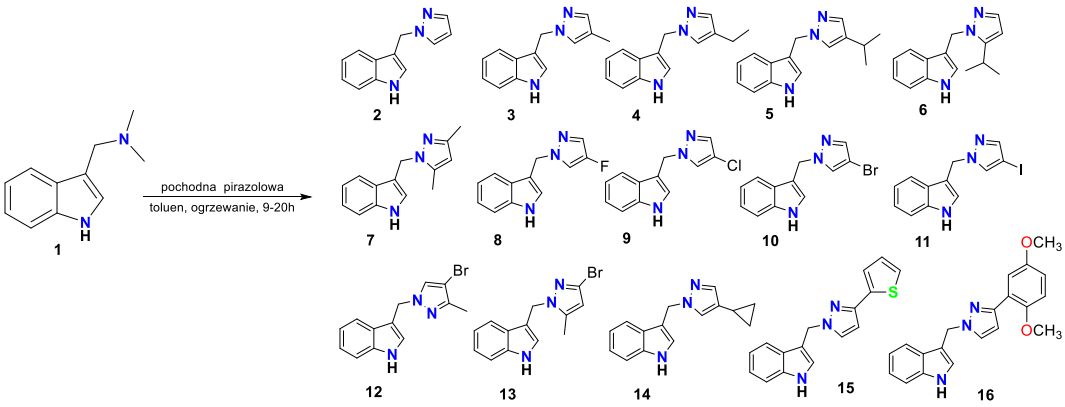
[1]Wydział Chemii UAM, Uniwersytetu Poznańskiego 8, 61-614 Poznań
[2]Wydział Rolnictwa, Ogrodnictwa i Bioinżynierii, Uniwersytet Przyrodniczy w Poznaniu, Szydłowska 50, 60-656 Poznań
[*]milroz3@st.amu.edu.pl

Indol i pirazol należą do istotnych rdzeni strukturalnych w chemii leków, a ich pochodne były intensywnie analizowane pod kątem szerokiego spektrum aktywności biologicznych [1]. Pierścień indolu stanowi szkielet wielu związków bioaktywnych [2, 3]. Prekursorem indolu w organizmach zwierzęcych jest tryptofan, natomiast w świecie roślinnym występuje on głównie w postaci alkaloidów indolowych [3]. Strukturalna różnorodność pochodnych indolowych przekłada się na ich szeroki zakres aktywności biologicznych. Pochodne indolu wykazują m.in. działanie przeciwutleniające, przeciwnowotworowe, przeciwbakteryjne i przeciwgrzybicze [4, 5]. Znalazły również zastosowanie w badaniach nad nowymi lekami przeciwzapalnymi oraz terapiami chorób neurodegeneracyjnych (m.in. choroba Alzheimera i Parkinsona), cukrzycy, HIV, a także SARS-CoV-2 [4]. Pirazole są jedną z najlepiej poznanych klas azoli, a ich obecność w naturalnych związkach takich jak witaminy, hormony czy antybiotyki podkreśla ich znaczenie biologiczne [2]. Liczne metody syntezy oraz różnorodność struktur umożliwiają szerokie zastosowanie pochodnych pirazolu w medycynie, technologii i rolnictwie [2, 6]. Związki te wykazują m.in. działanie przeciwwirusowe, przeciwbakteryjne, przeciwgrzybicze, przeciwnowotworowe, przeciwzapalne, przeciwdepresyjne, przeciwutleniające oraz hamujące glikację białek [2, 6].

Hybrydy to związki zbudowane z co najmniej dwóch aktywnych fragmentów molekularnych połączonych ze sobą kowalencyjnym mostkiem. Tak otrzymane pochodne często cechują się wyższą aktywnością biologiczną oraz lepszą biodostępnością w porównaniu do związków wyjściowych [4]. Szczególną uwagę zwracają hybrydy indolowo-pirazolowe, które dzięki połączeniu obu farmakoforów mogą wykazywać silniejsze właściwości farmakologiczne niż związki zawierające

jedynie jeden z nich [1]. Indolowo-pirazolowe układy hybrydowe charakteryzują się m.in. aktywnością przeciwdrobnoustrojową, przeciwnowotworową, przeciwzapalną oraz przeciwutleniającą [1].

Celem przeprowadzonych badań była synteza serii pochodnych indolowo-pirazolowych oraz ich analiza spektroskopowa. Substratem w przeprowadzonych syntezach był alkaloid indolowy – gramina (**1**), a pochodne **2**-**16** otrzymane zostały zgodnie z procedurą opisaną w [7] (Rys. 1).



Rys. 1. Synteza hybryd indolowo-pirazolowych

We współpracy z Uniwersytetem Przyrodniczym w Poznaniu zbadano aktywność biobójczą otrzymanych związków, wyniki zaprezentowano w Tabelach 1 i 2.

Tabela 1. Aktywność przeciwbakteryjna związków 2–16. Strefy zahamowania wzrostu bakterii: < 9 mm—związek mało aktywny; 10–15 mm—związek o średniej aktywności; >15 mm—związek aktywny.

Związek	Strefy zahamowania wzrostu bakterii [mm]			
	Micrococcus luteus	*Bacillus subtilis*	*Escherichia coli*	*Pseudomonas fluorescens*
2	16	0	6	0
3	3,5	4	6	3,5
4	6,5	8	21	0
5	7	7	16,8	0
6	4,5	0	6	2
7	4,5	6,5	5	6,5
8	5,5	4	6	3
9	12,5	7	5,5	6
10	11	7,5	5,5	6

11	8	6	5,5	6
12	5,5	8,5	16	0
13	5	7	16	0
14	2	3	4,3	2,3
15	1,2	2,5	2,8	1
16	2	2,2	2	1,5

Tabela 2. Aktywność przeciwgrzybiczna związków 2–16. Strefy zahamowania wzrostu bakterii: < 9 mm—związek mało aktywny; 10–15 mm—związek o średniej aktywności; >15 mm—związek aktywny.
związek mało aktywny; 10–15 mm—związek o średniej aktywności; >15 mm—związek aktywny.

Związek	Strefy zahamowania wzrostu grzybów [mm]					
	Fusarium culmorum	*Fusarium graminearum*	*Trichoderma atroviridae*	*Trichoderma harzianum*	*Alternaria alternata*	*Botrytis cinerea*
2	10	12,5	9	15	6	7
3	17,5	9,5	15,5	16,5	13,5	10
4	12,5	16	14,5	0	13	19
5	13,5	18	9,5	0	11,5	19
6	14	0	5,5	8	0	9
7	21	25	23	10	9	5
8	11	10	12	15,5	12	11,5
9	19	16	16	21	10	11
10	21	18	13	19	11	13
11	15	13,5	13,5	16,5	0	7,5
12	10	21	15,5	0	15,5	7
13	16	20	7,5	11	12	14
14	16	12	18,7	11,7	16	17,6
15	14,3	10,2	10	10	10,3	20
16	10	4,3	10	10,7	10,4	14

Większość otrzymanych hybryd wykazała ograniczoną aktywność lub brak aktywności wobec wybranych szczepów bakterii (Tabela 1). Spośród badanych związków tylko cztery (**4**, **5**, **12**, **13**) wykazały aktywność wobec *Escherichia coli*, przy czym największą strefę hamowania wzrostu zaobserwowano dla pochodnej **4**. Wszystkie nowo uzyskane hybrydy wykazały działanie hamujące wzrost *Fusarium culmorum* (Tabela 2). Związkami o najwyższej aktywnosci okazały sie być pochodne **7** i **10** ze strefami hamowania wzrostu równymi 21 mm. Z wyjątkiem hybrydy **6**, wszystkie związki znacznie hamowały wzrost *Fusarium graminearum*. Pochodna **7** wykazała największe strefy hamowania wzrostu w trzech szczepach grzybów: *Fusarium culmorum*, *Fusarium graminearum* i *Trichoderma atroviridae*.

W przypadku szczepu *Alternaria alternaria* największą strefę hamowania wzrostu zaobserwowano dla pochodnej **12**, natomiast hybrydy **4**, **5** i **15** hamowały wzrost *Botrytis cinerea*.

Badania były częściowo finansowane w ramach projektów ID-UB 054 grant 054/12/SNŚ/0011 oraz ID-UB 161 grant 161/34/UAM/0004

Literatura:

[1] K. Fabitha, M. Chandrakanth, R. N. Pramod, C. G. Arya, Y. Li, J. Banothu *Chemistry Select*. (2022) 7, 21.

[2] L. Aroua, A.S. Alqumyaa, T. Alresheedi, F.A.S. Al-Yusufy, W.A.J. El-Sayed J. Qassim *Univ. Sci.* (2025) 4, 1.

[3] B. Jasiewicz, K. Babijczuk, B. Warżajtis, U. Rychlewska, J. Starzyk, G. Cofta, L. Mrówczyńska *Molecules* (2023) 28, 708.

[4] K. Babijczuk *Koniugaty indolowe – synteza, analiza strukturalna i ocena aktywności biologicznej.* (2025) Rozprawa doktorska, Uniwersytet im. Adama Mickiewicza, Wydział Chemii.

[5] N. Berdzik, *Nowe pochodne graminy – synteza, analiza spektroskopowa oraz ocena aktywności biologicznej*, (2024) Rozprawa doktorska, Uniwersytet im. Adama Mickiewicza, Wydział Chemii.

[6] R. A. Menezes, K. Subrahmanya *Disc. Appl. Sci.* (2025) 7, 137.

[7] K. Babijczuk, K. Wawrzyniak, B. Warżajtis, U. Rychlewska, D. Nowak, Y. da Victoria Banda, L. Mrówczyńska, B. Jasiewicz *Int. J. Mol. Sci.* (2025), 26, 9018.

OD SYMULACJI MOLEKULARNYCH DO ZASTOSOWAŃ PRAKTYCZNYCH - IMMOBILIZACJA LAKAZY NA MATERIALE POLISTYREN–CHITOZAN W BIODEGRADACJI MIKROZANIECZYSZCZEŃ

Agnieszka Rybarczyk[*1], Jakub Zdarta[1]

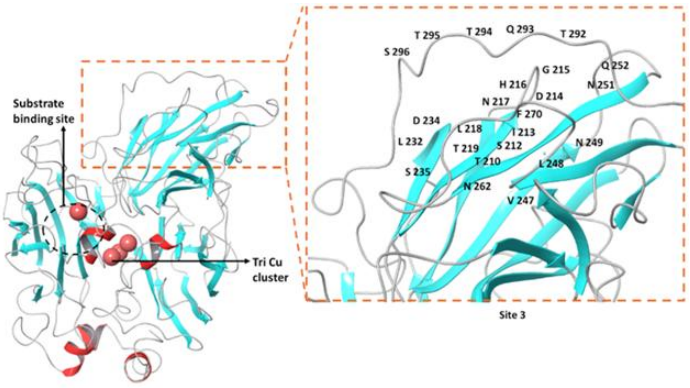
[1]*Wydział Technologii Chemicznej, Politechnika Poznańska, Berdychowo 4, 60-965 Poznań*
[*]*agnieszka.rybarczyk@doctorate.put.poznan.pl*

Obecność związków endokrynnie czynnych w środowisku wodnym, w tym syntetycznego estrogenu 17α-etynyloestradiolu (EE2), stwarza poważne zagrożenie ekologiczne i zdrowotne. Związki te, nawet w śladowych stężeniach, mogą prowadzić do zaburzeń hormonalnych u organizmów wodnych i akumulować się w łańcuchu pokarmowym [1]. Konwencjonalne metody oczyszczania ścieków są niewystarczające do ich całkowitej eliminacji, co wymaga opracowania nowych, zrównoważonych technologii. Jednym z najbardziej obiecujących rozwiązań jest wykorzystanie biokatalizatorów enzymatycznych, a w szczególności lakaz – oksydoreduktaz wielomiedziowych zdolnych do utleniania związków fenolowych o rozbudowanej strukturze [2-3].

W przedstawionych badaniach opracowano innowacyjny układ powstały na skutek immobilizacji lakazy z *Trametes versicolor* na hybrydowym nośniku polistyren–chitozan otrzymanym metodą elektroprzędzenia. Struktura nośnika zapewniała wysoką porowatość i dużą powierzchnię właściwą, sprzyjającą efektywnemu wiązaniu enzymu [4]. Proces immobilizacji charakteryzował się wysoką wydajnością (87%) i umożliwił zachowanie 83% początkowej aktywności katalitycznej enzymu. Ponadto immobilizacja istotnie zwiększyła stabilność lakazy wobec zmian pH i temperatury, a także wydłużyła jej czas półtrwania, co czyni ten układ bardziej odpornym w warunkach rzeczywistych zastosowań.

Charakterystykę materiału i procesu immobilizacji przeprowadzono za pomocą wieloaspektowych analiz fizykochemicznych i strukturalnych. Badania kinetyczne i termodynamiczne wykazały korzystne zmiany parametrów katalitycznych po unieruchomieniu, a także poprawę stabilności enzymu. Szczególną wartością badań było wykorzystanie dokowania molekularnego i symulacji dynamiki molekularnej, które pozwoliły na wskazanie preferowanego miejsca wiązania enzymu z nośnikiem oraz mechanizmu oddziaływania enzym–

substrat. Zastosowanie metod obliczeniowych umożliwiło również prognozowanie zachowania lakazy w obecności EE2 i wyjaśnienie obserwowanej wysokiej efektywności degradacji, co zostało przedstawione na Rysunku 1 [5-6].



Rys. 1. Struktura lakazy obrazująca miejsce wiązania EE2 i prawdopodobne miejsce związania z nośnikiem.

Opracowany system wykazał również znaczną skuteczność w usuwaniu EE2, osiągając 86% degradacji w roztworach modelowych oraz 44% w ściekach rzeczywistych. Analiza produktów reakcji potwierdziła powstawanie metabolitów o zmniejszonej aktywności biologicznej oraz częściową mineralizację substratu. Ponadto wykazano możliwość wielokrotnego wykorzystania biokatalizatora przy zachowaniu zadowalającej aktywności. Przeprowadzone badania wskazują, że immobilizacja lakazy na nośniku polistyren–chitozan stanowi efektywną strategię poprawy właściwości użytkowych enzymu, a połączenie metod eksperymentalnych i modelowania molekularnego otwiera nowe perspektywy w racjonalnym projektowaniu biokatalizatorów.

Niniejsza praca została wsparta przez Ministerstwo Nauki i Szkolnictwa Wyższego, poprzez dotację dla Politechniki Poznańskiej w ramach Subwencji Badawczej Młodych nr 0912/SBAD/2511.

Literatura:

[1] C. Pironti, M. Ricciardi, A. Proto, P.M. Bianco, L. Montano, O. Motta *Water* (2021) 13, 1347.
[2] C.-D. Dong, A. Tiwari, G.S. Anisha, C.-W. Chen, A. Singh, D. Haldar, A.K. Patel, R.R. Singhania *Environ. Poll.* (2023) 319, 120999.
[3] R. Mehra, J. Muschiol, A.S. Meyer, KP. Kepp *Sci Rep* (2018) 8, 17285.
[4] E.S. Ribeiro, B.S. de Farias, T.R. Sant'Anna Cadaval Junior, L.A. de Almeida Pinto, P.S. Diaz PS, *Macromol*. (2021) 183, 1959–1970.

[5] J. Konc, D. Janežič *Biophys. Rev.* (2022) 14, 1413.
[6] M.P. Jacobson, D.L. Pincus, C.S. Rapp, T.J.F. Day, B. Honig, D.E. Shaw, R.A. Friesner *Proteins: Structure, Function, and Bioinformatics* (2004) 55, 351–367.

ZMIANY W KOMÓRKACH MIKROORGANIZMÓW GLEBOWYCH SPOWODOWANE EKSPOZYCJĄ NA INSEKTYCYDY

Ida Sobkowiak, Olimpia Wojciechowska, **Wojciech Smułek***

Wydział Technologii Chemicznej, Politechnika Poznańska, Berdychowo 4, 60-965 Poznań
**wojciech.smulek@put.poznan.pl*

Produkcja żywności stanowi kluczowy element gospodarki światowej, obejmując około 38% powierzchni lądów, z czego jedna trzecia to grunty orne. Rewolucja zielona z lat 60. XX wieku doprowadziła do intensyfikacji rolnictwa i wzrostu stosowania pestycydów, co zwiększyło plony, ale jednocześnie przyczyniło się do degradacji gleby, spadku bioróżnorodności, skażenia wód i żywności toksycznymi związkami . W odpowiedzi Unia Europejska, w ramach strategii „Od pola do stołu", dąży do zrównoważonego systemu żywnościowego, zakładając m.in. objęcie 25% gruntów rolnych uprawami ekologicznymi do 2030 roku.

Duże nadzieje wiąże się z zastąpieniem syntetycznych pestycydów ich naturalnymi odpowiednikami, m.in. pyretrynami, pyretroidami i azadyrachtyną (AZN). AZN, pozyskiwana z miodli indyjskiej (*Azadirachta indica*), wykazuje silne działanie owadobójcze, ale także właściwości przeciwbakteryjne, przeciwzapalne i przeciwgrzybicze, co rodzi pytania o jej wpływ na mikroorganizmy środowiskowe [1]. Dotychczasowe badania dały sprzeczne wyniki — niektóre wskazują na spadek liczebności bakterii i grzybów w glebie po zastosowaniu AZN, inne nie wykazują negatywnego wpływu. Podobne wątpliwości dotyczą pyretroidów, które mimo skuteczności w zwalczaniu szkodników kumulują się w środowisku i mogą wpływać na mikroflorę glebową i wodną [2]. Wciąż brakuje badań nad długoterminową adaptacją bakterii do obecności naturalnych insektycydów oraz nad ich oddziaływaniem na strukturę i fizjologię komórek [3,4].

Stąd zrealizowane badania miały na celu ocenę wpływu insektycydów – azadirachtydyny, bifentryny, cypermetryny, deltametryny i pyretryny – na metabolizm, właściwości i aktywność enzymatyczną bakterii glebowych. Z próbek gleby ogrodowej wyizolowano konsorcja bakteryjne oraz pojedyncze szczepy bakteryjne, które eksponowano na obecność wymienionych insektycydów.

Wyniki testu żywotności komórek wykazały, że działanie insektycydów nie obniżało przeżywalności badanych bakterii. W większości przypadków odnotowano

wartości równe lub wyższe niż w próbkach kontrolnych, a jedynie dwie z trzydziestu dwóch próbek osiągnęły wartości nieznacznie niższe, przekraczające jednak 90% poziomu odniesienia.

Analiza wyników badań pokazuje, że testowane insektycydy nie wykazały toksycznego wpływu na bakterie glebowe. W wielu przypadkach zaobserwowano wręcz zwiększoną aktywność metaboliczną i enzymatyczną komórek, co może sugerować ich zdolność adaptacji do obecności tych związków. Uzyskane wyniki wskazują, że stosowanie badanych insektycydów może być mikrobiologicznie bezpieczne w warunkach upraw ekologicznych, choć należy podkreślić konieczność prowadzenia dalszych badań dotyczących długoterminowych skutków środowiskowych i fizjologicznych obserwowanych zmian.

Badania zostały sfinansowane ze środków Narodowego Centrum Nauki, projekt nr 2021/43/D/NZ9/01201.

Literatura:

[1] V. V. Pereira, K. Devendra, M. Agiwal, T. Prasad *Int. J. Chem. Studies* (2019) 7, 6, 412–419.
[2] J.J. Sroczyńska, U. Guzik, W. Smułek *Appl. Sci.* (2024), 14, 24. 11589.
[3] Y. Lan, Y. Shen, Y. Sun, M. Han, M. Wan, L. Yang, *Horticulturae* (2025) 11, 5, 467.
[4] M. S. Ansari, M. A. Moraiet, S. Ahmad, in *Environmental Deterioration and Human Health*, A. Malik, E. Grohmann, R. Akhtar, Eds., Dordrecht: Springer Netherlands (2014) 99–123.

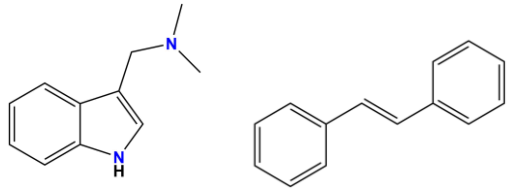
HYBRYDY INDOLOWO-STILBENOWE – INNOWACYJNE ZWIĄZKI O AKTYWNOŚCI ANTYOKSYDACYJNEJ

Milda Staśkielunas[*1], Beata Jasiewicz[1], Karolina Babijczuk[1], Wiesław Prukała[1], Katarzyna Sosnowska[2], Lucyna Mrówczyńska[2]

[1]Wydział Chemii, Zakład Produktów Bioaktywnych, Uniwersytet im. Adama Mickiewicza, Uniwersytetu Poznańskiego 8, 61-614 Poznań
[2]Wydział Biologii, Zakład Biologii Komórki, Uniwersytet im. Adama Mickiewicza, Uniwersytetu Poznańskiego 6, 61-614 Poznań
[*] milda.szlauzys@amu.edu.pl

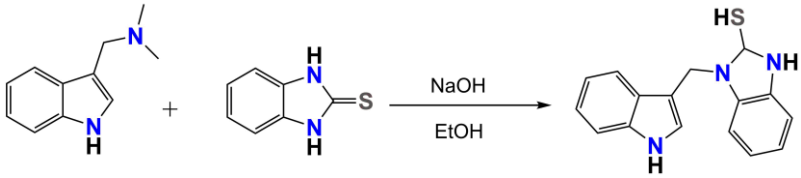
Indol jest szkieletem wielu związków pochodzenia naturalnego – serotoniny, kwasu indolilooctowego czy alkaloidów indolowych. Alkaloidy te, ze względu na swoją budowę i aktywność biologiczną, wykorzystywane są jako związki wyjściowe w syntezie pochodnych o wysokim potencjale biologicznym [1]. Jednym ze związków należących do tej grupy jest gramina (Rys. 1), wykazująca działania przeciwzapalne, przeciwnowotworowe, przeciwporostowe czy przeciwbakteryjne [2]. Stilbeny (Rys. 1) to związki należące do polifenoli, naturalnie obecne w owocach, takich jak borówki czy winogrona [3]. Pełnią istotną rolę w roślinach, zwłaszcza w ich mechanizmach obronnych przed patogenami czy wirusami. Wykazują również szerokie spektrum aktywności biologicznej, m.in. działanie antyoksydacyjne, przeciwbakteryjne oraz przeciwnowotworowe [4, 5]. Najbardziej znanym przedstawicielem tej grupy jest resweratrol. To naturalnie występująca fitoaleksyna, produkowana przez wiele roślin w odpowiedzi na stres czy urazy. Resweratrol jest badany pod kątem leczenia choroby Alzhaimera i nowotworów [3].

Połączenie ze sobą dwóch aktywnych biologicznie struktur, np. graminy oraz pochodnych stilbenowych, może skutkować otrzymaniem hybryd wykazujących synergistyczną lub zupełnie nową aktywność biologiczną [6].



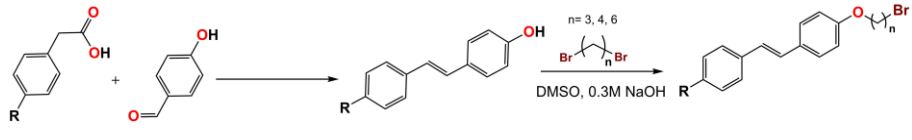
Rys. 1. Wzory strukturalne od lewej: graminy, stilbenu

Celem naszej pracy była synteza koniugatów indolowo-stilbenowych. W czteroetapowej reakcji, otrzymano serię 9 pochodnych indolowych, różniących się długością łańcucha alkilowego oraz podstawnika w pierścieniu aromatycznym stilbenu. W pierwszym etapie graminę przekształcono w *1-((1H-indol-3-yl)methyl)-1H-benzo[d]imidazole-2-tiol* (Rys.2).



Rys. 2. Proponowany schemat syntezy 1-((1H-indol-3-yl)methyl)-1H-benzo[d]imidazole-2-tiolu

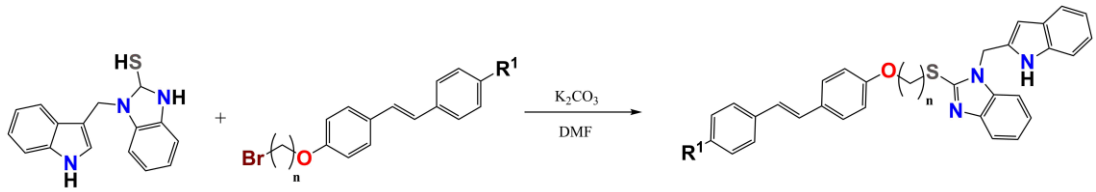
W kolejnych dwóch etapach otrzymano odpowiednie pochodne stilbenowe (Rys.3).



1'. n=3 R^1=H; **2'**. n=4 R^1=H; **3'**. n=6 R^1=H; **4'**. n=3 R^1=Cl; **5'**. n=4 R^1=Cl; **6'**. n=6 R^1=Cl; **7'**. n=3 R^1=NO_2; **8'**. n=4 R^1=NO_2; **9'**. n=6 R^1=NO_2

Rys. 3. Proponowany schemat syntezy pochodnych stilbenowych

Otrzymane pochodne w wyżej przedstawionych reakcjach zostały wykorzystane jako substraty w syntezie hybryd indolowo-stiblenowych (Rys. 4).



1. n=3 R^1=H; **2**. n=4 R^1=H; **3**. n=6 R^1=H; **4**. n=3 R^1=Cl; **5**. n=4 R^1=Cl; **6**. n=6 R^1=Cl; **7**. n=3 R^1=NO_2; **8**. n=4 R^1=NO_2; **9**. n=6 R^1=NO_2

Rys. 4. Proponowany schemat syntezy hybryd indolowi-stilbenowych

Otrzymane hybrydy zostały scharakteryzowane przy użyciu metod spektroskopowych (FT-IR, ^{1}H i ^{13}C NMR) oraz spektrometrii mas (EI-MS). Analizy *in silico* umożliwiły ocenę właściwości fizykochemicznych oraz toksyczności otrzymanych pochodnych.

Tabela 1. Właściwości fizykochemiczne oraz toksyczność otrzymanych pochodnych

No.	MW	logP	HBDA	HBA	RTB	TPSA	BBB PERMEANT	TOXICITY CLASS	SOLUBILITY	CARCINOGENE-CITY	MUTAGENICITY
1	515.67	6.89	1	2	10	68.14	no	IV	poorly	inactive	inactive
2	529.69	7.13	1	2	11	68.14	no	IV	poorly	inactive	inactive
3	557.75	7.78	1	2	13	68.14	no	IV	poorly	inactive	inactive
4	549.16	7.39	1	2	10	68.14	no	IV	poorly	inactive	inactive
5	564.14	7.74	1	2	11	68.14	no	IV	poorly	inactive	inactive
6	592.19	8.35	1	2	13	68.14	no	IV	poorly	inactive	inactive
7	560.67	6.26	1	4	11	113.96	no	IV	poorly	active	active
8	574.69	6.59	1	4	12	113.96	no	IV	poorly	active	active
9	602.24	7.25	1	4	14	113.96	no	IV	poorly	active	active

Badania przeprowadzone z wykorzystaniem erytrocytów ludzkich wykazały brak aktywności hemolitycznej hybryd w warunkach *in vitro*. W testach bezkomórkowych określono aktywność przeciwrodnikową oraz zdolność hybryd do chelatowania jonów Fe^{2+}.

Hybrydy, w zależności od struktury chemicznej i zastosowanego stężenia, wykazały aktywność cytoprotekcją w warunkach indukowanego stresu oksydacyjnego, chroniąc błonę erytrocytów oraz hemoglobinę przed uszkodzeniami oksydacyjnymi. Na podstawie uzyskanych wyników, zaproponowano prawdopodobny molekularny mechanizm działania nowych hybryd.

Literatura:

[1] M. Szlaużys, K. Ostrowski, D. Nowak, W. Prukała, J. Starzyk, B. Jasiewicz, L. Mrówczyńska *Molecules.* (2025) 30, 2714.

[2] J. Zhang, Q. Jia, N. Li, L. Gu, W. Dan *Molecules.* (2023), 28*,* 5695.

[3] T. Shen, X. Wang, H. Lou *Natural Product Reports* (2009), 26, 916-935.

[4]K.M. Kasiotis, H. Pratsinis, D. Kletsas, A. Serkos, A. Haroutounian *Food and Chemical Toxicology*. (2013) 61, 112-120.

[5] C.-G. Duta-Bratu, G.M. Nitulescu, D.P Mihai, O.T Olaru *Plants* (2023), 12*,* 2935.

[6] S. Vandekerckhove, M. D'hooghe *Bioorganic & Medicinal Chemistry* (2015) 23, 5098-5119.

STABILNOŚĆ KOMPLEKSÓW GUANOZYNY ORAZ DEOKSYGUANOZYNY ZE ZWIĄZKAMI FENOLOWYMI OBECNYMI W EKSTRAKTACH *ACHYROCLINE SATUREIOIDES*

Olga Stężycka[*1], Magdalena Frańska[1], Damian Nowak[2], Marcin Hoffmann[2], Małgorzata Kasperkowiak[3], Monika Beszterda-Buszczak[4]

[1]Wydział Technologii Chemicznej, Politechnika Poznańska, Berdychowo 4, 60-965 Poznań
[2] Wydział Chemii, Uniwersytet im. Adama Mickiewicza w Poznaniu, ul. Uniwersytetu Poznańskiego 8, 61-614 Poznań
[3]Wielkopolskie Centrum Zaawansowanych Technologii, Uniwersytet im. Adama Mickiewicza w Poznaniu, ul. Uniwersytetu Poznańskiego 10, 61-614 Poznań
[4]Katedra Biochemii i Analizy Żywności, Uniwersytet Przyrodniczy w Poznaniu, Mazowiecka 48, 60-623 Poznań
[*]olga.stezycka@doctorate.put.poznan.pl

Achyrocline satureioides to gatunek rośliny znany jako marcela. Roślina ta powszechnie stosowana jest w medycynie ludowej w południowej Brazylii. Prace wskazują, że *Achyrocline satureioides* używana jest również w terapiach przeciwnowotworowych. Właściwości prozdrowotne rośliny związane są z obecnością polifenoli [1]. Związki pochodzenia naturalnego, takie jak polifenole, rozpatrywane są jako potencjalne ligandy, które mogłyby oddziaływać z G-kwadrupleksami. G-kwadrupleksy tworzone są przez tetrady guaniny. Ze względu na możliwość stabilizowania przez polifenole struktury G-kwadrupleksu, związki te posiadają potencjał przeciwnowotworowy [2].

W pracy przedstawiono wyniki przeprowadzonego eksperymentu HPLC-MS ekstraktu *Achyrocline satureioides* z dodatkiem po kolumnie deoksyguanozyny lub guanozyny. Zbadano stabilność utworzonych struktur utworzonych z związku fenolowego i deoksyguanozyny $[M+dG+H]^+$ oraz związku fenolowego i guanozyny $[M+G+H]^+$ (gdzie M oznacza związek fenolowy, G oznacza guanozynę, dG oznacza deoksyguanozynę). Zbadano trzy związki fenolowe zidentyfikowane w ekstrakcie, są to: 7-*O*-glukozyd 3-*O*-metylokwercetyny (ang. *3-O-methylquercetin-7-O-glucoside)* – **1**, 4'-*O*-glukozyd 4'-hydroksydehydrokawainy (ang. *4'-hydroxydehydrokawain-4'-O-glucoside*) – **2** oraz kwas 3,5-di-*O*-kawoilochinowy (ang. *3,5-di-O-caffeoylquinic acid*) – **3**. Związki **1**–**3** reprezentują trzy różne klasy związków fenolowych, charakteryzowały się podobnymi czasami retencji, dlatego

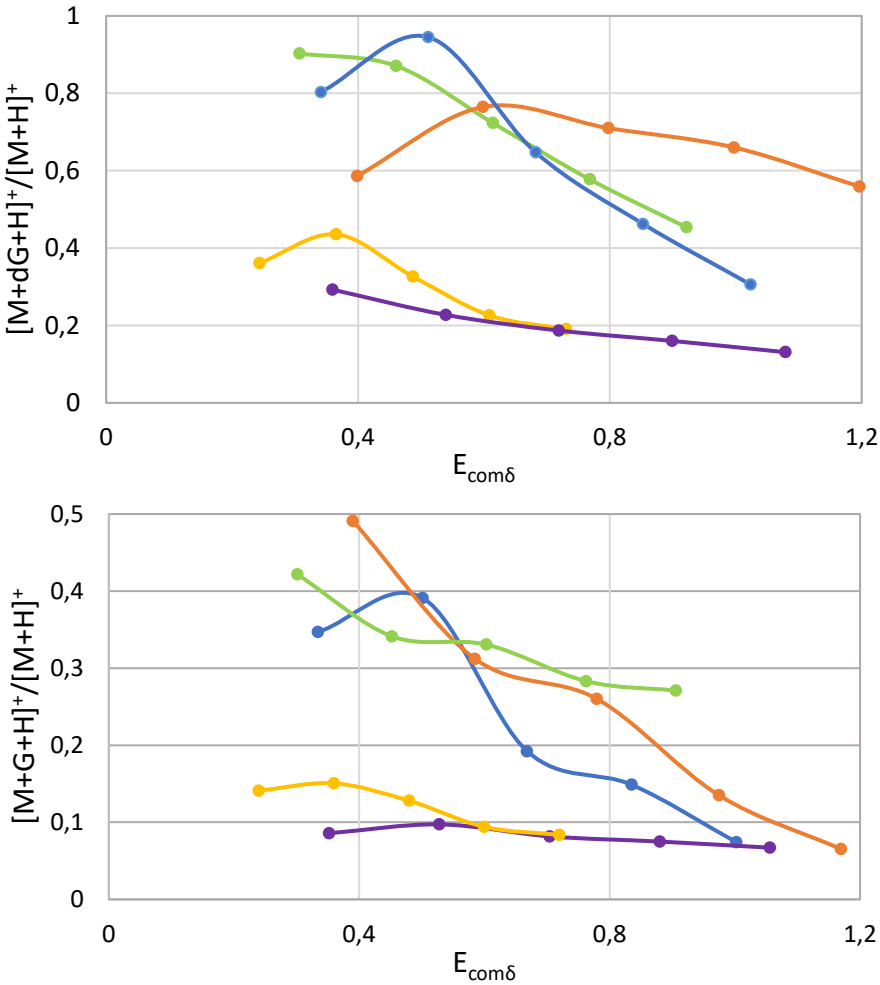
ich struktury z deoksyguanozyną i guanozyną otrzymano w podobnych warunkach (względem składu rozpuszczalnika). Dla porównania, w badaniu przeanalizowano również wzorce, są to: izokwercetyna – **4** oraz rutyna – **5**.

W celu porównania stabilności utworzonych struktur sporządzono wykresy stosunku jonów $[M+dG/G+H]^+/[M+H]^+$ względem energii zderzenia $E_{com\delta}$, która odpowiada maksymalnej energii kinetycznej dostępnej do przekształcenia się w energię wewnętrzną (Rys. 1).

Ponieważ guanozyna i deoksyguanozyna charakteryzują się wyższym powinowactwem do protonów niż związki fenolowe, zatem można przyjąć, że struktury zbudowane są z obojętnych związków fenolowych i protonowanych nukleozydów dG/G. W zakresie zastosowanych wartości napięcia stożka (ang. *cone voltage*) nie zaobserwowano fragmentacji związków fenolowych, dlatego też wzrasta ilość protonowanych jonów $[M+H]^+$.

Zgodnie z uzyskanymi wynikami związki **1**–**3** tworzą trwalsze struktury z deoksyguanozyną i guanozyną niż badane standardy **4** i **5**. Mimo, że większy spadek stosunku $[M+dG/G+H]^+/[M+H]^+$ obserwowany jest dla związków **1**–**3** niż dla związków **4** i **5**, to w zastosowanym zakresie napięcia stożka, wartości stosunków dla związków **1**–**3** są wyższe niż dla związków **4** i **5**. Większy spadek stosunku dla związków **1**–**3** może być spowodowane osłabieniem w fazie gazowej niektórych oddziaływań niekowalencyjnych obecnych w strukturach, które zawierają związki **1**–**3**.

Eksperyment z dodatkiem deoksyguanozyny/guanozyny po kolumnie umożliwił ocenę powinowactwa związków fenolowych do wskazanych nukleozydów. Guanozyna oraz deoksyguanozyna to podstawowe jednostki G-kwadrupleksów. Przedstawioną analizę można uznać za efektywną metodę przesiewową w poszukiwaniu związków wiążących G-kwadrupleks [3]. Stwierdzono, że obecność grupy cukrowej, a także metylacja grupy C3-OH, zwiększa stabilność analizowanych struktur, co jest zgodne z wcześniejszymi ustaleniami dla struktur zawierających G-tetradę, co potwierdza skuteczność metody [3, 4].



Rys. 1. Wykresy $[M+dG+H]^+/[M+H]^+$ oraz $[M+G+H]^+/[M+H]^+$ względem $E_{com\delta}$, gdzie krzywa niebieska to związek 1, pomarańczowa – 2, zielona – 3, fioletowa – 4, żółta – 5 [3]

Badania te były finansowane przez Ministerstwo Nauki i Szkolnictwa Wyższego (0911/SBAD/2504)

Literatura:

[1] J.P. Carini, F. Klamt, V.L. Bassani *RSC Adv.* (2014) 4, 3131–3144.

[2] H. Ye, H. Zhang, J. Xiang, G. Shen, F. Yang, F. Wang, J. Wang, Y. Tang *Int. J. Biol. Macromol.* (2024) 254, 127825.

[3] O. Stężycka, M. Frańska, D. Nowak, M. Hoffmann, M. Kasperkowiak, M. Beszterda-Buszczak *Int. J. Mol. Sci. (2025)* 26, 9, 4312.

[4] O. Stężycka, M. Frańska *ACS Omega* (2023) 8, 42, 39816-39821.

SYNTEZA I ANALIZA STRUKTURALNA NOWYCH POCHODNYCH KWASU KWADRATOWEGO

Alicja Wijata[*1], Jan Janczak[2], Adam Huczyński[1]

[1]*Zakład Chemii Medycznej, Wydział Chemii, Uniwersytet im. Adama Mickiewicza, Uniwersytetu Poznańskiego 8, 61-614 Poznań*
[2]*Instytut Niskich Temperatur i Badań Strukturalnych, Polska Akademia Nauk, Okólna 2, 50-422 Wrocław*
[*]*alicja.wijata@amu.edu.pl*

Mikrotubule są strukturami cytoszkieletu zbudowanymi z polimerów tubuliny, które pełnią kluczową rolę w podziale komórkowym oraz transporcie wewnątrzkomórkowym. Podczas mitozy mikrotubule tworzą wrzeciono podziałowe, odpowiedzialne za prawidłowe rozmieszczenie i segregację chromosomów do komórek potomnych. Ich charakterystyczną cechą jest dynamiczna niestabilność, czyli zdolność do cyklicznej polimeryzacji i depolimeryzacji heterodimerów α- i β-tubuliny. Utrzymanie równowagi pomiędzy tymi procesami jest niezbędne do prawidłowego przebiegu mitozy. Zakłócenie tej równowagi prowadzi do zatrzymania cyklu komórkowego w fazie metafazy i w konsekwencji aktywacji mechanizmów prowadzących do apoptozy komórek nowotworowych[1, 2].

Związki antymitotyczne stanowią ważną grupę substancji przeciwnowotworowych, których mechanizm działania polega na ingerencji w dynamikę mikrotubul. Klasycznym przykładem tej grupy jest kolchicyna, która oddziałuje z tzw. kolchicynowym miejscem wiążącym (*colchicine-binding site - CBS*) w tubulinie, zlokalizowanym pomiędzy podjednostkami α- i β-tubuliny [3, 4]. Kluczowym elementem strukturalnym będącym farmakoforem kolchicyny jest pierścień 3,4,5-trimetoksyfenylowy. Układ trzech grup metoksylowych determinuje zdolność pierścienia do efektywnego dopasowania się do kolchicynowego miejsca wiążącego w tubulinie, co warunkuje wysokie powinowactwo do CBS [5]. Fragment ten odpowiada nie tylko za wysoką aktywność biologiczną kolchicyny, ale stanowi również wspólny motyw strukturalny wielu jej analogów i pochodnych syntetycznych. Modyfikacje cząsteczek zawierających ten układ aromatyczny umożliwiły opracowanie związków o zróżnicowanym profilu aktywności oraz

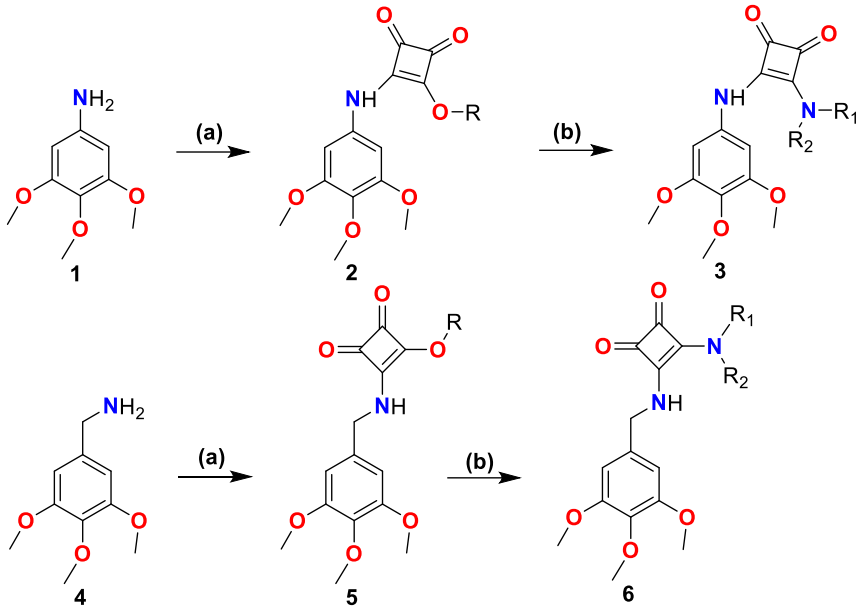
korzystniejszych właściwościach farmakologicznych, przejawiających się m.in. wyższą selektywnością wobec komórek nowotworowych i mniejszą toksycznością względem zdrowych tkanek[6-14].

Celem badań było opracowanie nowych potencjalnych inhibitorów tubuliny w oparciu o analogi kolchicyny. W tym kierunku podjęto modyfikacje 3,4,5-trimetoksyaniliny oraz 3,4,5-trimetoksybenzyloaminy, prowadzące do otrzymania koniugatów zawierających szkielet kwasu kwadratowego (Schemat 1). Docelowo planowane jest wykonanie analiz biologicznych ukierunkowanych na określenie zależności struktura-aktywność (SAR) wobec wybranych linii komórek nowotworowych.

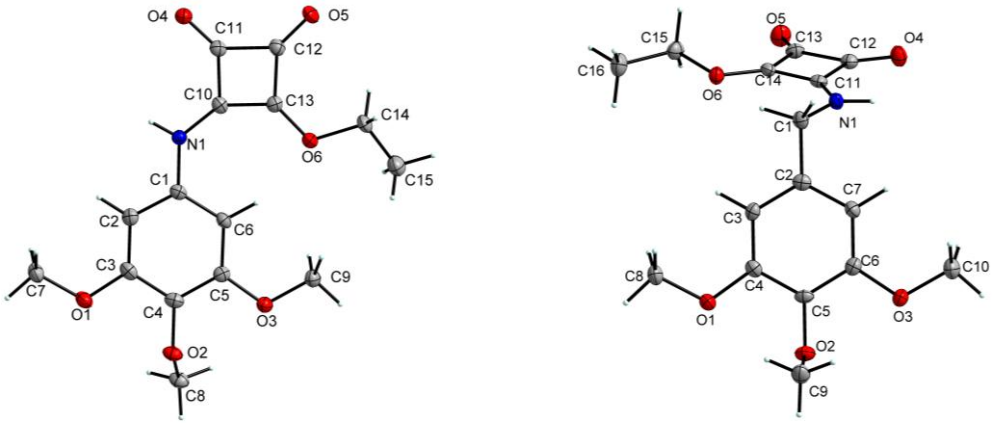
Analogi kwasu kwadratowego wykazują zdolność oddziaływania z celem biologicznym dzięki unikalnym właściwościom wynikającym z obecności napiętego, czteroczłonowego pierścienia oraz układu silnie elektronoakceptorowych grup karbonylowych, które zwiększają ich reaktywność chemiczną i sprzyjają tworzeniu stabilnych interakcji z białkami. Właściwości biologiczne i fizykochemiczne tych związków wiążą się z ich zdolnością do jednoczesnego tworzenia czterech wiązań wodorowych (dwóch donorowych i dwóch akceptorowych)[15]. W rezultacie analogi kwasu kwadratowego mogą pełnić rolę fragmentów farmakoforowych w nowych związkach bioaktywnych, a ich odpowiednia modyfikacja strukturalna pozwala na ukierunkowane oddziaływanie z białkami zaangażowanymi w regulację cyklu komórkowego, jednocześnie zwiększając selektywność wobec komórek nowotworowych.

Opracowana strategia syntetyczna obejmowała modyfikacje dwóch analogów kolchicyny (Schemat 1). Oba związki poddano reakcji z diestrami kwasu kwadratowego o różnej długości łańcucha węglowego, a powstałe amidoestry przereagowano z aminami pierwszo- i drugorzędowymi, prowadząc do syntezy diamidów. W wyniku tych przekształceń otrzymano dwie serie pochodnych, z których cztery koniugaty uzyskano w postaci krystalicznej. Na Rys. 1 przedstawiono struktury dwóch z nich. Wszystkie nowe związki poddano szczegółowej charakterystyce spektroskopowej i spektrometrycznej. Niebawem koniugaty zostaną poddane testom biologicznym w celu określenia ich aktywności biologicznej i identyfikacji kluczowych zależności struktura–aktywność. Zebrane dane strukturalne i biologiczne pozwolą na identyfikację fragmentów

farmakoforowych odpowiedzialnych za aktywność przeciwnowotworową oraz wskażą kierunki optymalizacji nowych inhibitorów tubuliny.



Schemat 1. Synteza dwóch serii koniugatów: 3,4,5-trimetoksyaniliny, 3,4,5-trimetoksybenzyloaminy i analogów kwasu kwadratowego. Odczynniki i warunki: ***a)*** *odpowiedni diester kwasu kwadratowego, NEt_3, THF, refluks;* ***b)*** *odpowiednia amina: amina pierwszorzędowa lub amina drugorzędowa, NEt_3, THF, refluks.*



a) ***(b)***

Rys. 1. Struktury krystalograficzne dwóch koniugatów.

Literatura:
[1] L. G. Hevia, M. L. Fanarraga *J. Nanobiotechnology* (2020) 18, 181.
[2] D. J. Sharp, G. C. Rogers, J. M. Scholey *BBA - Molecular Cell Research* (2000) 1496, 128-141.
[3] B. Bhattacharyya, D. l. Panda, S. Gupta, M. Banerjee *Med. Res. Rev.* (2008) 1, 155-83.
[4] Y. Lu, J. Chen, M. Xiao, W. Li, D. D. Miller *Pharm. Res.* (2012) 29, 2943-2971.
[5] Q. Wang, K. E. Arnst, Y. Wang, G. Kumar, D. Ma, H. Chen, Z. Wu, J. Yang, S. W. White, D. D. Miller, W. Li *J. Med. Chem.* (2018) 61, 7877-7891.
[6] D. Czerwonka , E. Maj, J. Wietrzyk, A. Huczyński *Bioorg. Med. Chem. Lett.* (2021) 52, 128382.
[7] J. Krzywik, A. Nasulewicz-Goldeman, W. Mozga, J. Wietrzyk, A. Huczyński *ACS Omega* (2021) 6, 26583-26600.
[8] J. Krzywik, E. Maj, A. Nasulewicz-Goldeman, W. Mozga, J. Wietrzyk, A. Huczyński *Bioorg. Med. Chem. Lett.* (2021) 47, 128197.
[9] J. Krzywik, M. Aminpour, J. Janczak, E. Maj, M. Moshari, W. Mozga, J. Wietrzyk, J. A. Tuszyński, A. Huczyński *Eur. J. Med. Chem.* (2021) 215, 113282.
[10] J. Krzywik, M. Aminpour, E. Maj, W. Mozga, J. Wietrzyk, J. A. Tuszyński, A. Huczyński *Molecules* (2020) 25, 3540.
[11] U. Majcher, A. Urbaniak, E. Maj, M. Moshari, M. Delgado, J. Wietrzyk, F. Bartl, T. C. Chambers, J. A. Tuszynski, A. Huczyński *Cells* (2018) 7, 192.
[12] A. Urbaniak, F. Jousheghany, S. Piña-Oviedo, Y. Yuan, Urszula Majcher-Uchańska, G. Klejborowska, A. Moorjani, B. Monzavi-Karbassi, A. Huczyński, T. C. Chambers *J. Biochem. Mol. Toxicol.* (2020) 34, 22487.
[13] D. Czerwonka, S. Sobczak, E. Maj, J. Wietrzyk, A. Katrusiak, A. Huczyński *Molecules* (2020) 25, 1180.
[14] M. Jędrzejczyk, B. Morabito, B. Żyżyńska-Granica, M. Struga, J. Janczak, M. Aminpour, J. A. Tuszynski, A. Huczyński *Molecules* (2024) 29, 2200.
[15] J. Chasák, V. Šlachtová, M. Urban, L. Brulíková *Eur. J. Med. Chem.* (2021) 209, 112872.

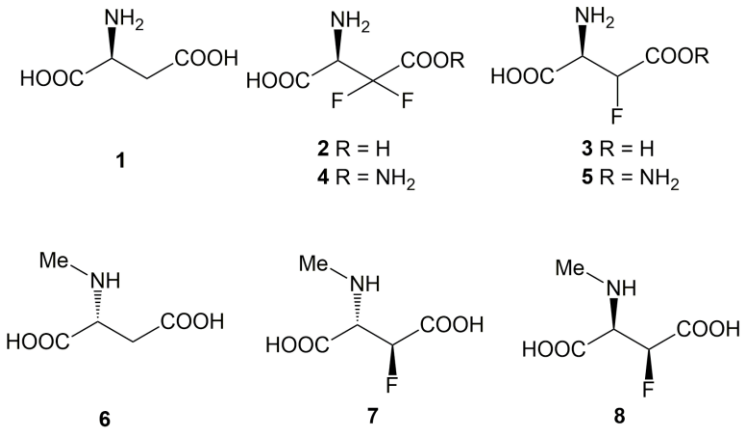
SYNTEZA BIOLOGICZNIE AKTYWNYCH ANALOGÓW KWASU ASPARAGINOWEGO Z ZASTOSOWANIEM REAKCJI REDUKCJI UGRUPOWANIA C=N

Karol Witecki[1], Magdalena Rapp[*1]

[1]*Wydział Chemii, Uniwersytet im. Adama Mickiewicza, Uniwersytetu Poznańskiego 8, 61-614 Poznań*
[*]*magdrapp@amu.edu.pl*

Kwas L-asparaginowy (**1,** Rys. 1) odgrywa istotną rolę jako substrat w procesie biosyntezy zasad purynowych, a ponadto może być zaangażowany w procesy glikozylacji w białkach. [1] Te właściwości stały się przesłanką do podjęcia prób otrzymania jego zawierających różne heteroatomy analogów. W literaturze znana jest synteza difluoro- oraz monofluoroasparaginianu (**2** oraz **3**) oraz fluorowanych pochodnych asparaginy (**4-5**). [2-3] Związki te są przykładami racjonalnego ulepszania znanych aminokwasów w celu poprawy np. transportu do komórki czy dopasowania do miejsca aktywnego enzymów. Badania aktywności biologicznej wspomnianych wyżej związków obejmowały m.in. ocenę ich cytotoksyczności, wpływu na biosyntezę puryn oraz procesy glikozylacji białek. Co więcej, stwierdzono ich działania jako inhibitorów liazy adenylobursztynianowej i różnych, asparaginian-zależnych aminotransferaz. [2,4-6] Do innych przykładów analogów kwasu asparaginowego należą analogi kwasu *N*-metylo-D-asparaginowego NMDA (**6**), będącego agonistą receptorów GluN2A oraz GluN2B, należących do grupy jonotropowych receptorów dla glutaminianów. Dwa fluorowane (2*S*,3*S*) oraz (2*S*,3*R*)- diastereoizomery 2F-NMDA (**7** oraz **8**) zostały przebadane pod kątem wiązania się z receptorami NMDA. [7] Stwierdzono, że ze względu na tendencję wiązania C-F do przyjmowania konformacji *gauche* w stosunku do wiązania C-N^+ izomer (2*S*,3*S*)-2F-NMDA **7** jest agonistą porównywalnym do samego NMDA. Natomiast diastereoizomer (2*S*,3*R*) **8** wykazywał znikomą aktywność ze względu na brak tej stabilizacji. [7]

Difluoro- oraz monofluoroasparaginiany oraz pochodne asparaginy otrzymywano różnymi metodami, zarówno w postaci mieszaniny racemicznej, jak i enancjomerów. [2-3, 8]



Rys. 1. Struktury kwasu asparaginowego i jego analogów.

Celem projektu jest synteza aktywnego biologicznie *gem*-difluoroasparaginianu polegająca na fluorowaniu elektrofilowemu, a następnie wprowadzeniu do cząsteczki grupy aminowej poprzez reakcję redukcji wiązania C=N w odpowiedniej iminie, bądź oksymie. Redukcja związków zawierających podwójne wiązania węgiel–azot, do odpowiednich amin należy do najczęściej wykorzystywanych i najbardziej wartościowych przemian grup funkcyjnych w syntezie organicznej. [9] Pomimo szerokiego zakresu możliwych reakcji, iminy bądź oksymy często wykazują wysoką selektywność w określonych warunkach. Ich zachowanie w konkretnych reakcjach zależy zarówno od rodzaju reagującego partnera, jak i od charakteru podstawników pochodzących z odpowiednich aldehydów i amin.

Jedno z podejść projektu zakłada otrzymanie ugrupowania iminowego z grupą (1*S*)- lub (1*R*)-metylobenzylową (MBn) tzw. „chiralni pomocnicy" jako grupą ochronną atomu azotu, gdzie w wyniku redukcji otrzymany powinien być czysty optycznie fluorowany aminokwas. Tę strategię zastosowano już w syntezie halogenowanych aminofosfonianów. [10] Z drugiej strony, kataliza asymetryczna pozwala na otrzymanie czystych enancjomerycznie amin. [9] W ten sposób można także otrzymać aminokwasy z imin lub oksymów na drodze tzw. enancjoselektywnej redukcji z zastosowaniem katalizatorów Noyori−Ikaria (redukcji katalizowanej związkami Ru(II) z ligandami *N*-*p*-tosylo-1,2-difenyloetylenodiaminowymi Ru(II)−TsDPEN). Reakcja ta została już wykorzystana do przekształcania α-iminofosfonianów do α-aminofosfonianów. [11]

Proponowany kierunek prac wpisuje się w popularną tematykę badawczą jaką jest udoskonalona synteza związków biologicznie czynnych mogących mieć

zastosowanie jako inhibitory enzymów, czy leki o właściwościach przeciwnowotworowych.

Podziękowanie: Badania finansowane przez Program Inicjatywa Doskonałości-Uczelnia Badawcza ID-UB 161/34/UAM/0018

Literatura:

[1] A. D'Aniello *Brain Res Rev.* (2007) 53, 2, 215-34.
[2] J. J. M. Hageman, M. J. Wanner, G.-J. Koomen, U. K. Pandit, *J. Med. Chem.* (1977) 20, 12, 1677-79.
[3] M. J. Wanner, J. J. M. Hageman, G. J. Koomen, U. K. Pandit, *J. Med. Chem*. (1980) 23, 85-87.
[4] A. M. Stern, B. M. Foxman, A. H. Tashjian, H. Armen, R. H. Abeles, *J. Med. Chem*. (1982) 25, 544-550.
[5]. P. J. Casey, R. H. Abeles, J. W. Lowenstein, *J. Biol. Chem*. (1986) 261, 13637-13642.
[6] G. Hortin, A. M. Stern, B. Miller, R. H. Abeles, I. Boime, *J. Biol. Chem*. (1983) 258, 4047-50.
[7] P. W. Chia, M. R. Livesey, A. M. Z. Slawin, T. Van Mourik, D. J. A. Wyllie, D. O'Hagan, *Chem. - Eur. J.* (2012) 18, 8813-19.
[8] F. Burgat-Charvillon, R. Amouroux, *Tetrahedron Lett.* (1996) 37, 5103-06.
[9] O. I. Afanasyev, E. Kuchuk, D. L. Usanov, D. Chusov, *Chem.Rev.* (2019) 119, 23, 11857-11911.
[10] M. Klarek, T. Siodła, T. Ayad, D. Virieux, M. Rapp, *Molecules* (2023) 28, 5579.
[11] P. Plouard, L. Borrel, P.-O. Butin, P. Muller, R. Cherpitel, S. Loiseau, L. Clarion, D. Virieux, T. Ayad, *Chem. Eur. J.* (2025) e02405.

CHARAKTERYSTYKA I ANALIZA EMULŻELI NA BAZIE SYNBIOTYKÓW JAKO ZAAWANSOWANYCH ŚRODKÓW DO PIELĘGNACJI SKÓRY

Marta Wojcieszak-Michalak[*1], Julia Kowalska [2], Amelia Wojciechowska[1], Natalia Szymczak[1], Natalia Burlaga[1], Ewa Kaczorek[1], Katarzyna Materna[1]

[1]Wydział Technologii Chemicznej, Politechnika Poznańska, Berdychowo 4, 60-965 Poznań
[2]Wydział Chemiczny, Politechnika Warszawska, Stanisława Noakowskiego 3, 00-664 Warszawa
[*]marta.wojcieszak-michalak @put.poznan.pl

Współczesny przemysł farmaceutyczny i kosmetologiczny opiera się w znacznym stopniu na emulsjach, które stanowią uniwersalną matrycę zdolną do jednoczesnego przenoszenia składników hydrofilowych i lipofilowych. Ich wszechstronność aplikacyjna jest nieoceniona [1]. Niemniej jednak, trwałość fizyczna tych układów koloidalnych stanowi stałe wyzwanie dla technologów. Z uwagi na wysoką energię międzyfazową, emulsje są podatne na szereg procesów destabilizacyjnych, co nieuchronnie prowadzi do separacji faz i obniża efektywność końcowego preparatu. To zapotrzebowanie na bardziej stabilne i efektywne systemy dozowania substancji aktywnych stymuluje rozwój zaawansowanych systemów nośnikowych [2-4].

Odpowiedzią na te wyzwania są emulżele, reprezentujące nowoczesną klasę systemów hybrydowych. Skutecznie łączą one zalety emulsji i żeli. Z punktu widzenia aplikacji dermatologicznych i kosmetologicznych, emulżele są wysoce pożądane. Oferują optymalne doznania sensoryczne — charakteryzują się lekką teksturą, łatwością rozprowadzania i szybką absorpcją — minimalizując uczucie tłustości często towarzyszące tradycyjnym maściom [4-8]. Dodatkową ich zaletą jest możliwość modulowania szybkości i miejsca uwalniania składników aktywnych [1].

Głównym celem niniejszej pracy było zbadanie synergii prebiotyków i probiotyków w kontekście ich inkorporacji do matrycy emulżelu, co ma stanowić przełomową strategię dostarczania substancji bioaktywnych w celu ochrony bariery skórnej [2]. Podjęto się opracowania serii emulżeli na bazie synbiotyków poprzez włączenie wybranych szczepów *Lactobacillus* (*L. rhamnosus*, *L. plantarum*, *L. acidophilus*) wraz z prebiotykami (kwas laktobionowy, ksylitol, inulina). Kluczowym elementem metodologicznym było zastosowanie koko-glukozydu jako emulgatora, a celem

było zyskanie kompleksowego zrozumienia właściwości tych układów. Aby to osiągnąć, przeprowadzono szereg analiz, obejmujących badania mikroskopowe, charakterystykę fizykochemiczną oraz ocenę stabilności.

Eksperymentalne dane potwierdziły, że unikalna formulacja emulżeli na bazie synbiotyków osiągnęła wymaganą stabilność fizyczną, co przejawiało się brakiem separacji faz. Co istotne, opracowane emulżele zapewniły adekwatne wsparcie dla naturalnej bariery skóry, tworząc stabilne środowisko, które pozwoliło na zachowanie żywotności probiotyków przez okres do 11 dni. Osiągnięcie to reprezentuje innowacyjne podejście do projektowania zaawansowanych systemów dostarczania substancji aktywnych. Uzyskane wyniki stanowią solidną podstawę dla dalszego tworzenia i udoskonalania emulżeli, prezentując obiecujące i wiarygodne metody rozwoju zaawansowanych preparatów do pielęgnacji skóry

Praca naukowa została sfinansowana z subwencji badawczej 0912/SBAD/2508.

Literatura:

[1] M. Wojcieszak, K. Illienko, J. Różański, A. Grzywaczyk, E. Kaczorek, K. Materna *J Mol Liq* (2025) 431, 127702.
[2] M. Wojcieszak, N. Burlaga, J. Różański, E. Kaczorek, K. Materna *Int. J. Pharm.* (2025) 683, 1-10.
[3] J. Milutinov, V. Krstonošić, D. Ćirin, N. Pavlović. *Polymers* (2023) 15, 1-18
[4] A. Łętocha, M. Miastkowska, E. Sikora, A. Michalczyk, M. Liszka-Skoczylas, M. Witczak, *Molecules* (2024) 29, 1-17.
[5] M. Talat, M. Zaman, R. Khan, M. Jamshaid, M. Akhtar, A. Z. Mirza *Drug Dev. Ind. Pharm.* (2021) 47(8), 1193–1199.
[6] R. Ambala, S.K. Vemula *J App Pharm Sci,* (2015) 5, 112-117.
[7] A. Sinha, U. Garg, U Nagaich, A. Chaudhary, M. Pandey, N. Jain *Pharm Dev Technol.* (2023) 29, 25–39.
[8] A. R. Phad, N. T. Dilip, R. S. Ganapathy *Asian J Pharm.* (2018) 12, 1-12.

WPŁYW ODPADÓW PLA POCHODZĄCYCH Z DRUKU 3D NA KIEŁKOWANIE ROŚLIN I MIKROORGANIZMY GLEBOWE

Marta Woźniak-Karczewska[*1], Aleksander Chuchrowski[1], Klaudia Krysiak-Smułek[2], Aleksandra Ciupak[1], Tomasz Ciesielski[1]

[1]Wydział Technologii Chemicznej, Politechnika Poznańska, Berdychowo 4, 60-965 Poznań
[2]Wydział Chemii, Uniwersytet im. Adama Mickiewicza w Poznaniu, Uniwersytetu Poznańskiego 8, 61-614 Poznań
[*] marta.wozniak-karczewska@put.poznan.pl

Tworzywa sztuczne należą do jednych z najbardziej dynamicznie rozwijających się materiałów współczesnej gospodarki, ale jednocześnie stanowią duże źródło zanieczyszczenia środowiska ze względu na ich masową produkcję, trwałość i niską podatność na degradację. Nową odsłoną tej problematyki jest rozwój technologii addytywnych, potocznie określanych jako druk 3D, które w ostatniej dekadzie zyskały ogromną popularność zarówno w przemyśle, jak i w użytku domowym. W 2018 r. globalny rynek 3D printingu szacowano na 7,3 mld USD, a prognozy wskazują na dalszy wzrost powyżej 20% rocznie [1].

Najpowszechniej stosowaną techniką jest Fused Deposition Modeling (FDM), w której element powstaje przez nakładanie roztopionego filamentu termoplastycznego warstwa po warstwie. Oprócz FDM istnieją tez inne metody, takie jak stereolitografia (SLA), Digital Light Processing (DLP) wykorzystujące żywice fotopolimerowe, czy Selective Laser Sintering (SLS) oparte na proszkach polimerowych i metalicznych [1, 2].

Wśród materiałów wykorzystywanych w druku 3D dominują: polilaktyd (PLA), akrylonitryl-butadien-styren (ABS), politereftalan etylenu modyfikowany glikolem (PETG), poliwęglan (PC), poliamidy (PA) czy termoplastyczny poliuretan (TPU). PLA cieszy się szczególną popularnością ze względu na swoje pochodzenie ze źródeł odnawialnych (m.in. skrobia kukurydziana), niską temperaturę przetwórstwa, łatwość druku i deklarowaną biodegradowalność [3]. Cechy te sprawiają, że PLA jest postrzegany jako „ekologiczna" alternatywa dla klasycznych tworzyw. Jednak w warunkach naturalnych degradacja PLA jest bardzo powolna i najczęściej kończy się fragmentacją na mikro- i nanoplastiki. W badaniach laboratoryjnych cząstki PLA (PLA-MPs) wpływały na właściwości gleby: zmieniały pH, zawartość azotu

i aktywność enzymów glebowych, a równocześnie zaburzały skład mikrobiomu. Przy wysokich stężeniach PLA-MPs obserwowano ograniczenie biomasy roślin, zmniejszenie zawartości chlorofilu i spadek poboru azotu [4].

Odpady w druku 3D pochodzą głównie ze struktur podporowych (41%), które są niezbędne przy złożonych kształtach, ale po wydruku stają się bezużyteczne; nieudanych wydruków (31%) wynikających z błędów projektowych czy problemów technicznych oraz prototypów odrzuconych w trakcie prób projektowych (24%) [5]. To pokazuje, że odpady w druku 3D powstają nie tylko z powodu użytych materiałów i technologii, ale także jako efekt projektowania i użytkowania, co dodatkowo komplikuje problem środowiskowy.

Warto podkreślić, że odpady z druku 3D to nie tylko sam polimer, lecz także dodatki obecne w filamentach, takie jak barwniki, stabilizatory, plastyfikatory czy wypełniacze mineralne. Podczas fragmentacji i długotrwałego zalegania w środowisku mogą one uwalniać toksyczne związki, m.in. metale ciężkie, ftalany czy bisfenole [6, 7]. Wpływ takich złożonych mieszanin na środowisko nie jest jeszcze dobrze poznany. Nie wiadomo także, w jaki sposób będą one oddziaływały z innymi, już obecnymi w glebie zanieczyszczeniami organicznymi czy metalami.

Celem niniejszych badań było określenie wpływu odpadowego PLA pochodzącego z druku 3D (w formie zmielonego materiału) na wczesne stadia kiełkowania roślin. Dodatkowo oceniono ekotoksyczność tego materiału względem wybranych modelowych mikroorganizmów środowiskowych.

W pierwszym etapie odpadowy materiał polimerowy został zmielony z wykorzystaniem młyna ultraodśrodkowego (ZM 300, Retsch, Haan, Niemcy), co pozwoliło uzyskać cząstki o wielkości < 1 mm. Następnie tak przygotowany granulat poddano dalszemu rozdrabnianiu w młynie kulowym (Cryomill, Retsch, Haan, Niemcy) przy użyciu ZrO_2 o średnicy 5 mm. Proces obejmował 5 cykli mielenia, z których każdy składał się z 4 minut pracy przy częstotliwości 30 Hz oraz 30 sekund chłodzenia przy 5 Hz. Uzyskany mikroplastik poddano przesiewaniu w celu usunięcia większych, niezmielonych fragmentów. Tak przygotowany materiał poddano analizie z wykorzystaniem testów Phytotox z glebą rzeczywistą, oceniając wpływ różnych stężeń PLA na kiełkowanie nasion i wzrost korzeni. Dodatkowo przeprowadzono testy ekotoksyczności tygodniowych odcieków wodnych zawierających PLA wobec pięciu szczepów bakterii reprezentujących zarówno Gram-dodatnie, jak i Gram-ujemne mikroorganizmy.

Wyniki badań ujawniają wyraźne tendencje toksyczne przy wyższych stężeniach, zarówno w teście kiełkowania roślin, jak i w oznaczeniach EC_{50} dla bakterii. Wyniki mają charakter wstępny, ale ujawniają istotne trendy, które wymagają dalszej weryfikacji w dłuższych eksperymentach i w warunkach środowiskowych. Kolejne badania skupiać się będą na interakcjach PLA z glebą i innymi zanieczyszczeniami, a także na ocenie skutków długoterminowych dla funkcjonowania ekosystemów.

Badania zostały sfinansowane przez Ministerstwo Nauki i Szkolnictwa Wyższego w ramach subwencji dla Politechniki Poznańskiej nr 0912/SBAD/2513.

Literatura:

[1] A.G. Rodríguez-Hernández, A. Chiodoni, S. Bocchini, R. Vazquez-Duhalt, *Environ. Pollut.* (2020) 267, 115609.
[2] M. Hassan, A.K. Mohanty, M. Misra, *Materials & Design* (2024) 237, 112558.
[3] S. Iftekar, A. Aabid, A. Amir, M. Baig, *Polymers* (2023) 15, 2519.
[4] X. Zhang, Y. Wang, Z. Liu, F. Li, *Chemosphere* (2023) 329, 138504.
[5] https://www.linkedin.com/pulse/3d-printing-waste-problem-causes-solutions-ravi-toor-cbgee/ (2025.09.30)
[6] N.R. Maddela, D. Kakarla, K. Venkateswarlu, M. Megharaj, *Journal of Environmental Management* (2023) 348, 119364.
[7] A. M. Wade, D. Peloquin, J. Matheson, T. P. Luxton, *Science of the Total Environment* (2023) 903, 166538

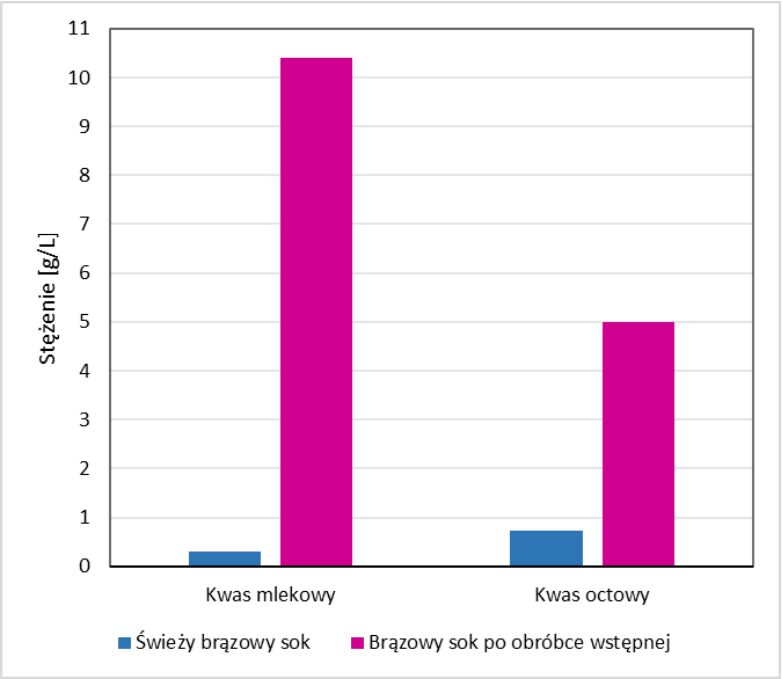
ZIELONA BIORAFINERIA I FERMENTACJA MIESZANYCH KULTUR – STRATEGIA WYKORZYSTANIA FRAKCJI ODPADOWEJ DO PRODUKCJI BIOCHEMIKALIÓW

Amelia Zagórna[*], Filip Brodowski, Natalia Gutowska, Piotr Oleśkowicz-Popiel[**]

Zakład Zaopatrzenia w Wodę i Biogospodarki, Wydział Inżynierii Środowiska i Energetyki, Politechnika Poznańska, Berdychowo 4, 60-965 Poznań
[*]amelia.zagorna@put.poznan.pl
[**]piotr.oleskowicz-popiel@put.poznan.pl

Biorafinerie są zintegrowanym systemem do przetwarzania biomasy, którego celem jest uzyskanie produktów rynkowych – od biomateriałów, przez energię, po biochemikalia. Kluczowym założeniem jest maksymalizacja wykorzystania surowca przy jednoczesnym ograniczeniu ilości generowanych odpadów. Jednym z przykładów takiego podejścia są Zielone Biorafinerie, w których przetwarzana jest biomasa roślinna, taka jak trawa, lucerna, koniczyna czy liście pozostałe na polach po zbiorach buraków cukrowych. Biomasa ta poddawana jest frakcjonowaniu na część stałą oraz część płynną (tzw. zielony sok), bogatą w cukry i białka. Część stała znajduje zastosowanie głównie jako kompontent paszowy w żywieniu przeżuwaczy, ze względu na swoją strukturę oraz zawartość włókna. W tym czasie część płynna poddawana jest kolejnemu procesowi – precypitacji białek, umożliwiając ich odzysk [1]; w trakcie tego etapu powstaje frakcja odpadowa, tzw. brązowy sok, który dzięki wysokiej zawartości cukrów i resztkowych białek łatwo fermentuje do kwasu mlekowego i octowego, a jego głównym kierunkiem zagospodarowania pozostaje produkcja biogazu [2]. Obecnie poszukuje się także zastosowań tej frakcji w innych procesach w kierunku związków o wyższej wartości rynkowej. Interesującą perspektywą jest zastosowanie procesu biotechnologicznego wykorzystującego fermentację mieszanych kultur, tzw. ,,chain elongation'' wywodzącego się z fermentacji beztlenowej do metanu, z tą różnicą, że krótkołańcuchowe kwasy karboksylowe powstające w trakcie kwasogenezy i acetogenezy ulegają wydłużeniu do średniołańcuchowych kwasów karboksylowych, zamiast być dalej przekształcane w metan w procesie metanogenezy. Wśród średniołańcuchowych kwasów karboksylowych szczególnie wyróżnia się kwas kapronowy ze względu na jego zastosowania jako dodatek do

żywności/pasz, związek antybakteryjny, a także potencjalny prekursor do produkcji zrównoważonych biopaliw [3]. Do przeprowadzenia tego procesu niezbędna jest obecność donorów elektronów, takich jak etanol czy kwas mlekowy, a szczególną rolę przy produkcji kwasu kapronowego odgrywa także obecność kwasu octowego, pełniącego rolę akceptora elektronów [4]. Dotychczasowe badania wykazały skuteczne zastosowanie procesu z wykorzystaniem rzeczywistych odpadów, obejmujących złożone substraty takie jak organiczna frakcja komunalnych odpadów stałych [5]. Celem badań było przeprowadzenie długotrwałego procesu ciągłego z kontrolą temperatury oraz pH w dwóch reaktorach Lambda Minifor o objętości roboczej 1 L (LAMBDA Instruments GmbH, Baar-Switzerland), ukierunkowanego na produkcję kwasów karboksylowych z brązowego soku pochodzącego z Zielonej Biorafinerii. W jednym z reaktorów wykorzystano świeży brązowy sok, natomiast w drugim wykorzystano ten sam substrat po obróbce wstępnej, mającej na celu fermentację obecnych w nim cukrów do kwasu mlekowego oraz octowego (Rys.1). Oba reaktory zostały zainokulowane mieszaną kulturą mikroorganizmów pochodzącą z procesu prowadzonego przez Brodowski i in. (2025) na kwasie mlekowym z obecnością kwasu octowego na syntetycznej pożywce [6]. W trakcie procesu analizowano wpływ zmiennych warunków fermentacji beztlenowej na profil powstających metabolitów wykorzystując do oznaczeń ilościowych HPLC oraz GC. Przeprowadzone procesy wskazały możliwość waloryzacji brązowego soku do produkcji krótko i średnio-łańcuchowych kwasów karboksylowych.



Rys. 1. Stężenia kwasu mlekowego oraz kwasu octowego w świeżym brązowym soku oraz w brązowym soku po obróbce wstępnej.

Prezentowane badania zostały sfinansowane z projektu Green BioReFarmeries - Small-scale Circular Green Biorefineries for increasing farmer sustainability and competitiveness and building resilient rural areas (101156954) finansowany ze środków Unii Europejskiej poprzez Circular Bio-based Europe Joint Undertaking.

Literatura:

[1] J. Gaffey, G. Rajauria, H. McMahon, R. Ravindran, C. Dominguez, M. Ambye-Jensen, M. F. Souza, E. Meers, M. M. Aragonés, D. Skunca, J. P. M. Sanders, *Biotechnology Advances* (2023) 66, 108168.

[2] L. Feng, A. J. Ward, M. Ambye-Jensen, H. B. Møller, *Process Safety and Environmental Protection* (2021) 146, 886.

[3] W. Dong, Y. Yang, C. Liu, J. Zhang, J. Pan, L. Luo, G. Wu, M. K. Awasthi, B. Yan, *Renewable and Sustainable Energy Reviews* (2023) 175, 113181.

[4] F. Brodowski, M. Łężyk, N. Gutowska, P. Oleskowicz-Popiel, *Science of The Total Environment* (2022) 802, 149885.

[5] A. Duber, R. Zagrodnik, N. Gutowska, F. Brodowski, T. Dąbrowski, S. Dąbrowski, M. Łężyk, P. Oleskowicz-Popiel *Bioresource Technology* (2025) 415, 131697.

[6] F. Brodowski, N. Gutowska, A. Duber, R. Zagrodnik, M. Łężyk, P. Oleskowicz-Popiel, *Chemical Engineering Journal* (2025) 519, 165367.

DEVELOPMENT OF PLANT-EXTRACT-ENRICHED BIOMATERIALS CROSSLINKED WITH DIALDEHYDE INULIN FOR WOUND CARE

Alina Zbaranskaya, Dorota Chełminiak-Dudkiewicz

Department of Biomedical Chemistry and Polymers, Faculty of Chemistry, Nicolaus Copernicus University in Toruń, Gagarina 11, 87-100 Toruń, Poland

a.zbaranskaja@gmail.com

With the growing prevalence of wounds, there is an urgent need for innovative and efficient treatment strategies that can accelerate healing, reduce infection risks, and minimize complications [1]. This study aims to design a sponge material that promotes the wound healing process through the synergistic effects of its individual components. The developed materials are based on a blend of inulin, mannan, and sodium alginate, crosslinked with dialdehyde inulin. These biomaterials are further enriched with vitamin B_{12} and plant extracts. Natural polymers, such as inulin, serve as structural matrices that maintain moisture and support tissue regeneration while minimizing the likelihood of allergic responses [2, 3]. Inulin stabilizes, ensuring the wound dressing maintains its intended mechanical properties. Mannan and sodium alginate create a matrix that provides a moist environment for effective healing. Dialdehyde inulin is a biocompatible and biodegradable crosslinking agent, offering a safer and more sustainable alternative to glutaraldehyde [4]. Plant extracts supply bioactive compounds that stimulate tissue regeneration, alleviate irritation, and protect against microbial infection. Vitamin B_{12} promotes cell proliferation, thus enhancing tissue regeneration, while *Erysimum cheiranthoides* extract demonstrates strong anti-inflammatory (90,88%) and antioxidant (92,48%) activities—key factors in preventing wound infections [5, 6].



Rys. 1. The process of material's preparation.



Rys. 2. Biomaterials as potential Wound Dressings.

Acknowledgements: The National Science Center of Poland supported this work, grant UMO-2022/47/D/NZ7/01821.

References:

[1] P. Kolimi, S. Narala, D. Nyavanandi, A. Adel Ali Youssef, N. Dudhipala, *Cells* (2022) 11, 15, 2439.
[2] H. Zhang, X. Lin, X. Cao, Y. Wang, J. Wang, Y. Zhao *Bioact. Mater.* (2023) 33, 355-376.
[3] X. Liang, D. Lin, W. Zhang, S. Chen, H. Ding, H.-J. Zhong *Polymers* (2024) 16, 11, 1492
[4] M. Shokri, S. Mojtabavi, H. Jafari-Nodoushan, K.r Vojdanitalab, S. Golshani, H. Jahandar, M. Ali Faramarzi, *Biodegradation* (2022) 33, 5, 489-508.
[5] I.M. Comino-Sanz, M.D. López-Franco, B. Castro, P.L. Pancorbo-Hidalgo *J. Clin. Med.* (2021) 10, 16, 558
[6] A. Shah, S. Amini-Nik *Int. J. Mol. Sci.* (2017) 18, 5, 1068.

OCENA ZDOLNOŚCI SORPCYJNYCH BIOKOMPOZYTÓW POLIURETANOWYCH W USUWANIU DIKLOFENAKU Z ROZTWORÓW WODNYCH

Zuzanna Jankowiak[1], **Joanna Zembrzuska**[*1], Przemysław Bartczak[2]

[1]Instytut Chemii i Elektrochemii Technicznej,, Politechnika Poznańska, Berdychowo 4, 60-965 Poznań
[2]Instytut Technologii i Inżynierii Chemicznej, Politechnika Poznańska, Berdychowo 4, 60-965 Poznań
[*]joanna.zembrzuska@put.poznan.pl

Obecność zanieczyszczeń chemicznych w środowisku jest dużym problemem dla współczesnego społeczeństwa. Drastyczny wzrost populacji w ostatnim stuleciu spowodował wzmożoną produkcję w każdej gałęzi przemysłu, w tym w przemyśle farmaceutycznym. Rosnące zapotrzebowanie na leki, w znacznej części analgetyki, generuje coraz większe ilości odpadów związanych nie tylko z ich produkcją, ale i utylizacją.

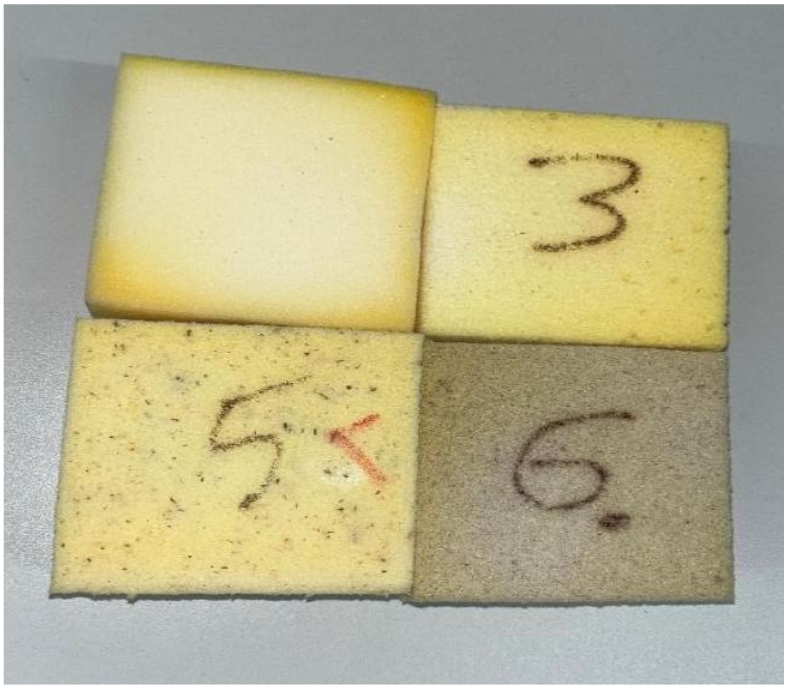
Jednym z najpowszechniej stosowanych analgetyków w leczeniu ludzi jak i zwierząt, jest diklofenak, należący do grupy niesteroidowych leków przeciwbólowych i przeciwzapalnych. Może on przedostawać się do środowiska wraz z niewystarczająco oczyszczonymi ściekami, a także w wyniku nieprawidłowej utylizacji lub składowania. Jego akumulacja może mieć szczególnie negatywny wpływ na wodne ekosystemy, przez co poszukiwane są coraz nowsze i skuteczniejsze metody oczyszczania układów wodnych [1-3].

Celem pracy było zbadanie wydajności usuwania diklofenaku z roztworów wodnych za pomocą adsorpcji na elastycznym materiale poliuretanowym – niemodyfikowanym i z dodatkiem napełniaczy w postaci materiałów naturalnych: chityny, liści mięty oraz ligniny (rys.1). W ramach pracy zbadany został wpływ czasu kontaktu roztworu z adsorbentem na wydajność przeprowadzanej adsorpcji. Każdy z badanych materiałów wykazał potencjał do praktycznego zastosowania, jednak można wykazać też wady takiego rozwiązania. Do takich należy chociażby niepewność co do możliwości regeneracji materiału po procesach adsorpcji. Zaobserwowano potrzebę rozszerzenia badań, aby poznać wpływ innych

czynników na adsorpcję w badanym układzie, na przykład zmiany pH czy o wiele wyższych stężeń diklofenaku w roztworze.

Na podstawie przeprowadzonych badań i uzyskanych wyników wysunięto poniższe wnioski:

- proces adsorpcji na elastycznej piance poliuretanowej oraz jej kompozytach z dodatkiem materiałów naturalnych w postaci chityny, liści mięty i ligniny był skuteczną metodą usuwania diklofenaku z roztworu wodnego,
- w przypadku pianki niemodyfikowanej, z chityną oraz z liśćmi mięty czas kontaktu z roztworem nie miał większego wpływu na efektywność adsorpcji,
- pianka z dodatkiem ligniny wykazała silną zależność efektywności adsorpcji od czasu kontaktu z roztworem,
- intensywne barwienie roztworu przez piankę z dodatkiem ligniny może ograniczać jej potencjalne zastosowanie.



Rys. 1. Elastyczne pianki poliuretanowe: bez dodatków – bez numeru, z dodatkiem chityny – nr 3, z dodatkiem liści mięty – nr 5, z dodatkiem ligniny – nr 6 [4]

Badania zostały zrealizowane przy finansowym wsparciu Ministerstwa Edukacji i Nauki, projekt badawczy 0911/SBAD/2504

Literatura:

[1] K. Nosek, D. Zhao *Water Research* (2024) 266, 122388.
[2] J. Maculewicz, D. Kowalska, K. Świacka, M. Toński, P. Stepnowski, A. Białk-Bielińska, J. Dołżonek *Sci. Total Environ*, (2022) 802, 149916.
[3] Parlament Europejski, Rada Unii Europejskiej, „Dyrektywa Parlamentu Europejskiego i Rady 2008/105/WE z dnia 16 grudnia 2008 r.
[4] Z. Jankowiak, Ocena zdolności sorpcyjnych naturalnego materiału w usuwaniu wybranego niesteroidowego leku przeciwbólowego z roztworów wodnych (2025) Praca inżynierska, Politechnika Poznańska. Promotor: J. Zembrzuska.

POZIOM ZAWARTOSCI 5-HYDROKSYMETYLOFURFURALU I JEGO POCHODNYCH W POLSKICH MIODACH

Dominik Kaczor[1], Joanna Zembrzuska[1], **Włodzimierz Zembrzuski[1]**

[1]Instytut Chemii i Elektrochemii Technicznej,, Politechnika Poznańska, Berdychowo 4, 60-965 Poznań
[*]włodzimierz.zembrzuski@put.poznan.pl

W dzisiejszych czasach, dzięki presji konsumentów przemysł farmaceutyczny, spożywczy, ale też przetwórczy musi spełniać bardzo wysokie standardy jakości i bezpieczeństwa, odnoszące się zarówno do leków, suplementów i produktów spożywczych. Kwestia wysokiej jakości i bezpieczeństwa ma znacznie szerszy wymiar dla leków i produktów, które wykorzystywane są jako surowce do ich produkcji. Miód, który powszechnie traktowany jest jako produkt spożywczy jest obecny w Farmakopei Europejskiej (EP) czy też Amerykańskiej (USP), a historyczne dane donoszą, iż już od zarania dziejów produkt ten wykorzystywany był w leczeniu wielu schorzeń.

Głównym celem pracy była analiza szerokiego zestawu próbek miodów pochodzących z polskiego rynku w kierunku określenia zawartości w nich 5-hydroksymetylofurfuralu (HMF) i jego wybranych pochodnych (furfuralu, 5-metylofurfuralu, 2-furylometyloketonu). Wymienione związki powstają w miodzie w wyniku reakcji Maillarda, czy też dehydratacji kwasowej heksoz: 5- hydroksymetylo-2-furaldehydu, ale też jego pochodnych. HMF jest doskonałym parametrem odnoszącym się do jakości, ale też świeżości miodu [1,2]. Miód oferuje bardzo sprzyjające warunki ku powstawaniu aldehydów furanowych, mianowicie: wysokie stężenie sacharydów, niskie wartości pH i niską aktywność wody, a także obecność kwasów organicznych [3]. Obecnie wpływ HMF na nasze zdrowie jest kwestią kontrowersyjną (wiele publikacji podważa negatywny wpływ tego związku, a nawet nieliczne sugerują, iż na niektóre aspekty może on działać korzystnie), to bez wątpienia stężenie tego związku donosi o świeżości i autentyczności miodu. Materiał do badań stanowiły 22 próbki miodów różnych odmian pochodzących ze zbiorów z okresu lat 2021 – 2023, pozyskanych bezpośrednio od pszczelarzy, albo od dystrybutorów- markety.

Średnia zawartość dla miodów zakupionych w sklepie spożywczych wynosi 65,41 mg/kg HMF. Dla tych, które zostały zakupione w markecie – 19,90 mg/kg HMF. Z kolei średnia zawartość analizowanego związku dla miodów ze sklepów ze zdrową żywnością wynosiła 8,08 mg/kg, a dla miodów zakupionych u pszczelarzy, zawartość ta wynosiła tylko 4,43 mg/kg. Obecność furfuralu wykazano w 9 próbkach miodu, jego zawartość w żadnej z nich nie przekroczyła 10 mg/kg. Obecność 5-metylofurfuralu stwierdzona została w pięciu badanych próbkach miodu na poziomie nie przekraczającym 3 mg/kg. Z kolei obecność 2-furylometyloketonu stwierdzona została i oznaczona ilościowo tylko w jednej próbce miodu i wynosiła 1 mg/kg.

Przeprowadzone badania doprowadziły do wysunięcia następujących wniosków:

Miody obecne na polskim rynku są bardzo zróżnicowane pod względem ich jakości. Na podstawie uzyskanych wyników stwierdza się, iż najlepsze jakościowo miody to miody:

- zakupione bezpośrednio u lokalnego pszczelarza,
- świeże, najlepiej z roku pozyskania,
- ulegające procesowi krystalizacji,
- przechowywane w kontrolowanych warunkach,
- niepoddawane obróbkom cieplnym lub ewentualnie w sposób ściśle rekomendowany przez producentów specjalistycznego sprzętu do dekrystalizacji.

Miody opisywane jako „mieszanka miodów z Unii Europejskiej i spoza Unii Europejskiej" charakteryzują się gorszą jakością od miodów wyprodukowanych w Polsce. Uzasadnia to konieczność wprowadzenia zmian w obowiązującym rozporządzeniu, które polegałyby na obowiązkowym informowaniu Klienta o kraju z jakiego pochodzi miód, wraz z procentowym wskazaniem jego udziału w całej mieszance.

HMF jest doskonałym indykatorem jakości miodów. Śledzenie jego zawartości w miodach jest aspektem koniecznym i istotnie związanym z jakością miodów. Ważna jest zatem kontrola ilości HMF w miodach obecnych na polskim rynku w celu oceny ich jakości, ale przede wszystkim w trosce o bezpieczeństwo konsumentów.

Badania zostały zrealizowane przy finansowym wsparciu Ministerstwa Edukacji i Nauki, projekt badawczy 0911/SBAD/2504

Literatura:
[1] Council Directive 2001/110/EC relating to honey.
[2] „Codex Alimentarius Commission: 24th Session of the Codex Alimentarius Commission (Codex)", Federal Register, 7 czerwca 2001.
[3] N. Spano, M. Ciulu, I. Floris, M.I. Pilo, P.C. Piu, S. Salis, G. Sanna, *Talanta* (2009) 78, 310–314.
[4] D. Kaczor, Ocena jakości miodów obecnych na polskim rynku na podstawie określenia w nich zawartości 5 – hydroksymetylofurfuralu i jego pochodnych, PP/UMP, 2023. Promotor: J. Zembrzuska.

WPŁYW LOKALIZACJI NA ZAWARTOŚĆ WYBRANYCH METALI CIĘŻKICH W POKRZYWIE POSPOLITEJ

Ewa Stanisz, **Agnieszka Zgoła-Grześkowiak***

Wydział Technologii Chemicznej, Politechnika Poznańska, Berdychowo 4, 60-965 Poznań
**agnieszka.zgola-grzeskowiak@put.poznan.pl*

Pokrzywa zwyczajna (*Urtica dioica* L.) jest byliną szeroko rozpowszechnioną w strefie umiarkowanej półkuli północnej. Występuje pospolicie na glebach azotolubnych, zasiedlając głównie tereny ruderalne, nieużytki, pobocza dróg, rowy, obrzeża lasów oraz tereny zdegradowane antropogenicznie. Ze względu na swoją ekspansywność i zdolność do wzrostu w trudnych warunkach siedliskowych, bywa klasyfikowana jako chwast synantropijny.

Pomimo tego, pokrzywa znajduje szerokie zastosowanie w ziołolecznictwie, fitoterapii, kosmetologii oraz przemyśle spożywczym. Jej wartość biologiczna wynika z obecności związków bioaktywnych, takich jak białka, witaminy (szczególnie C, K i witaminy z grupy B), związki fenolowe, flawonoidy, garbniki, sterole roślinne, kwasy tłuszczowe, chlorofile i karotenoidy [1]. Stanowi też ona cenne źródło makro- i mikroelementów, w tym Fe, Ca, Mg, Zn, Cu, Mn oraz Si.

Zastosowanie pokrzywy w celach terapeutycznych obejmuje m.in. działanie przeciwzapalne, moczopędne, przeciwhistaminowe i immunomodulujące. Ekstrakty z jej liści wykazują również właściwości antyoksydacyjne i wspomagające metabolizm. Wykorzystywane w suplementach diety i w kosmetykach (szamponach, tonikach oraz kremach o działaniu regenerującym i łagodzącym).

Wzrost zainteresowania pokrzywą jako rośliną użytkową pociąga jednak za sobą potrzebę dokładnej analizy jej składu chemicznego, szczególnie w kontekście możliwej obecności niepożądanych zanieczyszczeń. Ze względu na częste występowanie na terenach zdegradowanych, pokrzywa może być narażona na pobieranie z gleby metali ciężkich i pierwiastków toksycznych, które następnie mogą kumulować się w jej tkankach.

Rośliny naczyniowe, w tym *U. dioica*, pobierają pierwiastki z podłoża na drodze aktywnego transportu przez system korzeniowy. Pobieranie i akumulacja pierwiastków zależą od wielu czynników, w tym: fizjologicznego zapotrzebowania rośliny na dany pierwiastek, formy chemicznej pierwiastka w glebie, pH i struktury

gleby, obecności substancji organicznych oraz mikroorganizmów glebowych i stopnia skażenia środowiska [2].

Badania ekotoksykologiczne wykazały, że rośliny wykazują zdolność selektywnego pobierania pierwiastków śladowych, które następnie mogą być wbudowywane w struktury komórkowe lub odkładane w określonych organach roślinnych [3]. Pobieranie metali ciężkich przez rośliny może prowadzić do zakłóceń w procesach metabolicznych, a także stanowić zagrożenie dla bezpieczeństwa żywnościowego i zdrowia konsumentów, zwłaszcza w przypadku roślin leczniczych i jadalnych.

W związku z powyższym, celem przeprowadzonych badań była analiza zawartości wybranych metali ciężkich Fe, Mn, Ni, Cr, Cu, Cd, Pb w tkankach *Urtica dioica* L. Rośliny zbierano z różnych lokalizacji celem określenia wpływu środowiska na poziom akumulacji tych pierwiastków. Przeprowadzono też analizę rozmieszczenia pierwiastków w korzeniach, łodygach oraz liściach (Tabela 1).

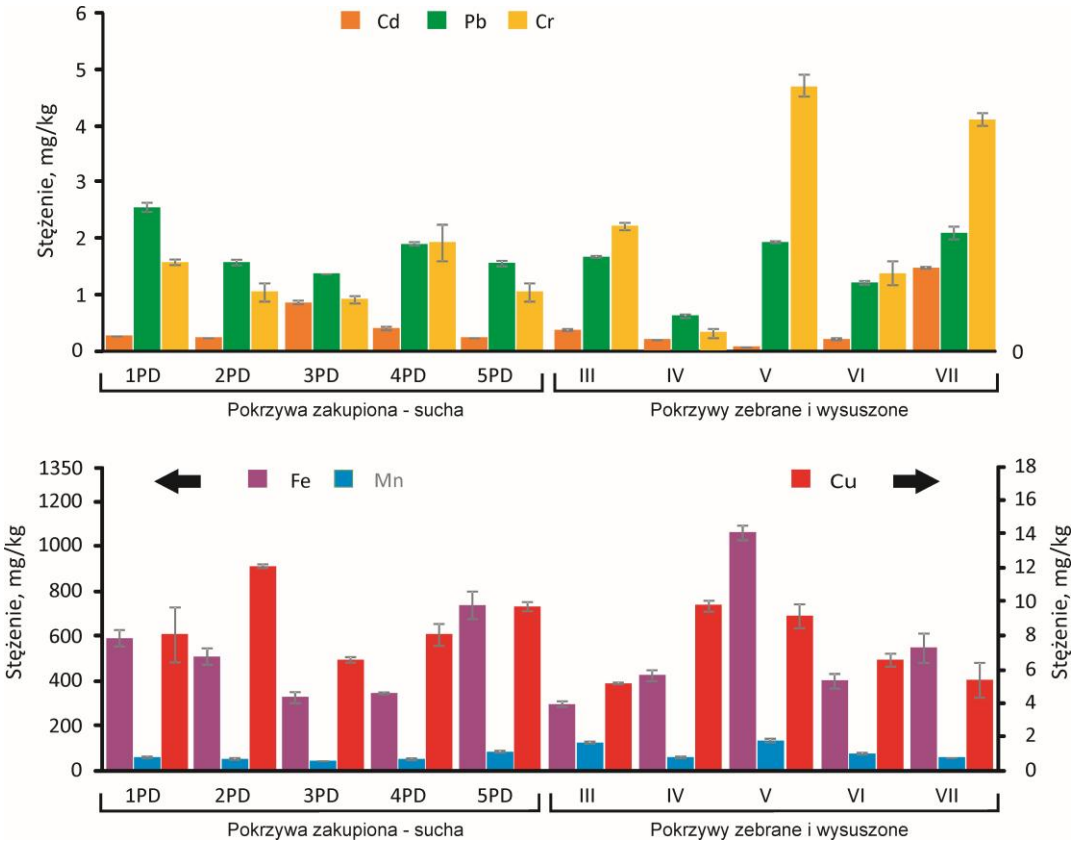
Tabeli 1. Oznaczenia próbek

Pokrzywa dostępna komercyjnie	
1PD	”Herbarium” z Mokate
2PD	“BiFIX”
3PD	Herbapol
4PD	“Skarby Zielnika” z Lord Nelson
5PD	Auchan marka własna
Pokrzywa pobrana podczas badań	
I1	Korzeń – zebrany przy rowie melioracyjnym
I2	Łodyga – zebrany przy rowie melioracyjnym
I3	Liście – zebrany przy rowie melioracyjnym
II1	Korzeń – zebrany w ogrodzie na prywatnej posesji
II2	Łodyga – zebrany w ogrodzie na prywatnej posesji
II3	Liście – zebrany w ogrodzie na prywatnej posesji
III	Dziko rosnąca – części nadziemne zebrane w lesie
IV	Dziko rosnąca – części nadziemne zebrane na nieużytku
V	Dziko rosnąca – części nadziemne zebrane na nieużytku
VI	Dziko rosnąca – części nadziemne zebrane w lesie
VII	Dziko rosnąca – części nadziemne zebrane przy rowie melioracyjnym

Przed przystąpieniem do analizy chemicznej, próbki materiału roślinnego zostały poddane suszeniu, a następnie dokładnie rozdrobnione przy użyciu moździerza porcelanowego. Proces mineralizacji przeprowadzono w zamkniętym układzie

mikrofalowym, z zastosowaniem mieszaniny reagentów: HNO_3 (65%), H_2O_2 (30%) oraz HF (40%). Otrzymane roztwory zostały odpowiednio rozcieńczone w zależności od przewidywanego stężenia pierwiastków, a następnie poddane analizie za pomocą spektrometru.

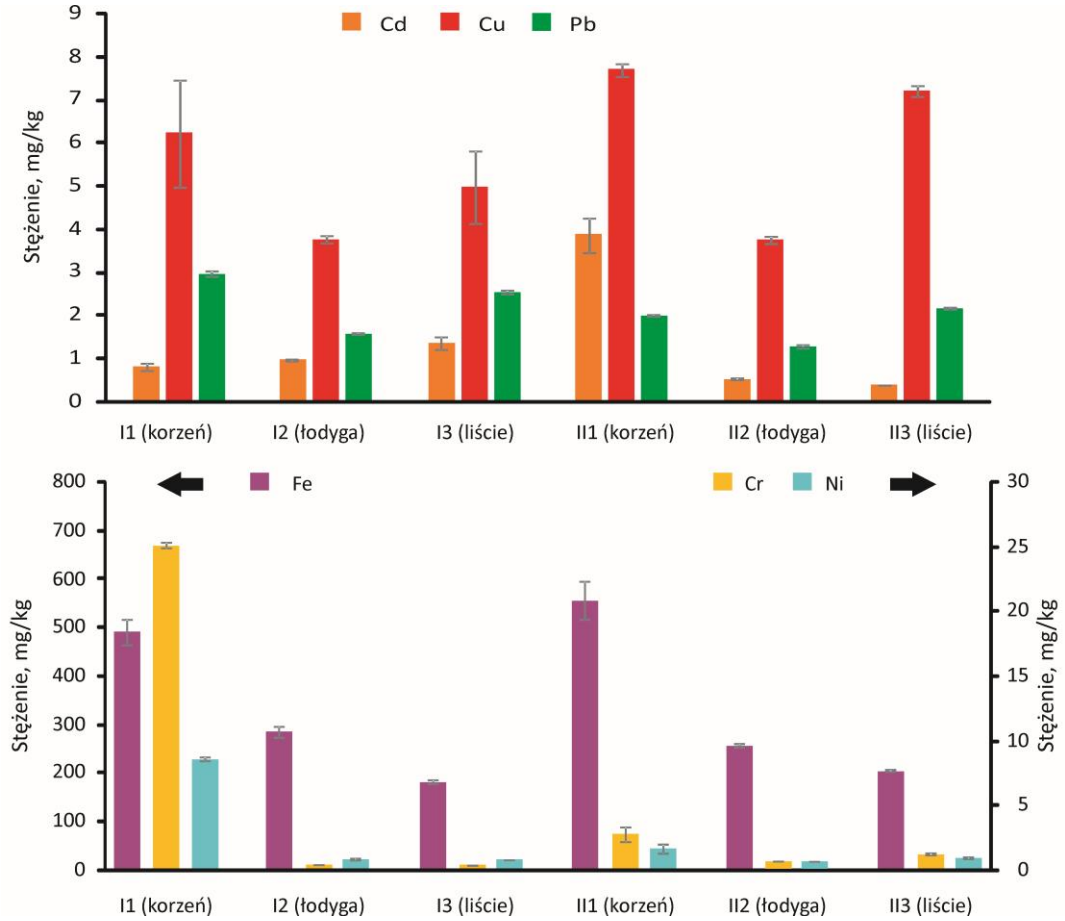
Wyniki badań (Rys. 1) wykazały, że pokrzywa może stanowić bogate źródło żelaza (182–1061 mg/kg suchej masy), co potwierdza jej wartość odżywczą i potencjał suplementacyjny. Zaobserwowano także kumulację niklu i chromu głównie w systemie korzeniowym (Rys. 2), co sugeruje istnienie mechanizmów ograniczających translokację tych pierwiastków do części nadziemnych.



Rys. 1. Zawartość metali w nadziemnej części pokrzywy

Pokrzywa zwyczajna, mimo licznych zalet prozdrowotnych, może również stanowić nośnik szkodliwych metali ciężkich, jeśli rośnie w środowisku o podwyższonym stopniu zanieczyszczenia. Z tego względu niezbędne jest monitorowanie jej składu chemicznego, szczególnie w kontekście zastosowań spożywczych

i farmaceutycznych. W przyszłości celowe byłoby prowadzenie badań nad zdolnością pokrzywy do fitoekstrakcji i jej potencjalnym wykorzystaniem w fitoremediacji terenów skażonych.



Rys. 2. Zawartość metali w korzeniach, łodygach i liściach pokrzywy

Badania zostały zrealizowane przy finansowym wsparciu Ministerstwa Nauki i Szkolnictwa Wyższego, projekt badawczy 0911/SBAD/2507.

Literatura:

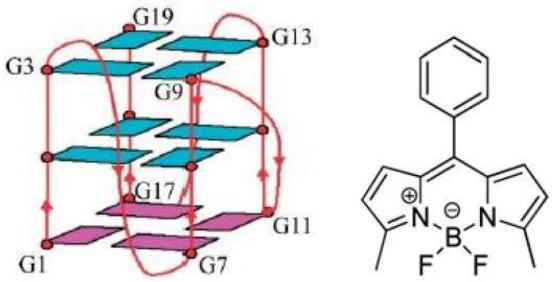
[1] J. Casado, I. Rodríguez, M. Ramil, R. Cela *J. Chromatogr. A* (2014) 1339, 42–49.
[2] X. Peng, Q. Huang, K. Zhang, Y. Yu, Z. Wang, C. Wang *Sci. Total Environ.* (2012) 426, 311–317.
[3] Y. Deng, R. Zhao *Curr. Pollut. Rep.* (2015) 1, 167-176.

BADANIE ODDZIAŁYWANIA FENYLOWEJ POCHODNEJ BODIPY Z G-KWADRUPLEKSEM O SEKWENCJI PROOTONKOGENU RET ZA POMOCĄ SPEKTROSKOPII DICHROIZMU KOŁOWEGO

Jakub Żubertowski[*1], Katarzyna Michalak[2] **,** Sławomir Borysiak[2], Anna Dembska[1]

[1]Wydział Chemii, Uniwersytet im. Adama Mickiewicza,
Uniwerystetu Poznańskiego 8, 61-614 Poznań
[2] Wydział Technologii Chemicznej, Politechnika Poznańska, Berdychowo 4, 60-965 Poznań
[*] jakub.zubertowski@amu.edu.pl

Pochodne 4,4-difluoro-4-bora-3a,4a-diaza-s-indacenu (BODIPY) należą do barwników fluorescencyjnych stosowanych w badaniu interakcji lub wizualizacji ważnych biomolekuł [1]. Ostatnio ukazało się kilka prac wykorzystujących pochodne BODIPY jako ligandy do rozpoznawania i oddziaływania z G-kwadrupleksami [2, 3, 4]. Czteroniciowe struktury G-kwadrupleksów należą do niekanonicznych form DNA i odgrywają istotną rolę w regulacji ekspresji genów. Struktury G-kwadrupleksów (G4) mogą się tworzyć w regionach promotorowych onkogenów takich jak c-MYC, RET czy Bcl-2 oraz na końcach chromosomów (telomerach) [5]. Co istotne, ich rola biologiczna jest powiązana z występowaniem chorób nowotworowych i w związku z tym stały się istotnym celem molekularnym w badaniach nad związkami przeciwnowotworowymi. Na przykład, kliniczne znaczenie RET w ludzkich chorobach zostało rozpoznane w raku brodawkowatym tarczycy, czy też w nowotworach endokrynnych typu II [6]. Część promotorowa RET tworzy G4 o topologii równoległej (Rys. 1). Tworzą go trzy G-tetrady, z których dwie mają guaniny ułożone w konfiguracji *anty*, natomiast jedna, dolna ma guaniny o konfiguracji *syn*. Struktura ta posiada także trzy równoległe pętle boczne typu śmigło. Rowek między guaninami G1-G3 oraz G17-G19 jest w pełni dostępny dla wiązania się ligandów poprzez wiązania wodorowe [7]. Do badania oddziaływań ligandów z G4 wykorzystywane są różne techniki spektroskopowe tj. dichroizm kołowy (CD), spektrofluorymetria, spektroskopia UV-Vis i magnetyczny rezonans jądrowy (NMR) oraz metody krystalograficzne czy metody wykorzystywane w biologii molekularnej m.in. PCR czy elektroforeza żelowa [8].

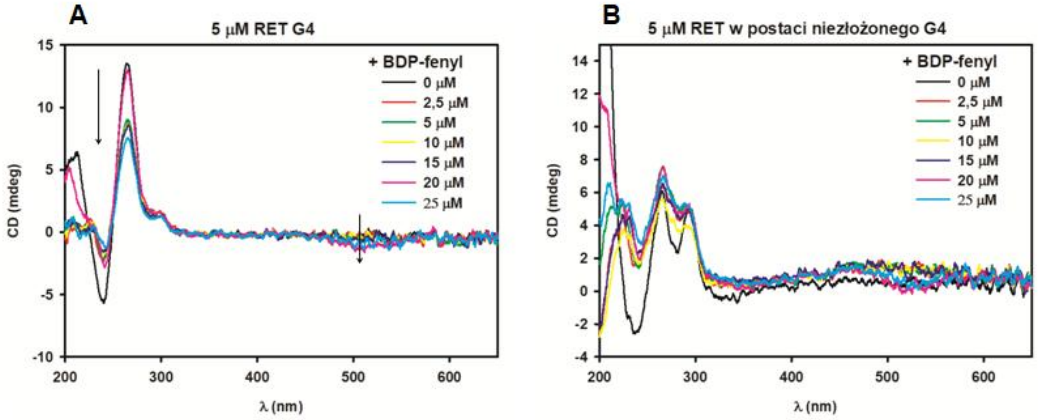


Rys. 1. Po lewej: struktura G-kwadrupleksu utworzonego przez sekwencję RET w roztworze jonów potasowych. Oznaczenia kolorów: niebieski – guaniny o konfiguracji anti, fioletowy - guaniny o konfiguracji syn, czerwony - pętle [7] oraz po prawej: struktura badanego liganda BDP-fenyl.

Celem niniejszej pracy jest zbadanie wpływu pochodnej BODIPY, zawierającej pierścień fenylowy w pozycji *mezo* na strukturę równoległego G4 o sekwencji protoonkogenu RET (Rys. 1). Prace Li *et al.* wskazują na selektywność pochodnych BODIPY względem równoległego G4 o sekwencji protoonkogenu c-MYC [3].

W przypadku struktury G4 o topologii równoległej obserwuje się występowanie silnego dodatniego pasma CD przy 265 nm oraz mało intensywnego ujemnego pasma przy 245 nm. Widma CD kwadrupleksu RET (RET G4) w różnym stosunku DNA : BDP-fenyl zostały przedstawione na rysunku 2A. Już po pierwszym dodatku BDP-fenyl (0,5 ekwiwalenta) widać wyraźne obniżenie się intensywności pasm charakterystycznych dla G4. Co ciekawe, przy dodatku 4 ekwiwalentów BDP-fenyl zaobserwowano wzrost intensywności pasma CD przy 265 nm do wartości początkowej oraz pojawienie się indukowanego pasma, o niewielkiej intensywności przy około 505 nm. Pojawienie się indukowanego pasma CD (ICD) w zakresie maksimum absorpcji liganda BDP-fenyl wskazuje, iż ligand nie wiąże się z G4 poprzez rowki w tej strukturze lecz najprawdopodobniej poprzez oddziaływania typu *end-stacking*. Otrzymane wyniki są zgodne z poprzednimi, dotyczącymi oddziaływania BDP-fenyl z G4 o sekwencji c-MYC [4]. Ponadto tak jak w przypadku oddziaływań z c-MYC G4 stwierdzono, że małe, stopniowe dodatki liganda BDP-fenyl (po 0,6 ekwiwalenta) do roztworu RET G4 wywołują fluktuacje w intensywności pasm CD przy 265 nm oraz 245 nm (widma nieprzedstawione). Coistotne, podczas miareczkowania wolnego oligonukleotydu RET za pomocą BDP-fenyl nie obserwowano żadnych istotnych zmian w widmie CD wskazujących na formowanie się struktury G-kwadrupleksu (Rys. 2B). Tak miareczkowane próbki

pozostawiono na 24h i poddano je kolejnej analizie. Nie zauważono zmian w widmie CD, a dopiero dodatek KCl wywołał pojawienie się pasm charakterystycznych dla G4 (widma nieprzedstawione). Ten eksperyment wskazuje, że obecność BDP-fenyl nie wpływa na formowanie się struktury G4 RET.



Rys. 2. Widma CD w obecności wzrastającego stężenia badanego liganda BDP-fenyl zarejestrowane dla (A) 5 μM G4 RET złożonego w 10 mM buforze Tris-HCl (pH 7.2) zawierającym 100 mM KCl oraz (B) 5 μM niezłożonego oligonukleotydu RET w 10 mM buforze Tris-HCl (pH 7.2).

Podsumowując, badanie interakcji BDP-fenyl z G4 RET za pomocą spektroskopii dichroizmu kołowego (CD) pozwoliło na stwierdzenie, że ligand ten najprawdopodobniej oddziałuje z zewnętrzną G-tetradą kwadrupleksu. Ponadto uzyskane wyniki sugerują, że BDP-fenyl działa destabilizująco na strukturę G4 RET. Jednakże te przypuszczenia należy potwierdzić przeprowadzając eksperymenty z zastosowaniem innych technik badawczych.

Podziękowania: Autorzy dziękują prof. UAM dr hab. Magdalenie Rapp za syntezę BDP-fenyl.

Literatura:

[1] P. Kumar, S. Saxena, R. Joshi *Colorants* (2025) 4(2), 13.
[2] M.-Q. Wang , J.-J. Gao , Q.-Q. Yu and H.-B. Liu *New J. Chem.* (2020) 44 , 13557.
[3] H. Y. Li , H.-W. Cao , X.-X. Lang , Y.-S. Chen and M.-Q. Wang *J. Mater. Chem. B* (2022) 10, 7772.
[4] J. Żubertowski, M. Rapp, J. Dolicher, B. Rubiś, A. Dembska *RSC Adv.* (2025) 15, 5220-5231.
[5] T. A. Brooks, S. Kendrick, L. Hurley *FEBS J.* (2010) 277, 3459–3469.
[6] S. M. Jhiang *Oncogene* (2000) 19, 5590–5597.
[7] X. Tong, W. Lan, X. Zhang, H. Wu, M. Liu, C. Cao *Nucleic Acids Res.* (2011) 39, 15, 6753-6763.
[8] Y. Luo, A. Granzhan, J. Marquevielle, A. Cucchiarini, L. Lacroix et al. *Biochimie* (2022) 214, 5-23.

CYTODIRECT - REWOLUCJA W LICZENIU KOMÓREK

Łukasz Rachwał*[1]

[1]Mettler-Toledo Sp. Z o.o. ul. Poleczki 21, 02-822 Warszawa

Liczenie komórek i ocena żywotności są kluczowymi metodami dla laboratoriów pracujących z hodowlami komórkowymi. Nowatorskie połączenie cyfrowej mikroskopii holograficznej zwiększa szybkość i niezawodność tych niezbędnych pomiarów. Kompaktowy, przenośny aparat CytoDirect wykorzystuje najnowsze zaawansowane technologie, ponadto nie wymaga użycia cytotoksycznych barwików do oceny żywotności komórek, co zwiększa integralność badanych próbek oraz eliminuje potencjalne błędy ludzkie i wynikające z nich rozbieżności wyników między użytkownikami. Technologia CytoDirect, w połączeniu z bardzo dużym obszarem pomiarowym i brakiem konieczności barwienia komórek, zapewnia niezawodność pomiarów przy jednoczesnym krótkim czasie analizy. 15 sekund. Wysoki stopień automatyzacji zmniejsza potencjał wprowadzenia błędów ludzkich, poprawia standaryzację i eliminuje rozbieżność wyników między operatorami. Przemyślana, solidna konstrukcja sprawia, że CytoDirect doskonale nadaje się do pracy w dowolnej części laboratorium. Można go również łatwo schować, gdy nie jest używany, i dzielić się nim pomiędzy różnymi laboratoriami.

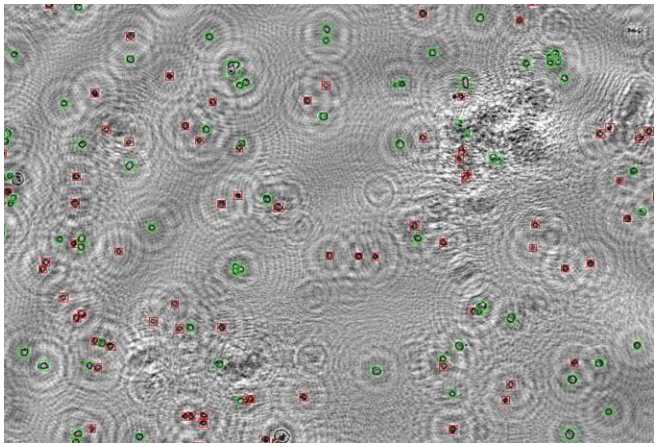


Rys. 1. (CytoDirect)

Lepsza charakterystyka i kontrola

Trenując modele uczenia na dużych zestawach danych z mikroskopii holograficznej, algorytmy mogą klasyfikować komórki na podstawie ich morfologii i wykrywać subtelne zmiany indeksu refrakcji. Ten silny wskaźnik stanu komórek

umożliwia analizę dużych populacji w czasie rzeczywistym (ryc.2). Pozwala to na lepszą charakterystykę i kontrolę kultur komórkowych, jednocześnie dodając warstwę spójności do sposobu analizy danych. Podsumowując, zdolność cyfrowej mikroskopii holograficznej do rejestrowania mikroskopowych obrazów żywych i martwych komórek w sposób wolny od plam i nieinwazyjny sprawia, że jest to potężne narzędzie do badania złożonych procesów komórkowych w pracach badawczo-rozwojowych i produkcyjnych.



Rys. 2. (Obraz DHM uzyskany z zawiesiny komórek HeLa mierzonej za pomocą nowego licznika komórek CytoDirect. Żywe i martwe komórki są wyraźnie rozróżniane i odpowiednio oznaczane (czerwony: martwy, zielony: żywotny) przez algorytm uczenia

Literatura:

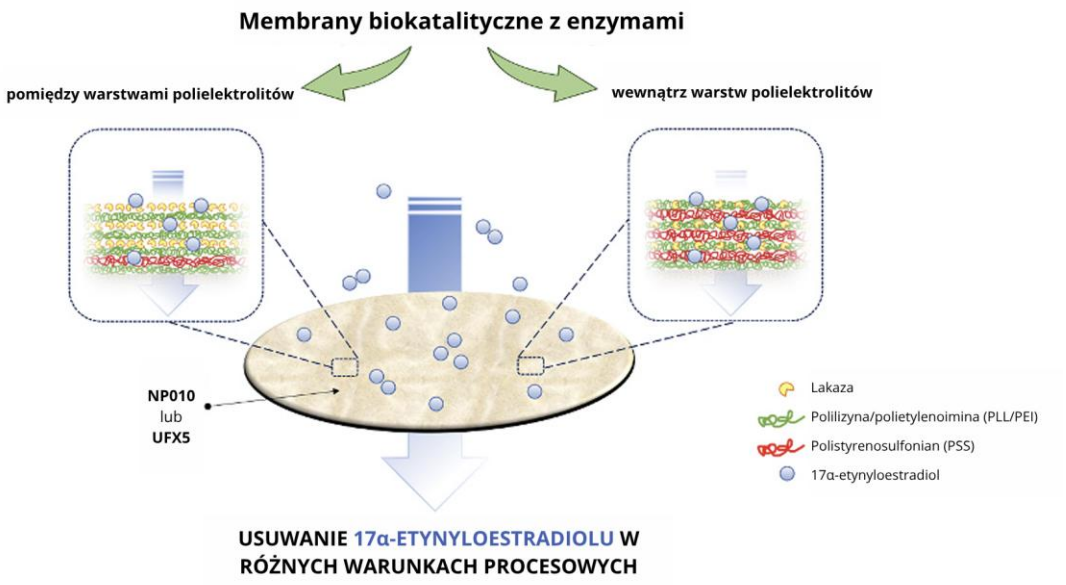
[1] Instrumenty Analityczne Mettler Toledo. (2024) 31051089A
[2] Application Note Mettler Toledo (2024) 30974169

MEMBRANY BIOKATALITYCZNE TYPU LAYER-BY-LAYER DO USUWANIA MIKROZANIECZYSZCZEŃ ŚRODOWISKOWYCH

Zofia Bukowska[*1], Agnieszka Rybarczyk[1], Jakub Zdarta[1]

[1]*Wydział Technologii Chemicznej, Politechnika Poznańska, Berdychowo 4, 60-965 Poznań*
[*]*zofia.bukowska@student.put.poznan.pl*

Enzymatyczne reaktory membranowe (EMR) wyposażone w membrany biokatalityczne stanowią zrównoważoną alternatywę dla usuwania różnorodnych mikrozanieczyszczeń z wody i ścieków w łagodnych warunkach procesowych [1]. Wielofunkcyjne membrany biokatalityczne definiuje się jako układy zbudowane z dostępnych na rynku membran zmodyfikowanych różnymi związkami powierzchniowymi i unieruchomionymi enzymami, które przeznaczone są do kompleksowego oczyszczania wody z mikrozanieczyszczeń. Wielofunkcyjność produkowanych membran wynika z faktu, że umożliwiają one jednoczesne usuwanie mikrozanieczyszczeń poprzez katalityczną konwersję, adsorpcję oraz separację membranową, co zwiększa efektywność procesu oczyszczania [2,3].
W prezentowanej pracy podjęto próbę wytworzenia wielofunkcyjnych membran biokatalitycznych wielowarstwowych metodą warstwa po warstwie (ang. *layer-by-layer*) z lakazą unieruchomioną na dwa sposoby: (i) pomiędzy warstwami polielektrolitu oraz (ii) wewnątrz tych warstw (Rys. 1). W tym celu zastosowano kationowe polielektrolity - poli-L-lizynę i polietylenoiminę - oraz anionowy elektrolit, którym był poli(4-styrenosulfonian sodu), które osadzono na komercyjnych membranach nanofiltracyjnych (NP010) i ultrafiltracyjnych (UFX5) w celu wytworzenia systemów do usuwania mikrozanieczyszczeń. Na podstawie badań wstępnych wybrano cztery membrany wytworzone z użyciem polietylenoiminy, które zachowały ponad 80% aktywności enzymatycznej, do dalszych testów degradacji. Systemy oparte na membranie UFX5 pozwoliły na osiągnięcie ponad 60-procentowego stopnia degradacji 17α-etynyloestradiolu w ciągu 100 minut, podczas gdy systemy oparte na NP010 usuwały ponad 75% estrogenu w ciągu 150 minut. Ponadto uzyskano około 70% usunięcia 17α-etynyloestradiolu z roztworów o stężeniu do 0,5 mg/L i w pH w zakresie od 4 do 7. Dodatkowo, usunięcie około 70% estrogenu po 8 cyklach wielokrotnego użycia wskazuje na wysoki potencjał do ponownego wykorzystania systemów i sugeruje ich praktyczne zastosowanie [4].



Rys. 1. Graficzne zaprezentowanie koncepcji badań oraz idei wytwarzania membran biokatalitycznych

Praca została sfinansowana ze środków Ministerstwa Nauki i Szkolnictwa Wyższego w formie dotacji dla Politechniki Poznańskiej o numerze 0912/SBAD/2511.

Literatura:

[1] L.N.Nguyen, F.I. Hai, W.E. Price, J. Kang, F.D.L. Leusch, F. Roddick, J.P. van de Merwe, S.F. Magram, L.D. Nghiem *Int. Biodeterior. Biodegrad*. (2015) 99, 115–122.
[2] R. Sarma, Md.S. Islam, A.-F. Miller *ACS Appl. Mater. Interfaces* (2017) 9 (17), 14858–14867. https://doi.org/10.1021/acsami.7b01999.
[3] J. Zdarta, T. Jesionowski, A.S. Meyer, M. Pinelo *J. Environ. Chem. Eng.* (2022) 10 (1), 106973. https://doi.org/10.1016/j.jece.2021.106973.
[4] J. Zdarta, S.B. Sigurdardóttir, K. Jankowska, M. Pinelo *Chemosphere* (2022) 304, 135374.

SEKCJA CHEMII ORGANICZNEJ



POSTERY

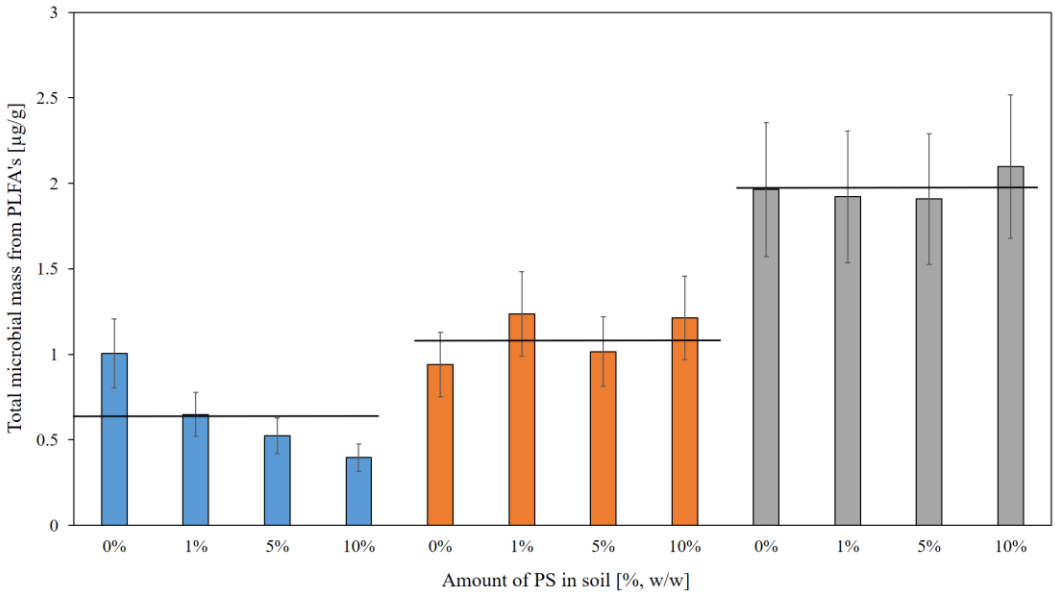
WPŁYW MIKROPLASTIKU I WARUNKÓW WODNYCH NA MIKROBIOM GLEBOWY – ANALIZA FOSFOLIPIDOWYCH KWASÓW TŁUSZCZOWYCH

Tomasz Ciesielski[*1], Marta Woźniak-Karczewska[1], Tomáš Cajthaml[2], Łukasz Chrzanowski[1]

[1]*Wydział Technologii Chemicznej, Politechnika Poznańska, Berdychowo 4, 60-965 Poznań*
[2]*Wydział Nauk Przyrodniczych, Uniwersytet Karola, Benátská 2, Praga*
[*] *tomasz.ciesielski@doctorate.put.poznan.pl*

Światowa produkcja polimerów szacowana jest na około 450 milionów ton rocznie [1], przy czym jedynie około 15% wszystkich wyprodukowanych polimerów podlega recyklingowi [2]. W konsekwencji zdecydowana większość polimerów pozostaje w środowisku, gdzie ulega rozdrabnianiu, ścieraniu i starzeniu wskutek procesów fizykochemicznych [3], co prowadzi do pojawiania się ich w postaci mikro- i nanoplastików (MNP). Oddziaływanie MNP na środowisko ma charakter wieloaspektowy i zależy między innymi od rodzaju polimeru, wielkości i kształtu cząstek, a także od uwalniania z nich barwników, stabilizatorów czy plastyfikatorów [4]. Istotnym czynnikiem modulującym funkcjonowanie ekosystemów glebowych jest także zmienna ilość wody w glebie. W kontekście rosnącej zmienności klimatu, charakteryzującej się naprzemiennymi okresami suszy i intensywnych opadów, dostępność wody w glebie staje się parametrem coraz bardziej dynamicznym i trudnym do przewidzenia. Biologicznie istotne poziomy wilgotności gleby opisuje się za pomocą trzech punktów odniesienia: pojemności wodnej (FC), która zapewnia najkorzystniejsze warunki dla mikroorganizmów i roślin, nasycenia (SAT), które może prowadzić do warunków beztlenowych i spowolnienia procesów biologicznych, oraz punktu trwałego więdnięcia (PWP), poniżej którego aktywność biologiczna spowalnia. Te dynamiczne przejścia pomiędzy warunkami nasycenia a suszy wpływają nie tylko na metabolizm drobnoustrojów, ale również na interakcje pomiędzy cząstkami gleby, mikroplastikami i zanieczyszczeniami. Celem przeprowadzonych badań było określenie zmian populacji mikroorganizmów podczas biodegradacji oleju napędowego w glebie zawierającej dodatek mikroplastiku polistyrenowego (0–10%) w zróżnicowanych warunkach wodnych (PWP, FC i SAT). W tym celu zastosowano analizę fosfolipidowych kwasów tłuszczowych (PLFA), która pozwala na określenie biomasy

mikroorganizmów na podstawie specyficznych markerów. Markerami bakterii Gram-dodatnich były i14:0, i15:0, a15:0, i16:0, i17:0, a17:0, natomiast bakterii Gram-ujemnych 16:1ω7, 18:1ω7, cy17:0, cy19:0 i 16:1ω5. Aktynobakterie identyfikowano przy użyciu 10Me-16:0, 10Me-17:0 i 10Me-18:0. Jako wskaźnik biomasy grzybów zastosowano 18:2ω6,9. Całkowita biomasa mikroorganizmów dla warunków PWP była najniższa i wynosiła średnio 0.64 µg/g, dla warunków FC zawartość PLFA mieściła się w zakresie 0.94–1.24 µg/g, natomiast w warunkach SAT odnotowano najwyższe wartości, osiągające średnio 1.97 µg/g. Wyniki jednoznacznie wskazują, że czynnikiem determinującym wzrost mikroorganizmów w glebie była dostępność wody – wraz ze wzrostem wilgotności rosła biomasa drobnoustrojów – podczas gdy obecność mikropolistyrenu nie miała istotnego statystycznie wpływu.



Rys. 1. Wpływ wilgotności gleby (PWP, FC, SAT) oraz mikroplastiku (0–10%) na końcowe stężenia PLFA w glebie. Kolor niebieski oznacza warunki PWP, pomarańczowy – warunki FC, a szary – warunki SAT. Poziome czarne linie wskazują średnie wartości całkowitej biomasy mikroorganizmów określonej na podstawie PLFA dla warunków PWP, FC i SAT.

Praca została zrealizowana w ramach projektu OPUS 21 finansowanego przez Narodowe Centrum Nauki w Polsce, przyznanego na podstawie decyzji DEC-2021/41/B/NZ9/03981.

Literatura:

[1] R. Wei, G. Weber, L.M. Blank, U.T. Bornscheuer *Nat. Chem. Eng.* (2025) 2, 110-117.
[2] Y. Gnanou *Macromol. Eng*. (2022) 1–30.

[3] Y. Yu, M. Flury *Vadose Zo. J.* (2021) 20, 1-14.
[4] C. Henkel, T. Hüffer, T. Hofmann *Environ. Sci. Technol.* (2022) 56, 14507–14516.

SYNTEZA I CHARAKTERYSTYKA SOLI CHOLINY Z UDZIAŁEM KWASU JABŁKOWEGO I WINOWEGO

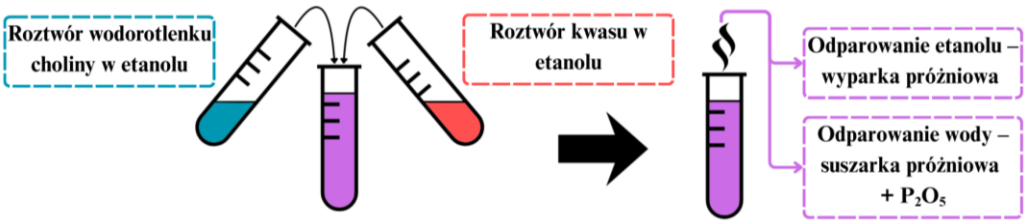
Julianna Czerniawska[*1], Joanna Fijałkowska[1], Xymena Gross[1], Jakub Tomasz[1], Beata Sikora[1], Adam Borwin[1], Julia Marecka[1], Alicja Dropińska[1], Piotr Gajewski[1], Katarzyna Szcześniak[1], Agnieszka Marcinkowska[1], Łukasz Popenda[2]

[1]Wydział Technologii Chemicznej, Politechnika Poznańska, Berdychowo 4, 60-965 Poznań,
[2]Centrum NanoBioMedyczne, Uniwersytet im. Adama Mickiewicza w Poznaniu, Wszechnicy Piastowskiej 3, 61-614 Poznań
[*]julianna.czerniawska@student.put.poznan.pl, piotr.gajewski@put.poznan.pl

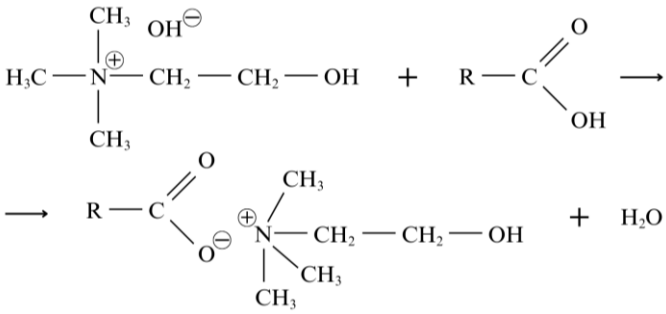
Zapotrzebowanie przemysłu na niskotoksyczne i biodegradowalne substancje z roku na rok wzrasta. W tym kontekście zainteresowanie budzą sole zawierające kation choliny, który jest w pełni biokompatybilny. Stanowi on budulec organelli i błon komórkowych oraz wspomaga procesy fizjologiczne wątroby, mięśni i mózgu [3]. Z tego względu sole choliny są powszechnie stosowane w suplementach diety. Znaczna część tych soli zaliczana jest do cieczy jonowych lub jest stosowana do otrzymywania rozpuszczalników głęboko eutektycznych. Charakteryzują się one niepalnością, niską lotnością i temperaturą topnienia, wysoką stabilnością termiczną oraz przewodnością elektryczną. Dzięki tym właściwościom mogą znaleźć zastosowanie jako ekologiczne rozpuszczalniki w procesach syntezy i ekstrakcji, a także w katalizie, w usuwaniu zanieczyszczeń lub jako elektrolity w urządzeniach magazynujących energię [1, 2]. Dodatkowo wyróżniają się działaniem przeciwbakteryjnym, solubilizującym oraz zwiększoną penetracją przez skórę [4], dzięki czemu mogą znaleźć zastosowanie w systemach dostarczania leków [4, 5].

Celem prowadzonych badań było otrzymywanie soli choliny z anionami pochodzącymi od kwasu jabłkowego i winowego oraz ich charakterystyka fizykochemiczna, w szczególności pod kątem potencjalnego zastosowania jako elektrolity w urządzeniach magazynujących energię elektryczną.

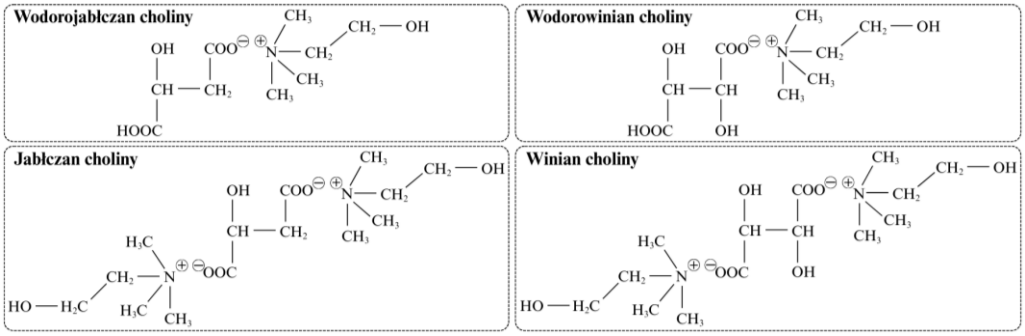
Metodykę otrzymywania soli choliny przedstawiono w sposób graficzny na rysunku 1. Natomiast reakcję syntezy pokazano na rysunku 2. Wzory strukturalne wszystkich otrzymanych soli zestawiono na rysunku 3.



Rys. 1. Schemat syntezy soli choliny



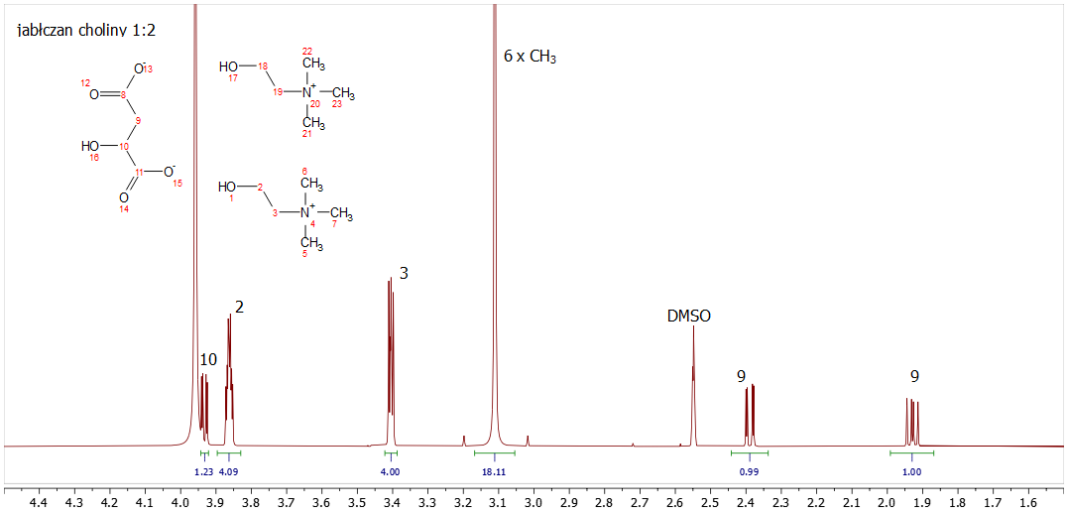
Rys. 2. Schemat ogólny reakcji zobojętniania wodorotlenku choliny i kwasu organicznego



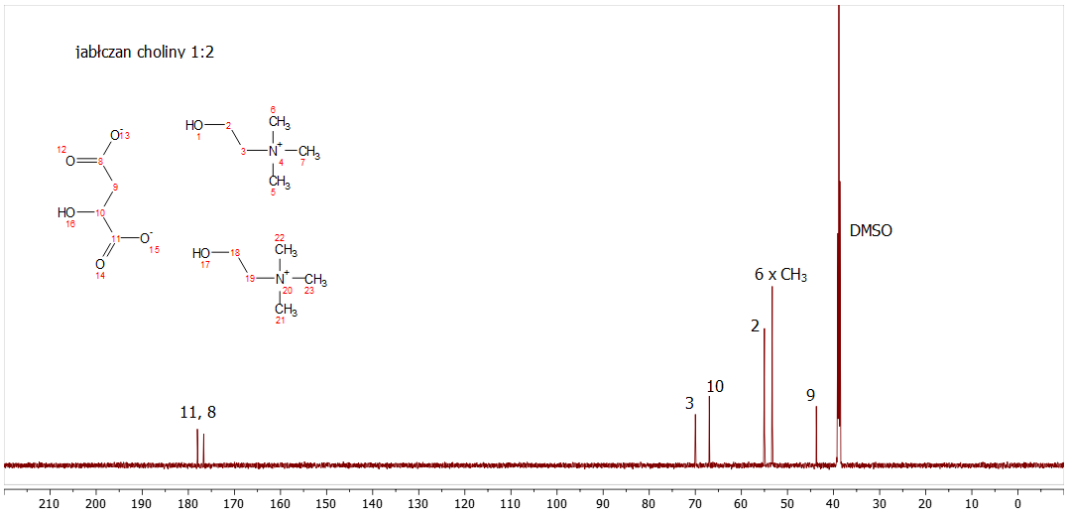
Rys. 3. Wzory strukturalne otrzymanych soli choliny

W celu potwierdzenia struktury otrzymanych soli poddano je analizie metodą spektroskopii magnetycznego rezonansu jądrowego (NMR) oraz spektroskopii w podczerwieni z transformacją Fouriera (FTIR). Wykonano również badania metodą różnicowej kalorymetrii skaningowej (DSC) w celu wyznaczenia temperatur charakterystycznych przemian fazowych.

Na rysunkach 4 i 5 przedstawiono widma NMR (DMSO-d_6/D_2O, 5:1, 25 °C) dla wybranej soli, tj. jabłczanu choliny.



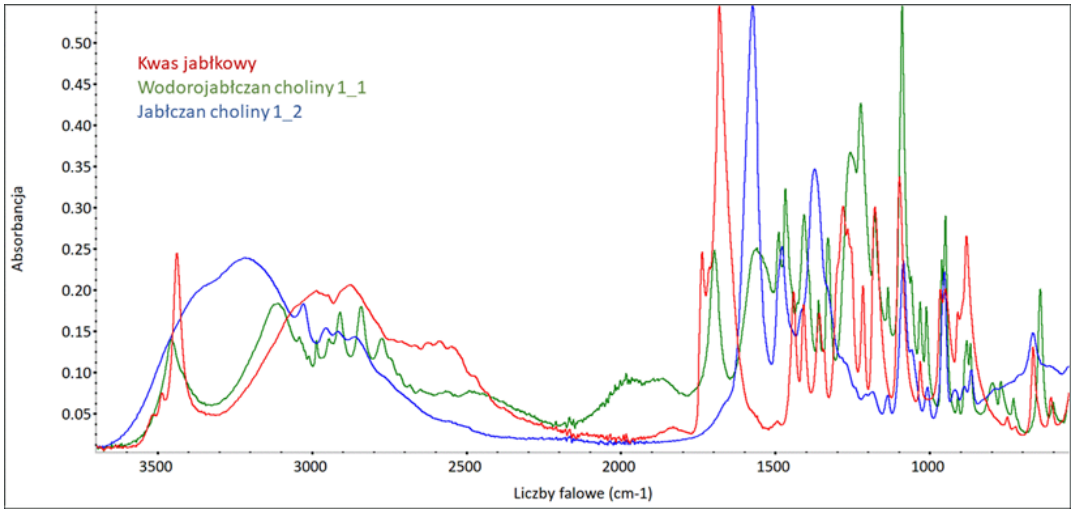
Rys. 4. Widmo ^{1}H NMR jabłczanu choliny



Rys. 5. Widmo ^{13}C NMR jabłczanu choliny

Widma NMR w pełni potwierdzają strukturę otrzymanego związku. Pola powierzchni pików na widmie ^{1}H NMR potwierdzają również stosunek molowy anionu kwasu karboksylowego do kationu choliny wynoszący 1:2. Analogicznie potwierdzono struktury pozostałych soli choliny.

Na rysunku 6 przedstawiono widma FTIR kwasu jabłkowego oraz jego soli, tj. wodorojabłczanu choliny i jabłczanu choliny.



Rys. 6. Widma FTIR kwasu jabłkowego oraz jego soli z kationem choliny

Na widmie FTIR soli pojawiają się charakterystyczne pasma absorpcji pochodzące od kationu choliny. Następuje również zmiana położenia maksimum pasma absorpcji drgań rozciągających grupy karbonylowej występującej w grupie -COOH kwasu jabłkowego z liczby falowej ok. 1670 cm^{-1} do ok. 1575 cm^{-1} w anionie karboksylanowym. W przypadku wodorosoli oba pasma absorpcji są widoczne na widmie FTIR.

Wyniki przeprowadzonych badań potwierdziły otrzymanie zaprojektowanych soli. Struktury chemiczne związków zweryfikowano za pomocą analiz NMR i FTIR. Analiza DSC umożliwiła wyznaczenie temperatur charakterystycznych zsyntezowanych związków.

Projekt finansowany ze środków budżetu państwa, przyznanych przez Ministra Nauki i Szkolnictwa Wyższego w ramach Programu „Studenckie koła naukowe tworzą innowacje”

Literatura:

[1] B. L. Gadilohar, G. S. Shankarling *J. Mol. Liq.* (2017) 227, 234-261.
[2] M. E. Alañón, M. Ivanović, A. M. Gómez-Caravaca, D. Arráez-Román, A. Segura-Carretero *J. Power Sources* (2016), 328, 397-404.
[3] U. Kansakar, V. Trimarco , P. Mone, F. Varzideh, A. Lombardi, G. Santulli *Front. Endocrinol.* (2023) 14, 1-2.
[4] X. Li, N. Ma, L. Zhang, G. Ling, P. Zhang *Int. J. Pharm.* (2022) 612.
[5] S. Mitragotri *J. Control. Release* (2024) 376, 593-600.

BIOINSPIROWANE UKŁADY W GÓRNICTWIE MIEJSKIM

Magdalena Emmons-Burzyńska* Magdalena Regel-Rosocka

[1]Wydział Technologii Chemicznej, Politechnika Poznańska, Berdychowo 4, 60-965 Poznań
** e-mail: magdalena.emmons-burzynska@put.poznan.pl*

Wstęp

Górnictwo miejskie (ang. Urban Mining) to trend, który pojawił się w terminologii naukowej już w latach 80-tych XX w., a pierwsze polityki dotyczące odzysku cennych pierwiastków z odpadów wprowadzano w życie w wielu krajach w latach 90-tych [1]. Ten termin odnosi się do odzyskiwania cennych pierwiastków i materiałów z produktów będących wynikiem działalności człowieka (głównie odpady elektryczne i elektroniczne oraz odpady z rozbiórki budynków i innych konstrukcji), a odpady takie traktuje się jako „rudy" wytworzone przez człowieka (znane również jako źródła antropogeniczne) [2,3]. Porównanie cech górnictwa miejskiego z tradycyjnym górnictwem przedstawiono na rys. 1.

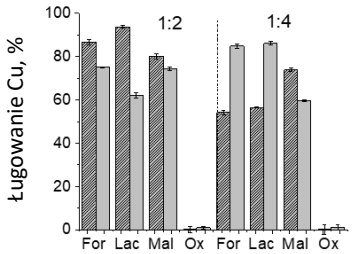


Rys. 1. Porównanie cech górnictwa tradycyjnego i miejskiego [4].

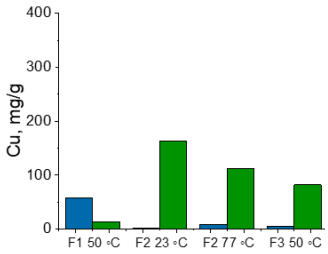
Górnictwo miejskie ściśle wpisuje się w koncepcję gospodarki o obiegu zamkniętym, w związku z tym, że ma na celu zrównoważone wykorzystanie zasobów i ograniczenie ilości powstających odpadów, promowanie wykorzystania zasobów odnawialnych, ograniczenie wykorzystania zasobów nieodnawialnych

oraz zwiększenie efektywności wykorzystania dostępnych zasobów. Podsumowując, połączenie gospodarki o obiegu zamkniętym i górnictwa miejskiego prowadzi do zmniejszenia wpływu wydobycia zasobów na środowisko, ochrony zasobów naturalnych i promowania zrównoważonego wzrostu gospodarczego.

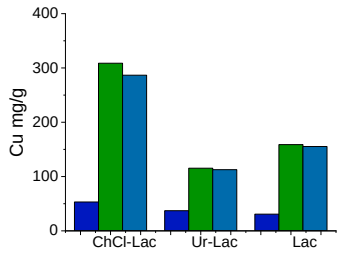
Stąd niniejsza praca obejmuje badania własne, wpisujące się w górnictwo miejskie, dotyczące zrównoważonego odzysku metali krytycznych (metale strategiczne – Cu, metale krytyczne Ag, Au) z e-odpadów przy użyciu ekologicznych czynników ługujących. W prezentowanych badaniach stosowano kwasy organiczne oraz rozpuszczalniki głęboko eutektyczne (DES) na bazie kwasów organicznych. Prezentowane badania miały na celu określenie skuteczności wskazanych związków, stanowiących alternatywę dla klasycznie stosowanych kwasów mineralnych, w ługowaniu metali cennych. W związku z dużą liczbą czynników wpływających na skuteczność ługowania metali badania prowadzono w oparciu o czynnikowe plany eksperymentu na dwóch lub trzech poziomach, pozwalające na ograniczenie liczby eksperymentów. W przeprowadzonych badaniach analizowano szereg czynników, m.in. rodzaj oraz budowę czynnika ługującego, w przypadku DES rodzaj zastosowanego donora (HBD) oraz akceptora wiązania wodorowego (HBA). Stosowanymi HBD były kwasy mrówkowy (For), szczawiowy (Ox), mlekowy (Lac) oraz jabłkowy (Mal), funkcję akceptora wiązania wodorowego pełnił chlorek choliny (ChCl) lub mocznik (Ur). Badano również wpływ dodatku utleniającego, temperaturę ługowania, stosunek S/L, zastosowane rozcieńczenie/stężenie czynnika ługującego, a także rozmiar cząstek (frakcję) ługowanego materiału. Zastosowanie planów czynnikowych pozwoliło na przeprowadzenie analizy wariancji (ANOVA), której efektem jest wskazanie czynników istotnie wpływających na skuteczność ługowania metali cennych. Uzyskane wyniki pozwoliły stwierdzić, że zastosowane rozpuszczalniki głęboko eutektyczne, w szczególności zawierające chlorek choliny i silne kwasy organiczne (ChCl-Lac) mogą stanowić skuteczny czynnik ługujący cenne metale. W przypadku tych układów skuteczność ługowania sięgała 95% (Rys. 2). Zaobserwowano istotny wpływ dodatku H_2O_2 na efektywność ługowania metali. Zastosowanie wyższych temperatur nie poprawiło uzyskiwanych rezultatów, w niektórych układach wręcz je pogarszając. Istotny wpływ na efektywność ługowania ma również rozmiar cząstek ługowanego materiału (Rys. 3, 4).



2



3



4

Rys. 2 Wydajność ługowania miedzi rozpuszczalnikami głęboko eutektycznymi dla różnych stosunków S/L (▨) 1/10, (▩) 1/100 g/cm³ w obecności H_2O_2 (rozcieńczenie v/v 1:2 lub 1:4).

Rys. 3 Ługowanie Cu(II) w układach zawierających ChCl-Lac bez udziału H_2O_2 (■) i w obecności H_2O_2 (■) dla konkretnych frakcji, w różnych temperaturach 23, 50 and 77 °C.

Rys. 4 Ługowanie Cu(II) z konkretnych frakcji (■) F1, (■) F2, (■) F3 dla różnych czynników ługujących w obecności H_2O_2.

Badania zostały sfinansowane przez Ministerstwo Edukacji i Nauki (0912/SBAD/2510, 0912/SBAD/2507).

Literatura:

[1] A. Barbosa Botelho Junior, F. Pinheiro Martins, L. Oranges Cezarino, L. Bartocci Liboni, J.A. Soares Tenorio, D.C. Romano Espinosa *Extr. Ind. Soc.* (2023) 16, 101367.
[2] F. Aldebei, M. Dombi *Buildings* (2021) 11, 388.
[3] World Economic Forum: https://www.weforum.org/stories/2023/11/urban-mining-circular-economy-ewaste/ (dostęp: 13.10.2025).
[4] C.F. Gomes, M. Ottoni, L.H. Xavier Proc. 5th Symposium on Urban Mining and Circular Economy, SUM2020, 18-20 may 2020, Bologna, Italy.

SOLE CHOLINY Z ANIONAMI KWASÓW ORGANICZNYCH: SYNTEZA I CHARAKTERYSTYKA

Joanna Fijałkowska[*1], Julianna Czerniawska[1], Xymena Gross[1], Jakub Tomasz[1], Beata Sikora[1], Adam Borwin[1], Julia Marecka[1], Alicja Dropińska[1], Piotr Gajewski[1], Katarzyna Szcześniak[1], Agnieszka Marcinkowska[1], Łukasz Popenda[2]

[1]Wydział Technologii Chemicznej, Politechnika Poznańska, Berdychowo 4, 60-965 Poznań,
[2]Centrum NanoBioMedyczne, Uniwersytet im. Adama Mickiewicza w Poznaniu, Wszechnicy Piastowskiej 3, 61-614 Poznań
[*]joanna.fijalkowska@student.put.poznan.pl, piotr.gajewski@put.poznan.pl

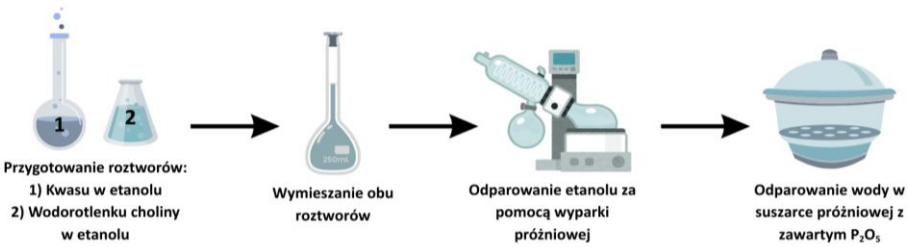
Sole choliny stanowią interesującą grupę związków chemicznych, które odznaczają się zarówno wysoką biodostępnością, jak i niską toksycznością. Dzięki tym właściwościom znalazły one zastosowanie w medycynie i farmacji, zwłaszcza jako składniki preparatów dermatologicznych oraz suplementy diety. Szczególną uwagę zwracają sole z anionami pochodzącymi od kwasów organicznych, takich jak kwas cytrynowy, malonowy, mlekowy czy szczawiowy. Sole choliny ulegają dysocjacji elektrolitycznej w roztworach wodnych, co determinuje ich aktywność biologiczną i farmakologiczną, jak również pozwala na ich zastosowanie jako elektrolity w urządzeniach magazynujących energię. Sole choliny mogą obniżać temperaturę krystalizacji elektrolitów, charakteryzując się jednocześnie wysokim przewodnictwem oraz niską toksycznością, dzięki czemu nie stanowią zagrożenia dla środowiska nawet w przypadku wycieku elektrolitu z urządzenia magazynującego energię. Dodatkowo, wybrane sole należą do cieczy jonowych, czyli soli organicznych, które pozostają w stanie ciekłym w temperaturach poniżej 100 °C. Działają one jako solubilizatory i zwiększają penetrację przezskórną, co pozwala na ich wykorzystanie w systemach dostarczania leków [1,2].

Istotną rolę w badaniach nad solami choliny odgrywają również rozpuszczalniki głęboko eutektyczne (DES), które charakteryzują się m.in. niską korozyjnością wobec metali, co wynika z braku utleniaczy w ich składzie [3]. Dzięki temu mogą znaleźć zastosowanie nie tylko w farmacji, lecz także w materiałoznawstwie.

Celem prowadzonych badań było opracowanie metod syntezy soli choliny z anionami pochodzącymi od kwasów organicznych oraz ich charakterystyka

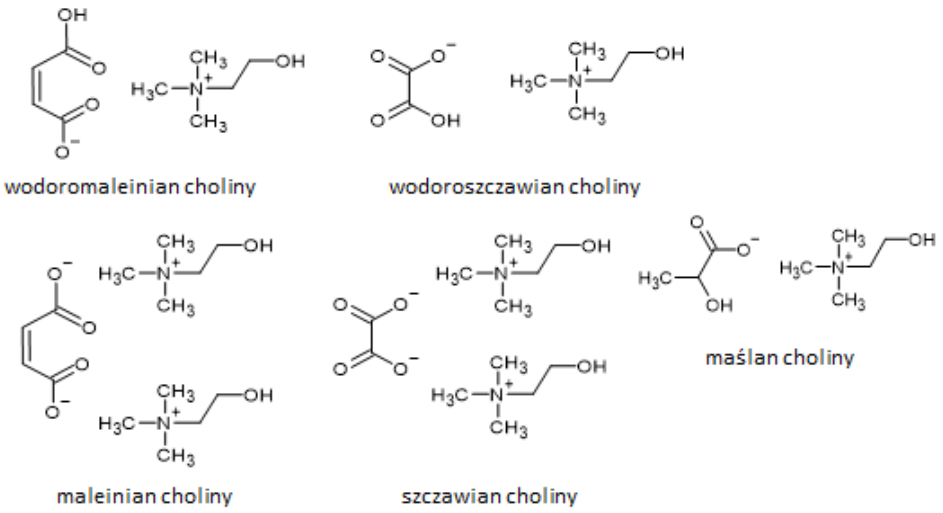
fizykochemiczna, w szczególności pod kątem potencjalnego zastosowania jako elektrolity w kondensatorach elektrochemicznych.

Na rysunku 1 przedstawiono schemat otrzymywania soli choliny. W pierwszym etapie wymieszano etanolowe roztwory kwasu karboksylowego i wodorotlenku choliny w odpowiednim stosunku molowym, a następnie odparowano etanol oraz wodę powstałą w reakcji kwas-zasada.

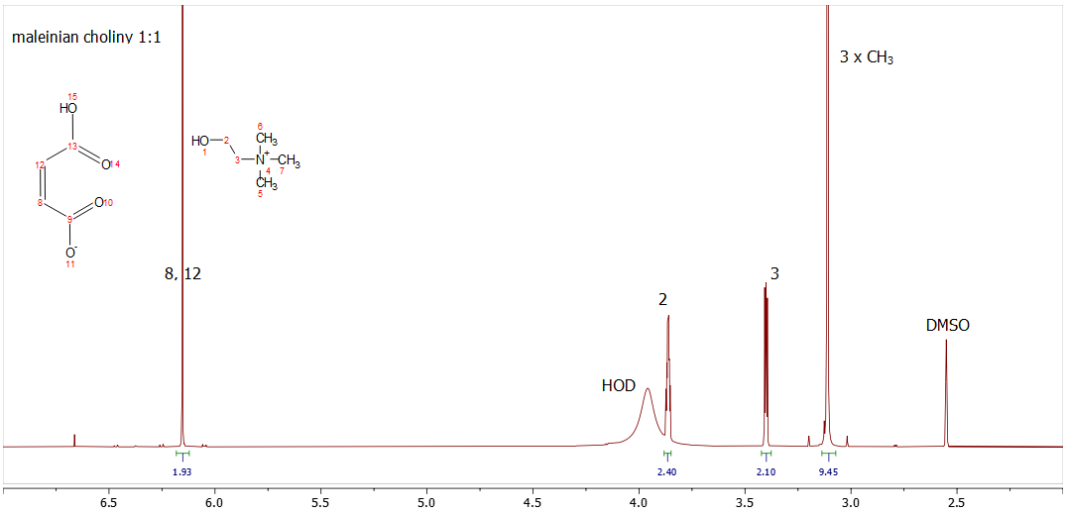


Rys. 1. Schemat otrzymywania soli choliny

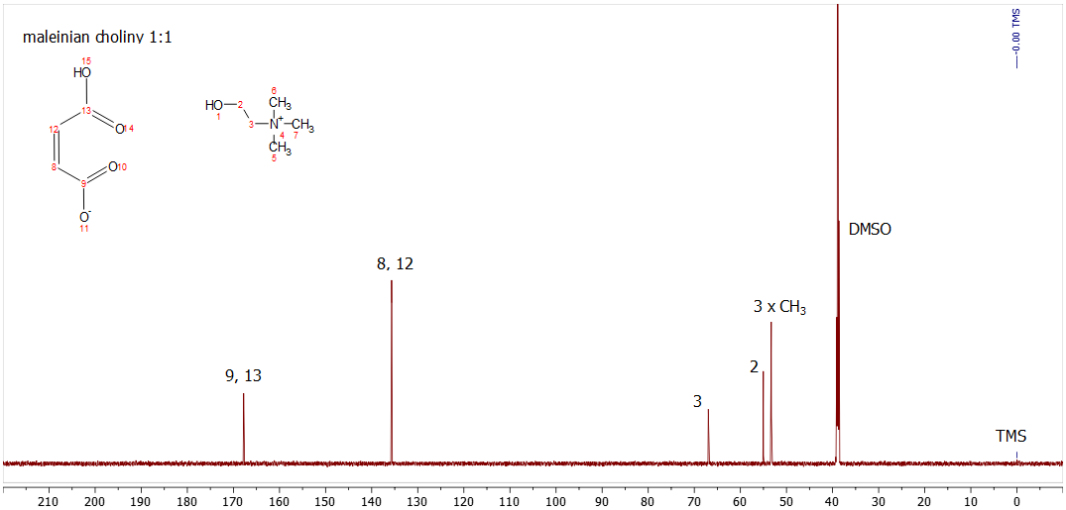
Na rysunku 2 przedstawiono struktury zsyntezowanych soli choliny. Struktury związków oraz stosunek molowy kationu choliny do anionu kwasu karboksylowego potwierdzono za pomocą spektroskopii magnetycznego rezonansu jądrowego (^{1}H oraz ^{13}C NMR). Przykładowe widma ^{1}H NMR i ^{13}C NMR wodoromaleinianu choliny przedstawiono odpowiednio na rysunkach 3 oraz 4. W przypadku pozostałych soli potwierdzenie struktury uzyskano w analogiczny sposób.



Rys. 2. Wzory strukturalne zsyntezowanych soli

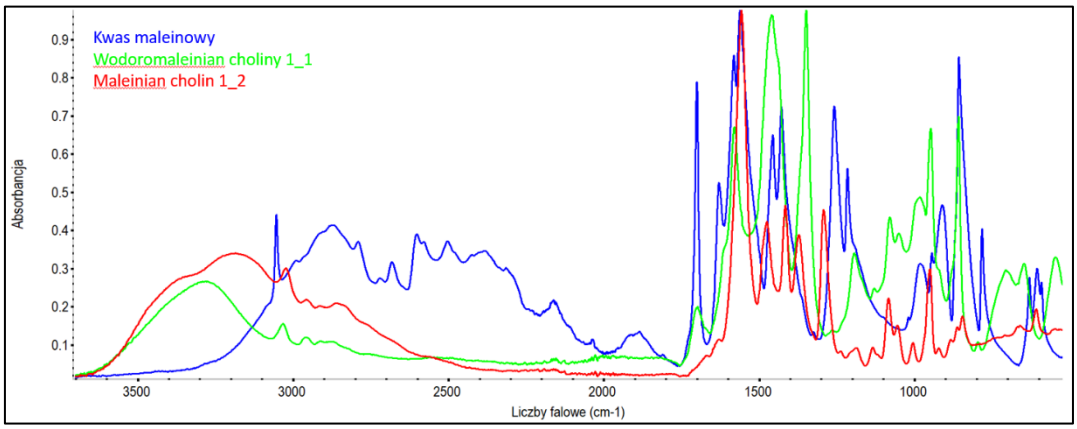


Rys. 3. Widmo ^{1}H NMR dla wodoromaleinianu choliny



Rys. 4. Widmo ^{13}C NMR dla wodoromaleinianu choliny

Na widmach FTIR syntezowanych soli (rysunek 5) widoczne są charakterystyczne pasma absorpcji pochodzące od kationu choliny. Następuje również zmiana położenia maksimum pasma absorpcji drgań rozciągających grupy karbonylowej występującej w grupie karboksylowej -COOH kwasu maleinowego z liczby falowej ok. 1704 cm^{-1} do ok. 1582 cm^{-1} dla wodorosoli lub 1560 cm^{-1} dla soli w anionie karboksylanowym. W przypadku wodorosoli widoczne jest również pasmo absorpcji grupy karbonylowej kwasu.



Rys. 5. Widma FTIR kwasu maleinowego oraz jego soli z kationem choliny

Wyniki przeprowadzonych badań potwierdziły otrzymanie zaplanowanych soli. Struktury chemiczne związków zweryfikowano za pomocą analiz metodami spektroskopii NMR i w podczerwieni z transformacją Fouriera (FTIR). Dodatkowo analiza metodą różnicowej kalorymetrii skaningowej (DSC) umożliwiła wyznaczenie temperatur charakterystycznych przejść fazowych zsyntezowanych związków. Otrzymane sole posłużyły również do przygotowania wodnych elektrolitów, które przetestowano pod kątem potencjalnego zastosowania w kondensatorach elektrochemicznych.

Projekt finansowany ze środków budżetu państwa, przyznanych przez Ministra Nauki i Szkolnictwa Wyższego w ramach Programu „Studenckie koła naukowe tworzą innowacje”

Literatura:

[1] Marko, M.; Pawliczak, R. J. Dermatolog. Treat (2022) 33, 999–1010.
[2] Li, X.; Ma, N.; Zhang, L.; Ling, G.; Zhang, P. Int. J. Pharm. (2022) 612, 121366.
[3] Bucko, M.; Bajat, J. J. Electrochem. Sci. Eng. (2021) 12 (2), 237-252.

CIECZE JONOWE JAKO STYMULATORY WZROSTU ROŚLIN

Damian Krystian Kaczmarek[*1], Adriana Olejniczak[1], Michał Niemczak[1]

[1]*Wydział Technologii Chemicznej, Politechnika Poznańska, Berdychowo 4, 60-965 Poznań*
[*]*Damian.kaczmarek@put.poznan.pl*

Ciecze jonowe (ang. Ionic Liquids, ILs) od kilku dekad stanowią jeden z najważniejszych nurtów badań ze względu na możliwość ich projektowania pod konkretne zastosowania [1]. Szczególne znaczenie ma wykorzystanie do ich syntezy substratów pochodzenia naturalnego, co wpisuje się w założenia zrównoważonej i zielonej chemii [2]. Jedną z obiecujących dróg rozwoju cieczy jonowych pochodzenia naturalnego są regulatory wzrostu roślin bazujące na naturalnej auksynie takiej jak kwas indolo-3-masłowy (IBA), który odgrywa kluczową rolę w procesach ukorzeniania i rozwoju roślin [3]. Dodatkowo wprowadzenie do struktury ILs pochodnych betainy (produkt uboczny przemysłu cukrowniczego) stwarza nowe możliwości opracowania związków o wysokiej aktywności biologicznej i jednocześnie niskim wpływie na środowisko [4].
Celem badań była synteza nowych cieczy jonowych, w których kation stanowi pochodna alkilobetainy opartej na glicynie-betainie, natomiast anion pochodzi od IBA. Opracowano metodę syntezy i wykazano jej minimalny wpływ na środowisko. Przeprowadzona charakterystyka obejmowała analizę podstawowych właściwości fizykochemicznych zarówno cieczy jonowych, jak i ich substratów wyjściowych. Testy biologiczne wykazały, że otrzymane związki skutecznie stymulują wzrost roślin. Badania wobec organizmów wodnych wskazały, że syntezowane ILs należą do związków słabo toksycznych wobec *Artemia franciscana* oraz *Daphnia magna*. Wyniki te sugerują, że opracowane związki mogą stanowić innowacyjne i zrównoważone narzędzie w rolnictwie, łączące wysoką efektywność biologiczną z niskim ryzykiem środowiskowym.

Praca była finansowana przez Ministerstwo Nauki i Szkolnictwa Wyższego (0912/SBAD/2409) w zakresie syntezy soli i cieczy jonowych, oznaczania zawartości chlorków i wody oraz analiz NMR. Projekt LIDER XIII (0912/NCBR/2023, Narodowe Centrum Badań i Rozwoju) finansował badania biologiczne. Opłaty konferencyjne zostały pokryte przez Ministerstwo Nauki i Szkolnictwa Wyższego (0912/SBAD/2509).

Literatura:
[1] N.V. Plechkova, K.R. Seddon *Chem. Soc. Rev.* (2008) 37, 123-150.
[2] A. Saxena, K.K. Thakur *AIP Conf. Proc.* (2023) 2754, 100010.
[3] D.K. Kaczmarek, A. Pacholak, N. Burlaga, M. Wojcieszak, K. Materna, D. Kruszka, P. Dąbrowski, K. Sobańska, E. Kaczorek *ACS Sustainable Chem. Eng.* (2023) 11, 13282-13297.
[4] A. Olejniczak, W. Stachowiak, T. Rzemieniecki, M. Niemczak *Int. J. Mol. Sci.* (2023) 24, 1360.

SELEKTYWNA SYNTEZA KRZEMOWYCH BLOKÓW BUDULCOWYCH ZAWIERAJĄCYCH WIĄZANIA SPRZĘŻONE WĘGIEL-WĘGIEL NA DRODZE REAKCJI SPRZĘGANIA I DEMETALACJI

Jakub Nagórny[*1,2], Kinga Stefanowska[2], Adrian Franczyk[2]

[1]Wydział Chemii, Uniwersytet im. Adama Mickiewicza,
ul. Uniwersytetu Poznańskiego 8, 61-614 Poznań
[2]Centrum Zaawansowanych Technologii, Uniwersytet im. Adama Mickiewicza,
ul. Uniwersytetu Poznańskiego 8, 61-614 Poznań
[*]jaknag@st.amu.edu.pl

Substancje zawierające wiązania sprzężone węgiel-węgiel są bardzo rozpowszechnione. Zaliczają się do nich związki pochodzenia naturalnego (zarówno te o działaniu terapeutycznym, jak i toksycznym), leki, ligandy, komponenty materiałów polimerowych i wiele innych.

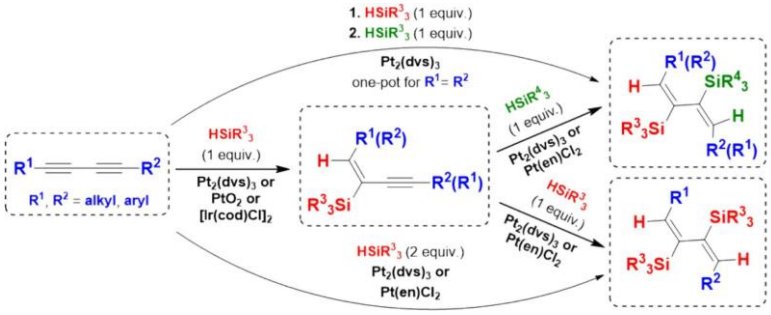
Ich obecność w naturze jest bardzo duża - są wytwarzane przez bakterie, grzyby, rośliny, a także zwierzęta, związkami takimi są m. in. witamina A oraz jej pochodne czy karotenoidy [1]. Charakteryzują się one różnorodnymi właściwościami biologicznymi, dlatego znajdują zastosowanie np. jako leki przeciwgrzybicze [2] i antybiotyki [3].

Zawarte w strukturach sprzężone wiązania węgiel-węgiel zmieniają także poziomy energetyczne elektronów, pozwalając na absorbcję i emisję fotonów z zakresu widzialnego, tworząc barwne związki. Takim przykładem jest likopen, wykorzystywany jako barwnik do żywności (E160d) [4]. Częstym zastosowaniem związków z wieloma sprzężonymi wiązaniami π jest produkcja barwników.

Jednym z kierunków rozwoju nauki związków sprzężonych jest otrzymywanie polimerowych kropek kwantowych [5], które mogą mieć zastosowanie medyczne w wykrywaniu zmian nowotworowych przez ich intensywną jasność, a także przez brak toksyczności dla organizmu, co jest ich wielką zaletą względem metalicznych nanokropek. Dlatego opracowywanie nowych metod syntezy związków tego typu jest jak najbardziej uzasadnione i wpisuje się w trendy współczesnej chemii.

Większość metod pozyskiwania związków zawierających wielokrotnie sprzężone wiązania polega na ekstrakcji z materii organicznej lub przeprowadzana jest

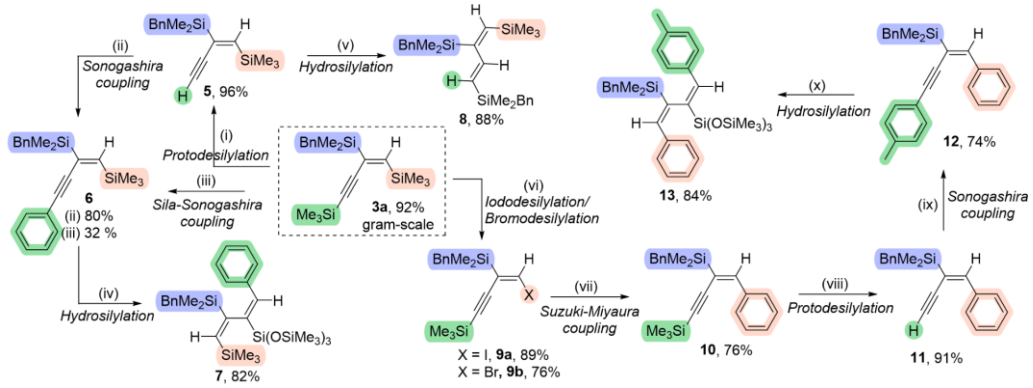
wieloetapowa i wymagająca synteza. W obu tych przypadkach utrudnione jest wydajne otrzymanie wysokiej zawartości pożądanego związku o dużej czystości.
Interesującą ścieżką syntezy związków zawierających sprzężone wiązania wielokrotne jest wykorzystanie krzemowych bloków budulcowych – cząsteczek stanowiących podstawę do dalszych modyfikacji, pozwalając na syntezę dokładnie oczekiwanej cząsteczki.
Takie bloki budulcowe mogą być otrzymane w reakcji hydrosililowania, a następnie reakcji sprzęgania oraz demetalacji, które w połączeniu pozwalają na selektywną i wydajną syntezę związków zawierających wiele wiązań wielokrotnych oraz grupy funkcyjne, które umożliwiają dokonanie dalszych modyfikacji, takie jak grupa sililowa czy alkenylowy atom wodoru.
W ramach przeprowadzonych badań opracowano metody syntezy sililobut-1-en-3-ynów zawierających dwa sprzężone wiązania poprzez reakcje hydrosililowania podstawionych buta-1,3-diynu – z szczególnym skupieniem na reakcjach wykorzystujących bis(trimetylosililo)buta-1,3-diyn. W celu opracowania dokładnych warunków reakcji pozwalających na selektywną i wydajną syntezę konieczne było zoptymalizowanie rodzaju oraz stężenia katalizatora, temperaturę oraz stosowanego rozpuszczalnika, które pozwoliło na syntezę mono- oraz bis-podstawionych produktów na drodze jedno- lub dwuetapowego procesu, pozwalając na otrzymanie pochodnych buta-1,3-dienu z grupami funkcyjnymi gotowymi do funkcjonalizacji (Rys. 1.).



Rys. 1. Hydrosililowanie buta-1,3-diynów prowadzące do podstawionych produktów.

Po zoptymalizowaniu warunków procesu, otrzymane i wyizolowane produkty zostały w pełni scharakteryzowane przy pomocy spektrometrii GC-MS oraz spektroskopii – ^{1}H, ^{13}C, ^{29}Si NMR [6].

Otrzymane w powyższych reakcjach produkty monopodstawienia poddano odpowiednim modyfikacjom – wykorzystującym reakcje sprzęgania (Sonogashiry, Suzuki-Miyaury) oraz demetalacji (halogenodesililacji oraz protodesililacji), a także kolejnym reakcjom hydrosililowania. Przeprowadzono szereg przemian otrzymując bogatą gammę produktów krzemoorganicznych podstawionych różnymi grupami funkcyjnymi zawierającymi wiązania sprzężone (Rys. 2.).



Rys. 2. Synteza wybranych produktów z wykorzystaniem (E)-(2-(benzylodimetylosililo)but-1-en-3-yn-1,4-diylo)bis(trimetylosilanu) jako bloku budulcowego.

Tak otrzymane bloki budulcowe mogą być dalej modyfikowane, co pozwoli na otrzymanie nowej ścieżki syntezy związków organicznych, których synteza wykorzystująca inne metody jest utrudniona, bądź nawet niemożliwa.

W ramach badań otrzymano serię (*E*)-1,2,4-trisililobuta-1-en-3-ynów, których gotowy potencjał jako bloków budulcowych w syntezie organicznej został wykazany z wykorzystaniem reakcji sprzęgania oraz demetalacji. Wszystkie otrzymane produkty zostały w pełni scharakteryzowane przy pomocy analiz GC-MS oraz ^{1}H, ^{13}C, ^{29}Si NMR [7].

Badania finansowane w ramach projektu Inicjatywa Doskonałości – Uczelnia Badawcza „Study@Research XI” nr 161/34/UAM/0009

Literatura:

[1] Isler O., Carotenoids, Birkhauser Velag, Basel (1971) pp. 932.
[2] Lancelin J. M., Beau J. M., *J. Am. Chem. Soc.* (1990) 112, 4060.
[3] Wehrli W., Staehelin M., *Bacteriol. Rev*. (1971) 35 (3), 290–309.
[4] Rao A. V., Ray M. R., Rao. L. G., *Adv. Food Nutr. Res.* (2006) 51, 99-164.

[5] Wu C., Hansen S.J., Hou Q., Yu J., Zeigler M., Jin Y., Burnham D.R., McNeill J.D., Olson J.M., Chiu D.T., *Angew. Chem*. (2011) 50 (15), 3430–3434.
[6] Stefanowska-Kątna K., Szymkowiak M., Nagórny J., Czapik A., Walkowiak J., Franczyk A., *J. Catal.* (2024) 434, 115519.
[7] Stefanowska-Kątna K., Walkowiak J., Franczyk A., *Sci Rep* (2024) 14, 30499.

SYNTEZA TRIFLUOROMETYLOKETONÓW, ANALOGÓW AMINOKWASÓW, W REAKCJI TRIFLUOROMETYLACJI AMIDÓW WEINREBA

Karolina Paszek[*1], Katarzyna Koroniak-Szejn[1]

[1]*Wydział Chemii, Uniwersytet im. Adama Mickiewicza w Poznaniu, Uniwersytetu Poznańskiego 8, 61-614 Poznań*
[*]*karolina.paszek@amu.edu.pl*

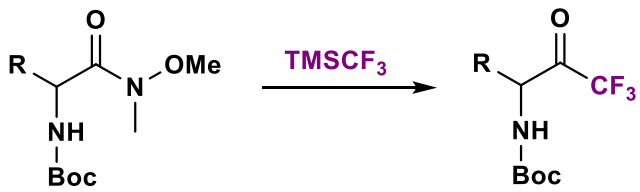
Fluorowane związki organiczne odgrywają istotną rolę w chemii medycznej i bioorganicznej, głównie ze względu na wpływ atomów fluoru na właściwości fizykochemiczne i biologiczne [1]. Wprowadzenie atomów fluoru, a w szczególności grup trifluorometylowych (CF_3), znacząco wpływa na zwiększenie stabilności metabolicznej cząsteczki, zmniejszając jej podatność na oksydacyjne biotransformacje, a także podnosi lipofilowość, co często przekłada się na poprawę biodostępności oraz przepuszczalności przez błony biologiczne [2,3].

Grupa trifluorometylowa wyróżnia się silnym charakterem elektroujemnym oraz specyficznymi właściwościami sterycznymi [2], która w pobliżu grupy karbonylowej zwiększa elektrofilowość węgla karbonylowego i stabilizuje pośrednie formy, takie jak hydraty (gem-diolie), co ma istotne znaczenie w mechanizmach oddziaływania z enzymami [4]. Efekt ten sprzyja tworzeniu odwracalnych interakcji kowalencyjnych w centrach aktywnych, przez co trifluorometyloketony (TFMKs) są potencjalnymi związkami w projektowaniu inhibitorów enzymatycznych [5]. Jednocześnie wprowadzenie grupy - CF_3, wpływa również na właściwości farmakologiczne, poprawiając trwałość biologiczną cząsteczek, selektywność wobec receptorów oraz stabilność struktur białkowych i peptydowych [2,3]. Ponadto, obecność grupy trifluorometylowej może modulować właściwości kwasowo-zasadowe sąsiednich grup funkcyjnych, wpływając na konformację peptydów i stabilność struktur białkowych, w których wbudowane są fluorowane aminokwasy. Takie modyfikacje umożliwiają projektowanie ligandów o zwiększonej selektywności wobec enzymów lub receptorów, umożliwiając tworzenie silnych i specyficznych interakcji w miejscach aktywnych biologicznych makrocząsteczek. Dodatkowo, fluorowane aminokwasy mogą pełnić rolę sond molekularnych w badaniach strukturalnych

i dynamicznych peptydów oraz białek, szczególnie w technikach ^{19}F NMR, co pozwala na monitorowanie konformacji, interakcji i zmian środowiskowych w biologicznych systemach [6]. Ponadto, w chemii materiałowej obecność grupy -CF_3 w strukturze związku sprzyja zwiększeniu stabilności termicznej i chemicznej oraz modyfikacji właściwości elektronowych, co znajduje zastosowanie m.in. w projektowaniu materiałów funkcjonalnych i sensorów opartych na związkach fluoroorganicznych [7–9].

W syntezie chemicznej szczególne znaczenie mają amidy Weinreba, których struktura umożliwia stabilizację pośrednich kompleksów tetraedrycznych w reakcjach z reagentami organometalicznymi poprzez efekty chelatacyjne [10], zwiększając selektywność wprowadzania grup funkcyjnych [11]. Amidy Weinreba, (N,O-dimetylohydroksyloamidy), zostały po raz pierwszy opisane przez Stevena M. Weinreba i Stevena Nahma w 1981 roku jako efektywne reagenty acylujące [12]. W swojej pracy autorzy opisali syntezę tych amidów poprzez reakcję N,O-dimetylohydroksyloaminy z pochodnymi kwasów karboksylowych, takimi jak chlorki kwasowe, co umożliwiało otrzymanie stabilnych, a zarazem reaktywnych związków [12]. W ostatnich latach obserwuje się rosnące znaczenie amidów Weinreba w syntezie trifluorometyloketonów (TFMKs), ze względu na ich szerokie zastosowanie w chemii farmaceutycznej, materiałowej oraz bioorganicznej [9,13,14]. Pierwsze doniesienia w literaturze dotyczące syntezy trifluorometyloketonów z wykorzystaniem amidu Weinreba i odczynnika Rupperta-Prakasha ($TMSCF_3$) pojawiły się w 2012 roku [15]. Badania te wykazały, że reakcja prowadzi do powstania pośrednich produktów silylowanych, które po dodaniu fluorku tetrabutyloamoniowego (TBAF) przekształcają się w odpowiednie trifluorometyloketony, przy zachowaniu wysokiej selektywności i szerokiej kompatybilności z różnorodnymi substratami [15]. Dodatkowo, opracowano również strategie radiosyntezy ^{18}F-oznaczonych arylowych pochodnych trifluorometyloketonów, istotnych w diagnostyce obrazowej, zwłaszcza w pozytonowej tomografii emisyjnej (PET) [16]. Ponadto, mechanistyczne badania wykazały, że $TMSCF_3$ może pełnić podwójną funkcję: działać zarówno jako źródło anionu trifluorometylowego, jak i jako katalizator Lewisa, aktywując grupę karbonylową amidów Weinreba, co umożliwia selektywne wprowadzanie grup -CF_3 [17].

Celem naszych badań było opracowanie syntezy pochodnych aminokwasów zawierających grupę trifluorometylową, z zastosowaniem nukleofilowej trifluorometylacji przy użyciu odczynnika Ruppert–Prakasha ($TMSCF_3$). Aby zwiększyć uniwersalność metody, zaproponowano nową strategię wykorzystującą amidy Weinreba jako reagenty umożliwiające bezpośrednią przemianę kwasów karboksylowych w ketony. W wyniku trifluorometylacji amidów Weinreba przy użyciu $TMSCF_3$ oraz różnych aktywatorów fluorkowych (m.in. TBAF, CsF) uzyskano trifluorometyloketony o umiarkowanej wydajności [15]. Dodatkowo, zoptymalizowano warunki reakcji trifluorometylacji amidów Weinreba, uwzględniając wpływ polarności rozpuszczalnika, obecności aktywatora oraz temperaturę procesu. Niepolarne aprotonowe rozpuszczalniki, m.in takie jak toluen, sprzyjają aktywacji odczynnika $TMSCF_3$ i stabilizacji pośrednich silylowanych kompleksów, podczas gdy mniej polarne mogą ograniczać wydajność procesu, co stanowi istotny czynnik determinujący przebieg reakcji [15].
Przedstawione badania podkreślają znaczenie zastosowania amidów Weinreba w syntezie trifluorometyloketonów pochodnych aminokwasów, umożliwiając zachowanie stereochemii substratów i integralności grup bocznych, otwierając nowe perspektywy w chemii bioorganicznej i farmaceutycznej [11,18]. Otrzymane związki wykazują znaczący potencjał biologiczny, pełniąc funkcje odwracalnych inhibitorów enzymatycznych, bioaktywnych fragmentów peptydów, a także cząsteczek o właściwościach przeciwnowotworowych i przeciwzapalnych [15, 19–22].



Rys. 1. Synteza trifluorometyloketonów w reakcji trifluorometylacji amidów Weinreba.

Literatura:
[1] P. Kirsch, *Modern Fluoroorganic Chemistry: Synthesis, Reactivity, Applications*, Wiley, (2013).
[2] N. A. Meanwell *J. Med. Chem.* (2018) 61, 5822–5880.
[3] M. Novás, M. J. Matos *Molecules* (2025) 30, 3009.
[4] S. Purser, P. R. Moore, S. Swallow, V. Gouverneur *Chem Soc Rev* (2008) 37, 320–330.

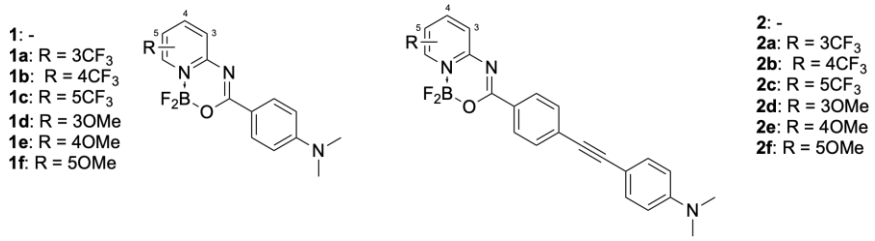
[5] Y. Zhou, J. Wang, Z. Gu, S. Wang, W. Zhu, H. Liu *Chem. Rev.* (2016) 116, 422–518.
[6] E. N. G. Marsh, Y. Suzuki *ACS Chem. Biol.* (2014) 9, 1242–1250.
[7] X. Liu, Y. Sun, Y. Chen, Z. Zhao, Z. Wang, G. Zhou *Des. Monomers Polym.* (2023) 26, 140–149.
[8] S. Wang, P. Wang, Y. Sun, J. Zhao, Z. Wang *ACS Appl. Polym. Mater.* (2025) *7,* 1709–1716.
[9] C. B. Kelly, M. A. Mercadante, N. E. Leadbeater *Chem. Commun.* (2013) 49, 11133.
[10] L. Castoldi, W. Holzer, T. Langer, V. Pace *Chem. Commun.* (2017) 53, 9498–9501.
[11] M. Khalid, S. Mohammed, A. Kalo, *Orient. J. Chem.* (2020) 36, 206–219.
[12] S. Nahm, S. M. Weinreb, *Tetrahedron Lett.* (1981) 22, 3815–3818.
[13] Z. Zhang, Y. Wang, X. Chen, X. Song, K. Ding *Bioorg. Med. Chem.* (2021) 50, 116457.
[14] A. S. Nair, A. K. Singh, A. Kumar, S. Kumar, B. Mathew, *Processes* (2022) 10, 2054.
[15] D. M. Rudzinski, C. B. Kelly, N. E. Leadbeater *Chem. Commun.* (2012) 48, 9610.
[16] L. Veth, A. D. Windhorst, D. J. Vugts *Chem. Commun.* (2024) 60, 6801–6804.
[17] M. Miele, L. Castoldi, E. Beccalli, V. Pace *Adv. Synth. Catal.* (2024) 366, 2277–2284.
[18] G. Mlostoń, E. Obijalska, H. Heimgartner, *J. Fluor. Chem.* (2010) 131, 829–843.
[19] X. Shao, A. Kuang, G. Xu, G. Yu, X. Zeng *Chem. Biodivers.* (2025) 22.
[20] S. Mizuta, T. Ishikawa, T. Yamaguchi, M. Iwasaki *ChemRxiv*. (2024).
[21] A. Citarella, N. Micale *Molecules* (2020) *25*, 4031.
[22] M. Abualhasan, H. Haider, A. Odeh, A. Daraghmeh *Pharmaceuticals* (2025) 18, 561.

ZMIANA WYDAJNOŚCI KWANTOWEJ FLUORESCENCJI W ZWIĄZKACH IZOMERYCZNYCH - NOWE NARZĘDZIE W CHEMII BARWNIKÓW

Anna Piec[*1], Borys Ośmiałowski[1], Janez Košmrlj[2], Hans Ågren[3], Damian Plażuk[4]

[1] Wydział Chemii, Uniwersytet Mikołaja Kopernika, Gagarina 7, 87-100 Toruń, Polska
[2] Wydział Chemii i Technologii Chemicznej, Uniwersytet w Lublanie, Večna pot 113, Lublana, Słowenia
[3] Wydział Chemii, Politechnika Wrocławska, Wybrzeże Wyspiańskiego 27, 50-370 Wrocław, Polska
[4] Wydział Chemii, Uniwersytet Łódzki, Tamka 1, 91-404 Łódź, Polska
[*]503716@doktorant.umk.pl

Charakter elektronowy podstawników, ich pozycja w cząsteczce oraz wydłużenie π-sprzężonego mostka między donorem i akceptorem elektronów są strategiami projektowania fluoroforów modyfikując m.in. położenie pasm absorpcji, emisji[1,2]. Przeprowadzone badania skoncentrowane są na syntezie serii nowych barwników fluorescencyjnych (Rys. 1.) z zastosowaniem wymienionych modyfikacji, a także zbadaniu właściwości fotofizycznych otrzymanych związków.



Rys. 1. Zestaw otrzymanych i zbadanych związków.

Przedstawione izomery pozwalają na wyodrębnienie zasady projektowania związków, wykazujących wewnątrzcząsteczkowe przeniesienie ładunku, a pozwalających na dostosowanie wydajności kwantowej fluorescencji.

Badania prowadzone przy finansowaniu projektu Narodowego Centrum Nauki (projekt nr 2023/51/B/ST5/0067). Podziękowania dla Inicjatywy Doskonałości - Uczelni Badawczej oraz Narodowej Agencji Wymiany Akademickiej za wsparcie finansowe.

Literatura:

[1] B. Ośmiałowski et al, *J. Phys. Chem. Lett.*, (2020) 11, 5920–5925.
[2] A. M. Grabarz et al., *J. Org. Chem.,* (2016) 81, 2280–2292.

SYNTEZA I CHARAKTERYSTYKA SPEKTROSKOPOWA NOWYCH LIGANDÓW KUMARYNOWYCH DEDYKOWANYCH DO OTRZYMYWANIA KOMPLEKSÓW IRYDU(III)

Kamil Pulit[1], Filip Petko[1,2], Andrzej Świeży[1,2], Patryk Szymaszek[1], Mariusz Galek[2], Myong Joon Oh[1,3], Ireneusz Kownacki[3], Małgorzata Tyszka-Czochara[4], Joanna Ortyl[*1,2,5]

[1] Politechnika Krakowska im. Tadeusza Kościuszki, Wydział Inżynierii i Technologii Chemicznej, ul. Warszawska 24, 31-155 Kraków
[2]Photo HiTech Sp. z o. o., ul. Bobrzyńskiego 14, 30-348 Kraków
[3]Wydział Chemii, Uniwersytet im. Adama Mickiewicza w Poznaniu, ul. Uniwersytetu Poznańskiego 8, 61-614 Poznań
[4]Wydział Farmaceutyczny, Uniwersytet Jagielloński Collegium Medicum, ul. Medyczna 9, 30-688 Kraków
[5]Photo4Chem Sp. z o. o., ul. Juliusza Lea 114, 31-133 Kraków
[*]joanna.ortyl@pk.edu.pl

Współczesne strategie terapeutyczne w onkologii coraz częściej skupiają się na poszukiwaniu metod leczenia, które są selektywne, a jednocześnie możliwie najmniej inwazyjne dla pacjenta. Jedną z takich metod, znajdującą szerokie zastosowanie zwłaszcza w terapii nowotworów skóry, jest terapia fotodynamiczna (PDT – Photodynamic Therapy). Technika ta opiera się na zjawisku selektywnego fotoutleniania komórek lub tkanek zmienionych chorobowo [1]. Podstawą jej działania są trzy kluczowe elementy: fotouczulacz, źródła światła o określonej długości fali oraz obecność tlenu cząsteczkowego w tkance. Podczas terapii fotouczulacz gromadzi się głównie w komórkach nowotworowych, a po ich naświetleniu światłem o odpowiedniej długości fali ulega aktywacji, prowadząc do powstania reaktywnych form tlenu (ROS). Powstałe cząsteczki uszkadzają struktury komórkowe, co skutkuje zniszczeniem komórek nowotworowych [2]. PDT jest metodą mało inwazyjną, umożliwiającą selektywne działanie na zmienione chorobowo tkanki i wielokrotne stosowanie bez znacznego ryzyka działań niepożądanych. Jej głównym ograniczeniem pozostaje jednak niewielka głębokość penetracji światła, co utrudnia leczenie nowotworów położonych w głębszych warstwach tkanek. W ostatnich latach coraz większe zainteresowanie budzi koncepcja teranostyki – innowacyjnego podejścia łączącego funkcje diagnostyczne

i terapeutyczne w jednym systemie molekularnym. Dzięki swoim właściwościom fluorescencyjnym, niektóre fotouczulacze wykazują zdolność nie tylko do niszczenia komórek nowotworowych ale również do ich wizualizacji, co pozwala na bieżące monitorowanie przebiegu leczenia [3]. Takie podejście umożliwia bardziej precyzyjne planowanie terapii oraz ocenę jej skuteczności w czasie rzeczywistym. Celem niniejszej pracy była synteza nowych ligandów opartych na strukturze pirydylokumaryny, które mogą posłużyć do otrzymania kompleksów irydu(III) [4]. Związki te charakteryzują się silną absorpcją promieniowania w zakresie UV-Vis oraz wysokim potencjałem w generowaniu reaktywnych form tlenu, co czyni je obiecującymi kandydatami do zastosowań w terapii fotodynamicznej. Otrzymane kompleksy irydu(III) zostały poddane analizie przy użyciu spektroskopii UV-Vis, co pozwoliło na ocenę ich właściwości optycznych i określenie potencjalnych możliwości wykorzystania w celach medycznych.



Rys. 1. Zdjęcie wykonane podczas oczyszczania nowego ligandu metodą chromatografii kolumnowej typu flash, przedstawiające frakcje uzyskane przy zastosowaniu różnych stosunków objętościowych octanu etylu do heksanu.

Badania finansowane w ramach konkursu nr 2024/ABM/03/KPO/ nr projektu KPOD.07.07-IW.07-0125/24 pt.: „Tytuł Przedsięwzięcia: Luminescencyjne teranostyczne związki o działaniu przeciwnowotworowym, czyli połączenie terapii fotodynamicznej i diagnostyki poprzez obrazowanie w jednej cząsteczce oraz opracowanie drukowanych 3D miejscowych systemów mikroigłowych celem zapewnienia precyzyjnej zindywidualizowanej terapii onkologicznej” z Krajowego Planu Odbudowy i Zwiększania Odporności, będącego elementem Inwestycji D3.1.1 Kompleksowy rozwój badań w zakresie nauk medycznych i nauk o zdrowiu, projekt finansowany ze środków Agencji Badań Medycznych.

Badania finansowane przez Ministerstwo Nauki i Szkolnictwa Wyższego, numer umowy SKN/SP/630040/2025, w ramach programu „Studenckie Koła Naukowe Tworzą Innowacje”.

Literatura:

[1] M. Kwaśny, *Forum Dermatologicum* (2018) 4, 4, 138–147.
[2} I. R. Calori et al. *ACS Appl. Bio Mater.* (2021) 4, 1, 195-228A.
[3] P. Szymaszek et al. *Eur. J. Med. Chem.* (2024) 276, 116648.
[4] R. Zhao et al. *Inorg. Chim. Acta*. (2014) 409, B, 372-378.

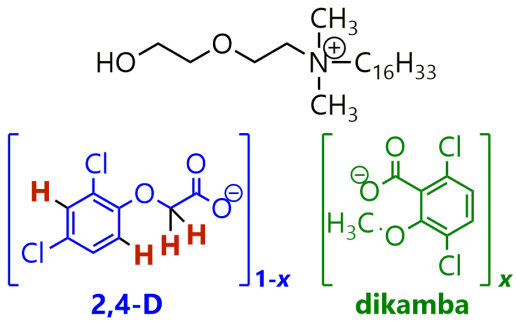
WPŁYW STOSUNKU MOLOWEGO JONÓW NA WŁAŚCIWOŚCI I TOKSYCZNOŚĆ PODWÓJNYCH CIECZY JONOWYCH

Tomasz Rzemieniecki[*], Damian K. Kaczmarek

Wydział Technologii Chemicznej, Politechnika Poznańska, Berdychowo 4, 60-965 Poznań
[*]*tomasz.rzemieniecki@gmail.com*

Koncepcja oraz postrzeganie związków chemicznych z grupy cieczy jonowych znacząco ewoluowało w ciągu ostatnich dekad. Substancje te nie są już postrzegane jako nietoksyczne i „zielone" z samej swojej natury, za to wiele uwagi poświęca się ich negatywnemu oddziaływaniu na środowisko oraz organizmy żywe [1]. Niekorzystne właściwości cieczy jonowych można w określonym stopniu zniwelować nie tylko poprzez dobór odpowiedniej struktury chemicznej (np. dobór odpowiednich podstawników lub jonów o konkretnych właściwościach chemicznych lub biologicznych), lecz potencjalnie również poprzez tworzenie całkiem nowych układów jonowych na drodze homogenizacji dwóch lub większej ilości cieczy jonowych. Powstałe mieszaniny mogą mieć nieidealną charakterystykę i wykazywać właściwości, których nie ma żadna ze składowych cieczy jonowych. Dlatego – dla odróżnienia od zwykłych mieszanin – postuluje się nazywanie takich układów podwójnymi cieczami jonowymi (ang. *double salt ionic liquids*, DSILs) [2]. Badania prowadzone nad nowymi formami substancji aktywnych biologicznie ujawniły również, że połączenie dwóch lub więcej cieczy jonowych zawierających wspólny kation i aniony o różnej strukturze chemicznej może warunkować pojawienie się efektu synergii w aktywności biologicznej. Zjawisko takie zaobserwowano dotychczas m.in. dla podwójnych cieczy jonowych zawierających w swojej strukturze aniony pochodzące od substancji pestycydowych z grupy syntetycznych auksyn (np. anion 3,6-dichloro-2-metoksybenzoesanowy lub anion 4-chloro-2-metylofenoksyoctanowy) [3, 4]. Oprócz pozytywnego wpływu na aktywność biologiczną i selektywne niszczenie roślinności niepożądanej, analizy uprzednio uzyskanych podwójnych cieczy jonowych wykazały również występowanie nietypowych efektów spektralnych oraz fizykochemicznych, np. wzrost aktywności powierzchniowej w porównaniu do wyjściowych cieczy jonowych zawierających jeden kation i jeden anion [4].

Celem dokładniejszego scharakteryzowania zależności struktura-właściwość dla podwójnych cieczy jonowych z amfifilowym kationem organicznym i anionami pochodzącymi od syntetycznych auksyn przeprowadzono syntezę nowej grupy układów jonowych zawierających amfifilowy kation heksadecylo[2-(2-hydroksyetoksy)etylo]dimetyloamoniowy będący analogiem choliny oraz dwa aniony syntetycznych auksyn będących izomerami konstytucyjnymi: kwasu 3,6-dichloro-2-metoksybenzoesowego (dikamby) oraz kwasu 2,4-dichloro-fenoksyoctowego (2,4-D) (Rys. 1). Układy te otrzymano z wyjściowych cieczy jonowych na drodze homogenizacji w przyjaznym środowisku rozpuszczalniku: etanolu pochodzenia naturalnego [5], który następnie odparowano.



x = 0,0; 0,1; 0,2; 0,3; 0,4; 0,5; 0,6; 0,7; 0,8; 0,9; 1,0.

Rys. 1. Struktura chemiczna otrzymanych podwójnych cieczy jonowych oraz stosunki molowe anionów w otrzymanych układach. Kolorem czerwonym zaznaczono atomy wodoru, których otoczenie chemiczne ulega znaczącym zmianom w miarę wzrostu udziału dikamby w układzie.

W celu potwierdzenia poprawności struktur chemicznych uzyskanych układów przeprowadzono analizę widm magnetycznego rezonansu jądrowego (NMR) w jednakowym stężeniu substancji analizowanej i jednakowym rozpuszczalniku (deuterowany dimetylosulfotlenek, DMSO-d_6). Na podstawie zmiany przesunięć chemicznych określonych grup atomów wodoru na widmach ^{1}H NMR możliwe było również określenie zmiany wzajemnego wpływu anionów i ich interakcji z kationem amfifilowym w miarę wzrostu ilości dikamby w układzie.

Wykonano również analizę właściwości powierzchniowych wodnych roztworów badanych układów i wyznaczono ich wartości krytycznego stężenia micelowania (ang. *critical micelle concentration*, CMC). Układy zawierające pośredni udział anionu dikamby (***x*** = 0,4÷0,6) charakteryzowały się o ok. 50% niższą wartością CMC w porównaniu do cieczy jonowej zawierającej wyłącznie anion dikamby (***x*** = 1,0). Obserwacje te są zbieżne z poprzednimi doniesieniami literaturowymi dla

podobnych układów [4], co implikuje zasadność stosowania strategii otrzymywania podwójnych cieczy jonowych w celu otrzymywania bardziej wydajnych surfaktantów.

Wiele czwartorzędowych soli amoniowych oraz cieczy jonowych zawierających w kationie długie podstawniki alkilowe (ponad 8 atomów węgla) charakteryzuje się wysoką ekotoksycznością wobec organizmów wodnych, m.in. glonów zielonych lub skorupiaków słodkowodnych [4, 6]. Mechanizm tego działania wobec glonów zielonych jest związany z aktywnością powierzchniowych tego typu układów [7], natomiast przyczyna toksyczności wobec skorupiaków nie została dotąd jednoznacznie określona [8]. Celem zbadania wpływu powstawania podwójnych cieczy jonowych zbadano ich toksyczność wodną wobec glonów z gatunku *Chlorella vulgaris* (zgodnie z metodą OECD 201) oraz wobec skorupiaków słodkowodnych z gatunku *Daphnia magna* (zgodnie z metodyką OECD 202). Rezultaty testów ujawniły negatywny wpływ badanych substancji, w tym układów podwójnych (ErC_{50} < 10 mg/dm^3 dla *C. vulgaris*, EC_{50} < 1 mg/dm^3 dla *D. magna*), który jest związany z ich podwyższoną aktywnością powierzchniową.

Badania zostały sfinansowane ze środków Ministerstwa Nauki i Szkolnictwa Wyższego (0912/SBAD/2509).

Literatura:

[1] J. Afonso, A. Mezzetta, I.M. Marrucho, L. Guazzelli *Green Chem.* (2023) 25, 59-105.
[2] G. Chatel, J.F.B. Pereira, V. Debbeti, H. Wang, R.D. Rogers *Green Chem.* (2014) 16, 2051-2083.
[3] T. Rzemieniecki, M. Wojcieszak, K. Materna, T. Praczyk, J. Pernak *J. Mol. Liq.* (2021) 334, 116452.
[4] T. Rzemieniecki, D. K. Kaczmarek, W. Stachowiak, K. Marcinkowska, M. Niemczak *J. Mol. Liq.* (2025) 427, 127379.
[5] D. Prat, A. Wells, J. Hayler, H. Sneddon, C.R. McElroy, S. Abou-Shehada, P.J. Dunn *Green Chem.* (2016) 18, 288-296.
[6] W. Stachowiak, A. Olejniczak, T. Rzemieniecki, M. Smolibowski, M. Wysokowski, T. Jesionowski, A. Mezzetta, L. Guazzelli, M. Niemczak *ACS Sustain. Chem. Eng.* (2024) 12, 18187-18199.
[7] Z. Liang, F. Ge, H. Zeng, Y. Xu, F. Peng, M. Wong *Aquat. Toxicol.* (2013) 138–139, 81-87.
[8] W. A. Arnold, A. Blum, J. Branyan, T. A. Bruton, C. C. Carignan, G. Cortopassi, S. Datta, J. DeWitt, A.-C. Doherty, R. U. Halden, H. Harari, E. M. Hartmann, T. C. Hrubec, S. Iyer, C. F. Kwiatkowski, J. LaPier, D. Li, L. Li, J. G. Muñiz Ortiz, A. Salamova, T. Schettler, R. P. Seguin, A. Soehl, R. Sutton, L. Xu, G. Zheng *Environ. Sci. Technol.* (2023) 57, 7645-7665.

N-ACYLOWANIE PIERŚCIENIA IMIDAZOLOWEGO W TEOBROMINIE ORAZ PIRYMIDYNOWEGO W TEOFLINIE

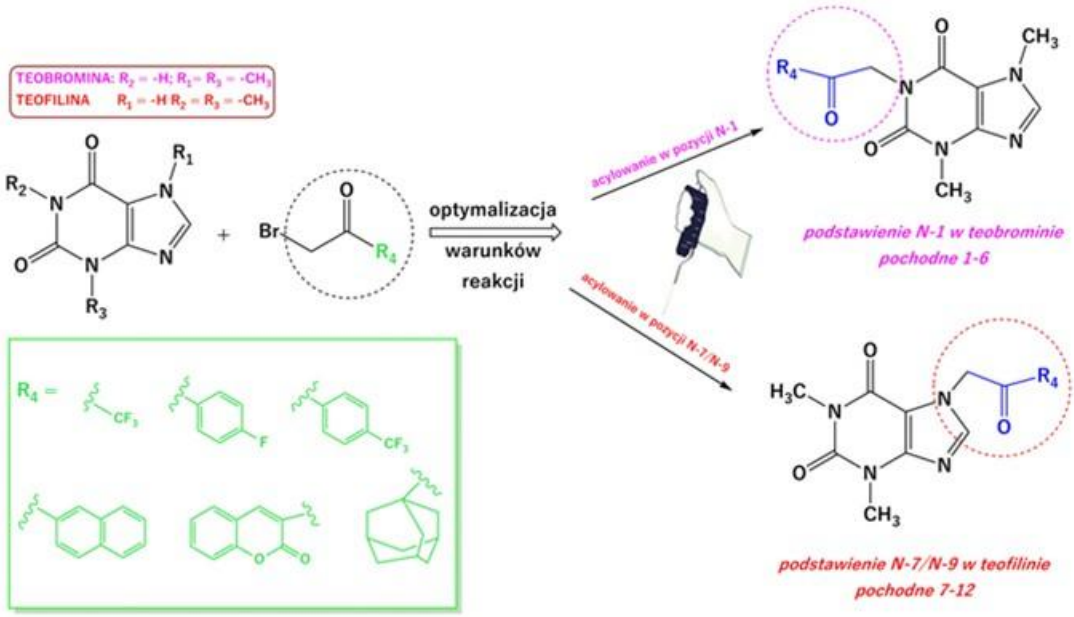
Arleta Sierakowska[*1], Zofia Makoweńska[1] Beata Jasiewicz[1]

[1]Wydział Chemii, Uniwersytet im. Adam Mickiewicza w Poznaniu,
ul. Uniwersytetu Poznańskiego 8, 61-614 Poznań
[*]asierak@amu.edu.pl

Alkaloidy stanowią ważną grupę związków pochodzenia naturalnego, które po odkryciu ich obecności w produktach pochodzenia roślinnego oraz zbadaniu ich właściwości biologicznych, zaczęły być modyfikowane w celu zwiększenia ich aktywności wobec organizmów żywych. Do najważniejszych z nich zalicza się alkaloidy purynowe, a w szczególności kofeinę, teofilinę i teobrominę. Związki te posiadają szerokie spektrum aktywności farmakologicznych w tym antyoksydacyjne i przeciwzapalne oraz zwiększające właściwości przeciwnowotworowe niektórych leków. Z biegiem lat wykazano, że modyfikacja pochodnych, zarówno teofilina jak i teobrominy, zwiększa znacząco ich aktywność biologiczną. Naukowcy i naukowczynie zwrócili szczególną uwagę na **modyfikację pozycji N-7 lub N-9 w cząsteczce teofiliny oraz N-1 w teobrominie**. Pochodne tych alkaloidów zawierające różne podstawniki, w szczególności układy aromatyczne oraz heteroatomy zwiększały ich właściwości cytoprotekcyjne względem erytrocytów ludzkich oraz były selektywnymi inhibitorami enzymów m.in. MAO-B czy też antagonistami receptorów adenozynowych. Niektóre pochodne tych alkaloidów wykazały właściwości przeciwnowotworowe. Dodatkowo, niektóre z nich przeszły pozytywnie badania przedkliniczne, znajdują się aktualnie w fazie klinicznej [1, 2, 3].

W naszym projekcie wykorzystaliśmy **reakcję acylowania drugorzędowej aminy w pierścieniach heterocyklicznych** jako istotną reakcję do otrzymania pochodnych teofiliny modyfikowanych w pierścieniu imidazolowym (**pozycja N-7/N-9**), oraz pochodnych w pierścieniu pirymidynowym cząsteczki teobrominy (**pozycja N-1**) [4, 5]. W wyniku tej reakcji otrzymano kilkanaście nowych, pochodnych teofiliny oraz teobrominy. Substratami wykorzystanymi w ramach projektu były

α-bromoketony zawierające w miejscu R_4 różne struktury związków.



Rys. 1. Synteza nowych pochodnych.

Pierwsze trzy substraty zawierają atom/atomy fluoru, którzy odgrywa istotną rolę w układach biologicznych oraz projektowaniu leków o szerokim spektrum zastosowań. W 2021 r. FDA zatwierdziło aż dziewięć leków, w tym antywirusowych oraz przeciwgrzybicznych zawierających takie fragmenty jak podstawnik trifluorometylowy czy atom fluoru podstawiony w układzie aromatycznym [6]. Z tego też względu do syntezy zostały wybrane tego typu substraty zawierające tego typu układy. Dodatkowo różna ilość atomów fluoru wpływa na tzw. parametr podobieństwa do leków (“*lead likeliness*”). Kolejny substrat jest pochodna naftalenu, którego związki wykazują właściwości od przeciwzapalnych po antydepresyjne. Dobrze nam znaną pochodną naftalenu jest chociażby naproksen czy nafimidon [7]. Kolejnym substratem, wykorzystano do syntezy nowych związków jest pochodna kumaryny, której związki wykazują, przede wszystkim, właściwości przeciwnowotworowe [8] oraz pochodna adamantanu, której m. in. amina jest stosowana jako lek do leczenia grypy typu A (amantadyna) [9]. Wstępne obliczenia fizykochemiczne, które wykonane przy użyciu programu m. in. SwissADME[1], pokazały, że wszystkie zaplanowane pochodne spełniają regułę

[1] http://www.swissadme.ch/

"pięciu" Lipińskiego, która jest kluczowa przy projektowaniu związków mających potencjalne właściwości farmakokinetyczne [10]. Ze względu na szeroki zakres różnorodności podstawników - od alkilowych przez aromatyczne po trójcykliczne nasycone układ, w pierwszej kolejności zoptymalizowano warunki reakcji w tym celu zastosowano różne nukleofile w warunkach polarnych i protycznych w podwyższonych temperaturach. Następnie w ramach projektu otrzymano kilka pochodnych teobrominy (związki 1-6) oraz teofiliny (związki 7-12). Postępy reakcji był monitorowany za pomocą chromatografii cienkowarstwowej. Otrzymane pochodne zostały oczyszczone za pomocą chromatografii kolumnowej, gradientowej. W celu potwierdzenia otrzymania pochodnych 1-12 została wykonana spektroskopia NMR (^{1}H, ^{13}C), EI-MS oraz FT-IR. Następnie wykonano obliczenia w celu pełnej analizy profilów farmakokinetycznych otrzymanych struktur. Ostatnim etapem będzie dostarczenie związków na badanie w celu wstępnej oceny właściwości cytoprotekcyjnych (współpraca z Wydziałem Biologii UAM), badania na enzymach oraz wstępna ocena potencjału przeciwnowotworowego.

Projekt został finansowy za pomocą konkursu Study@research (IX edycja) z środków "Inicjatywa Doskonałości - Uczelnia Badawcza" na Uniwersytecie im. Adama Mickiewicza w Poznaniu.

Literatura:

[1] M. Zhang, i in. *J. Funct. Foods* (2024) 115, 106126.
[2] D.G. Ivanchenko, i in. *Chem Nat Comp* (2019) 55, 509–512.
[3] Y. Ding, i in. *Biochem.* (2023) 62(15) 2280-2288.
[4] A. A. Elgazar, i in. *RSC advances* (2023) 13(36) 25616-25634.
[5] F. Calzaferri, i in. *J. Med. Chem.* (2021) 64(4) 2272-2290.
[6] J. He, i in. *Chin. Chem. Lett.* (2023) 34(1) 107578.
[7] M. T. Kazmi, i in. *Chem. Biodiversity* (2024) 21(2) e202301662.
[8] M. Koley, i in. *RSC Med. Chem.* (2024) 15(1) 10.
[9] A. Shahin, i in. *Eur. J. Med. Chem.* (2023) 246 114958.
[10] C. A. Lipinski, *Drug discov. Today: Technol.* (2004) 1(4) 337-341.

SYNTEZA I CHARAKTERYSTYKA NOWYCH KOMPLEKSÓW PLATYNY ZAWIERAJĄCYCH *N*-HETEROCYKLICZNE KARBENOWE (NHC) ORAZ AMINOWE LIGANDY O POTENCJALNYM ZASTOSOWANIU W CHEMII MEDYCZNEJ.

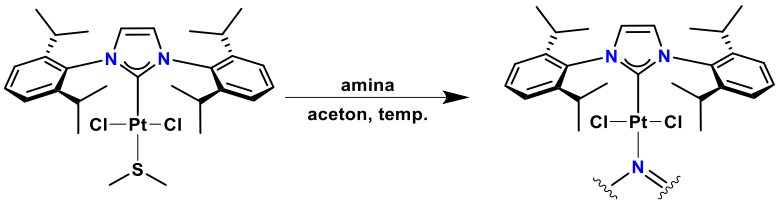
Anna Smoczyńska*, Wiktor Bohusz, Cezary Pietraszuk

Uniwersytet im. Adama Mickiewicza w Poznaniu, Wydział Chemii,
Uniwersytetu Poznańskiego 8, 61-614 Poznań
**annsmo2@amu.edu.pl*

Kompleksy platyny odgrywają kluczową rolę nie tylko w chemii metaloorganicznej ale również w medycynie, gdzie stosowane są w syntezie leków przeciwnowotworowych. Pierwszym takim kompleksem zatwierdzonym do leczenia była cisplatyna.[1] Pomimo dużej skuteczności jej zastosowanie ograniczają skutki uboczne oraz coraz częściej pojawiająca się odporność komórek nowotworowych na ten farmaceutyk, co motywuje do poszukiwania nowych kompleksów o lepszym profilu terapeutycznym.

Kompleksy platyny zawierające ligandy aminowe w połączeniu z ligandami NHC stanowią obiecującą grupę związków o potencjalnym zastosowaniu w chemii medycznej.[2-3] Ligandy NHC charakteryzują się wysoką stabilnością termiczną oraz silnymi właściwościami donorowymi, natomiast aminy takie jak np. imidazol mogą wnosić dodatkowe istotne właściwości farmakologiczne.[4-5] Różnorodność strukturalna NHC pozwala precyzyjnie dostosować parametry steryczne i elektronowe co sprzyja zwiększeniu aktywności oraz selektywności.

Praca koncentruje się na syntezie i charakterystyce nowych kompleksów platyny z ligandami NHC oraz z ligandami aminowymi, otrzymanych zmodyfikowanymi procedurami, prowadzącymi do powstania stabilnych i dobrze zdefiniowanych struktur. Analizy spektroskopowe potwierdziły budowę uzyskanych kompleksów. Uzyskane wyniki otwierają perspektywę do dalszych badań nad ich aktywnością biologiczną.



Rys. 1. Synteza kompleksów platyny z ligandami NHC oraz ligandami aminowymi.

Podziękowania, za wsparcie finansowe udzielone w ramach projektu Inicjatywa doskonałości-Uczelnia Badawcza(IDUB), numer projektu 136/13/SNS/0009.

Literatura:

[1] S. Ghosh, *Bioorganic Chem.* (2019) 88, 102925

[2] T. Zou, C.-N. Lok, P.-K. Wan, Z.-F. Zhang, S.-K. Fung, i C.-M. Che, *Curr. Opin. Chem. Biol.* (2018) 43, 30–36

[3] N. Kumar i N. Goel, *Phys. Sci. Rev.* (2023) 8, 10, 2903–2941

[4] M. Skander, P. Retailleau, B. Bourrié, L. Schio, P. Mailliet, i A. Marinetti, *J. Med. Chem.* (2010) 53, 5, 2146–2154

[5] S. Bellemin-Laponnaz, *Eur. J. Inorg. Chem.* (2020) 1, 10–20

OCENA INTERAKCJI MIĘDZYCZĄSTECZKOWYCH KOKOBETAINY Z AKTYWNYMI SKŁADNIKAMI KOSMETYCZNYMI ZA POMOCĄ METODY MM/PBSA

Aleksandra Domke, Monika Sobczuk, Maciej Staszak, Katarzyna Staszak[*1]

[1]*Wydział Technologii Chemicznej, Instytut Technologii i Inżynierii Chemicznej, Politechnika Poznańska, Berdychowo 4, 60-965 Poznań*
[*]*katarzyna.staszak@put.poznan.pl*

W pracy przedstawiono analizę energetyczną interakcji kokobetainy (CAPB) z wybranymi aktywnymi składnikami stosowanymi w formulacjach kosmetycznych, takimi jak kwas askorbinowy, kwas cytrynowy, gliceryna, kwas hialuronowy i kwas mlekowy. Badania przeprowadzono metodą MM/PBSA (Molecular Mechanics/Poisson-Boltzmann Surface Area) w oparciu o trajektorie z symulacji dynamiki molekularnej. Wyniki wykazały, że wszystkie analizowane układy charakteryzują się niewielką dodatnią lub bliską zeru energią wiązania (ΔG_{bind}), co sugeruje słabe powinowactwo do stabilnego tworzenia trwałych struktur w roztworze. Najniższą wartość ΔG_{bind} zaobserwowano dla układu kokobetaina-kwas hialuronowy (−0,26 kcal/mol), co może wskazywać na potencjalnie korzystną interakcję fizykochemiczną. Pozostałe układy wykazały wartości dodatnie w zakresie od 1,2 do 3,9 kcal/mol, co oznacza brak spontaniczności wiązania i małą stabilność asocjacji. Analiza składowych energii rozwiązuje wkłady fazy gazowej i solwatacji, ujawniając kompensacyjny charakter oddziaływań hydrofobowych i elektrostatycznych z efektem solwatacyjnym. Uzyskane wyniki wspierają obserwacje eksperymentalne dotyczące wpływu składników aktywnych na właściwości powierzchniowe CAPB sugerując, że modyfikacja aktywności surfaktantu wynika nie z silnego wiązania, lecz z zaburzenia organizacji międzyfazowej i agregacyjnej.

Wprowadzenie

W formulacjach kosmetycznych CAPB współwystępuje z różnorodnymi aktywnymi składnikami, takimi jak kwasy organiczne, witaminy czy polimery, które mogą wpływać na jej zachowanie powierzchniowe [1]. Choć istnieją liczne badania eksperymentalne dotyczące wpływu tych dodatków na krytyczne stężenie micelizacji (CMC) czy stabilność piany, brakuje ilościowych danych dotyczących

natury i siły bezpośrednich interakcji międzycząsteczkowych. W tym obszarze metody obliczeniowe, w szczególności MM/PBSA, oferują możliwość scharakteryzowania energetyki wiązania na poziomie atomowym [2]. W niniejszej pracy zastosowano metodę MM/PBSA do oszacowania energii swobodnej wiązania CAPB z pięcioma wybranymi związkami: kwasem askorbinowym, cytrynowym, mlekowym, hialuronowym oraz gliceryną. Wyniki zostały skorelowane z danymi eksperymentalnymi dotyczącymi aktywności powierzchniowej CAPB w obecności tych samych dodatków [3], co pozwala na zrozumienie molekularnych mechanizmów wpływających na zachowanie surfaktantu w układach mieszanych.

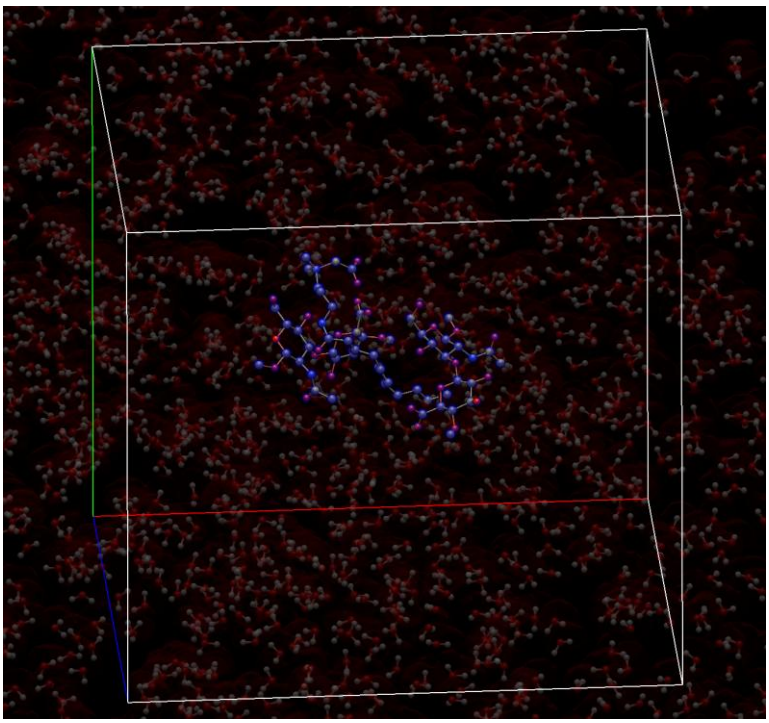
Metodologia obliczeniowa

Symulacje dynamiki molekularnej i analiza energetyczna przeprowadzone zostały zgodnie ze standardowym protokołem opisanym w dokumentacji metodologicznej [4]. Struktury początkowe kompleksów CAPB z poszczególnymi ligandami generowano w sposób deterministyczny, z zachowaniem minimalnej odległości między cząsteczkami wynoszącej 5,0 Å. Liczba cząsteczek liganda na jedną cząsteczkę CAPB była różna i odpowiadała proporcjom eksperymentalnym: 5 dla kwasu askorbinowego, 4 dla cytrynowego, 7 dla gliceryny, 2 dla hialuronowego oraz 6 dla mlekowego. Wszystkie struktury molekularne przygotowano w formacie MOL2 i parametryzowano z wykorzystaniem pola siłowego GAFF2 [5]. Częściowe ładunki atomowe przypisano metodą AM1-BCC za pomocą narzędzia antechamber z pakietu AmberTools [6].

Systemy solwatacyjne budowano w modelu wody TIP3P [7, 8], z buforem solwatacji o grubości 10,0 Å. Symulacje MD prowadzono w warunkach zespołu izobaryczno-izotermicznego NPT w temperaturze 300 K i przy ciśnieniu 1 atm z użyciem integratora Langevina. Protokół obejmował minimalizację energii (5000 kroków), podgrzewanie (50 ps) oraz równoważenie (500 ps). Trajektorie zapisywano co 2,0 ps, a do analizy MM/PBSA wybrano 200 obrazów. Obliczenia energii wiązania struktur przeprowadzono metodą „1-trajectory” za pomocą algorytmu MMPBSA, z użyciem równania Poissona-Boltzmanna do oszacowania wkładu solwatacji.

Przykładowy układ molekularny został przedstawiony bazując na CAPB i dwóch cząsteczkach kwasu hialuronowego w toczeniu 1944 cząsteczek wody. Ilość cząsteczek wody dobrano według rozmiaru klatki 18.774 Å przyjmowanej

standardowo w modelu TIP3P dopasowując do rozmiarów przyjętego pudełka obliczeniowego. Cały prezentowany układ składa się z 5832 atomów.



Rys. 1. Molekuła CAPB w środku, otoczona dwiema molekułami kwasu hialuronowego w środowisku wodnym (1944 molekuły)

Wyniki

Energia swobodnej wiązania (ΔG_{bind}) została obliczona dla wszystkich pięciu układów CAPB plus dodatek. Jak pokazano w Tabeli 1, wartości ΔG_{bind} są bliskie zera lub dodatnie, co oznacza brak silnej stabilizacji struktury. Jedynym wyjątkiem jest wariant kokobetaina-kwas hialuronowy, dla którego uzyskana wartość −0,26 kcal/mol, sugeruje istnienie powinowactwa do tworzenia wiązania.

Tabela 1. Parametry termodynamiczne dla układów CAPB z wybranymi dodatkami

System CAPB	**ΔG_{bind} [kcal/mol]**	**Odchylenie [kcal/mol]**	**E_{gas} [kcal/mol]**	**G_{solv} [kcal/mol]**
kwas askorbinowy	1,206	±0,25	−25,63	26,83
kwas cytrynowy	3,908	±0,37	−31,24	35,15
gliceryna	1,786	±0,16	−4,67	6,46
kwas hialuronowy	−0,261	±0,32	−28,11	27,85

kwas mlekowy	1,569	±0,13	−2,07	3,64

Analiza E_{gas} i G_{solv} wskazuje, że w wodzie dominującym czynnikiem osłabiającym wiązanie jest kara solwatacyjna (desolwatacja i ekranowanie), która w dużej mierze kompensuje korzystne oddziaływania elektrostatyczne i van der Waalsa w fazie gazowej. Taki obraz jest typowy dla par polarny surfaktant–polarny ligand [9]. W przypadku kokobetaina-kwas hialuronowy kompensacja jest najmniejsza, co może wynikać z większej liczby grup funkcyjnych zdolnych do formowania mostków wodorowych lub odpychania elektrostatycznego.

Wnioski

Przeprowadzone obliczenia MM/PBSA dostarczyły ilościowych danych energetycznych dotyczących interakcji kokobetainy z wybranymi składnikami kosmetycznymi. Wyniki wskazują, że bezpośrednie wiązanie między CAPB a badanymi dodatkami jest słabe lub niestabilne, co tłumaczy obserwowane eksperymentalnie zmiany właściwości powierzchniowych bez konieczności zakładania istnienia silnych kompleksów międzycząsteczkowych. Jedynie wyjątkiem może być kwas hialuronowy, dla którego zaobserwowano minimalną stabilizację energetyczną. Uzyskane dane wspierają hipotezę, że działanie dodatków aktywnych w formulacjach kosmetycznych wynika nie z tworzenia trwałych kompleksów, lecz z dynamicznych zaburzeń równowagi międzyfazowej i agregacyjnej CAPB. Praca ta stanowi pierwszy krok w kierunku ilościowego modelowania zachowania surfaktantów amfoterycznych w obecności bioaktywnych cząsteczek, co może mieć istotne znaczenie dla projektowania optymalizowanych receptur kosmetycznych.

Podziękowania: Autorzy dziękują za dostęp do infrastruktury obliczeniowej Poznańskiego Centrum Superkomputerowo-Sieciowego w ramach grantu pl0504-01 w projekcie krajowym PRACE LAB. Badania zostały sfinansowane przez Ministerstwo Nauki i Szkolnictwa Wyższego, grant nr 0912/SBAD/2507 i 0912/SBAD/2510.

Literatura:

[1] S. Clendennen and N. Boaz, *Biobased Surfactants* (2019) 447–469.
[2] P. A. Kollman, I. Massova, C. Reyes, et al., *Acc. Chem. Res.* (2000) 33, 889–897.
[3] M. Sobczuk, *Pr. Magisterska* (2021)
[4] B. R. I. Miller, T. D. Jr. McGee, J. M. Swails, et al., *J. Chem. Theory Comput.* (2012) 8, 3314–3321.
[5] J. Wang, R. M. Wolf, J. W. Caldwell, et al., *J. Comput. Chem.* (2004) 25, 1157–1174.

[6] D. A. Case, H. Metin Aktulga, Kellon Belfon, et al., *Amber* (2023)
[7] W. L. Jorgensen, J. Chandrasekhar, J. D. Madura, et al., *J. Chem. Phys.* (1983) 79, 926–935.
[8] B. Soczó and I. Pethes, *J. Mol. Liq.* (2025) 433, 127975.
[9] G. D. R. Matos, D. Y. Kyu, H. H. Loeffler, et al., *J. Chem. Eng. Data* (2017) 62, 1559–1569.

SYNTEZA ORAZ BADANIA SPEKTROSKOPOWE NOWYCH AMINOWYCH POCHODNYCH BENZOINY ABSORBUJĄCYCH W ZAKRESIE ŚWIATŁA WIDZIALNEGO PRZEZNACZONYCH DO ROLI EFEKTYWNYCH SKŁADNIKÓW SYSTEMÓW FOTOINICUJĄCYCH

Michał Sula[*1], Andrzej Świeży[1, 2], Filip Petko[1, 2], Joanna Ortyl[1, 2, 3]

[1] Politechnika Krakowska im. Tadeusza Kościuszki, Wydział Inżynierii i Technologii Chemicznej, Warszawska 24, 31-155 Kraków
[2]Photo HiTech Sp. Z o. o., Bobrzyńskiego 14, 30-348 Kraków
[3]Photo4Chem Sp. Z o. o., Lea 114, 30-348 Kraków
[*]michal.sula@student.pk.edu.pl

Postępujący rozwój technologii addytywnych, w szczególności druku 3D opartego na fotopolimeryzacji rodnikowej inicjowanej światłem widzialnym, generuje zapotrzebowanie na nowe, bezpieczne i wydajne fotoinicjatory [1]. Fotopolimeryzacja rodnikowa jest prężnie rozwijającą się technologię utwardzania materiałów, cenioną za szybkość reakcji, wysoką wydajność oraz brak konieczności stosowania rozpuszczalników [2]. Obecnie stosowane fotoinicjatory fosfinowe, takie jak pochodne TPO, są sukcesywnie wycofywane ze względu na udokumentowane właściwości teratogenne. Alternatywę stanowią dwuskładnikowe systemy fotoinicjujące, które poprzez odpowiedni dobór fotosensybilizatora absorbującego w zakresie długofalowym widma UV/Vis mogą stanowić interesujący i efektywny składnik systemów dwuskładnikowych dedykowanych do procesów fotopolimeryzacji rodnikowej.

Badania skupiły się na zaprojektowaniu procedury syntezy, dobrania odpowiednich metod preparatyki tych związków oraz analizę spektroskopową badanych związków. Otrzymane produkty charakteryzowano z wykorzystaniem spektroskopii NMR (^{1}H, ^{13}C), spektrometrii mas, a także technik UV-Vis (pomiar absorpcji i fluorescencji) w celu określenia ich potencjalnej funkcji jako absorberów promieniowania w systemach fotoinicjujących stosowanych do procesów fotopolimeryzacji rodnikowej a następnie wykorzystywanych w druku 3D.

Badania finansowane w ramach projektu finansowanego przez Ministerstwo Nauki i Szkolnictwa Wyższego pt.: „Studenckie koła naukowe tworzą innowacje”, SKN/SP/630040/2025.

Literatura:
[1] A. Świeży F. Petko, D. Krok-Janiszewska, P. Szymaszek, M. Galek, J. Ortyl, *Adv. Mater. Technol*. (2025), Early view, 2402139
[2] J. Ortyl, w *RSC Polymer Chemistry Series*, Royal Society of Chemistry, Londyn 2018, s. 74 – 130

POLIOKSOMETALANY PIRYDYNIOWE - NOWOCZESNE KATALIZATORY W PROCESIE UTLENIANIA

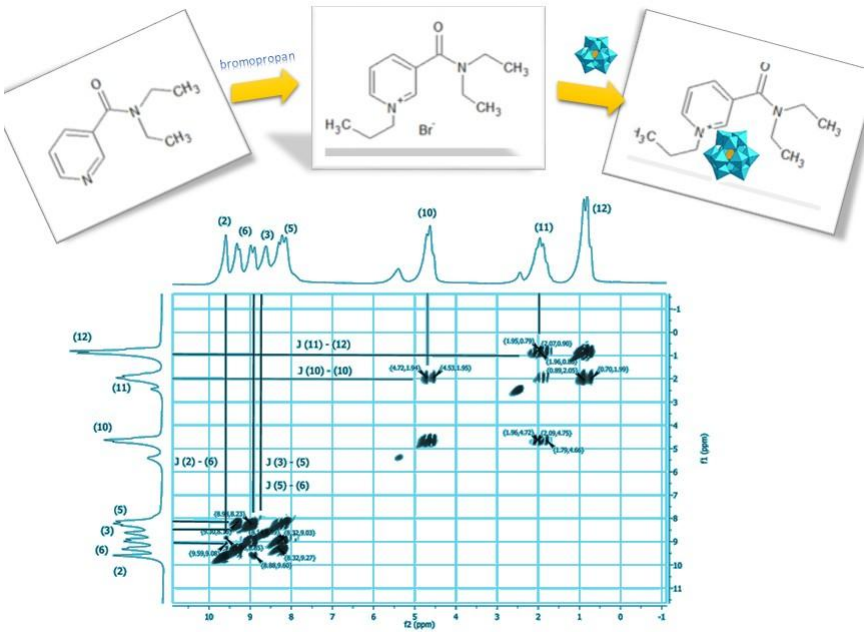
Karolina Wieszczycka[*1], Julia Namińska[1], Weronika Banach[1], Piotr Michałowski [1,2]

[1]Wydział Technologii Chemicznej, Politechnika Poznańska,
Instytut Technologii i Inżynierii Chemicznej, Berdychowo 4, 60-965 Poznań
[2]Centrum Biologii Chemicznej, Instytut Chemii Bioorganicznej Polskiej Akademii Nauk,
Zygmunta Noskowskiego 12/14, 61-704 Poznań
[*]karolina.wieszczycka@put.poznan.pl

Polioksometalany (POM) to polimetaliczne związki metalo-tlenkowe o zdefiniowanej strukturze klastrowej zbudowanej z oksoanionów zawierających wysokowartościowe metale takie jak molibden, wolfram, wanad. Unikalna struktura POM (powtarzane bloki wielościanów koordynacyjnych pozwalające na precyzyjne projektowanie nano- i makrostruktur) oraz specyficzne właściwości fizykochemiczne (wysoka ruchliwość protonów, rozpuszczalność w szerokiej gamie rozpuszczalników, stabilność, właściwości elektrokatalityczne, efekt synergistyczny w połączeniu z innymi materiałami) skutkują szerokim ich potencjałem aplikacyjnym w wielu kluczowych dziedzinach, m.in. w medycynie, katalizie, energetyce [1,2]. Szczególną uwagę w katalizie wzbudzają heteropolikwasy molibdenofosforowe zawierające w swojej strukturze kationy metali alkalicznych, jony Zn(II), Co(II), Fe(II)) lub kationy organiczne (np. amoniowe), które mają umiejętność katalizy reakcji dehydratacji, epoksydowania, utleniania oraz redukcji [3,4]. W reakcjach tych z jednej strony oksoanion inicjuje tworzenie organicznych struktur anionowych, a z drugiej strony stabilizuje powstały produkt przejściowy poprzez oddziaływania elektrostatyczne. Wbudowanie w strukturę polioksometalanu kationowego ugrupowania pirydyniowego zawierającego poza centrum oniowym, także aktywny koordynacyjnie podstawnik, zapewnia utworzenie wielofunkcyjnego materiału katalitycznego umożliwiającego przekształcenie trudno reaktywnych związków hydrofobowych w łatwo rozpuszczalne polarne produkty tlenkowe.

Prezentowane badania miały na celu opracowanie innowacyjnego katalizatora umożliwiającego w układzie dwufazowym przekształcenie organicznych związków siarki w ich pochodne tlenowe. Dobór kationu organicznego będącego pochodną

czwartorzędową kwasu pirydyno-3-karboksylowego, pirydyno-3-karboksyamidu oraz *N,N*-dietylopirydyno-3-karboksyamidu zapewnia transport utleniacza z fazy polarnej do niepolarnej i efektywne przenoszenie produktów utleniania. Wyselekcjonowane reagenty charakteryzują się także biozgodnością, co zapewnia minimalny wpływ katalizatora na środowisko.



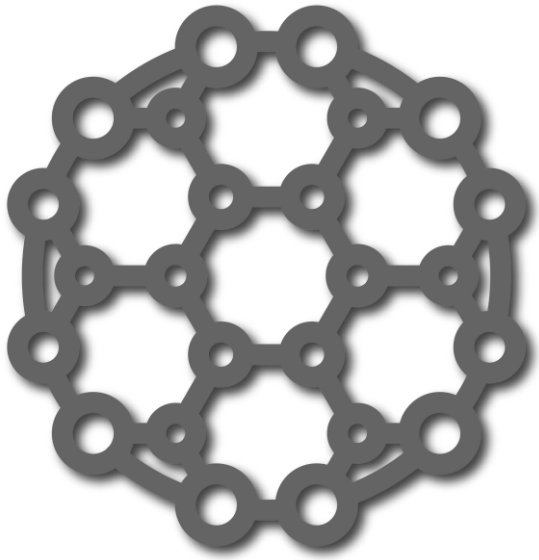
Rys. 1. Schemat syntezy i wyniki analizy NMR POM zawierającego kation 3-(N,N-dietylokarbamoilo)-1-propylopirydyniowy.

Badania zostawały sfinansowane ze środków Narodowego Centrum Nauki przyznanych w ramach konkursu OPUS 26 (2023/51/B/ST8/01723).

Literatura:

[1] Budych, M.J.W., Staszak, K., Bajek, A., Pniewski, F., Jastrząb, R., Staszak, M., Tylkowski, B., Wieszczycka, K., *Coord. Chem. Rev.* (2023) 493, 215306.
[2] Wu, P., Wang, Y., Huang, B., Xiao, Z.,. Nanoscale (2021) 13, 7119–713.
[3] Liu, Y.-F., Hu, C.-W., Yang, G.-P., *Chin. Chem. Lett.* (2023) 34, 108097.
[4] Jiang, Y., Chen, C.-J., Li, K., Cui, L.-P., Chen, J.-J., *Chem. Commun*. (2025) 61, 4881-4896.

SEKCJA BIOMATERIAŁÓW I NANOMATERIAŁÓW



POSTERY

SPEKTROSKOPIA RAMANA W BADANIACH SUBSTANCJI CZYNNYCH

Tobiasz Banaszek[*1], Ariadna B. Nowicka[1], Mirosław Szybowicz[1], Radosław Wichniarek [2], Wiesław Kuczko[2], Dorota Tomczak[3], Monika Wojtyłko[4], Anna Froelich[4], Barbara Jadach[4], Tomasz Osmałek[4]

[1]Wydział Inżynierii Materiałowej i Fizyki Technicznej, Politechnika Poznańska, Piotrowo 3, 60-965 Poznań
[2]Wydział Inżynierii Mechanicznej, Politechnika Poznańska, Piotrowo 3, 60-965 Poznań
[3]Wydział Technologii Chemicznej, Politechnika Poznańska, Berdychowo 4, 60-965 Poznań
[1]Wydział Farmacji, Uniwersytet Medyczny im. Karola Marcinkowskiego, Grunwaldzka 6, 60-780 Poznań
[*]tobiasz.banaszek05@gmail.com

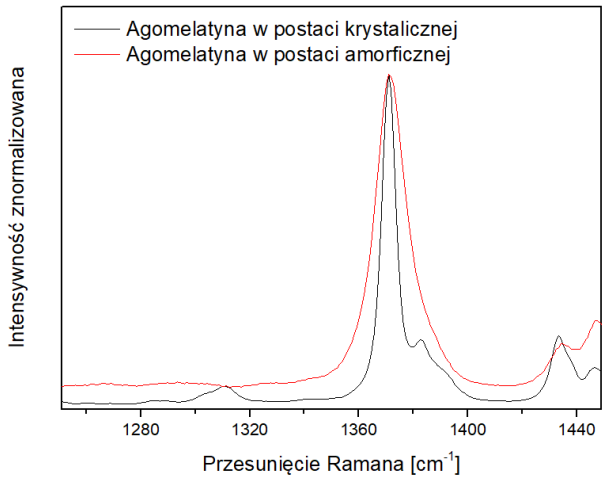
Wprowadzenie: Substancje czynne (z ang. Active Pharmaceutical Ingredients w skrócie API) są to związki chemiczne, które mają oddziaływać na organizm w celu zapobiegania chorobom lub ich leczenia. Gotowe leki powstają poprzez połączenia API z substancjami pomocniczymi w celu otrzymania pożądanych właściwości. Substancje te mogą różnić się konformacją i/lub układem cząsteczek w sieci krystalograficznej. Dzięki zastosowaniu konkretnego typu można otrzymać różne właściwości w zależności od potrzeb [1]. W znacznej mierze na to jaką formę polimorficzną osiągnie dana substancja, wpływa zmiana parametrów (ciśnienia i temperatury) i metod produkcji. Stąd bardzo istotne jest określenie formy polimorficznej. Wraz z formą polimorficzną mogą zmieniać się właściwości fizykochemiczne, biodostępność, a nawet profil skuteczności leku [2]. Biorąc to pod uwagę, monitorowanie, która forma polimorficzna (jeżeli taką cechą jak polimorfizm wykazuje się stosowana substancja) jest stosowana na konkretnych etapach produkcji, jest bardzo istotne, a wręcz kluczowe w celu zapewnienia wymaganych właściwości zarówno leków jak i substancji pomocniczych. Według badań, formy amorficzne leków są najbardziej korzystne w przemyśle farmaceutycznym [3].

Agomelatyna jest przykładem API, używanym w leczeniu depresji i zaburzeń lękowych, o wzorze strukturalnym $C_{15}H_{17}NO_2$. Agomaletyna działa jako agonista receptorów melatoniny MT1 i MT2 oraz antagonista receptorów 5-HT2C [5]. Według badań, substancja ta może występować w co najmniej sześciu formach polimorficznych [6]. Agomelatyna jako lek wykazuje taką sama skuteczność jak leki

przeciwdepresyjne stosowane standardowo [4], z tą różnicą, że liczba odstawień z powodu skutków ubocznych jest stosunkowo mała [4, 7].
Raydent to substancja zaliczana do biokompatybilnych żywic, która można być łatwo utwardzalna przez światło ultrafioletowe. Do właściwości tej substancji można zaliczyć transparentność oraz biokompatybilność I klasy. Dlatego wykorzystuje się te go w przemyśle dentystycznym jako szablony chirurgiczne [8].
Druk 3D to konstruowanie trójwymiarowych obiektów zaprojektowanych przy użyciu komputera [9]. Znalazł on szerokie zastosowanie w wielu dziedzinach takich jak przemysł czy medycyna. Druk 3D pozwala na tworzenie spersonalizowanych protez i implantów jak również wszelkiego rodzaju usztywniaczy, co przekłada się na poprawę jakości i szybkości leczenia [10]. Druk 3D można również zastosować przy tworzeniu leków np. w formie tabletek. Dzięki zastosowaniu takiego druku można wpływać na szereg właściwości leku, między innymi na szybkość czy ilość uwalniania substancji w czasie [11].
Jedną z metod drukowania 3D jest stereolitografia z użyciem maski (z ang. Masked Stereolitography, w skrócie MSLA), które polega na utwardzaniu substancji światłoczułych za pomocą światła, o określonej długości fali. W metodzie tej, obiekty powstają przez kierowanie światła i modyfikowanie szerokości wiązki za pomocą układu soczewek. W porównaniu do innych metod drukowania, takich jak np. metoda drukowania przyrostowego (z ang. Fused Filament Fabrication), DLP charakteryzuje się niższą temperaturą procesu oraz większą precyzją druku o rozdzielczości do 200 µm [12].

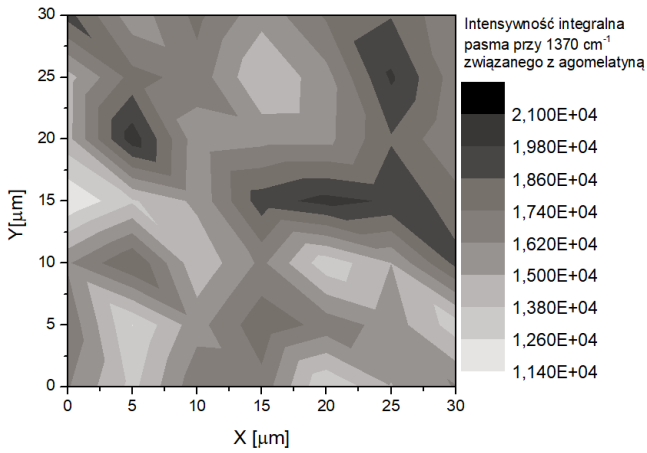
Eksperyment: Widma Ramana dla substancji czynnej (agomelatyny) w postaci proszku i żywicy Raydent (Zortrax) do druku 3D, a także utwardzonych mieszanek biokompatybilnej żywicy Raydent i agomelatyny, zostały wykonane przy użyciu systemu miko-Raman Renishaw inVia. Dodatkowo do spektroskopu podłączono mikroskop optyczny Leica DM2500M. Jako wiązkę wzbudzającą zastosowano laser półprzewodnikowy o długości fali 785 nm. Wiązka lasera została skupiona na próbce za pomocą obiektywu dużej odległości roboczej x50 LWD o aparturze numerycznej NA=0,85. Do żywicy biokompatybilnej Raydent dodano 3% wag. agomelatyny, a następnie wymieszano mechanicznie za pomocą myjki ultradźwiękowej. Wszystkie przedstawione pomiary zostały wykonane przy użyciu spektroskopii Ramana.

Rezultaty: Przejście fazowe agomelatyny obserwowane jest przy około 110°C. Obserwuje się wówczas przejście z postaci krystalicznej w ciecz amorficzną. W celu przedstawienia różnic pomiędzy agomelatyną w postaci krystalicznej i amorficznej, wykonano 10 widm ramana agomelatyny w temperaturze około 24°C oraz 10 widm Ramana agomelatyny podgrzanej do temperatury 120°C. Na Rys. 1 przedstawiono dwa wybrane widma dla agomelatyny w postaci krystalicznej i po podgrzaniu do 120°C. Analizując jedno z pasm charakterystycznych dla agomelatyny przy 1370 cm^{-1}, dokonano pomiarów szerokości połówkowej tego pasma. Okazuje się, że szerokość tego pasma jest niemal 2 razy większa w przypadku agomelatyny w postaci amorficznej niż w postaci krystalicznej [13]. Wynika z tego, że możliwe jest uzyskanie agomelatyny w postaci amorficznej do zastosowań w przemyśle farmaceutycznym.



Rys. 1. Znormalizowane widma ramana dla agomelatyny w postaci krystalicznej i w postaci amorficznej.

Rys. 2 pokazuje rezultaty mapowania powierzchni próbki zawierającej żywicę i 3% wag. agomelatyny. Pasmo przy 1370 cm^{-1} zostało wybrane jako pasmo markerowe w celu zilustrowania rozmieszczenia agomelatyny w próbce wydrukowanej w technologii 3D. Można zaobserwować, że agomelatyna jest rozmieszczona na całym badanym obszarze.



Rys. 2. Mapa Ramana pokazująca rozmieszczenie agomelatyny na powierzchni kompozytu.

Wnioski: Spektroskopia Ramana jest użyteczną metodą w badaniach farmaceutycznych. Pozwala na określanie typu substancji czynnej, w tym przypadku agomelatyny. Dzięki zastosowaniu tej metody można badać wpływ różnych parametrów na substancję czynną. Dodatkowo umożliwia przedstawienie rozłożenia substancji czynnej w kompozycie otrzymanym metodą druku 3D.

Literatura:

[1] D. Giron, Journal of Thermal Analysis and Calorimetry, (2001) 64, 37-60.
[2] I. Mirza, S. Saha, ACS Applied Bio Materials, (2020) 3, 8241.
[3] K. J. Lee, J. Yoon, J. Lahaan, Current Opinion in Colloid & Interface Science, (2011) 16, 195.
[4] G. Guaina, S. Gupta, D. Chiodo, J. S. Davies, K. Headerle, M. Koesters, Cochrane Database of Systematic Reviews, (2013) 12.
[5] M. Zupancic; C. Guilleminault, CNS drugs, (2006) 20, 981.
[6] P. D. Crowley, H. C. Gallagher, Journal of Applied Microbiology, (2014) 117, 611-617.
[7] D. Taylor, A. Sparshatt, S. Varma, O. Olofinjana, Bmj, (2014) 348.
[8] E. B. Souto, J. C. Campos, Pharmaceutical Development and Technology, (2019) 24, 1044.
[9] T. D. Ngo, A. Kashani, G. Imbalzano, K. T. Q. Nguyen, D. Hui, Composites Part B: Engineering, (2019) 143, 172–196.
[10] H. Amekyeh, F. Tarlochan, N. Billa, Frontiers in Pharmacology, (2021) 12, 646836.
[11] Y. J. N. Tan, W. P. Yong, J. S. Kochhar, J. Khanolkar, X. Yao, Y. Sun, C. K. Ao, S. Soh, Journal of Controlled Release, (2020) 322, 42-52.
[12] H. Li, J. Dai, Z. Wang, H. Zheng, W. Li, F. Cheng, Aggregate, (2022) 4.2, e270.
[13] M. Wojtyłko, A. B. Nowicka, A. Froelich, M. Szybowicz, T. Banaszek, D. Tomczak, W. Kuczko, R. Wichniarek, I. Budnik, B. Jadach, O. Kordyl, A. Białek, J. Krysztofiak, T. Osmałek, D. A. Lamprou, Molecules, (2025) 30.2, 322

PROJEKTOWANIE I OTRZYMYWANIE BIOKOMPOZYTÓW POLIURETANOWYCH – DRUGIE ŻYCIE ODPADÓW ROLNO-PRZEMYSŁOWYCH

Przemysław Bartczak*, Agata Domańska, Weronika Ejm, Maciej Tomaszczak, Sławomir Borysiak

Wydział Technologii Chemicznej, Politechnika Poznańska, Berdychowo 4, 61-131 Poznań
**przemyslaw.bartczak@put.poznan.pl*

Materiały poliuretanowe, dzięki wyjątkowym właściwościom użytkowym, stanowią jedną z kluczowych grup nowoczesnych tworzyw polimerowych o szerokim zakresie zastosowań. Wśród nich dominują tworzywa komórkowe, a ich najważniejszym przedstawicielem jest sztywna pianka poliuretanowa (SPPUR), wyróżniająca się bardzo dobrymi właściwościami izolacyjnymi, mechanicznymi oraz tłumiącymi. Dodatkowo materiał ten charakteryzuje się ograniczoną chłonnością wody oraz bardzo dobrą stabilnością wymiarową. Cechy te umożliwiają zastosowanie sztywnej pianki poliuretanowej jako materiału termoizolacyjnego w budownictwie, chłodnictwie oraz w przemyśle transportowym [1]. Jednym z bardziej innowacyjnych kierunków zastosowań SPPUR jest jej wykorzystanie w przemyśle pszczelarskim do produkcji elementów konstrukcyjnych uli. Niski współczynnik przewodzenia ciepła tego materiału umożliwia utrzymanie stabilnych warunków termicznych wewnątrz ula, co pozwala pszczołom skuteczniej zachować homeostazę kolonii – chroniąc je zimą przed zamarznięciem, a latem przed przegrzaniem. O przewadze uli poliuretanowych nad tradycyjnymi, drewnianymi konstrukcjami decydują także ich niewielka masa, wysoka wytrzymałość mechaniczna oraz łatwość utrzymania w czystości [2].
W odpowiedzi na potrzebę poprawy właściwości użytkowych oraz zmniejszenia negatywnego wpływu na środowisko opracowywane są nowe biokompozyty sztywnej pianki poliuretanowej, w których matryca polimerowa została wzbogacona o biodegradowalne napełniacze. Zgodnie z założeniami Gospodarki o Obiegu Zamkniętym (GOZ), napełniacze te mogą być pozyskiwane z różnego rodzaju pozostałości pożniwnych i poprodukcyjnych [3]. Przykładem surowca o dużym znaczeniu gospodarczym jest kukurydza zwyczajna (Zea mays), szeroko wykorzystywana w przemyśle spożywczym [4]. Jej ziarna mogą być przetwarzane

m.in. w procesie fermentacji w celu otrzymania alkoholu etylowego. Produktem ubocznym tego procesu jest wysuszony destylacyjny wywar gorzelniany (DDGS), powstający po oddzieleniu etanolu od zacieru. Ze względu na wysoką zawartość białka, błonnika i tłuszczów, DDGS znajduje zastosowanie głównie jako pasza dla zwierząt gospodarskich. Jednak ze względu na skalę jego produkcji oraz malejącą opłacalność wykorzystania w rolnictwie, znaczna część suszu kukurydzianego staje się odpadem trudnym do zagospodarowania [5]. Zastosowanie DDGS w roli napełniacza w systemach poliuretanowych stanowi zatem uzasadniony i perspektywiczny kierunek badań nad rozwojem ekologicznych biokompozytów zalewowych.

Celem przeprowadzonych badań była ocena właściwości użytkowych biokompozytów sztywnej pianki poliuretanowej modyfikowanej dodatkiem wysuszonego destylacyjnego wywaru gorzelnianego (DDGS). Analizie poddano parametry przetwórcze, właściwości mechaniczne oraz czystość mikrobiologiczną otrzymanych materiałów. W porównaniu z próbką referencyjną (bez dodatku DDGS), opracowane biokompozyty charakteryzowały się lepszą wytrzymałością na ściskanie, niższą chłonność wody oraz zmniejszoną przewodność cieplną. Ponadto wprowadzenie suszu do matrycy poliuretanowej nie sprzyjało rozwojowi mikroorganizmów. Na podstawie uzyskanych wyników stwierdzono, że otrzymane kompozyty stanowią perspektywiczny materiał do wytwarzania nowoczesnych uli pszczelich, łącząc korzystne właściwości użytkowe z aspektami środowiskowymi. Zastosowanie DDGS jako napełniacza w systemach poliuretanowych może tym samym stanowić efektywny sposób zagospodarowania odpadów po produkcji etanolu, przy jednoczesnym ograniczeniu zależności przemysłu poliuretanowego od surowców pochodzenia petrochemicznego.

Praca została sfinansowana ze środków Ministerstwa Nauki i Szkolnictwa Wyższego.

Literatura:

[1] M. Ates, S. Karadag, A. A. Eker, B. Eker *Polym. Int.* (2022) 71 1157-1163.

[2] P. Bartczak, A. Domańska, W. Ejm, Ł. Ławniczak, M. Marszałek, S. Borysiak *Waste Biomass Valor* (2025).

[3] P. Bartczak, K. Szylińczuk, M. Tomaszczak, S. Borysiak *J. Mater. Sci.* (2024) 59(29), 13541-13557.

[4] A. Mohammed, Z. Hasan, A. Omran, V. V. Kumar, A. Elfaghi, R. Ilyas, S. M. Sapuan *Polymers* (2022) 14, 4396.

[5] A. Iram, D. Cekmecelioglu, A. Demirci *Appl. Microbiol. Biotechnol.* (2020) 104, 6115-6128.

OTRZYMYWANIE I CHARAKTERYSTYKA BIOWĘGLI WYTWARZANYCH METODĄ AKTYWACJI FIZYCZNEJ Z POZOSTAŁOŚCI PO EKSTRAKCJI NADKRYTYCZNEJ SUROWCÓW ROŚLINNYCH

Aleksandra Bazan-Woźniak[1,*], Sebastian Grzyb[2], Robert Pietrzak[1]

[1]Uniwersytet im. Adama Mickiewicza w Poznaniu, Wydział Chemii, Zakład Chemii Stosowanej, ul. Uniwersytetu Poznańskiego 8, 61-614 Poznań
[2]Wyższa Szkoła Inżynierii i Zdrowia w Warszawie, ul. Bitwy Warszawskiej 1920 r. 18, 02-366 Warszawa
Autor korespondencyjny: aleksandra.bazan@amu.edu.pl

Przemysłowa produkcja węgli aktywnych realizowana jest zasadniczo z wykorzystaniem dwóch metod: aktywacji fizycznej oraz aktywacji chemicznej. Proces aktywacji fizycznej przebiega dwuetapowo. W pierwszym etapie prowadzi się karbonizację, polegającą na termicznym rozkładzie materiału organicznego w atmosferze gazu obojętnego, najczęściej azotu. Produkt uzyskany w wyniku karbonizacji charakteryzuje się jednak niewielką powierzchnią właściwą oraz ograniczoną zdolnością sorpcyjną, co wynika z niewystarczającego rozwinięcia struktury porowatej [1]. W celu poprawy właściwości sorpcyjnych materiału konieczne jest przeprowadzenie drugiego etapu – aktywacji. Proces ten polega na zgazowaniu produktu karbonizacji w obecności czynnika utleniającego, którym może być para wodna, tlen bądź dwutlenek węgla. Parametry procesu aktywacji fizycznej, takie jak: rodzaj zastosowanego prekursora, temperatura i czas trwania procesu, a także aktywność czynnika utleniającego w znacznym stopniu determinują właściwości fizykochemiczne oraz sorpcyjne otrzymywanych węgli. Niewątpliwą zaletą tej metody jest jej relatywnie niski koszt [2].
Celem niniejszej pracy było otrzymanie biowęgli metodą aktywacji fizycznej z pozostałości po ekstrakcji nadkrytycznej nasion czarnej porzeczki (P) oraz jeżyny (J). Otrzymane materiały sorpcyjne poddano następnie ocenie pod kątem ich przydatności w procesach usuwania zanieczyszczeń gazowych na przykładzie NO_2.

Część doświadczalna: Prekursory poddano procesowi karbonizacji prowadzonej w temperaturze 400°C. Proces realizowano w reaktorze rurowym w atmosferze azotu o przepływie 170 ml/min. Czas wygrzewania wynosił 60 minut dla każdej

próbki. Uzyskane karbonizaty następnie poddano procesowi aktywacji fizycznej z wykorzystaniem dwutlenku węgla jako czynnika aktywującego, przy przepływie 250 ml/min. Aktywację prowadzono w tym samym piecu rurowym, który zastosowano podczas etapu karbonizacji. Temperatura procesu wynosiła odpowiednio 600°C (A6) oraz 700°C (A7), natomiast czas termostatowania utrzymywano na poziomie 60 minut. W celu usunięcia składników mineralnych obecnych w strukturze otrzymanych materiałów węglowych, próbki przemywano 5 % roztworem kwasu chlorowodorowego, a następnie wodą destylowaną do uzyskania odczynu obojętnego. Ostatecznie materiały suszono w temperaturze 110°C do uzyskania stałej masy.

Dla otrzymanych biowęgli aktywnych wyznaczono zawartość powierzchniowych tlenowych grup funkcyjnych o charakterze kwasowym i zasadowym zgodnie z metodą Boehma. Badania teksturalne próbek wykonano wykorzystując metodę BET i t-plot.

Badania adsorpcyjne przeprowadzono przy pomocy sensora elektro-chemicznego do monitorowania stężenia gazów firmy QREA PLUS model PGM-2000. Próbki o objętości 3 ml umieszczano w szklanym reaktorze, a następnie przez złoże przepuszczano mieszaninę powietrza i tlenku azotu(IV), zmieszanych ze sobą w takich proporcjach, aby stężenie NO_2 wynosiło 1000 ppm. Przepływ NO_2 wynosił 90 ml/min, natomiast powietrza 360 ml/min. Proces prowadzono w warunkach suchych i wilgotnych, (70% wilgoci).

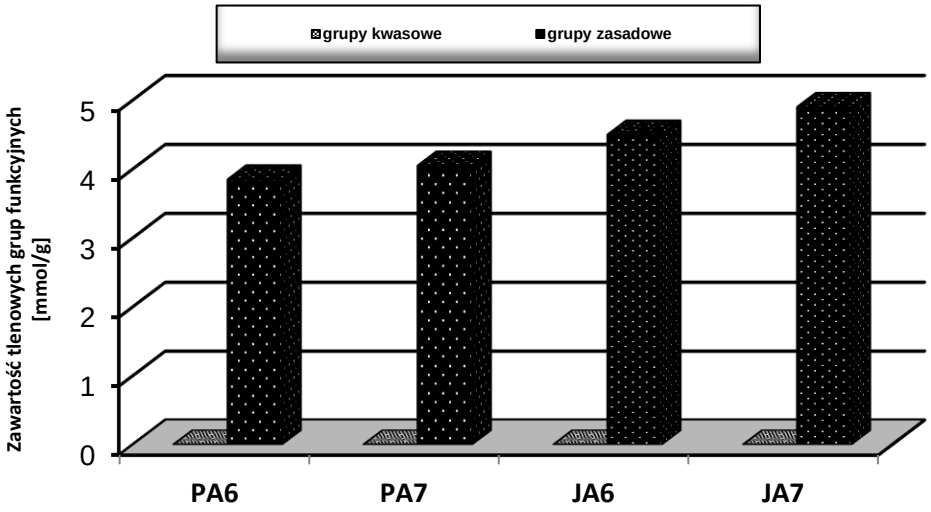
Wyniki: Wyniki parametrów teksturalnych biowęgli zestawiono w Tabeli 1. Powierzchnia właściwa próbek uzyskanych drogą aktywacji fizycznej mieści się w zakresie 315–402 m^2/g. Najsilniej rozwiniętą powierzchnią charakteryzuje się biowęgiel JA7, którego S_{BET} jako jedyna przekracza 400 m^2/g, przy czym mikropory stanowią około 79 % wszystkich porów obecnych w strukturze. Analiza otrzymanych biowęgli wykazała, że zarówno temperatura aktywacji karbonizatów, jak rodzaj prekursora wpływają na parametry teksturalne. Z danych zestawionych w Tabeli 1 wynika, że wzrost temperatury aktywacji prowadzi do poprawy parametrów teksturalnych biowęgli, a nieco wyższe wartości powierzchni właściwej uzyskano w przypadku próbek otrzymanych z pozostałości po ekstrakcji nadkrytycznej nasion jeżyny (JA6 i JA7). Dalsza analiza wskazuje również, że drugim

typem porów w badanych próbkach są mezopory, czego dowodem są wartości średniej średnicy porów.

Tabela 1. Parametry teksturalne biowęgli.

Próbka	Powierzchnia całkowita [m^2/g]	Całkowita objętość porów [cm^3/g]	Udział mikroporów [%]	Średnia średnica porów [nm]
PA6	315	0,25	0,71	4,03
PA7	389	0,27	0,75	3,95
JA6	367	0,38	0,77	3,98
JA7	402	0,43	0,79	3,89

Zawartość powierzchniowych grup tlenowych o charakterze kwasowym i zasadowym została określona metodą Boehma (Rysunek 1). Z przeprowadzonych oznaczeń wynika, że fizyczna aktywacja prekursorów prowadzi do otrzymania biowęgli o wyraźnie zasadowym charakterze powierzchni. Największą ilość zasadowych grup tlenowych wykazuje biowęgiel JA7. Zasadowy charakter powierzchni tych próbek jest bezpośrednio związany z zastosowaniem czynnika aktywującego – dwutlenku węgla, który sprzyja powstawaniu grup funkcjonalnych o charakterze zasadowym, co może mieć istotne znaczenie dla ich zdolności adsorpcyjnych.



Rys. 1. Właściwości kwasowo-zasadowe biowęgli.

Jak wynika z danych przedstawionych w w Tabeli 2 w przypadku biowęgli aktywowanych tlenkiem węgla(IV) efektywność usuwania NO_2 zależy w dużej mierze od warunków prowadzenia procesu adsorpcji oraz od temperatury aktywacji. Materiały węglowe wykazywały wyższe pojemności sorpcyjne podczas adsorpcji prowadzonej w obecności pary wodnej. Największą różnicę można zaobserwować dla biowęgli otrzymanych z nasion jeżyny. Wyższe pojemności sorpcyjne uzyskiwane w warunkach wilgotnych są również konsekwencją tworzenia się filmu wodnego na powierzchni biowęgli oraz mieszaniny kwasu azotowego (III) i (V).

Tabela 2. Zdolności sorpcyjne biowęgli wobec NO_2.

Próbka	**Warunki suche [mg/g]**	**Warunki wilgotne [mg/g]**
PA6	11,0	23,6
PA7	12,6	32,4
JA6	13,9	49,8
JA7	19,8	64,9

Wnioski: Odpady stanowiące pozostałość po ekstrakcji nadkrytycznej nasion czarnej porzeczki i jeżyny mogą być wykorzystywane do wytwarzania tanich i efektywnych adsorbentów biowęglowych, charakteryzujących się dobrymi zdolnościami sorpcyjnymi wobec zanieczyszczeń gazowych. Parametry teksturalne takich biowęgli zależą w dużej mierze od temperatury aktywacji oraz rodzaju użytego materiału wyjściowego, przy czym najbardziej korzystne wartości powierzchni właściwej i objętości porów stwierdzono dla próbek otrzymanych z pozostałości po ekstrakcji nadkrytycznej nasion jeżyny. Aktywacja fizyczna tych prekursorów prowadzi do uzyskania biowęgli o wyraźnie zasadowym charakterze powierzchni. Efektywność adsorpcji NO_2 ze strumienia powietrza zależy przede wszystkim od warunków prowadzenia testu, przy czym w badaniach wykazano korzystny wpływ obecności pary wodnej na uzyskiwane pojemności sorpcyjne.

Literatura:
[1] B. Sajjadi, W.-Y. Chen, N. O. Egiebor, Renew. Sustain. Energy Rev. (2018) 92, 140–163.
[2] M. Siragi, I. Natatou, V. Dubois, Carbon Trends. (2025) 21, 100555.

WPŁYW PRZYGOTOWANIA PODŁOŻA STOPÓW Ti NA PRZYCZEPNOŚĆ WARSTW Au OSADZANYCH ELEKTROCHEMICZNIE I METODĄ OSADZANIA Z FAZY GAZOWEJ

Oktawian Bialas[*1]

[1]*Politechnika Śląska, Wydział Mechaniczny Technologiczny, Laboratorium Badania Materiałów, Konarskiego 18a, 44-100 Gliwice*
[*]*oktawian.bialas@polsl.pl*

W przedstawionej pracy zestawiono dwa sposoby nanoszenia złota na podłoże tytanowe: fizyczne osadzanie z fazy gazowej (PVD) poprzedzone oczyszczaniem jonowym w systemie Plasmonique oraz elektrochemiczne pokrywanie z kąpieli cyjankowej [1]. Badanie miało na celu ocenę, w jaki sposób wybrane techniki wpływają na przyczepność i jednorodność warstw oraz ich stabilność po obróbce laserowej. Uzyskane wyniki wskazują, że wprowadzenie etapu czyszczenia jonowego przed procesem PVD wyraźnie poprawia adhezję, ogranicza ryzyko delaminacji i defektów, a przy tym eliminuje konieczność trawienia podłoża, co umożliwia utrzymanie kontrolowanej chropowatości powierzchni [2]. Materiałem wyjściowym były próbki z czystego tytanu technicznego (CP Ti), o grubości 7 mm, przygotowane poprzez szlifowanie (gradacje 220–1200 grid/mm²), następnie polerowanie diamentowe (9–1 µm) oraz końcową obróbkę na tarczy MD-Chem z użyciem zawiesiny OPU. W przypadku metody PVD prowadzono proces w wysokiej próżni, a powierzchnia bezpośrednio przed naparowywaniem poddawana była jonizacji argonowej w celu usunięcia tlenków i zanieczyszczeń, po czym nanoszono warstwę złota o zaprojektowanej grubości. Alternatywnie wykonano osadzanie elektrochemiczne, które wymagało wcześniejszego trawienia powierzchni, aby zredukować warstwy tlenkowe, a następnie przeprowadzono proces pokrywania w kąpieli cyjankowej [3–5]. Otrzymane wyniki pokazują, że metoda z wykorzystaniem systemu Plasmonique zapewnia powłoki o wysokiej ciągłości i odporności na zadowalającej odporności na delaminację, natomiast wariant elektrochemiczny daje jeszcze silniejsze powiązania kohezyjne, jednak jego wadą pozostaje brak kontroli nad rozwinięciem struktury powierzchni, wynikający z konieczności agresywnego trawienia.

Projekt Współfinansowany przez Narodowe Centrum Nauki, grant PRELUDIUM (UMO-2022/45/N/ST8/01004).

Literatura:

[1] Bialas, O.; Appiah, A.N.S.; Wala, M.; Kunwar, A.; Woźniak, A.; Nuckowski, P.M.; Simka, W.; Råback, P.; Adamiak, M. Laser Assisted Fabrication of Mechanochemically Robust Ti3Au Intermetallic at Au-Ti Interface. *Engineering Science and Technology, an International Journal* 2023, *42*, 101413, doi:10.1016/j.jestch.2023.101413.

[2] Zhou, X.W.; Johnson, R.A.; Wadley, H.N.G. Misfit-Energy-Increasing Dislocations in Vapor-Deposited CoFe/NiFe Multilayers. *Phys. Rev. B* 2004, *69*, 144113, doi:10.1103/PhysRevB.69.144113.

[3] Bialas, O.; Kunwar, A.; Taratuta, A.; Skonieczna, M.; Matus, K.; Adamiak, M. Surface Engineering of Ti13Zr13Nb Biomaterial Alloy with Gold Via Laser Melting for Enhanced Biocompatibility and Functional Performance. *Metall Mater Trans A* 2025, *56*, 2235–2251, doi:10.1007/s11661-025-07763-y.

[4] Lukose, C.C.; Anestopoulos, I.; Panagiotidis, I.-S.; Zoppi, G.; Black, A.M.; Dover, L.G.; Bowen, L.; Serrano-Aroca, Á.; Liu, T.X.; Mendola, L.; et al. Biocompatible Ti3Au–Ag/Cu Thin Film Coatings with Enhanced Mechanical and Antimicrobial Functionality. *Biomater Res* 2023, *27*, 93, doi:10.1186/s40824-023-00435-1.

[5] Lukose, C.C.; Anestopoulos, I.; Bowen, L.; Panayiotidis, M.I.; Birkett, M. Adatom Controlled Emergence of High Hardness in Biocompatible Beta-Ti3Au Intermetallic Thin Film Surfaces. *Surfaces and Interfaces* 2023, *40*, 103034, doi:10.1016/j.surfin.2023.103034.

POTENCJAŁ REDUKUJĄCY PREPARATÓW ROŚLINNYCH I MOŻLIWOŚĆ ICH ZASTOSOWANIA DO BIOSYNTEZY NANOCZĄSTEK ZŁOTA

Martyna Biegun[*1], Anna Timoszyk[1]

[1]*Wydział Nauk Ścisłych i Przyrodniczych, Instytut Nauk Biologicznych, Katedra Biotechnologii, prof. Z. Szafrana 1, 65-516 Zielona Góra*
[*]*107422@g.elearn.uz.zgora.pl*

Podczas syntezy nanocząstek złota (AuNPs) kluczową rolę odgrywa proces bioredukcji, w którym bioaktywne związki obecne w ekstraktach roślinnych redukują jony metali z wyższych stopni utlenienia do stanu zerowego, trwa on aż do całkowitego zużycia dostępnych substratów reakcji [1]. Im wyższy potencjał redukcyjny ekstraktu roślinnego, tym większa zdolność do redukcji jonów Au^{3+}, do złota metalicznego Au^{0}, co jest kluczowym etapem w formowaniu AuNPs [2].
Proces biosyntezy inicjuje etap aktywacji (inicjacji), polegający na rozpoczęciu chemicznej redukcji jonów złota, poprzez wprowadzenie ich do roztworu zawierającego ekstrakt roślinny, tj. tzw. zarodkowanie. Po czym, następuje etap wzrostu, w którym zarodki łączą się w klastry, tworząc większe jednostki. Etap wzrostu AuNPs jest kontrolowany przez związki redukujące i stabilizujące zawarte w ekstrakcie, które adsorbują na powierzchni nanocząstek. Ostatni etap procesu syntezy to terminacja, polega na osiąganiu równowagi termodynamicznej przez powstające AuNPs, tj. osiągnięcie najbardziej korzystnego energetycznie rozmiaru i kształtu, m.in., dzięki stabilizującemu działaniu bioaktywnych związków [3].
Rośliny stanowią bogate źródło polifenoli, flawonoidów, glikozydów, kwasów tłuszczowych, saponin i garbników. Kiedy związki te biorą udział w syntezie AuNPs, to na powierzchni powstaje naturalna otoczka pokrywająca nanocząstki [4]. Dzięki temu AuNPs syntezowane z wykorzystaniem ekstraktów roślinnych lub związków izolowanych bezpośrednio z roślin, mogą wykazywać działanie przeciwzapalne, przeciwbakteryjne, cytotoksyczne lub przeciwutleniające. Skład otoczki zależy od właściwości powierzchni AuNPs, takich jak ładunek powierzchniowy i hydrofobowość [5]. Mimo to, zielona synteza AuNPs przy użyciu roślin napotyka trudności w precyzyjnym kontrolowaniu ich kształtu, rozmiaru i stabilności, co wynika z różnorodnego składu fitozwiązków w poszczególnych ekstraktach. Z tego względu kluczowe jest dogłębne poznanie związków biorących udział

w biosyntezie, w tym ich struktur chemicznych oraz pełnionej roli, tj. redukującej i stabilizującej [4].

W tym kontekście istotne staje się znaczenie farmakognozji, czyli interdyscyplinarnej dziedziny nauki zajmującej się badaniem pochodzenia, budowy, właściwości fizykochemicznych i działania farmakologicznego substancji naturalnych występujących w roślinach i surowcach roślinnych. Farmakognozja dostarcza nie tylko narzędzi do identyfikacji i charakterystyki bioaktywnych komponentów odpowiedzialnych za właściwości terapeutyczne, ale również umożliwia zrozumienie ich interakcji z materiałami nieorganicznymi, takimi jak nanocząstki metali szlachetnych [6].

Potencjał redukcyjny soli metali szlachetnych mieści się w zakresie od 0,35 do 1,0 V. Redukcja jonów metali do nanocząstek metalicznych jest możliwa, o ile potencjał redukcyjny ekstraktu przekracza +0,16 V [7]. Im wyższy potencjał redukcyjny danego ekstraktu, tym większa jego zdolność do redukowania (czyli oddawania elektronów) innym związkom chemicznym. W praktyce oznacza to silniejsze działanie przeciwutleniające, które objawia się skuteczniejszym „wymiatającym" działaniem wobec wolnych rodników i innych reaktywnych form tlenu. Zdolność ta zależy w dużej mierze od zawartości związków fenolowych, flawonoidów, garbników i innych fitozwiązków o właściwościach antyoksydacyjnych obecnych w ekstraktach roślinnych [8].

Pierwszym substratem reakcji jest ekstrakt roślinny, a drugim wodny roztwór kwasu chlorozłotowego ($HAuCl_4$). Stężenia roztworu $HAuCl_4$ najczęściej stosowane w biosyntezie wahają się od 0,5 do 30 mM. Reakcję przeprowadza się w warunkach zacienionych, utrzymując temperaturę w przedziale 25 – 90°C [7]. Warunki reakcji takie jak, stężenie substratów reakcji, ich wzajemne stosunki objętościowe, pH i czas trwania reakcji dodatkowo wpływają na rozmiar, kształt i stabilność powstających AuNPs [3].

Celem przedstawionej pracy było zbadanie czy preparaty roślinne składające z mieszaniny fitozwiązków, których działanie biomedyczne ma często polegać na zdolności "wymiatania" wolnych rodników, czyli teoretycznie o wysokim potencjale redukującym, nadają się do syntezy AuNPs.

Literatura:

[1] K.S. Siddiqi, A. Husen *Nanoscale Res. Lett.* (2016) 11(1), 400-412.

[2] K.N. Patel, P.G. Trivedi, M.S. Thakar M, K.V. Prajapati, D.K. Prajapati, G.M. Sindhav *JGEB* (2023) 21(71), 1-18.
[3] J.A. Aboyewa, N.R.S. Sibuyi, M. Meyer, O.O. Oguntibeju *Plants* (2021) 10(9), 1-24.
[4] A. Zuhrotun, D.J. Oktaviani, A.N. Hasanah *Molecules* (2023) 28(7), 1-31.
[5] P.B. Santhosh, J. Genova, H. Chamati *Chemistry* (2022) 4(2), 345-369.
[6] S. Kohlmunzer *Farmakognozja – podręcznik dla studentów farmacji* (2013) PZWL, Warszawa.
[7] A. Timoszyk, R. Grochowalska *Pharmacutics* (2022) 14(12), 2599-2620.
[8] A. Wysokińska, I. Wawer, K. Paradowska *Herbalism* (2023) 1(9), 95-110.

OTRZYMYWANIE I CHARAKTERYSTYKA STRUKTURALNO–MORFOLOGICZNA NANOMATERIAŁÓW KOMPOZYTOWYCH NA BAZIE TLENKU MIEDZI(II) I ZŁOTA

Katarzyna Bogdańska[1], Aleksandra Radtke[1], Łukasz Skowroński[2], Marek Trzciński[2], Tomasz Rerek[2], Robert Szczęsny[*1]

[1]Wydział Chemii, Uniwersytet Mikołaja Kopernika w Toruniu, Gagarina 7, 87-100 Toruń
[2]Zakład Fizykochemii Powierzchni, Wydział Technologii i Inżynierii Chemicznej, Politechnika Bydgoska im. Jana i Jędrzeja Śniadeckich, Seminaryjna 3, 85-326 Bydgoszcz
[*]roszcz@umk.pl

Tlenek miedzi(II), ze względu na swój niski koszt, nietoksyczny charakter, wysoką stabilność chemiczną oraz właściwości półprzewodnikowe ma szerokie zastosowanie m.in. w fotokatalizie, ogniwach słonecznych, superkondensatorach i czujnikach gazu. Ponadto wysoka biokompatybilność w stosunku do takich analitów jak glukoza, kwas moczowy lub kwas askorbinowy powoduje, że jest on również wykorzystywany do wytwarzania urządzeń medycznych monitorujących stan zdrowia człowieka [1–3]. Znaczący wpływ na działanie takiego sensora ma włącznie do nanostruktury CuO, stanowiącej jego materiał aktywny, jonów metali szlachetnych, np. złota, które dzięki charakterystycznym dla siebie właściwościom katalitycznym i optycznym mogą zwiększyć jego aktywność, czułość, selektywność i trwałość [4–6]. Dodatkowo w celu poprawy ich wydajności, jako medium transferu elektronów, stosuje się polimery przewodzące m.in. dobrze rozpuszczalny w wodzie, stabilny elektrochemicznie i fizycznie poli(3,4-etylenodioksytiofen) domieszkowany poli(styrenosulfonianem) (PEDOT:PSS) [7,8]. Do tej pory opracowano wiele metod otrzymywania nanowarstw CuO o zróżnicowanej morfologii [9–11]. W przedstawionych badaniach opisujemy opracowaną przez nas metodykę wytwarzania tego typu układów. W przypadku finalnych nanomateriałów kompozytowych na bazie tlenku miedzi(II) i złota prekursorem jest układ warstwowy Au/Cu otrzymany metodą fizycznego osadzania z fazy gazowej (PVD). Obróbka chemiczna, będąca drugim etapem procesu, prowadzi do utleniania i wzrostu trójwymiarowych nanostruktur CuO. Polega ona na wytrawianiu nanowarstw złota i miedzi, osadzonych na podłożu krzemowym w roztworze zasadowym. Ostatni etap stanowi wygrzewanie otrzymanych

nanostruktur w temperaturze 250°C. Wytworzono i poddano analizie cztery rodzaje próbek: (a) wytrawianych przez 2 godziny (Au/CuO_2h); (b) wytrawianych przez 3 godziny (Au/CuO_3h); (c) wytrawianych przez 2 godziny i wygrzewanych (Au/CuO_2h_T) oraz (d) wytrawianych przez 3 godziny i wygrzewanych (Au/CuO_3h_T). W kolejnym etapie przeprowadzono osadzanie roztworu PEDOT:PSS na otrzymanych próbkach metodą powlekania obrotowego (spin coating) z prędkością wirowania 4000 obr./min. Jakościowe badanie składu chemicznego powierzchni otrzymanych warstw przeprowadzono metodą spektroskopii fotoelektronów wzbudzanych promieniowaniem rentgenowskim (XPS). Z widm wnioskuje się, że we wszystkich próbkach wykryto pierwiastki Cu, O i Au, a szczegółowa analiza potwierdza utworzenie na powierzchniach wytrawionych warstw nanokompozytu Au/CuO. Do scharakteryzowania składu chemicznego wykorzystano również technikę transmisyjnej mikroskopii elektronowej (TEM), która dzięki uzyskaniu obrazów o wysokiej rozdzielczości (HRTEM), wzorów dyfrakcji elektronowej wybranego obszaru SAED, widm dyspersji EDX oraz map również potwierdziła obecność tlenku miedzi(II) i złota, dodatkowo dając możliwość analizy zmian morfologicznych wyjściowej warstwy poddanej obróbce chemicznej i wygrzewaniu oraz rozkładu pierwiastkowego w tworzących się warstwach. Monitorowano także zmiany morfologii wykorzystując skaningową mikroskopią elektronową (SEM). Natomiast badanie topografii za pomocą mikroskopii sił atomowych (AFM) pozwoliło zaobserwować zmiany w wartościach chropowatości powierzchni i średniej kwadratowej chropowatości w zależności od długości czasu wytrawiania oraz procesu wygrzewania. Ponadto w spektroskopii z użyciem światła rozproszonego w zakresie ultrafioletowym i widzialnym (UV-Vis DRS) w zakresie widmowym zarejestrowano widma w celu określenia wartości maksymalnej absorpcji i przerwy energetycznej otrzymanych cienkich warstw. Ustalono, że w wyniku utleniania otrzymuje się trójwymiarowe warstwy z równomiernie rozłożonymi nanostrukturami CuO. Wzrost warstwy tlenkowej powoduje zmianę położenia warstwy złota, która znajduje się między dwiema warstwami zawierającymi miedź. Wygrzewanie w niewielkim stopniu zmienia morfologię nanodrutów, natomiast ma istotny wpływ na nanostruktury złota oraz jakość warstw osadzanego PEDOT:PSS. Oczekuje się, że spośród wszystkich otrzymanych próbek

przeprowadzone analizy pozwolą wybrać tę, która będzie mogą stanowić materiał aktywny w czujniku, co będzie podstawą dalszych badań.

Literatura:
[1] E.R. Mamleyev *ACS Appl. Nano Mater.* (2021), 4, 13747–13760.
[2] K. Krishnamoorthy *J. Alloys Compd.* (2018), 748, 338–347.
[3] J.A. Buledi *Electroanalysis* (2020), 32, 1600–1607.
[4] M.S.A.S Shah *Nanoscale.* (2013), 5, 5093–5101.
[5] Y.E. Miao *Electrochim Acta.* (2013), 99, 117–123.
[6] M.Y. Ali *RSC Adv.* (2024), 14, 577–588.
[7] S. Paneru *J Appl Electrochem* (2023), 53, 2229–2238.
[8] A. Phongphut *Sens. Actuators B Chem.* (2013), 178, 501–507.
[9] Y. Zhang *Sens. Actuat. B* (2014), 191, 86–93.
[10] S.Z. Wang *J. Alloys Compd.* (2021), 884, 161052.
[11] S. Weng *Microchim. Acta* (2013), 180, 371–378.

FITYNIAN WAPNIA JAKO NAPEŁNIACZ AKTYWNY W KOMPOZYTACH O POTENCJALE REMINERALIZACYJNYM

Zuzanna Buchwald[*1], Aleksandra Domke[1], Marcel Jakubowski[1], Maria Ratajczak[2], Tomasz Buchwald[3], Mutlu Özcan[4], Adam Voelkel[1], Mariusz Sandomierski[1]

[1]Wydział Technologii Chemicznej, Politechnika Poznańska, Berdychowo 4, 60-965 Poznań
[2]Wydział Inżynierii Lądowej i Transportu, Politechnika Poznańska, Piotrowo 5, 60-965 Poznań
[3]Wydział Inżynierii Materiałowej i Fizyki Technicznej, Politechnika Poznańska, Piotrowo 3, 60-965 Poznań
[4]Centrum Medycyny Stomatologicznej, Uniwersytet w Zurychu, Plattenstrasse 11, 8032 Zurych
[*]zuzanna.buchwald@put.poznan.pl

Heksafosforan inozytolu, inaczej nazywany kwasem fitowym (PA – ang. *phytic acid*) o wzorze sumarycznym $C_6H_{18}O_{24}P_6$ oraz masie molowej 660,03 g/mol występuje naturalnie głównie w postaci soli w zbożach, roślinach strączkowych, orzechach i nasionach [1]. Kwas fitowy posiada właściwości antyoksydacyjne [2] i jest związkiem wysoce reaktywnym, wykazującym m.in. zdolność do chelatowania kationów [3]. Badania wykazały, że związek ten może zostać z powodzeniem wykorzystany w nowym systemie dostarczania leków na osteoporozę [4]. Ponadto, fitynian wapnia zdolny jest do kompleksowania jonów fluoru [5], które odgrywają znaczącą rolę w przeciwdziałaniu próchnicy zębów [6]. Kwas fitowy i jego pochodne budzą zainteresowanie w zastosowaniach dentystycznych ze względu na ich właściwości antybakteryjne, również w stosunku do próchnicotwórczych *Streptococcus mutans* [7], jak i działanie bioaktywne, w tym zdolność do wiązania z hydroksyapatytem – głównym składnikiem mineralnym szkliwa i zębiny [8]. Zastosowanie PA w stomatologii jest jednak ograniczone głównie do wykorzystania w roli dodatków do past do mycia zębów, cementów dentystycznych, wytrawiaczy, stabilizatorów barwy czy środków endodontycznych [8].

W niniejszej pracy wykorzystano fitynian wapnia oraz fitynian wapnia ze skompleksowanymi jonami fluorowymi w roli aktywnych napełniaczy do kompozytów o potencjalnym zastosowaniu stomatologicznym. Kompozyty na bazie żywic (RBC – ang. *resin-based composites*) to obecnie najczęściej stosowane wypełnienia stomatologiczne, których główną funkcją jest odbudowa utraconych tkanek zębów oraz przejęcie ich funkcji, zarówno w zakresie przeżuwania pokarmów, jak i estetyki. Dodatek napełniaczy wykazujących potencjał

remineralizacyjny uznawany jest za jeden z głównych kierunków rozwoju tego typu wypełnień stomatologicznych [9]. Uwalnianie jonów remineralizacyjnych, np. wapnia, fosforanów lub fluoru z wypełnienia stomatologicznego może być natomiast szczególnie istotne z punktu widzenia przeciwdziałania powstawaniu próchnicy wtórnej, która może wystąpić na granicy wypełnienia i pozostałych tkanek zębów, stanowiąc jednocześnie główną przyczynę wymiany wypełnień [10]. Celem badania była weryfikacja potencjału wykorzystanych napełniaczy w kompozytach o przeznaczeniu stomatologicznym, w tym ocena potencjału remineralizacyjnego wytworzonych kompozytów, rozumianego jako zdolność do uwalniania jonów wapnia i fluoru w środowisku wodnym, imitującym warunki panujące w jamie ustanej. Zbadano również podstawowe właściwości fizykochemiczne tych materiałów, związane z ich polimeryzacją, wytrzymałością mechaniczną, stabilnością masy oraz estetyką. Uzyskane wyniki dowodzą znacznego potencjału pochodnych kwasu fitowego jako aktywnych napełniaczy kompozytów stomatologicznych, z podkreśleniem obszarów wymagających dalszych badań, szczególnie w aspekcie poprawy właściwości mechanicznych oraz stabilności masy w środowisku wodnym [11].

Badania finansowane ze środków Narodowego Centrum Nauki w ramach projektu Sonata nr 2021/43/D/ST5/00888 „Aktywne napełniacze o potencjale remineralizacyjnym do nowych wypełnień stomatologicznych”.

Literatura:

[1] SMG Pires, RS Reis, SM Cardoso, R Pezzani, E Paredes-Osses, A Seilkhan, A Ydyrys, M Martorell, E Sönmez Gürer, WN Setzer, AFn Abdull Razis, B Modu, D Calina D, J Sharifi-Rad, *Front Chem* (2023) 11, 1174109.

[2] APM Bloot, DL Kalschne, JAS Amaral, IJ Baraldi, C Canan, *Food Rev Int* (2023) 39, 73–92.

[3] R Wang, S Guo, *Compr Rev Food Sci Food Saf* (2021) 20, 2081–105.

[4] M Sandomierski, M Jakubowski, M Ratajczak, T Buchwald, RE Przekop , Ł Majchrzycki, A Voelkel, *J Drug Deliv Sci Technol* (2023) 80, 104176.

[5] F Cerklewski, *J Nutr Biochem* (1992) 3, 87–90.

[6] K Rosin-Grget, *Acta Med Acad* (2013) 42, 179–88.

[7] G Asensio, AM Hernandez-Arriaga, M Martín-del-Campo, MA Prieto, L Rojo, B Vazquez-Lasa, *Sci Rep* (2022) 12, 20177.

[8] M Nassar, R Nassar, H Maki, A Al-Yagoob, M Hachim, A Senok, D Williams, N Hiraishi, *Front Mater* (2021) 8, 638909.

[9] K Cho, G Rajan, P Farrar, L Prentice, BG Prusty, *Compos Part B Eng* (2022) 230, 109495.

[10] H Askar, J Krois, G Gostemeyer, P Bottenberg, D Zero, A Banerjee, F Schwendicke, *Clin Oral Invest* (2020) 24, 1869–76.
[11] Z Buchwald, A Domke, M Jakubowski, M Ratajczak, T Buchwald, M Ozcan, A Voelkel, M Sandomierski, *Dent Mater* (2025) 41, 593-606.

BINARY AND TERNARY TiO_2, ZrO_2, AND WO_3-BASED HETEROSTRUCTURES FOR PHOTOCATALYTIC APPLICATIONS

Diana M. Cañas-Martínez[*], Katarzyna Siwińska-Ciesielczyk

Faculty of Chemical Technology, Institute of Chemical Technology and Engineering, Poznan University of Technology, Berdychowo 4, PL-60965 Poznan, Poland
[*]*diana.canasmartinez@put.poznan.pl*

The development of cost-effective photocatalytic materials active under visible-light irradiation still constitutes one of the main challenges addressed by researchers around the world. In this regard, the design of heterostructures (HS) composed of two or more semiconductors has been profiled as a suitable alternative to obtain materials with reduced recombination of electron-hole pairs, tunable selectivity and overall enhanced photocatalytic efficiency [1]. Taking into account the attractive properties of materials such as TiO_2, ZrO_2, and WO_3, which include low-cost fabrication, non-toxicity, and strong oxidative potential [2-9], this research focused on the preparation and evaluation of the photocatalytic performance of TiO_2-based binary and ternary heterostructures (*i.e.*, TiO_2-ZrO_2, TiO_2-WO_3, and TiO_2-ZrO_2-WO_3). The effect of calcination temperature (T_C) and WO_3 content on the overall properties and performance of the heterostructures under irradiation with different wavelengths was comprehensively analyzed.

The synthesis of HS materials was carried out by solvothermal method. Briefly, titanium(IV) isopropoxide was dissolved in a mixture of hexadecylamine and anhydrous ethanol, and subjected to solvothermal treatment at 180°C for 20 h. The obtained precipitate was washed, dried and calcined for 2 h at 400 or 600°C. For binary TiO_2-ZrO_2 HS, zirconium(IV) isopropoxide in a molar ratio TiO_2:ZrO_2 of 8:2 was added to the mixture after the Ti isopropoxide. For the binary and ternary HS containing WO_3, hexa-ammonium tungstate hydrate was added after Ti and Zr precursors, at concentrations of 1, 2, 5, 10, or 15 wt.%. The samples were characterized by X-ray Fluorescence (XRF) and Diffraction (XRD) to analyze their chemical composition and crystalline structure, Scanning Electron Microscopy coupled with Energy Dispersive Spectroscopy (SEM-EDS), Dynamic Light Scattering (DLS) and nitrogen physisorption to evaluate their morphology and textural properties, Fourier Trasformed Infrared Spectroscopy (FTIR) to identify the main

functional groups, X-ray Photoelectron Spectroscopy (XPS) to study the surface chemical species, and UV-Vis Diffuse Reflectance Spectroscopy (DRS) to estimate the forbidden band-gap. The photocatalytic performance of the heterostructures was evaluated through the degradation of rhodamine B (RhB) and 4-chlorophenol (4-CP) under the incidence of radiation with wavelength of 395 or 450 nm using 50W LEDs as light source.

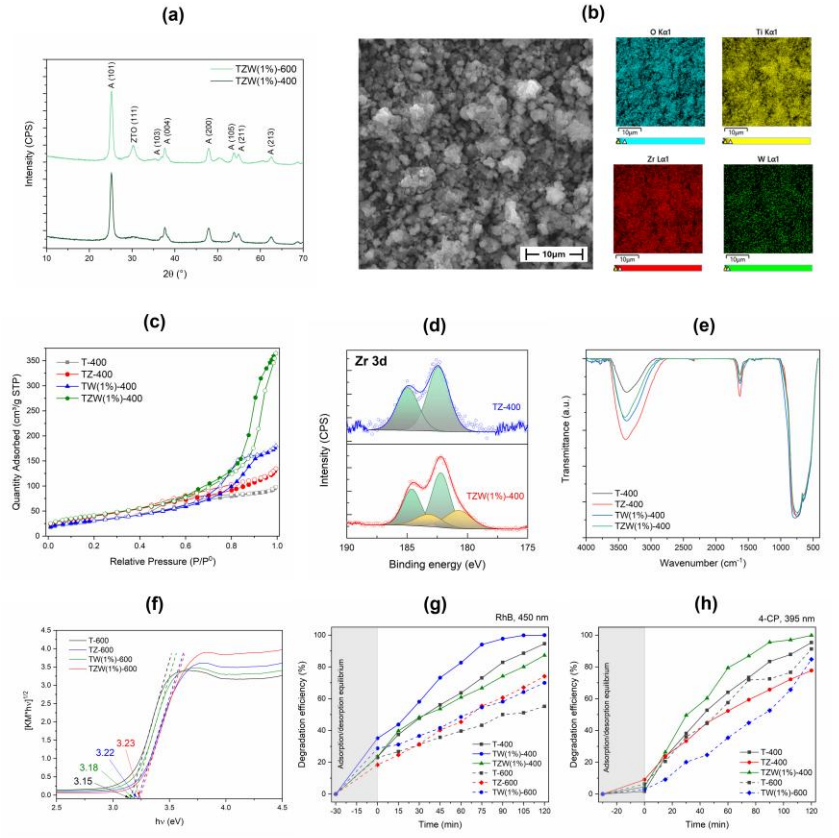


Fig. 1 (a) *XRD patterns for samples TiO_2-ZrO_2-WO_3(1wt.%) calcined at 400 and 600°C. A: Anatase, ZTO: $ZrTiO_4$.* ***(b)*** *SEM-EDS micrographs for sample TiO_2-ZrO_2-WO_3(15wt.%)-600.* ***(c)*** *Nitrogen sorption isotherms for TiO_2, binary and ternary HS calcined at 400°C.* ***(d)*** *Zr3d HR-XPS spectrum for samples TiO_2-ZrO_2 and TiO_2-ZrO_2-WO_3(1wt.%) calcined at 400°C.* ***(e)*** *FTIR spectra for TiO_2, binary and ternary HS calcined at 400°C.* ***(f)*** *Tauc plot for TiO_2, binary and ternary HS calcined at 600°C. Degradation efficiency of* ***(g)*** *RhB under 450 nm irradiation, and* ***(h)*** *4-CP under 395 nm irradiation.*

XRD results confirmed the presence of TiO_2 in anatase crystalline structure for all synthesized materials, as expected for T_C of 400 and 600°C (Fig. 1(a)). Moreover, the analysis of XRD patterns evidenced the formation of $ZrTiO_4$ upon addition of Zr

precursor at T_C of 600°C, while no phase ascribed to WO_3 was identified, possibly due to the small amount of W precursor and the overlapping of diffraction planes with those of TiO_2 at 2θ=25°. Nonetheless, XRF confirmed the presence of Ti, Zr and W in the corresponding cases. DLS results showed that all samples exhibited monomodal particle size distributions. SEM micrographs evidenced the agglomeration of nanoparticles to form micrometric spherical particles. In particular, the addition of WO_3 precursor led to more dispersed particles with smaller particle diameter; notably, the highest content of W precursor enabled the synthesis of the samples with smallest particle size. EDS analysis showed the presence of Ti, Zr and/or W, confirming the formation of composite materials. Noteworthy, the weight percentage of oxygen was higher than expected for TiO_2, associated with the presence of OH^- groups. Moreover, for TiO_2-ZrO_2 HS, an additional increase in the mass content of oxygen was observed, attributed to the formation of mixed oxides such as $ZrTiO_4$. Both Zr and W were homogeneously distributed throughout the samples (Fig. 1(b)). Nitrogen sorption isotherms revealed important changes in the porous structure of the synthesized materials: while pure TiO_2 displayed hysteresis related to complex ink bottle-neck pore networks, samples with WO_3 exhibited narrow, uniform mesopore distribution. This behavior suggests that the presence of WO_3 promotes the formation of materials with ordered pore structures with non-interacting shapes (Fig. 1(c)). On the other hand, sorption isotherms for samples with Zr are associated with slit-shaped pore structures [10, 11]. In agreement with the variations of the porous structure, the BET analysis proved the increase of surface area at lower T_C and upon the presence of Zr precursors, which can be related to the ability of Zr oxides to inhibit crystallite and grain growth [12, 13]. XPS survey spectra provided further evidence of the presence of Ti, Zr and W. High-Resolution (HR) XPS spectra in the O1s and Zr3d regions also proved the formation of HS materials. In particular, the interaction between Zr and W was evidenced by the increased intensity of the O1s component at low binding energy, along with the presence of a second doublet in the Zr3d HR spectrum (Fig. 1(d)). FTIR spectra corroborated the presence of surface OH^- groups and accounted for the presence of Ti-O-Ti, W-O-W, Ti-O-W, and W=O (480-1000 cm^{-1}), as well as Ti-O-Zr and Zr-O bonds (750 and 660 cm^{-1}) (Fig. 1(e)). The estimation of E_g provided values between 2.97-3.26 eV (Fig. 1(f)). For pure TiO_2 and binary HS, lower T_C led to samples with higher E_g, as the presence of Zr

promoted slight increases of E_g. For samples containing W, no clear tendency was identified as a function of the W content. During the photocatalytic degradation of RhB under 395nm wavelength irradiation, all samples exhibited efficiencies higher than 95%. Increasing the wavelength of incident radiation to 450 nm led to a significant decrease in efficiency for some of the samples; hence, differences in the performance due to insertion of ZrO_2 and/or WO_3 became notorious. In general, the samples calcined at 600°C attained inferior photocatalytic activity, despite their lower E_g value. This result is associated with the reduced BET surface area exhibited by these samples, which decreased available active sites. Furthermore, the single presence of ZrO_2 led to diminished photocatalytic activity, due to its wide band edge, whereas the insertion of WO_3 caused the enhancement of the performance as compared with pure TiO_2. During the degradation of 4-CP under 395 nm irradiation, the synergistic interaction between TiO_2, ZrO_2 and WO_3 was evidenced by the superior performance reached by ternary TiO_2-ZrO_2-WO_3(1wt.%) HS.

In this research, HS materials containing TiO_2, ZrO_2, and WO_3 were successfully synthesized by solvothermal method. It was proved that higher T_C promoted the formation of $ZrTiO_4$ and increased amount of WO_3 reduced the presence of ZrO_2. Moreover, the presence of both ZrO_2 and WO_3 contributed to the deagglomeration of the nanoparticles forming the grains, leading to higher BET surface area. The interaction between Zr and W was confirmed, and their synergistic effect on the photocatalytic activity of TiO_2-based HS was demonstrated by the enhanced degradation of 4-chlorophenol under 395 nm wavelength irradiation.

Acknowledgment: This work was funded by the National Science Centre of Poland (2024/53/B/ST5/01357).

References:

[1] A. Balapure, J. Ray Dutta, and R. Ganesan. *RSC Appl. Interfaces.* (2024) 1, 43-69.
[2] V. Binas *et al. J.Materiomics.* (2017) 3, 3-16.
[3] E. Gaggero *et al. Catal.* (2021) 11(12), 1520.
[4] I.M. Szilágyi *et al. J. Catal.* (2012) 294, 119-127.
[5] N.S. Hassan and A.A. Jalil. *J. Hazard. Mater.* (2022) 423, 126996.
[6] V. Dutta *et al. J. Environ. Chem. Eng.* (2021) 9, 105018.
[7] P. Shandilya *et al. J. Hazard. Mater.* (2022) 428, 128218.
[8] S. Kumar and A.K. Ojha. *J. Alloys Compd.* (2015) 644, 654-662.
[9] A.H. Navidpour *et al. Catal.* (2023) 13(2), 232.
[10] S. Yurdakal *et al.* Heterogeneous Photocatalysis, Elsevier (2019) Ch. 4, 87-152.

[11] K. Chen *et al. Pet. Explor. Dev.* (2018) 45, 412-421.
[12] B. Neppolian *et al. Appl. Catal.* A (2007) 333, 264-271.
[13] W. Zhou *et al. Nanotechnol.* (2008) 19, 035610.

BIOAKTYWNE ZWIĄZKI CHEMICZNE Z AWOKADO JAKO MODYFIKATORY MATERIAŁÓW POLIURETANOWYCH

Agata Domańska[*1], Przemysław Bartczak[1], Sławomir Borysiak[1]

[1]Wydział Technologii Chemicznej, Politechnika Poznańska, Berdychowo 4, 60-965 Poznań
[*]agatadomanska00@gmail.com

Stale rosnące wymagania społeczeństwa oraz chęć wprowadzania zasad zrównoważonego rozwoju w obszarze przemysłu tworzyw sztucznych stymulują technologów oraz środowiska naukowe do tworzenia nowatorskich materiałów. Poszukiwane są funkcjonalne wyroby kompozytowe łączące korzyści ekonomiczne z ekologicznymi i wykazujące szeroki potencjał aplikacyjny. Jednym z rozwiązań spełniających te warunki jest preparatyka biokompozytów polimerowych zawierających dodatek napełniacza pochodzenia naturalnego stanowiącego odpad porolniczy, poprodukcyjny lub pokonsumencki [1]. Idealnym przykładem takich biomodyfikatorów są pozostałości po przetwórstwie awokado. Dzięki bogatym wartościom odżywczym ten tropikalny owoc zyskał zasięg globalny, a jego światowe zapotrzebowanie i zużycie gwałtownie wzrasta. W rezultacie rocznie otrzymuje się ponad milion ton odpadów, w postaci skórek oraz pestek, które w większości nie zostają ponownie zagospodarowane [2]. Ich obiecujący skład fitochemiczny zawierający główne biopolimery roślinne oraz bioaktywne związki chemiczne wskazuje na możliwe zastosowanie tych pozostałości w postaci bionapełniaczy tworzyw sztucznych [3].

Ze względu na różnorodność i wielofunkcyjność poliuretany stanowią jedne z najbardziej powszechnych i najchętniej rozwijanych polimerów na świecie. Unikalne właściwości mechaniczne i użytkowe oraz duża swoboda projektowania przekładają się na ich obecność w prawie wszystkich branżach produkcyjnych, w tym również w przemyśle tekstylnym i obuwniczym [4]. Silny nacisk na komfort eksploatowania, wielofunkcyjność, lekkość i trwałość doprowadził do rewolucji współczesnego obuwnictwa, które stopniowo zostało opanowane przez tworzywa sztuczne. Uniwersalność materiałów poliuretanowych umożliwia produkowanie z ich udziałem spodów, podeszw, wkładek oraz drobniejszych detali do butów typu sportowego, codziennego, ochronnego, a także klapków czy sandałów [5].

Celem przeprowadzonych badań było określenie wpływu odpadowych napełniaczy z awokado (skórki i pestki) na kluczowe dla przemysłu obuwniczego właściwości fizykochemiczne i użytkowe materiałów poliuretanowych. Analizie poddano dwie zupełnie różne osnowy poliuretanowe wykazujące potencjał do produkcji spodów, podeszw i wkładek obuwniczych: litą na bazie elastomeru oraz komórkową na bazie elastycznej pianki. Wszystkie projektowane biokompozyty poliuretanowe zostały otrzymane metodą jednoetapową.

Wyznaczone parametry przetwórcze umożliwiły ocenę przebiegu procesu produkcyjnego przygotowanych materiałów polimerowych. Na podstawie analizy mikroskopowej określono wpływ wprowadzonych odpadów z awokado na morfologię zaprojektowanych biokompozytów. Dzięki widmom wykonanym techniką całkowitego tłumionego odbicia (FTIR-ATR) potwierdzono lignocelulozowy charakter napełniaczy i dużą zawartość bioaktywnych związków chemicznych o działaniu przeciwutleniającym z grupy polifenoli, karotenoidów i saponin. Ich obecność spowodowała znaczną poprawę właściwości mechanicznych, takich jak wytrzymałość na rozciąganie oraz trwałe odkształcenie po ściskaniu. Oceniono korzystny wpływ dodatku skórki i pestki awokado na kluczowe pod kątem aplikacyjnym właściwości użytkowe: niską zdolność do sorpcji wody oraz wysoką czystość mikrobiologiczną przygotowanych litych i komórkowych materiałów polimerowych. Uzyskano biokompozyty poliuretanowe o atrakcyjnych dla przemysłu obuwniczego właściwościach funkcjonalnych i ekonomicznych. Ponadto zaproponowano nowy sposób zagospodarowania gromadzących się i zalegających odpadów pochodzenia roślinnego, w myśl zasad technologii o obiegu zamkniętym.

Praca została sfinansowana ze Środków Ministerstwa Nauki i Szkolnictwa Wyższego

Literatura:

[1] P. Bartczak, A. Domańska, W. Ejm, Ł. Ławniczak, M. Marszałek, S. Borysiak *Waste Biomass Valor.* (2025).

[2] A. Féliz-Jiménez, R. Sanchez-Rosario, *Appl. Sci.* (2024) 14, 10070.

[3] T. Sandoval-Contreras, F. González Chávez, A. Poonia, M. Iñiguez-Moreno, L. Aguirre-Güitrón *Recycling* (2023) 8, 81.

[4] P. Sikdar, T. M. Dip, A. K. Dhar, M. Bhattacharjee, M. S. Hoque, S. Bin Ali *J. Appl. Polym. Sci.* (2022) 139, e52832.

[5] D. B. J. Radovan M. Karkalić, Jovan R. Radulović *Milit. Tech. Cour.* (2017) 65, 948-968.

POTENCJAŁ ZASTOSOWANIA NANOCZĄSTEK ZŁOTA W MODYFIKACJI MEMBRAN DO HEMODIALIZY

Aleksandra Domke[*1], Mariusz Jancelewicz[2], Marta Woźniak-Budych[2], Katarzyna Staszak[1]

[1]Wydział Technologii Chemicznej, Politechnika Poznańska, Berdychowo 4, 60-965 Poznań
[2] Centrum NanoBioMedyczne, Uniwersytet A. Mickiewicza, Wszechnicy Piastowskiej 3, 61-614 Poznań
[*]aleksandra.domke@doctorate.put.poznan.pl

Nerki odgrywają kluczową rolę w funkcjonowaniu organizmu człowieka. Do ich najważniejszych zadań należy oczyszczanie krwi z toksyn, regulacja ciśnienia tętniczego oraz utrzymywanie prawidłowej równowagi kwasowo-zasadowej [1].
U pacjentów z przewlekłą chorobą nerek (CKD, ang. *chronic kidney disease*) dochodzi do stopniowej utraty funkcji tego narządu, czego konsekwencją jest gromadzenie się toksyn we krwi oraz brak możliwości skutecznego usuwania nadmiaru płynów. Schorzenie to prowadzi ponadto do rozwoju anemii, chorób kości, a także uszkodzeń w obrębie układu nerwowego i sercowo-naczyniowego [2]. Pacjenci z niewydolnością nerek mają dwie podstawowe możliwości leczenia: przeszczepienie narządu lub terapię hemodializą (HD). Z uwagi na ograniczoną dostępność odpowiednich organów do transplantacji, zdecydowana większość chorych poddawana jest hemodializie [3]. Hemodializa, określana również mianem „sztucznej nerki", jest techniką filtracyjną umożliwiającą usuwanie z krwi zbędnych produktów przemiany materii oraz nadmiaru wody. Proces ten przebiega dzięki gradientowi stężeń, który stanowi siłę napędową wymiany. Dodatkowo hemodializa wspomaga regulację ciśnienia tętniczego oraz utrzymanie prawidłowej równowagi elektrolitowej [4,5]. Niestety, hemodializa może wiązać się z występowaniem poważnych działań niepożądanych, które stanowią zagrożenie dla zdrowia pacjenta [6]. Głównym ich źródłem są niekorzystne interakcje między składnikami krwi a powierzchnią membrany dializacyjnej. Zjawisko to, określane mianem foulingu, polega na adsorpcji m.in. białek czy płytek krwi na powierzchni membrany [7]. Pacjenci poddawani HD są ponadto szczególnie narażeni na rozwój infekcji bakteryjnych [8]. W związku z tym, membrany dializacyjne poddaje się różnym modyfikacjom, mającym na celu poprawę ich właściwości. Jednym z rozwiązań jest zastosowanie nanocząstek do modyfikacji

membran. W niniejszej pracy przedstawiono proces wytwarzania membran z octanu celulozy (CA) o potencjalnym zastosowaniu w hemodializie, modyfikowanych nanocząstkami złota. Do roztworu polimerowego wprowadzono również β-cyklodekstrynę (βCD), której rolą było poprawienie interakcji pomiędzy matrycą membrany, a nanocząstkami. Celem badań było uzyskanie membran odznaczających się wysoką biozgodnością, a jednocześnie zwiększoną bioaktywnością oraz stabilnością. Modyfikację przeprowadzono metodą redukcji *in situ* soli $AuCl_3$ (prekursora nanocząstek) w matrycy polimerowej, z wykorzystaniem hydrazyny dodanej do łaźni koagulacyjnej. Dokładny skład przygotowanych membran zaprezentowano w Tabeli 1.

Tabela 1. Skład przygotowanych membran.

Nazwa membrany	**CA [%]**	**PVP [%]**	**βCD [%]**	**DMF [%]**	**$AuCl_3$ [mM]**	**Wanna koagulacyjna**
0Au	14	2	1	83	0	H_2O
10Au					10	H_2O/N_2H_4 [40 mM]
30Au					30	
50Au					50	

Otrzymane membrany zostały poddane szczegółowej charakterystyce z wykorzystaniem różnych technik badawczych, w tym skaningowej mikroskopii elektronowej (SEM), mikroskopii sił atomowych (AFM) oraz spektroskopii FT-IR. Zbadana została zdolność membran do usuwania modelowych toksyn moczowych oraz retencji białka. Dodatkowo, oceniono hydrofilowość membrany oraz zbadano zdolność do adsorpcji białek na ich powierzchni. Zbadano również biozgodność otrzymanych materiałów. Przeprowadzone badania wykazały, iż modyfikacja membran z użyciem nanocząstek złota w znaczący sposób wpływa na morfologię membran. Dodatek nano Au spowodował również wzrost hydrofilowości membran. Membrana 0Au posiadała wartość kąta zwilżania na poziomie około 50°, podczas gdy wszystkie membrany po 30 sekundach badania posiadały kąt zwilżania poniżej 40°. Analiza AFM, wykazała, że membrany 10Au oraz 30Au posiadają mniejszą chropowatość powierzchni niż membrana 0Au, co jest pozytywnym aspektem, ponieważ mniejsza chropowatość oznacza mniejszą powierzchnię kontaktu krwi z membraną, a tym samym przyczynia się do zmniejszenia foulingu. Badania z użyciem modułu filtracyjnego (Rys. 1) pokazały, że domieszkowanie nanocząstek powoduje zmniejszenie się prędkości przepływu wody, jednakże powoduje zwiększenie się odrzutu białka z około 90% do 95%. Badania nad

usuwaniem modelowych toksyn moczowych wykazały, że zastosowana membrana umożliwia eliminację ponad 90% kreatyniny oraz około 80% lizozymu. Szczególnie istotny jest wysoki stopień usuwania lizozymu, stanowiącego model związku średniocząsteczkowych toksyn moczowych, których eliminacja podczas standardowej hemodializy wciąż pozostaje dużym wyzwaniem. Oceniono również stabilność badanych membran oraz ich biokompatybilność. Wyniki wskazały, że membrany charakteryzują się bardzo dobrą stabilnością - przykładowo membrana 10Au uwolniła jedynie około 1,5 µg złota na 1 cm^2 powierzchni. Ponadto stwierdzono, że otrzymane materiały nie wykazują działania cytotoksycznego wobec ludzkich linii komórkowych HUVEC oraz HaCaT.

Praca została sfinansowana z grantu Narodowego Centrum Nauki;
Preludium; UMO-2024/53/N/ST11/02351

Literatura:
[1] H. Kanda et al., JCVA, 2017, 31, 2251–2267.
[2] J. S. Lees et al., Nat. Med., 2019, 25, 1753–1760.
[3] M. D. Breyer, K. Susztak, Semin Nephrol., WB Saunders, 2016, 36, 436–447.
[4] Um-e-Kalsoom et al., MECP, 2020, 27, 54.
[5] M. Ali et al., Cureus, 2021, 13, e12641.
[6] M. Allon, J Am Soc Nephrol., 2013, 24, 1934–1943.
[7] E. R. Radu, S. I. Voicu, Polymers, 2022, 14, 1130.
[8] A. D. Coulliette, M. J. Arduino, Sem Dial., 2013, 26, 427–438.

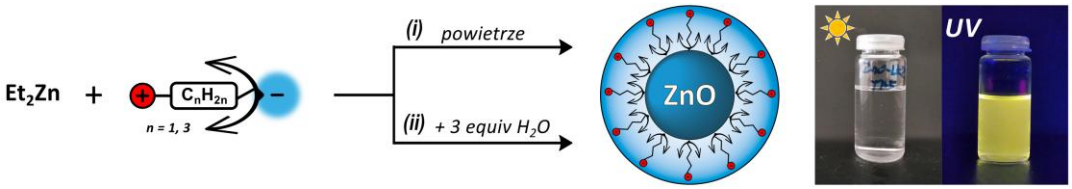
METALOORGANICZNE METODY WYTWARZANIA NANOKRYSZTAŁÓW TLENKU CYNKU Z ZASTOSOWANIEM ZWIĄZKÓW O CHARAKTERZE JONOWYM

Zygmunt Drużyński[*1], Małgorzata Wolska-Pietkiewicz[1], Janusz Lewiński[1,2]

[1]*Wydział Chemiczny, Politechnika Warszawska, Noakowskiego 3, 00-664 Warszawa*
[2]*Instytut Chemii Fizycznej Polskiej Akademii Nauk, Kasprzaka 44/52, 01-224 Warszawa*
[*]*zygmunt.druzynski@pw.edu.pl*

Nanokrystaliczny tlenek cynku (ZnO NCs) to jeden z najwszechstronniejszych materiałów półprzewodnikowych i piąty najczęściej używany nanomateriał w produktach konsumenckich [1]. Wytwarzanie w sposób powtarzalny odpowiedniej jakości ZnO NCs stabilnych w środowisku polarnym (w tym m.in. w wodzie i alkoholach), charakteryzujących się niezmiennymi w czasie właściwościami fizykochemicznymi i parametrami optycznymi oraz dużą jednorodnością, jest wciąż ogromnym wyzwaniem. Najczęściej stosowaną chemiczną metodą wytwarzania ZnO NCs jest metoda zol-żel, która pomimo swej prostoty posiada szereg wad, takich jak m.in. brak powtarzalności, inherentna obecność domieszek jonów metali alkalicznych i niestabilność wynikająca z niejednorodności powierzchni i otoczki stabilizującej NCs [2, 3]. Prezentowane wyniki stanowią kontynuację badań nad otrzymywaniem kropek kwantowych ZnO na drodze kontrolowanego procesu hydrolizy i utleniania prekursorów cynkoorganicznych [4 – 9]. Opracowane metody syntezy zakładają użycie *(1)* związków „betainowych" mających charakter organicznych jonów obojnaczych, tj. zawierających odseparowane fragmenty o ładunku dodatnim (R_4N^+) i ujemnym ($-COO^-$ lub $-SO_3^-$) (Rys. 1), lub *(2)* soli z organicznymi kationami, wśród których znalazły się także imidazoliowe ciecze jonowe [10, 11]. Te luminescencyjne nieorganiczno-organiczne układy hybrydowe ZnO o średnicach rdzenia mieszczących się w tzw. „*quantum size regime*" tworzą dyspersje koloidalne zarówno w polarnych, jak i niepolarnych rozpuszczalnikach (takich jak H_2O, MeOH, EtOH, 1-PrOH). Kropki kwantowe stabilizowane betainą zastosowano jako warstwa transportująca elektrony (ETL) w planarnym perowskitowym ogniwie słonecznym typu *n-i-p.* Wprowadzenie dodatkowej warstwy „pasywacyjnej" z NH_4F pomiędzy ZnO, a światłoczuły perowskit umożliwiło odnotowanie rekordowo wysokiego, dla

tego typu konstrukcji z ZnO, współczynnika konwersji energii słonecznej na elektryczną (PCE) równego 21,9% oraz akceptowalną stabilność roboczą, tzn. zachowanie ≈78% początkowej wydajności konwersji w trybie śledzenia punktu mocy maksymalnej przez okres 250 godzin [12].



Rys. 1. Procedura wytwarzania luminescencyjnych ZnO NCs i ich tetrahydrofuranowa dyspersja.

Badania współfinansowano ze środków Narodowego Centrum Nauki – MAESTRO 11 (nr 2019/34/A/ST5/00416) oraz ze środków Politechniki Warszawskiej w ramach Programu Inicjatywa Doskonałości – Uczelnia Badawcza (IDUB) – YOUNG PW.

Literatura:

[1] A. Maynard, M. Evan "The Nanotechnology Consumer Products Inventory" (2006).
[2] D. Lee, M. Wolska-Pietkiewicz, S. Badoni, A. Grala, J. Lewiński, G. De Paëpe *Angew. Chemie - Int. Ed.* (2019) 58, 17163 – 17168.
[3] N. Olejnik-Fehér, M. Jędrzejewska, M. Wolska-Pietkiewicz, D. Lee, G. De Paëpe, J. Lewiński *Small* (2024) 20, 2309984.
[4] A. Grala, M. Wolska-Pietkiewicz, W. Danowski, Z. Wróbel, J. Grzonka, J. Lewiński *Chem. Commun.* (2016) 52, 7340 – 7343.
[5] M. Wolska-Pietkiewicz, A. Grala, I. Justyniak, D. Hryciuk, M. Jędrzejewska, J. Grzonka, K. J. Kurzydłowski, J. Lewiński *Chem. - A Eur. J.* (2017) 23, 11856 – 11865.
[6] M. Wolska-Pietkiewicz, K. Tokarska, A. Grala, A. Wojewódzka, E. Chwojnowska, J. Grzonka, P. J. Cywiński, K. Kruczała, Z. Sojka, M. Chudy, M. Chudy, J. Lewiński *Chem. - A Eur. J.* (2018) 24, 4033 – 4042.
[7] M. Terlecki, S. Badoni, M. K. Leszczyński, S. Gierlotka, I. Justyniak, H. Okuno, M. Wolska-Pietkiewicz, D. Lee, G. De Paëpe, J. Lewiński *Adv. Funct. Mater.* (2021) 31, 2105318.
[8] M. Jędrzejewska, M. Wolska-Pietkiewicz, Z. Drużyński, J. Lewiński *J. Mater. Chem. C* (2023) 11, 15016 – 15029.
[9] A. Borkenhagen, M. Wolska-Pietkiewicz, I. Binkiewicz, Ł. Richter, R. Zbonikowski, J. Paczesny, J. Lewiński *ACS Appl. Mater. Interfaces* (2025) 17, 36212 – 36225.
[10] Z. Drużyński, M. Wolska-Pietkiewicz, J. Lewiński UPRP (2023) PL 244590.
[11] Z. Drużyński, M. Wolska-Pietkiewicz, J. Lewiński UPRP (2025) P.451292.
[12] R. Runjhun, E.A. Alharbi, Z. Drużyński, A. Krishna, M. Wolska-Pietkiewicz, V. Škorjanc, T. P. Baumeler, G. Kakavelakis, F. Eickemeyer, M. Mensi, S. M. Zakeeruddin, M. Grätzel, J. Lewiński *Energy Environ. Mater.* (2024) 7, e12720.

BIODEGRADOWALNE MATERIAŁY POLIMEROWE Z DODATKAMI ROŚLINNYMI

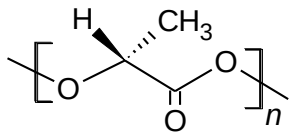
Aleksandra Drzazga[1], Małgorzata Latos-Brózio[*1], Anna Masek[**1]

[1]Instytut Technologii Polimerów i Barwników, Wydział Chemiczny, Politechnika Łódzka, Stefanowskiego 16, 90-537, Łódź
[*]malgorzata.latos@p.lodz.pl, [**]anna.masek@p.lodz.pl

Polilaktyd (PLA) to proekologiczny polimer pochodzenia naturalnego z grupy poliestrów alifatycznych, możliwy do otrzymania bezpośrednio z surowców odnawialnych takich, jak skrobia czy cukry [1- 3]. Całkowita możliwość biodegradacji polilaktydu w warunkach kompostowania przemysłowego jest podkreślana w literaturze naukowej jako zaleta tego materiału [1- 3]. Dodatkowo, polimer ten wyróżnia się wysoką wytrzymałością mechaniczną i jednocześnie lekkością, co sprawia, że jest często wykorzystywany w wielu dziedzinach przemysłu, w tym w branży opakowaniowej oraz do produkcji materiałów jednorazowego użytku [2- 4].

Zwiększenie ekologicznego charakteru biodegradowalnych materiałów polimerowych może zostać osiągnięte dzięki wprowadzeniu do nich odpowiednich dodatków pochodzenia roślinnego. Bio-napełniacze korzystnie wpływają na zwiększenie biodegradacji materiałów. Natomiast surowce roślinne i ich produkty zawierające polifenole, czyli naturalne związki wykazujące silne działanie przeciwutleniające, mogą regulować czas życia wyrobu polimerowego m.in. poprzez ochronę przed niekorzystnym działaniem czynników zewnętrznych, takich jak promieniowanie UV lub starzenie termo-oksydacyjne [3, 5]. Jako naturalne stabilizatory materiałów polimerowych, zastępujące syntetyczne antyoksydanty, w literaturze naukowej proponuje się zastosowanie ekstraktów roślinnych, a także olejków eterycznych [3, 5, 6].

Podczas prezentacji posterowej przedstawione zostaną biodegradowalne kompozycje polimerowe wytworzone na bazie PLA oraz bio-dodatków pozyskanych z wytłoków owocowych. Omówiony zostanie wpływ roślinnych dodatków na właściwości fizyko-chemiczne uzyskanych materiałów, jak również postęp procesów ich kontrolowanej degradacji.



Rys. 1. Wzór strukturalny polilaktydu (PLA).

Badania zostały sfinansowane przez Narodowe Centrum Nauki, numer grantu UMO-2023/51/D/ST11/00165.

Literatura:

[1] N. Yusoff, K. Pal, T. Narayanan, F. de Souza *J. Mol. Struct.* (2021) 1232, 129954.
[2] Y. Wu, X. Gao, J. Wu, T. Zhou, T. Nguyen, Y. Wang *Polymers.* (2023) 15, 3096.
[3] A. Plota, A. Masek *Int. J. Mol. Sci.* (2021) 22, 4012.
[4] M. Hussain, S. Khan, M. Shafiq, N. Abbas *Giant.* (2024) 18, 100261.
[5] A. Masek, A. Plota *Int. J. Mol. Sci* (2021) 22, 4018.
[6] O. Olejnik, A. Masek, *Fibres Text. East. Eur.* (2020) 28, 37–43.

ZASTOSTOSOWANIE METOD FILTRACJI MEMBRANOWEJ W PRZEMYŚLE KOSMETYCZNYM – PRZEGLĄD LITERATUROWY

Agnieszka Duczmal[*1,2], Mateusz Szczygiełda [1], Ewa Kilian-Pięta[2], Krystyna Prochaska [1]

[1]*Wydział Technologii Chemicznej, Politechnika Poznańska, Berdychowo 4, 60-965 Poznań*
[2]*Symbiosis Sp. z o.o.*
[*] *agnieszka.duczmal@doctorate.put.poznan.pl*

Produkcja kosmetyków wiąże się z dużym zużyciem wody, zarówno bezpośrednio, jak i pośrednio. Woda jest używana nie tylko w procesach produkcyjnych, ale także w formułowaniu produktów, czyszczeniu urządzeń i wytwarzaniu opakowań. Woda stanowi średnio 60-80% składu wielu produktów kosmetycznych, takich jak balsamy, kremy i inne preparaty pielęgnacyjne, a produkty myjące jak szampony i żele zawierają aż do 95 % wody [1].

Podobnie jak wiele innych gałęzi przemysłu, produkcja kosmetyków generuje znaczący ślad wodny. Wynika to zarówno z konieczności stosowania dużych ilości wody jako surowca, jak i z wytwarzania ścieków technologicznych bogatych w substancje chemiczne, w tym surfaktanty, polimery zagęszczające i konserwanty. Wdrażanie rozwiązań umożliwiających odzysk i ponowne wykorzystanie wody po procesach produkcyjnych jest więc nie tylko elementem strategii zrównoważonego rozwoju przedsiębiorstw kosmetycznych, lecz także działaniem zgodnym z koncepcją gospodarki o obiegu zamkniętym. W tym kontekście coraz większą rolę odgrywają metody filtracji membranowej, które pozwalają na efektywne oczyszczanie wód procesowych oraz poprawę jakości i bezpieczeństwa produktów kosmetycznych.

Ciśnieniowa filtracja membranowa obejmuje szereg technik różniących się wielkością zatrzymywanych cząstek/cząsteczek w zależności od zastosowanej membrany. Mikrofiltracja (MF) znajduje zastosowanie głównie w usuwaniu zawiesin i mikroorganizmów, ultrafiltracja (UF) pozwala na separację makrocząsteczek, takich jak białka i polisacharydy, nanofiltracja (NF) umożliwia częściowe odsalanie i retencję związków o średniej masie cząsteczkowej (200-300 kDa), natomiast odwrócona osmoza (RO) pozwala na niemal całkowite odsolenie i oczyszczenie wody [2]. W produkcji kosmetyków istotne znaczenie mają również

inne techniki membranowe, jak perwaporacja i elektrodializa, stosowane głównie do odzysku związków zapachowych i usuwania jonów [3,4,5].

W przemyśle kosmetycznym technologie membranowe wykorzystuje się przede wszystkim do oczyszczania ekstraktów roślinnych bogatych w związki bioaktywne, takie jak polifenole, stosowane w produktach pielęgnacyjnych o podwyższonej wartości funkcjonalnej [6]. Ultrafiltracja znajduje zastosowanie w koncentracji składników pozyskiwanych z mikroalg, takich jak barwniki i białka, zapewniając ich wysoką czystość i stabilność [6]. Mikrofiltracja i ultrafiltracja odgrywają również istotną rolę w zapewnieniu jakości mikrobiologicznej surowców, umożliwiając tzw. sterylizację na zimno bez ryzyka degradacji wrażliwych składników [7]. Rozwijane są także rozwiązania oparte na membranach ceramicznych, które pozwalają na eliminację cząstek stałych, w tym mikroplastików i ich zamienników stosowanych w kosmetykach eksfoliacyjnych, co wpisuje się w regulacje prawne ograniczające stosowanie mikroplastików [8].

W ostatnich latach obserwuje się rosnące zainteresowanie wykorzystaniem metody membranowej do oczyszczania ścieków kosmetycznych i wodnych roztworów zawierających surfaktanty. Badania pokazują, że surfaktanty, będące jednymi z najczęściej występujących zanieczyszczeń, mogą być skutecznie usuwane za pomocą ultrafiltracji i nanofiltracji. Efektywność tych procesów zależy jednak od rodzaju surfaktantu, składu roztworu i warunków operacyjnych. Autorzy wielu publikacji podkreślają, że najlepsze wyniki osiąga się przy stosowaniu układów hybrydowych, łączących separację membranową z metodami koagulacji, adsorpcji lub biologicznego oczyszczania [9,10,11].

Konserwanty, takie jak parabeny, charakteryzują się dużą stabilnością chemiczną, przez co ich całkowite usunięcie przy użyciu wyłącznie filtracji membranowej jest trudne. Literatura wskazuje, że w tym przypadku najbardziej efektywne są rozwiązania łączące membrany z sorbentami, np. węglem aktywnym lub żywicami, a także z procesami utleniania zaawansowanego [10]. Z kolei zagęstniki polimerowe, takie jak polisacharydy czy poliakrylamidy, mogą być skutecznie zatrzymywane przez ultrafiltrację, szczególnie gdy mają wysoką masę cząsteczkową [11]. Dla mniejszych fragmentów polimerów konieczne jest jednak stosowanie dodatkowych etapów oczyszczania, np. flokulacji czy biodegradacji.

Badania Zhang i wsp. [9] skoncentrowały się na innowacyjnym rozwiązaniu – bioreaktorze membranowym z elektrodą ultrafiltracyjną (EMBR), stosowanym do

oczyszczania ścieków z produkcji kosmetyków. W porównaniu z klasycznym bioreaktorem ultrafiltracyjnym EMBR charakteryzował się wyższą stabilnością pracy, lepszą redukcją ChZT oraz ograniczeniem narastania ciśnienia transmembranowego. Dzięki efektowi elektrostatycznego odpychania zmniejszono stopień foulingu membrany i obniżono zawartość związków organicznych (białek, polisacharydów i kwasów humusowych) w warstwie osadu. Wykazano, że integracja procesów biologicznych z membranami elektroprzewodzącymi może istotnie poprawić skuteczność oczyszczania ścieków kosmetycznych bogatych w surfaktanty i kwasy tłuszczowe.

Filtracja membranowa stanowi obiecujące narzędzie wspierające zrównoważony rozwój przemysłu kosmetycznego. Jej wdrażanie pozwala nie tylko na poprawę jakości produktów, ale także na redukcję wpływu środowiskowego poprzez odzysk i ponowne wykorzystanie wody zgodnie z zasadami gospodarki o obiegu zamkniętym. Dotychczasowe badania wskazują na efektywność technologii membranowej w oczyszczaniu wody, jednak brak jest rozwiązań dedykowanych specyfice przemysłu kosmetycznego, gdzie woda z popłuczyn zawiera trudne do usunięcia substancje, takie jak substancje powierzchniowo czynne, oleje i konserwanty.

Praca finansowana ze środków MNiSW w ramach projektu „Doktorat wdrożeniowy 2025”.

Literatura:

[1] J. B. Aguiar, A. M. Martins, C. Almeida, H. M. Ribeiro, J. Marto *Sustainable Production and Consumption.* (2022) 32, 35-51.

[2] K. Prochaska, K. Dopierała, I. Miesiąc, K. Staszak *Wydawnictwo Politechniki Poznańskiej.* (2013), 19-56.

[3] L. Gurreri, Electrodialysis applications in wastewater treatment: a review, Desalination (2020), 475, 114–134.

[4] C. Brazinha, Aroma recovery by pervaporation, Comprehensive Membrane Science and Engineering (2009), Vol. 2, 315–338.

[5] M. Dushkova, Application of Ultrafiltration for Recovery of Polyphenols from Rose Petal Byproduct, Separations (2023) 10, 314-322.

[6] D.M. Nisticò, A. Grisenti, G. Faraloni, A. Giannini, A Combination of Aqueous Extraction and Ultrafiltration for the Purification of Phycocyanin from Arthrospira maxima, Microorganisms (2022) 10, 2345-2357.

[7] Y. Hu, Application of Membrane Filtration to Cold Sterilization, Processes (2023) 11, 1189-1198.

[8] S.Y. Kim, H.J. Lee, J.H. Choi, Evaluation of Ceramic Membrane Filtration for Alternatives to Microplastics in Cosmetic Formulations, Membranes (2025) 15, 102-113.
[9] Y. Zhang, X. Wang, H. Liu, Environ. Res. (2022) 204, 112384-112395.
[10] C.M. López-Ortiz, J. Rivera-Utrilla, R. Ocampo-Pérez, J. Environ. Manage. (2018) 214, 13-20.
[11] B. Kowalska, M. Cieślik, A. Prochaska, Desalination (2008) 223, 159-167.

ZASTOSOWANIE ZINTEGROWANEJ DETEKCJI DAD I CAD W ANALIZIE KANNABINOIDÓW W SUROWCACH ROŚLINNYCH I PRODUKTACH KONOPNYCH

Dominik Duczmal[1,2,*], Krystyna Niedzielska[2], Aleksandra Bazan-Woźniak[1], Robert Pietrzak[1]

[1]Uniwersytet im. Adama Mickiewicza w Poznaniu, Wydział Chemii, Zakład Chemii Stosowanej, ul. Uniwersytetu Poznańskiego 8, 61-614 Poznań
[2]Polygen sp. z o.o., ul. Górnych Wałów 46/1, 44-100 Gliwice
Autor korespondencyjny: dominik.duczmal@amu.edu.pl

Kannabinoidy stanowią zróżnicowaną i chemicznie heterogenną grupę związków bioaktywnych, obejmującą zarówno naturalne fitokannabinoidy występujące w Cannabis sativa L., jak i ich syntetyczne oraz endogenne odpowiedniki. Związki te wykazują szerokie spektrum działania biologicznego i farmakologicznego, obejmujące m.in. właściwości przeciwzapalne, przeciwbólowe, neuroprotekcyjne, przeciwnowotworowe oraz modulujące funkcjonowanie układu immunologicznego i nerwowego. Mechanizm ich działania związany jest przede wszystkim z oddziaływaniem na receptory kannabinoidowe typu 1 (CB1) i typu 2 (CB2), należące do rodziny receptorów sprzężonych z białkiem G, a także z wpływem na inne układy sygnalizacyjne, takie jak receptory TRPV1, PPAR czy system serotoninergiczny.

W ostatnich latach obserwuje się dynamiczny rozwój rynku produktów konopnych, zarówno w kontekście zastosowań medycznych, kosmetycznych, jak i spożywczych. Wraz ze wzrostem zainteresowania tymi produktami rośnie potrzeba opracowania i wdrożenia precyzyjnych, czułych oraz powtarzalnych metod analitycznych umożliwiających kompleksową ocenę jakości surowców i preparatów konopnych. Kluczowe znaczenie ma w tym zakresie oznaczanie zawartości głównych kannabinoidów, takich jak Δ^9-tetrahydrokannabinol (THC), kannabidiol (CBD), kannabinol (CBN) czy kannabigerol (CBG), które determinują zarówno właściwości farmakologiczne, jak i status prawny produktów konopnych.

Wdrożenie wiarygodnych metod analitycznych – takich jak chromatografia cieczowa wysokosprawna (HPLC), chromatografia gazowa (GC) czy spektrometria mas (MS) – jest niezbędne dla zapewnienia kontroli jakości, identyfikacji

zanieczyszczeń oraz weryfikacji zgodności z deklarowaną zawartością substancji czynnych. Tylko rzetelne podejście do analizy kannabinoidów pozwala na uzyskanie produktów bezpiecznych dla konsumenta, o potwierdzonej skuteczności i stabilności składu, co stanowi fundament dalszego rozwoju przemysłu konopnego w kontekście naukowym, farmaceutycznym i regulacyjnym.

Celem pracy było opracowanie i wdrożenie uniwersalnej metody oznaczania kannabinoidów z wykorzystaniem wysokosprawnej chromatografii cieczowej (UHPLC) sprzężonej z detektorami diodowym DAD (UV–VIS) i koronowym CAD (Charged Aerosol Detector).

Część doświadczalna: Dla każdego związku wzorcowego przygotowano serię pięciu roztworów kalibracyjnych o stężeniach w zakresie od 0,5 do 100 µg/mL, uzyskanych poprzez stopniowe rozcieńczanie roztworu podstawowego w metanolu. Analizy przeprowadzono w warunkach chromatograficznych identycznych z tymi, które zastosowano dla próbek badanych. Dla każdego analitu zarejestrowano powierzchnię piku sygnału przy użyciu detektorów DAD oraz CAD. Na podstawie uzyskanych danych opracowano krzywe kalibracyjne z wykorzystaniem metody najmniejszych kwadratów, przy założeniu liniowej zależności między stężeniem analitu a odpowiedzią detektora. Z uzyskanych równań regresji wyznaczono współczynniki kierunkowe (C_1), wyrazy wolne (C_0) oraz współczynniki determinacji (R^2), które zestawiono w Tabelach 1 i 2.

Wyniki: Oba detektory, CAD i DAD, wykazały bardzo dobrą liniowość w całym zakresie badanych stężeń, o czym świadczą wysokie wartości współczynników determinacji (R^2) mieszczące się w przedziale 0,9961–0,9992. Najlepszą liniowość uzyskano dla CBD (R^2 = 0,9992 dla CAD i 0,9991 dla DAD), natomiast najniższe wartości współczynnika determinacji odnotowano dla CBC (R^2 = 0,9965 dla CAD i 0,9961 dla DAD), co jednak nadal wskazuje na bardzo dobrą zgodność danych z modelem liniowym. Nachylenie krzywej kalibracyjnej (C_1), będące miarą czułości detektora, różniło się w zależności od analitu. W przypadku detektora CAD najwyższe wartości uzyskano dla CBG (0,0063) i CBN (0,0060), co wskazuje na największą czułość wobec tych związków, natomiast najniższą czułość odnotowano dla THCV (0,0026). Podobną tendencję zaobserwowano w przypadku detektora DAD, gdzie najwyższe nachylenie również dotyczyło CBN (0,0055), a najniższe THCV (0,0024). Oznacza to, że THCV charakteryzuje się najniższą odpowiedzią detektorów w przeliczeniu na jednostkę stężenia, co może wpływać na jego granicę

wykrywalności i dokładność oznaczenia. Analiza wartości wyrazu wolnego (C_0) wskazuje na niewielkie, lecz zauważalne różnice w poziomie sygnału tła między analitami i detektorami. W przypadku detektora CAD najwyższe wartości offsetu uzyskano dla CBDA (0,3077) i CBG (0,2916), natomiast najniższe dla CBD (0,0796). W detektorze DAD obserwowano podobny trend – najwyższy offset miały CBDA (0,2155) i CBG (0,2088), a najniższy CBD (0,0724). Wyższe wartości offsetu w przypadku CAD mogą wskazywać na nieco większy poziom sygnału tła w tym detektorze, co może mieć znaczenie przy analizie próbek o bardzo niskich stężeniach.

Tabela 1. Parametry kalibracyjne detektora CAD

Analit	**R^2**	**Nachylenie (C_1)**	**Offset (C_0)**
CBDA	0,9978	0,0055	0,3077
CBG	0,9977	0,0063	0,2916
CBD	0,9992	0,0039	0,0796
THCV	0,9984	0,0026	0,1397
CBN	0,9978	0,0060	0,1665
CBC	0,9965	0,0048	0,1703

Tabela 2. Parametry kalibracyjne detektora DAD

Analit	**R^2**	**Nachylenie (C_1)**	**Offset (C_0)**
CBDA	0,9969	0,0048	0,2155
CBG	0,9972	0,0054	0,2088
CBD	0,9991	0,0037	0,0724
THCV	0,9981	0,0024	0,1189
CBN	0,9973	0,0055	0,1512
CBC	0,9961	0,0045	0,1600

Wnioski: Oba detektory wykazują wysoką precyzję i bardzo dobrą liniowość kalibracji dla wszystkich badanych kannabinoidów, co potwierdza możliwość ich zastosowania w ilościowej analizie tych związków. CBD charakteryzuje się najlepszą liniowością oraz najniższym sygnałem tła, co czyni go najłatwiejszym do oznaczenia z wysoką dokładnością. THCV natomiast wykazuje najniższą czułość w obu detektorach, co może wymagać optymalizacji warunków oznaczania lub zastosowania bardziej czułej metody detekcji. Różnice w wartościach nachyleń i offsetów między CAD a DAD mogą być istotne przy wyborze detektora do konkretnych zastosowań analitycznych, zwłaszcza w przypadku próbek o zróżnicowanej matrycy lub niskich stężeniach analitów.

ZASTOSOWANIE SUROWCÓW POCHODZENIA NATURALNEGO W PRODUKCJI MATERIAŁÓW POLIURETANOWYCH O UNIKALNYCH WŁAŚCIWOŚCIACH UŻYTKOWYCH

Weronika Ejm[*1], Przemysław Bartczak[1], Sławomir Borysiak[1]

[1]Wydział Technologii Chemicznej, Politechnika Poznańska, Berdychowo 4, 60-965 Poznań
[*]weronika.ejm@op.pl

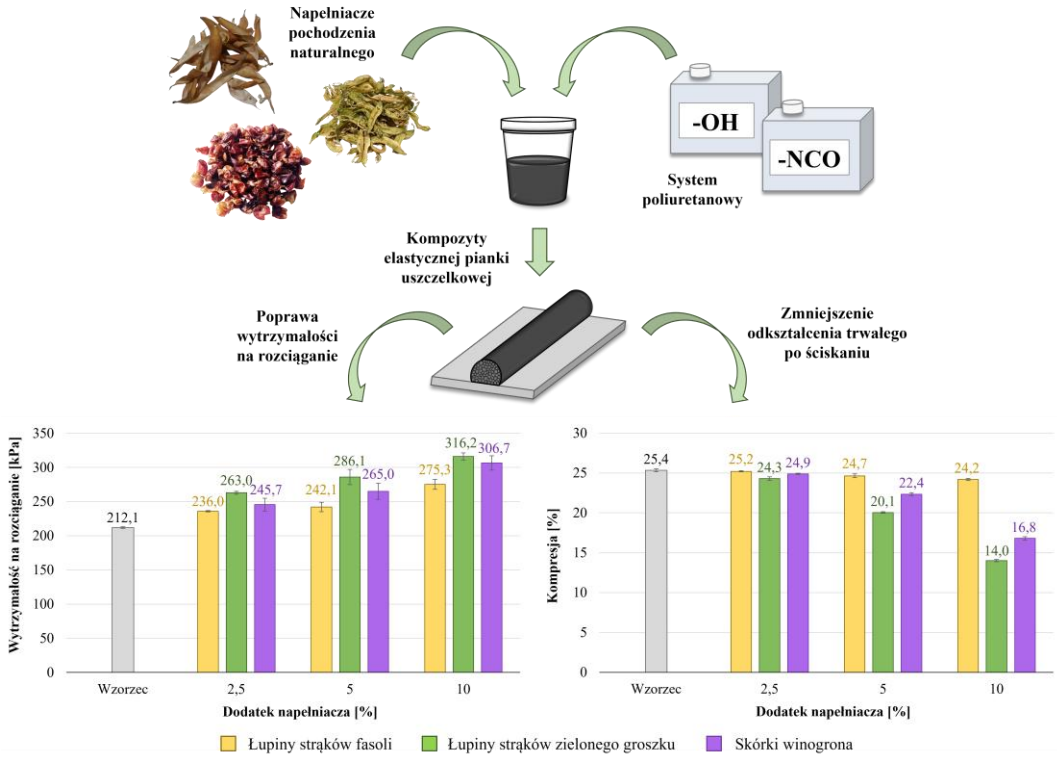
Przemysł poliuretanowy jest obecnie ukierunkowany na zrównoważony rozwój oraz poszukiwanie nowych rozwiązań, które spełnią wzrastające wymagania konsumentów. Nowoczesne technologie powinny być nie tylko opłacalne ekonomicznie, ale także przyjazne dla środowiska. Z tego względu coraz częściej podejmuje się działania zgodne z założeniami „Zielonej Chemii" i Gospodarki o Obiegu Zamkniętym. Mają one na celu zmniejszenie ilości odpadów poprodukcyjnych i konsumenckich oraz zastosowanie materiałów odnawialnych do produkcji nowych wyrobów o korzystnych właściwościach użytkowych [1].

Jedną ze specjalistycznych odmian poliuretanów jest elastyczna pianka poliuretanowa stosowana do produkcji uszczelek w branży m.in. elektrycznej, elektronicznej i motoryzacyjnej [2]. Szeroki zakres zastosowań i duże zapotrzebowanie na wyroby z elastycznej pianki poliuretanowej, w tym również materiały uszczelniające, wpływają na poszukiwanie bardziej ekologicznych rozwiązań produkcyjnych.

Na przestrzeni ostatnich lat naukowcy otrzymali pianki elastyczne zawierające różne bionapełniacze, których głównymi źródłami są przemysł drzewny oraz rolnictwo. Nieustannie poszukuje się jednak nowych materiałów pochodzenia naturalnego, które umożliwią produkcję korzystnych ekonomicznie pianek o polepszonych właściwościach użytkowych [3]. Potencjalnymi napełniaczami mogą być odpady pochodzące z uprawy i przetwórstwa zarówno owoców, jak i warzyw.

W niniejszym badaniu w roli innowacyjnych napełniaczy zastosowano łupiny roślin strączkowych oraz skórki winogrona. W celu określenia wpływu tych materiałów pochodzenia roślinnego na właściwości uszczelki poliuretanowej przeprowadzono szereg badań, które objęły analizę kluczowych właściwości mechanicznych i fizykochemicznych.

Korzystne właściwości użytkowe odnotowane dla otrzymanych kompozytów wskazują na zasadność użycia łupin roślin strączkowych i skórek winogrona w roli efektywnych napełniaczy elastycznej pianki poliuretanowej stosowanej do produkcji uszczelek. Materiały te stanowią tani i łatwy do pozyskania odpad przemysłu spożywczego. Ich zastosowanie w roli napełniaczy uszczelek poliuretanowych jest zatem korzystne nie tylko pod względem ekologicznym, ale także ekonomicznym.



Rys. 1. Otrzymywanie biokompozytów pianki uszczelkowej o korzystnych właściwościach użytkowych

Praca została sfinansowana ze środków Ministerstwa Nauki i Szkolnictwa Wyższego

Literatura:

[1] A. Karimah, M.R. Ridho, S.S. Munawar, D.S. Adi, Ismadi, R. Damayanti, B. Subiyanto, W. Fatriasari, A. Fudholi *J. Mater. Res. Technol.* (2021) 13, 2442-2458.

[2] B. Baumberger *J. Cell. Plast.* (1986) 22(3), 211-221.

[3] P. Bartczak, W. Ejm, O. Bacik, A. Przybylska-Balcerek, S. Borysiak *Ind. Crops Prod.* (2024) 222, 119931.

OCENA ROLI LEKU PRZECIWNOWOTWOROWEGO JAKO POTENCJALNEGO FOTOSENSYBILIZATORA W SYSTEMACH FOTOINICJUJĄCYCH DEDYKOWANYCH DO PROCESÓW FOTOPOLIMERYZACJI RODNIKOWEJ Z UDZIAŁEM UKŁADÓW WIELOSKŁADNIKOWYCH

Emilia Ferenc[*1], Katarzyna Starzak[1], Małgorzata Tyszka-Czochara[4], Joanna Ortyl[1,2,3]

[1]Politechnika Krakowska, Wydział Inżynierii i Technologii Chemicznej, Katedra Biotechnologii i Chemii Fizycznej, ul. Warszawska 24, 31-155 Kraków
[2]Photo4Chem sp. z. o. o., ul. J. Lea 114, 30-133 Kraków
[3]Photo HiTech sp. z. o. o., ul. Bobrzyńskiego 14, 30-348 Kraków
[4]Wydział Farmaceutyczny, Collegium Medicum Uniwersytet Jagielloński, ul. Medyczna 9, 30-688 Kraków
[*]adres e-mail: joanna.ortyl@pk.edu.pl

Fotopolimeryzacja to szeroko stosowana technologia, znajdująca zastosowanie w różnych dziedzinach, takich jak druk 3D, tworzywa sztuczne czy biomateriały. Proces ten opiera się na wykorzystaniu fotoinicjatorów, zdolnych do pochłaniania promieniowania UV lub światła widzialnego i generowania rodników inicjujących, które przekształcają wielofunkcyjne monomery i prepolimery w silnie usieciowaną strukturę. Wprowadzenie alternatywnych systemów fotoinicujących zwłaszcza pochodzenia biologicznego lub farmaceutycznego, może stanowić interesujący kierunek rozwoju zrównoważonych technologii polimeryzacyjnych [1], [2].

Celem niniejszej pracy była ocena roli leku przeciwnowotworowego jako potencjalnego fotosensybilizatora w systemach fotoinicjujących dedykowanych do procesów fotopolimeryzacji rodnikowej w różnych wieloskładnikowych układach inicjujących. Zbadano fotofizyczne właściwości leku (absorpcję, emisję) oraz jego zdolność do inicjowania powstawania rodników w obecności odpowiednich donorów i akceptorów elektronów. Uzyskane wyniki wskazują, że może on efektywnie uczestniczyć w inicjowaniu fotopolimeryzacji w zoptymalizowanych warunkach i stanowić interesujący przykład zastosowania związku biologicznie czynnego w chemii fotopolimeryzacji, szczególnie w kontekście wytwarzania

fotoutwardzalnych materiałów polimerowych oraz zastosowań w technologii druku 3D.

Badania finansowane w ramach konkursu nr 2024/ABM/03/KPO/ nr projektu KPOD.07.07-IW.07-0125/24 pt.: „Tytuł Przedsięwzięcia: Luminescencyjne teranostyczne związki o działaniu przeciwnowotworowym, czyli połączenie terapii fotodynamicznej i diagnostyki poprzez obrazowanie w jednej cząsteczce oraz opracowanie drukowanych 3D miejscowych systemów mikroigłowych celem zapewnienia precyzyjnej zindywidualizowanej terapii onkologicznej" z Krajowego Planu Odbudowy i Zwiększania Odporności, będącego elementem Inwestycji D3.1.1 Kompleksowy rozwój badań w zakresie nauk medycznych i nauk o zdrowiu, projekt finansowany ze środków Agencji Badań Medycznych, a także projektu finansowanego przez Ministerstwo Nauki i Szkolnictwa Wyższego pt. „Studenckie koła naukowe tworzą innowacje" nr umowy SKN/SP/630040/2025.

Literatura:

[1] Xiao, P. (2010). Photoinitiation mechanism of free radical photopolymerization: Behavior of cyclic acetals and related compounds. Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry, 48(24), 5758–5766.

[2] Fouassier, J.-P., & Lalevée, J. (2021). Photoinitiators for Polymer Synthesis: Scope, Reactivity, and Efficiency. Wiley-VCH.

DEACETYLACJA CHITYNY – OPTYMALIZACJA WARUNKÓW REAKCJI. WYZNACZANIE STOPNIA DEACETYLACJI.

Sebastian Golczak[*], Aleksandra Piątkowska

[1] *Wydział Chemii, Uniwersytet im. Adama Mickiewicza w Poznaniu*
ul. Uniwersytetu Poznańskiego 8, 61-614 Poznań
[*]*golczak@amu.edu.pl*

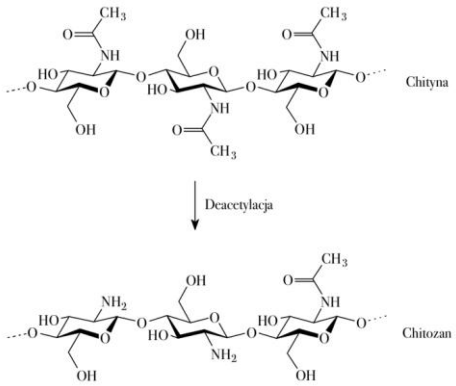
Streszczenie: Praca dotyczy optymalizacji warunków deacetylacji chityny w celu otrzymania chitozanu o wysokim stopniu deacetylacji (DDA). Przeprowadzono badania wpływu kluczowych parametrów reakcji, takich jak temperatura, stężenie zasady oraz rodzaj użytego wodorotlenku. DDA próbek określano metodami spektroskopii w podczerwieni (IR) oraz miareczkowania potencjometrycznego, wykazując zgodność obu metod. Spektroskopia IR została potwierdzona jako szybka i niedestrukcyjna metoda analizy. Ustalono, że optymalne warunki do otrzymywania chitozanu to użycie 50% roztworu wodorotlenku sodu w temperaturze wrzenia (135°C). Uzyskane wyniki mają znaczenie dla poprawy efektywności procesu oraz możliwości wykorzystania chitozanu w aplikacjach przemysłowych i biomedycznych.

Wstęp: Chityna jest liniowym policukrem N-acetyloglukozaminy. Uznaje się ją za drugi najważniejszy polisacharyd zaraz po celulozie. Chityna, choć strukturalnie podobna do celulozy, jest trudniejsza do przetwarzania z uwagi na obecność grup acetylowych, które ograniczają jej rozpuszczalność. Występuje w roślinach, morskich bezkręgowcach, owadach, skorupach skorupiaków oraz w ścianach komórkowych grzybów [1,2]. Jej zastosowanie w przemyśle jest ograniczone z powodu niskiej rozpuszczalności w większości rozpuszczalników, trudności w izolacji z naturalnych źródeł w czystej postaci oraz problemów z przygotowaniem próbek w sposób powtarzalny i opłacalny.

Główną pochodną chityny jest chitozan, uzyskiwany poprzez częściową deacetylację chityny. Produkt ten to kopolimer jednostek N-acetyloglukozaminy i D-glukozaminy [3]. Dzięki obecności grup aminowych chitozan jest rozpuszczalny w rozcieńczonych roztworach kwasów. Charakteryzuje się doskonałą biokompatybilnością, biodegradowalnością i bioaktywnością, dzięki czemu ma

zastosowania w wielu dziedzinach, takich jak medycyna, rolnictwo, opakowania, biotechnologia żywności, kosmetyki czy farmacja [4].

Najważniejszym parametrem charakteryzującym chitozan jest jego stopień deacetylacji (DDA) określający stosunek liczby grup -NH_2 do początkowej liczby grup -$NHCOCH_3$ obecnych w chitynie. Wyraża się go jako molowy procent D-glukozaminy w stosunku do całkowitej zawartości D-glukozaminy i N-acetylo-D-glukozaminy [5]. Proces deacetylacji chityny przebiega w wysokiej temperaturze przy udziale dużego stężenia silnego czynnika alkalizującego (np. NaOH). Polega on na hydrolizie części grup acetylowych z chityny i zastąpieniu ich grupami aminowymi -NH_2 (*Rys.1*).



Rys.1. Reakcja deacetylacji chityny

Za chitozan można uznać próbki, których DDA wynosi minimum 60%. DDA wpływa na właściwości fizyczne, chemiczne i biologiczne chitozanu, takie jak charakterystyka kwasowo-zasadowa, biodegradowalność, zdolność do agregacji, rozpuszczalność, właściwości sorpcyjne oraz zdolność chelatowania jonów metali. Wzrost temperatury lub stężenia roztworu zasady w czasie hydrolizy może zwiększyć wydajność usuwania grup acetylowych z chityny, dzięki czemu otrzymuje się chitozan o różnych właściwościach i zastosowaniach.

Spektroskopia w podczerwieni (IR) jest rozwijana jako szybka i prosta technika do jakościowej oceny DDA poprzez porównanie intensywności (pola powierzchni) pasm charakterystycznych dla chityny i chitozanu [6]. Odpowiadają one drganiom rozciągającym i zginającym określonych grup funkcyjnych, takich jak grupy karbonylowe i aminowe. IR jest również doskonałą alternatywą dla metod miareczkowania potencjometrycznego i ^{1}H NMR. Jej zaletą jest łatwe

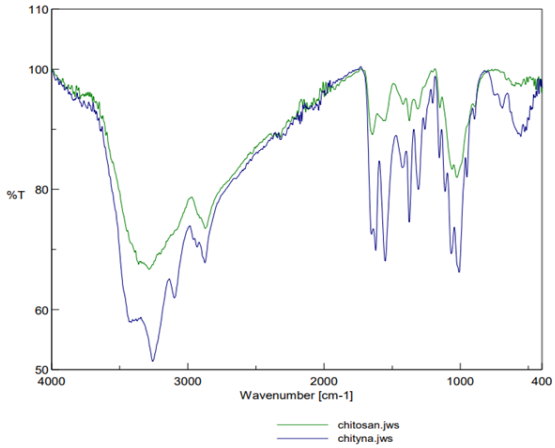
przygotowanie próbek oraz brak potrzeby rozpuszczania polimeru. Dzięki temu IR pozwala na szybkie i niedestrukcyjne określenie stopnia deacetylacji.

Część eksperymentalna. Chityna występuje w formie dużych płatów o słabo rozwiniętej powierzchni, dlatego przed dalszą obróbką została zmielona, w celu zwiększenia jej reaktywność. Chitynę poddawano deacetylacji, podczas której w równych odstępach czasu pobierano próbkę w celu obserwacji zmian stopnia deacetylacji w czasie. Taką serię powtórzono w różnych temperaturach oraz stężeniach używanej zasady. Dla otrzymanych próbek wykonano widma IR oraz miareczkowanie, na podstawie których wyliczono stopień deacetylacji [%].

Stopień deacetylacji (DDA) obliczono, porównując powierzchnię pasm absorbancji przy 1655 cm^{-1} dla pasma amidowego-I oraz przy 3450 cm^{-1} dla grupy OH w chitozanie (*Rys.2*). Do obliczenia stopnia deacetylacji (DDA) skorzystano z poniższego równania [7].

$$DDA = \left(1 - \frac{\left(\frac{A1655}{A3450}\right)}{1{,}33}\right) \cdot 100\%$$

$A1655$, $A3450 -$ powierzchnia pasma, 1,33 – stała empiryczna

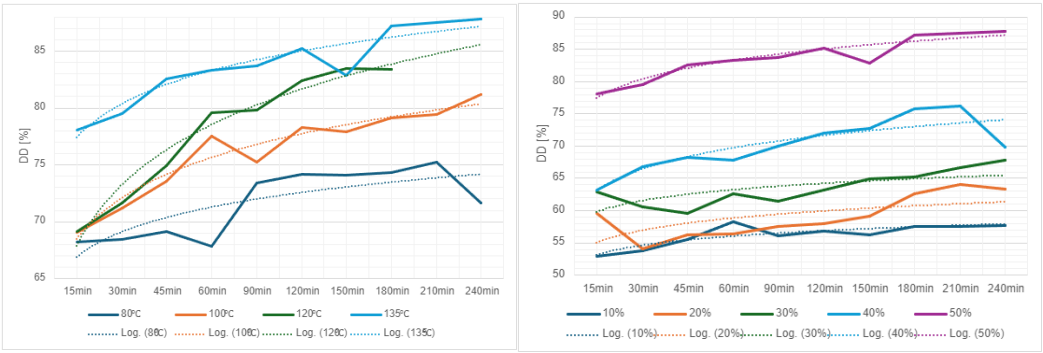


Rys. 2. Porównanie widm IR chityny i chitozanu (Jasco FT/IT-4600).

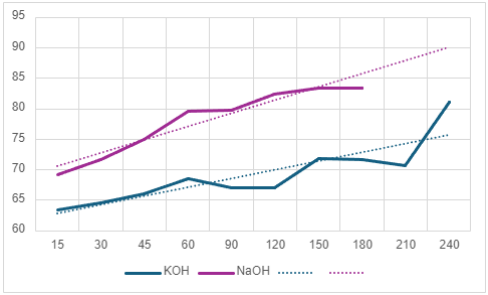
W celu sprawdzenia poprawności metody IR wykorzystano metodę miareczkowania potencjometrycznego uzyskując zbieżne wyniki (różnice na poziomie 0,12-0,72%).

Optymalizacja procesu deacetylacji polegała na zbadaniu wpływu temperatury 50% roztworu NaOH na DDA, a w kolejnym kroku wpływu stężenia roztworu NaOH przy założeniu, że reakcja jest prowadzona w temperaturze wrzenia. Porównano

także wpływ zmiany wodorotlenku sodu na wodorotlenek potasu przy zachowaniu tego samego stężenia i temperatury procesu.



Rys.3. Zależność DDA od temperatury prowadzenia reakcji (lewa) oraz stężenia roztworu NaOH (prawa).



Rys.4. Zależność DDA od rodzaju zasady użytej do reakcji: NaOH i KOH.

Podsumowanie. Podniesienie temperatury reakcji do 135°C (temperatura wrzenia 50% NaOH) pozwala otrzymać DDA powyżej 80% zaledwie po 45 min. (*Rys.3*). Dla porównania, przy 120°C, aby uzyskać podobny wynik potrzeba już 120 min. Obniżenie stężenia NaOH o 10% skutkuje spadkiem DDA z 88% do 70%. Wodorotlenek sodu jest się znacznie lepszym czynnikiem alkalizującym w reakcji deacetylacji niż KOH zarówno pod względem wydajności oraz kosztów (*Rys.4*).

Literatura:
[1] J. Brugnerotto, J. Lizardi, F. Goycoolea, *et al. Polymer* (2001) 42, 3569-3580.
[2] M. Kasaai, *Carbohydrate Polymers* (2008) 71, 497–508.
[3] R. Hussain, T. Maji, M. Iman, *IJAEA*, (2013) 2(4) 4-12.
[4] N. Yaghobi, F. Hormozi, *Carbohydr. Polym.* (2010) 81, 892–896 .
[5] I. Dimzon, T. Knapper, *Int. J. Biol. Macromol.* (2015) 72, 939–945.
[6] D. Sánchez-Machado, J. Lopez-Cervantes, et al. *MethodsX*, (2024) 12, 102583.
[7] Y. Zhang, C. Xue, Y. Xue, R. Gao, X. Zhang, *Carbohydr. Res.* (2005) 340(11), 1914-1917.

MIESZANINY POLIMEROWE W ASPEKCIE ZRÓWNOWAŻONEGO OPAKOWALNICTWA – PROBLEMY I WYZWANIA

Aleksandra Grząbka-Zasadzińska[*1], Julia Przybylska[1], Bartosz Włodarczyk[1], Marcin Śmiglak[2], Sławomir Borysiak[1]

[1]Wydział Technologii Chemicznej, Politechnika Poznańska, Berdychowo 4, 60-965 Poznań
[2]Poznański Park Naukowo-Technologiczny, Fundacja Uniwersytetu im. Adama Mickiewicza, ul. Rubież 46, 61-612 Poznań
[*]aleksandra.grzabka-zasadzinska@put.poznan.pl

W ostatnich latach obserwuje się znaczący wzrost zainteresowania pracami badawczymi dotyczącymi tematyki polimerów biodegradowalnych i ich zastosowania jako możliwych alternatyw dla tworzyw sztucznych opartych na paliwach kopalnych. Widoczny jest również ciekawy trend wśród konsumentów, którzy coraz chętniej wybierają produkty ekologiczne i są w stanie płacić wyższą cenę za materiały przyjazne środowisku. Zwiększona świadomość zrównoważonego rozwoju wpłynęła na wzrost popytu na biopolimery takie jak polilaktyd (PLA) czy poli(adypinian-co-tereftalan butylenu) (PBAT).

Innym, kluczowym zagadnieniem poruszanym w ostatnich latach są mieszaniny polimerowe. Są one coraz częściej wykorzystywane do tworzenia materiałów o poprawionych właściwościach lub do udoskonalania obszarów niezadowalających w gotowych produktach przez dodatek innego polimeru. PLA, w przeciwieństwie do PBAT jest tworzywem sztywnym, o niskiej elastyczności [1,2]. Tworzenie mieszanin PLA z PBAT ma na celu przezwyciężenie wad poszczególnych polimerów oraz ograniczenia wynikające z ich przetwarzalności i ceny [3]. Niestety, zastosowanie takich układów w opakowalnictwie jest nadal ograniczone, co wynika z wysokiej kruchości, niskiej sztywności oraz niekompatybilności składników. Rozwiązaniem tego problemu może być proces plastyfikacji, w wyniku którego tworzą się korzystne oddziaływania pomiędzy plastyfikatorem a polimerem, prowadzące do poprawy m.in. elastyczności, właściwości mechanicznych i termicznych. Dzięki tworzeniu mieszanin oraz stosowaniu plastyfikatorów można zatem uzyskiwać materiały o nowych, lepszych właściwościach.

Celem niniejszej pracy było zbadanie wpływu dodatku plastyfikatora na właściwości mechaniczne, morfologiczne i termiczne mieszanin PLA i PBAT

w kontekście opracowania bardziej funkcjonalnych i zrównoważonych materiałów polimerowych. W ramach prac przeprowadzono badania właściwości mechanicznych, analizę morfologiczno-strukturalną oraz analizę przemian fazowych.

Na podstawie uzyskanych wyników stwierdzono, że skład mieszanin miał istotny wpływ na ich właściwości mechaniczne i termiczne. Zwiększenie udziału jednego z komponentów prowadziło do poprawy elastyczności materiału, przy jednoczesnym obniżeniu jego sztywności. Dodatek plastyfikatora przyczynił się do obniżenia temperatury zeszklenia i miał wpływ na przebieg procesu krystalizacji.

Finansowanie: Badania były finansowane ze środków Ministerstwa Nauki i Szkolnictwa Wyższego.

Literatura:

[1] K. Masutani, Y. Kimura, *R. Soc. Chem.* (2014) 1, 1–36

[2] B. E. Itabana, A. K. Mohanty, P. Dick, M. Sain, A. Bali, M. Tissen, L.-T. Lim, M. Misra, *Macromol. Mater. Eng.* (2024) 309, 223-249

[3] F. N. Cobo, H. de Santana, G. M. M. de Carvalho, F. Yamashita *Polímeros* (2021) 26, 2–22.

PROJEKTOWANIE MATERIAŁU PÓŁPRZEWODNIKOWEGO DOMIESZKOWANEGO CEREM O ULEPSZONEJ FOTOAKTYWNOŚCI

Marta Haremska[*], Katarzyna Siwińska-Ciesielczyk

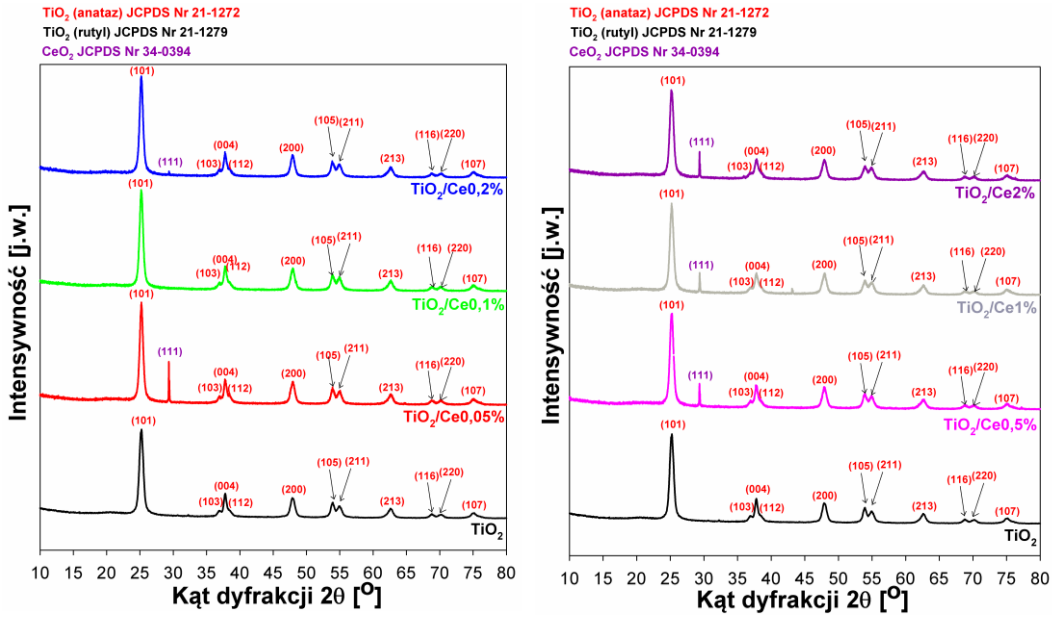
Wydział Technologii Chemicznej, Politechnika Poznańska, Berdychowo 4, 60-965 Poznań
[*] *marta.haremska@doctorate.put.poznan.pl*

Rozwój gospodarczy oraz wzrost populacji świata powoduje, iż nasileniu ulega problem zmniejszania się zasobów wód zdatnych do użytku [1]. Do środowisk wodnych przedostaje się szeroka gama zanieczyszczeń, takich jak metale ciężkie, pestycydy, barwniki, farmaceutyki czy związki fenolowe [2]. Konwencjonalne metody usuwania tych szkodliwych substancji często są niewystarczające. W związku z tym, poszukiwane są efektywniejsze sposoby oczyszczania wód. Jednym z nich jest proces fotokatalizy, podczas którego stosowane są materiały fotoaktywne, będące półprzewodnikami. Technologia ta posiada jednak pewne ograniczenia, które wynikają z niepożądanych właściwości fotokatalizatorów, skutkując obniżeniem ich aktywności fotokatalitycznej. Wśród powszechnie wymienianych wad wyróżnia się szybko zachodzący proces rekombinacji nośników ładunku czy zbyt wysoką ilość energii wymaganej do aktywacji danego materiału. W celu poprawy tych właściwości stosuje się różne metody modyfikacji, spośród których domieszkowanie uznawane jest za jedną z najbardziej obiecujących strategii zwiększania aktywności fotooksydacyjnej powszechnie stosowanych fotokatalizatorów.

Utylitarnym celem prezentowanych badań jest wykorzystanie metody solwotermalnej (180°C, 20 h) w formowaniu fotoaktywnych materiałów półprzewodnikowych TiO_2 domieszkowanych cerem, odpowiednio w ilościach 0; 0,05; 0,1; 0,2; 0,5; 1 oraz 2% wag. w stosunku do materiału tlenkowego. Idea podjętych badań skoncentrowana była na ocenie wpływu zawartości domieszki na właściwości fizykochemiczne i fotooksydacyjne ditlenku tytanu. Otrzymane na etapie badań eksperymentalnych materiały poddano wszechstronnej analizie fizykochemicznej: struktura krystaliczna, morfologia i mikrostruktura, wielkość cząstek, parametry struktury porowatej, obecność grup funkcyjnych, czy chemiczny skład powierzchniowy. Aktywność fotokatalityczną

wytworzonych materiałów określono w procesie degradacji rodaminy B (10 g/dm^3) wykorzystując jako źródło światła diody LED (50 W, λ=395 nm).

Interpretacja uzyskanych rentgenogramów (rys. 1) wskazała na obecność we wszystkich zsyntezowanych materiałach struktury krystalicznej anatazu oraz struktury krystalicznej CeO_2 (we wszystkich próbkach domieszkowanych cerem, za wyjątkiem próbki TiO_2/Ce0,1%).



a) *b)*

Rys. 1. Dyfraktogramy dla próbek: a) TiO_2, TiO_2/Ce0,05%, TiO_2/Ce0,1%, TiO_2/Ce0,2%, b) TiO_2, TiO_2/Ce0,5%, TiO_2/Ce1%, TiO_2/Ce2%

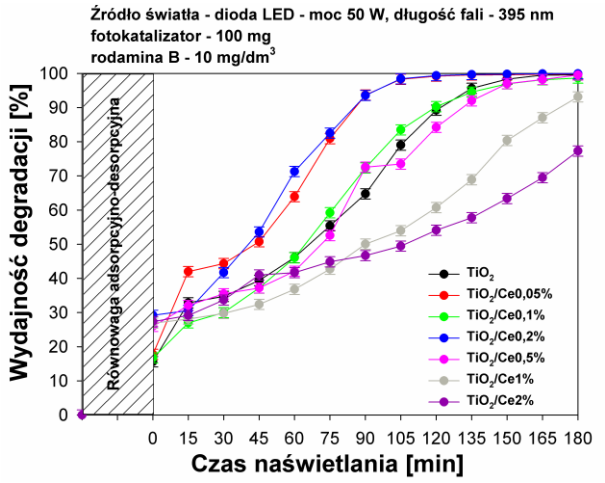
Na podstawie uzyskanych zdjęć ze skaningowej mikroskopii elektronowej (SEM) dla czystego TiO_2 oraz materiałów domieszkowanymi cerem stwierdzono, że wytworzone układy odznaczają się zbliżoną morfologią. Otrzymane próbki posiadają cząstki o kształcie zbliżonym do sferycznego z tendencją do aglomeracji oraz obecnością cząstek o rozmiarach w zakresie 0,25–1 µm. Ponadto zaobserwowano, że powierzchnia cząstek dla próbek domieszkowanych jest bardziej chropowata. Interpretacja wyników właściwości dyspersyjnych formowanych materiałów fotoaktywnych wskazała na monomodalne rozkłady wielkości cząstek dla wszystkich wytworzonych układów oraz spadek współczynnika polidyspersyjności (PdI) wraz ze wzrostem zawartości domieszki (z wyjątkiem próbek TiO_2/Ce0,05% i TiO_2/Ce1%). Uzyskane rezultaty badań

jednoznacznie wykazały, że wprowadzenie domieszki ceru powoduje przesunięcie rozkładów wielkości cząstek oraz ich średnic w kierunku niższych wartości. Wyniki niskotemperaturowej sorpcji azotu pozwoliły na określenie parametrów struktury porowatej (tabela 1), takich jak powierzchnia właściwa (A_{BET}), średnia średnica porów (S_P), objętość porów (V_P). Stwierdzono, iż wartości tych parametrów, jak i objętość zaadsorbowanego azotu, jest wyższa w przypadku próbek domieszkowanych cerem (z wyjątkiem próbki TiO_2/Ce0,2%). Ponadto, stwierdzono obecność izoterm adsorpcji/desorpcji typu IV z pętlą histerezy typu H1, co wskazuje że zaproponowany protokół syntezy pozwolił na otrzymanie mezoporowatych materiałów o cząstkach sferycznych, posiadających cylindryczne pory lub występujących w postaci aglomeratów.

Tabela 1. Parametry struktury porowatej otrzymanych materiałów półprzewodnikowych

Ilość wprowadzonej domieszki ceru [%]	**0**	**0,05**	**0,1**	**0,2**	**0,5**	**1**	**2**
***Powierzchnia właściwa, A_{BET}* [m^2/g]**	24	53	46	36	53	46	58
***Średnica porów, S_P* [nm]**	8,5	9,3	8,9	8,1	9,4	10,0	9,2
***Objętość porów, V_P* [cm^2/g]**	0,073	0,176	0,146	0,111	0,175	0,161	0,190

Na podstawie interpretacji widm pozyskanych dzięki analizie spektroskopowej FT-IR wykazano obecność następujących grup funkcyjnych: –OH, Ce–O, –CH, $–CH_3$, $–NH_2$, N–H, Ti–O–Ti oraz Ti–O–Ce. Wyniki analizy XRF pozwoliły na potwierdzenie obecności TiO_2 we wszystkich materiałach oraz CeO_2 w próbkach domieszkowanych. Rezultaty analizy EDS potwierdziły występowanie tytanu oraz tlenu we wszystkich próbkach, a także ceru w materiałach domieszkowanych, przy czym rozkład tych pierwiastków na powierzchni otrzymanych materiałów jest równomierny. Na podstawie rezultatów badań fotokatalitycznych (rys. 2) stwierdzono, iż najlepszymi właściwościami fotokatalitycznymi po 180 minutach naświetlania odznaczają się próbki TiO_2/Ce0,05% oraz TiO_2/Ce0,2%, dla których wydajność usunięcia wybranego zanieczyszczenia osiągnęła wartość 99,9%. W przypadku materiału niedomieszkowanego wartość ta wyniosła 99,6%. Najgorszą wydajnością degradacji rodaminy B, równą 77,3%, odznaczała się próbka TiO_2/Ce2%.



Rys. 2. Wydajność degradacji rodaminy B realizowanej w obecności materiału półprzewodnikowego TiO_2 czystego i domieszkowanego cerem

Wyniki przeprowadzonych badań wskazują, że zwiększenie ilości domieszki ceru z zakresu 0–0,2% wag. (z wyłączeniem próbki TiO_2/Ce0,1%) skutkuje wzrostem aktywności fotooksydacyjnej wytworzonych materiałów półprzewodnikowych, natomiast po przekroczeniu tych wartości aktywność ta maleje. Uzyskane rezultaty dowodzą, iż odpowiednio dobrana ilość domieszki ceru wprowadzonej do materiału półprzewodnikowego przyczynia się do polepszenia jego aktywności fotokatalitycznej.

Badania zostały sfinansowane przez Narodowe Centrum Nauki
(w ramach projektu 2024/53/B/ST5/01357)

Literatura:

[1] P.K. Goel, *Water pollution: causes, effects and control*, New Age International, New Delhi (2006).
[2] S.M. Lee, D.H.K. Reddy *J. Environ Anal. Toxicol*. (2012) 2, 5.

NANOSTRUKTURY ŻELAZA JAKO KATALIZATORY W PROCESIE GRAFITYZACJI – SYNTEZA I ZASTOSOWANIA

Gabriela Hodacka[1], Marcin Banach[2]

[1]Szkoła Doktorska PK, Wydział Inżynierii i Technologii Chemicznej, Politechnika Krakowska, Warszawska 24, 31-155 Kraków
[2]Wydział Inżynierii i Technologii Chemicznej, Politechnika Krakowska, Warszawska 24, 31-155 Kraków

Żelazo, ze względu na swoją nietoksyczność, dostępność i niski koszt stanowi atrakcyjną alternatywę dla metali szlachetnych i przejściowych stosowanych w procesach katalitycznych. Szczególne zainteresowanie budzą nanostruktury żelaza, których właściwości, w tym aktywność katalityczna silnie zależą od formy nanocząstek oraz sposobu syntezy. W prezentowanych badaniach skoncentrowano się na otrzymywaniu nanostruktur tlenku żelaza (Fe_2O_3) metodą hydrotermalną z wykorzystaniem fosforanów jako stabilizatorów morfologii. Otrzymane materiały poddano szczegółowej charakterystyce z użyciem skaningowej mikroskopii elektronowej (SEM) oraz dyfrakcji rentgenowskiej (XRD), pozwalających na określenie fazy krystalicznej i nanostruktury.

Ocenę właściwości katalitycznych przeprowadzono w procesie grafityzacji węgla amorficznego w piecu rurowym w atmosferze gazu obojętnego, badając wpływ formy Fe_2O_3 na temperaturę przemiany i stopień uporządkowania struktury grafitowej. Wyniki wskazują, że obecność odpowiednio dobranych nanostruktur żelaza pozwala znacząco obniżyć temperaturę grafityzacji, jednocześnie zwiększając wydajność i jakość uzyskiwanych struktur węglowych.

Uzyskane rezultaty podkreślają potencjał zastosowania nanostruktur żelaza jako efektywnych, ekologicznych i ekonomicznych katalizatorów w procesach otrzymywania nanomateriałów węglowych, otwierając drogę do ich wdrożenia w technologiach niskoemisyjnych i energooszczędnych.

WPŁYW DODATKU NANOHYDROKSYAPATYTU NA WŁAŚCIWOŚCI POWŁOK BIOPOLIMEROWYCH NA STOPIE TYTANU Ti-35Nb-7Zr-5Ta

Zofia Jesiotr[*1], Łukasz Pawłowski[1], Joanna Sypniewska[1], Michał Bartmański[1]

[1]*Wydział Inżynierii Mechanicznej i Okrętownictwa, Politechnika Gdańska, G. Narutowicza 11/12, 80-233 Gdańsk*

[*] *s194122@student.pg.edu.pl*

Hydroksyapatyt to materiał ceramiczny stosowany w inżynierii tkanki kostnej ze względu na swoje właściwości osteokondukcyjne, osteoindukcyjne i biokompatybilność. Związek w formie nanocząstek wykazuje zwiększoną zwilżalność powierzchni oraz zwiększoną na niej adsorpcję białek w porównaniu z formą makroskopową, co pozytywnie wpływa na adhezję komórek [1].

Celem pracy było stworzenie powłoki opartej na bazie chitozanu i żelatyny wzbogaconej nanocząstkami hydroksyapatytu na stopie tytanu Ti-35Nb-7Zr-5Ta oraz zbadanie wpływu dodatku na właściwości mechaniczne i fizyczne. Próbki ze stopu tytanu przygotowano poprzez szlifowanie powierzchni papierem ściernym o końcowej gradacji 800, a następnie poddanie procesowi utleniania anodowego. W wyniku anodyzacji wytworzona miała zostać warstwa nanorurek dwutlenku tytanu TiO_2 poprawiająca przyczepność powłok hydroksyapatytowych [2]. Powłoki chitozanowo-żelatynowe utworzono metodą osadzania elektroforetycznego (EPD) dla dwóch wariantów wartości napięcia oraz czasu osadzania: 20 V, 1 minut oraz 10 V, 5 minut. W celu wzmocnienia struktury zastosowano dodatkowo czynnik sieciujący – transglutaminazę, który naparowano na próbkę za pomocą nabulizatora.

Przeprowadzono szereg badań w celu scharakteryzowania otrzymanych powłok: pomiar grubości, badanie zwilżalności powierzchni poprzez pomiar kąta zwilżania metodą siedzącej kropli, wyznaczenie swobodnej energii powierzchniowej, badanie adhezji metodą siatki nacięć, badanie topografii za pomocą skaningowego mikroskopu elektronowego (SEM) oraz badanie składu pierwiastkowego metodą spektroskopii dyspersji energii (EDS).

Zdjęcia SEM wykazały, że na powierzchni stopu z powodzeniem wytworzono zarówno porowatą warstwę dwutlenku tytanu, jak i polimerową powłokę. Ponadto badanie składu chemicznego potwierdziło obecność wapnia i fosforu –

pierwiastków znajdujących się w składzie hydroksyapatytu, co również wskazuje na sukces w osadzeniu powłok na powierzchni. Nie wykazano statystycznie istotnych różnic grubości pomiędzy powłokami z dodatkiem nanohydroksyapatytu a powłokami bez dodatku. Uzyskano natomiast duże wartości odchylenia standardowego dla każdej grupy próbek, co może sugerować nieregularność powierzchni powłok. Przyczepność powłok z dodatkiem nanohydroksyapatytu dla obu wariantów parametrów oraz bez dodatku dla parametrów 20 V, 1 minuta oceniono jako klasę 1 (EN ISO 2409). Powłokom bez dodatku dla parametrów 10 V, 5 minut nadano klasę 2 adhezji. Wyniki sugerują, że obecność hydroksyapatytu nieznacznie polepsza przyleganie warstwy na bazie chitozanu i żelatyny. Pomiar kąta zwilżania powłok bez dodatku ceramicznego dowiódł, że mają one charakter hydrofilowy - wszystkie wyniki wyniosły wartość poniżej 90°. Otrzymano wysokie wartości składowej polarnej swobodnej energii powierzchniowej z przedziału od około 12 do 33 mN/m z najlepszymi wynikami dla parametrów 20 V, 1 minuta. Wspomniane właściwości sprzyjają proliferacji i adhezji komórek (fibroblastów) [3]. Kolejne badania będą skupione na dalszej charakteryzacji utworzonych powłok, szczególnie w kontekście testów cytotoksyczności.

Podziękowania, finansowanie: Badania zostały sfinansowane przez Politechnikę Gdańską w ramach grantu DEC-29/1/2024/IDUB/III.4c/Tc realizowanego w programie zarządzania talentami Technetium.

Literatura:

[1] A. M. Rheima et. al. *Case Stud. Chem. Environ. Eng.* (2024) 100869, 2666-0164.
[2] D. J. Blackwood, K. H. Seah *J. Biomed. Mater. Res. A.* (2010) 93(4), 1551-6.
[3] V. Pešaková et. al. *J. Mater. Sci.: Mater. Med*. (2007) 18, 465-73

FUNKCJONALNE MATERIAŁY HYBRYDOWE TiO_2-LIGNINA KRAFT DO ZASTOSOWAŃ W ZRÓWNOWAŻONYM BUDOWNICTWIE

Patryk Jędrzejczak[*1], Łukasz Klapiszewski[2,3]

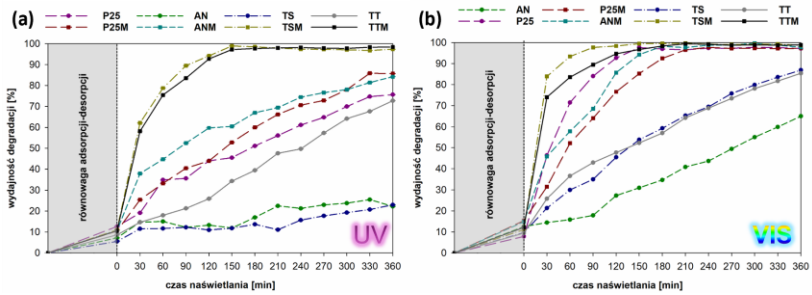
[1]*Wydział Inżynierii Lądowej i Transportu, Politechnika Poznańska, Piotrowo 5, 60-965 Poznań*
[2]*Wydział Technologii Chemicznej, Politechnika Poznańska, Berdychowo 4, 60-965 Poznań*
[3]*Interdyscyplinarne Centrum Ekotechnologii, Politechnika Poznańska, Piotrowo 2, 60-965 Poznań*
[*] *patryk.jedrzejczak@put.poznan.pl*

Nanomateriały stanowią klasę materiałów, które ze względu na swoje właściwości charakteryzują się dużym zainteresowaniem [1]. Mimo, że materiały o rozmiarach nanometrycznych były już wykorzystywane w starożytności, np. w postaci naturalnie występujących nanowłókien azbestowych stosowanych do kontrolowanego wzmocnienia matrycy ceramicznej [2] czy nanocząstek PbS wykorzystywanych przez starożytnych Egipcjan do farbowania włosów [3], to dopiero amerykański fizyk i laureat Nagrody Nobla Richard Feynman w 1957 r. w swoim wykładzie pt. *There's Plenty of Room at the Bottom* wprowadził pojęcie nanotechnologii [1]. Od tamtego momentu nastąpił gwałtowny rozwój nanomateriałów, m.in. w sposobach ich syntezy, które klasyfikuje się na podejście *top-down* oraz *bottom-up* [4]. Obecnie materiały nanometryczne są wykorzystywane w wielu obszarach, np. w medycynie – w terapii nowotworowej [5], w elektronice – w miniaturyzacji sprzętu elektronicznego [6] oraz w budownictwie – do wytwarzania bardziej wytrzymałych oraz bardziej zrównoważonych materiałów [6]. Pojęcie nanotechnologii w przypadku budownictwa i materiałów budowlanych podzielono na dwie podkategorie, mianowicie nanonaukę oraz nanoinżynierię. Nanonauka dotyczy pomiarów oraz charakteryzacji nano- i mikrostruktury materiałów cementowych, w celu lepszego zrozumienia, jak ta struktura wpływa na właściwości w skali makro. Podczas gdy nanoinżynieria, zwana także nanomodyfikacją, obejmuje techniki projektowania struktury w skali nanometrycznej, w celu opracowania kompozytów o lepszych parametrach mechanicznych i trwałości, oraz potencjalnie posiadających szereg nowych właściwości, takich jak np. zdolność do samooczyszczenia czy usuwania zanieczyszczeń powietrza. Nanomodyfikację materiałów budowlanych realizuje się poprzez wprowadzenie do ich struktury nanocząstek lub nanorurek [7]. Wśród

najczęściej badanych nanometrycznych domieszek i dodatków do kompozytów cementowych wyróżnia się nano-SiO_2, nano-Fe_2O_3, nano-Al_2O_3 czy nano-TiO_2 [8]. Nanocząstki tlenku tytanu(IV) zyskały popularność jako domieszki do kompozytów cementowych m.in. ze względu na wykazywanie zdolności do fotokatalitycznego utleniania zanieczyszczeń oraz indukowanej promieniowaniem superhydrofilowości [9].

Stosowanie pierwotnych odmian TiO_2 wiąże się jednak z pewnymi ograniczeniami, mianowicie wykazywaniem aktywności fotokatalitycznej głównie w zakresie promieniowania ultrafioletowego, co negatywnie wpływa na możliwość stosowania tych materiałów w procesach wykorzystujących jako źródło promieniowania światło słoneczne [9] oraz tendencją nanocząstek tlenku tytanu(IV) do agregacji i aglomeracji, w wyniku czego może dochodzić do pogorszenia parametrów mechanicznych powstałego kompozytu cementowego [10]. Aby przeciwdziałać tym ograniczeniom na podstawie przeglądu literatury wytypowano cztery tlenki tytanu(IV) różniące się wielkością cząstek, powierzchnią właściwą oraz udziałem poszczególnych faz krystalicznych. Wśród analizowanych TiO_2 znalazły się dwie odmiany komercyjne: anataz o nanometrycznym rozmiarze cząstek (AN) oraz mieszanina anatazu i rutylu Degussa P25 (P25). Dodatkowo przeanalizowano dwa TiO_2 zsyntezowane zgodnie z własną metodyką z siarczanu tytanylu (TS) oraz z tetraizopropanolanu tytanu (TT). W dalszej kolejności poddano je modyfikacji związkiem zawierającym w strukturze węgiel, którego źródło stanowił glikol etylenowy, w celu uzyskania fotokatalizatora o poprawionej aktywności fotokatlitycznej w zakresie promieniowania ultrafioletowego, jak i światła widzialnego, otrzymując odpowiednio ANM, P25M, TSM i TTM. Uzyskane wyniki testów aktywności fotokatalitycznej degradacji modelowego zanieczyszczenia organicznego, tj. 4-chlorofenolu, przedstawiono na rysunku 1. Zaobserwowano, że największą aktywność fotokatalityczną podczas naświetlania zarówno światłem widzialnym, jak i promieniowaniem ultrafioletowym, wykazują próbki TiO_2 zsyntezowane w laboratorium i dodatkowo poddane modyfikacji, tj. TSM i TTM. Dodatkowo, można zauważyć, że poprzez przeprowadzenie modyfikacji poprawie ulega aktywność analizowanych TiO_2 zarówno wobec promieniowania ultrafioletowego, jak i światła widzialnego. Świadczy to o skuteczności przeprowadzonej modyfikacji, dzięki której otrzymane

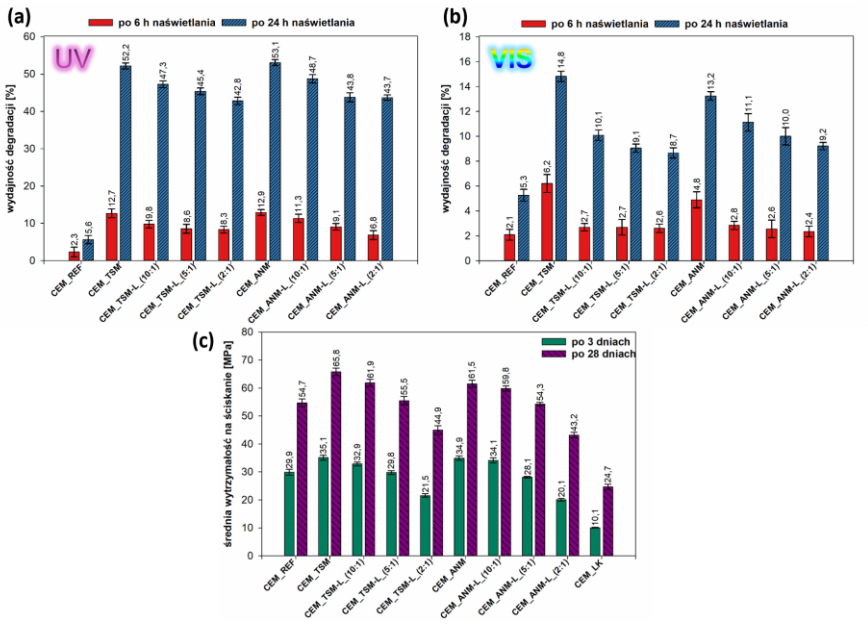
TiO_2 mogą wykazywać większą aktywność fotokatalityczną w procesach wykorzystujących promieniowanie słoneczne.



Rys. 1. Wydajności degradacji modelowego zanieczyszczenia organicznego (4-chlorofenolu) wobec promieniowania ultrafioletowego (a) i światła widzialnego (b) uzyskane dla analizowanych tlenków tytanu(IV) pierwotnych oraz zmodyfikowanych węglem

W dalszej części badań TiO_2 o największej aktywności fotokatalitycznej, tj. TSM, połączono z ligniną kraft, otrzymując w ten sposób materiały hybrydowy o różnym stosunku wagowym komponentu nieorganicznego do organicznego, tj.: 10:1, 5:1 oraz 1:1. Dodatkowo, w celach porównawczych, jako prekursor nieorganiczny zastosowano także komercyjny anataz poddany modyfikacji węglem (ANM). Tak otrzymane układy hybrydowe, jak również czyste prekursory, zostały zastosowane jako domieszki do kompozytów cementowych, w ilości wynoszącej 1,0% wag. w stosunku do masy cementu. Kolejno przeanalizowano wpływ opracowanych domieszek na aktywność fotokatalityczną oraz wytrzymałość na ściskanie po 3 i 28 dniach hydratacji. Uzyskane rezultaty przedstawiono na rysunku 2. Analizując wyniki testu aktywności fotokatalitycznej otrzymanych kompozytów cementowych zaobserwowano, że wraz ze wzrostem udziału wagowego biopolimeru pogarsza się ich zdolność do degradacji zanieczyszczenia, a także średnia wytrzymałość na ściskanie po 3 i 28 dniach utwardzania. Niemniej w przypadku wszystkich analizowanych próbek stwierdzono większą wydajność degradacji zanieczyszczenia organicznego, w porównaniu do próbki referencyjnej. Ponadto, zastosowanie tlenków tytanu(IV) zmodyfikowanych węglem oraz układów hybrydowych TiO_2-lignina kraft o stosunku wagowym komponentów 10:1 i 5:1 prowadzi do uzyskania kompozytów cementowych o większej wytrzymałości na ściskanie po 3 i 28 dniach utwardzania, w porównaniu do zaprawy referencyjnej. Na podstawie uzyskanych wyników badań stwierdzono, że odpowiednio zaprojektowane materiały hybrydowe TiO_2-lignina kraft mogą być skutecznie

stosowane jako domieszki do kompozytów cementowych, prowadząc do uzyskania bardziej zrównoważonych materiałów budowlanych.



Rys. 2. Wyniki testów aktywności fotokatalitycznej w reakcji degradacji modelowego zanieczyszczenia organicznego (fenolu) uzyskane dla kompozytów cementowych zawierających układy hybrydowe TiO_2-lignina kraft wobec promieniowania ultrafioletowego (a) oraz światła widzialnego (b), a także wartości testu wytrzymałości na ściskanie po 3 i 28 dniach hydratacji (c).

Podziękowania: Praca powstała przy wsparciu finansowanym przyznanym przez Narodowe Centrum Nauki w ramach projektu badawczego OPUS 18, nr 2019/35/B/ST8/02535, a także Ministerstwa Nauki i Szkolnictwa Wyższego w ramach subwencji nr 0412/SBAD/0081.

Literatura:

[1] N. Baig, I. Kammakakam, W. Falath, *Mater. Adv.* (2021) 2, 1821-1871.
[2] F.J. Heiligtag, M. Niederberger, *Mater. Today*, (2013) 16, 262-271.
[3] J. Jeevanandiam, A. Barhoum, Y.S. Chan, A. Dufresne, M.K. Danquah, *Beilstein. J. Nanotechnol.* (2018) 9, 1050-1074.
[4] N. Abid, A.M. Khan, S. Shujait, K. Chaudhary, M. Ikram, M. Imran, J. Haider, M. Khan, Q. Khan, M. Maqbool, *Adv. Colloid Interface Sci.* (2022) 300, 102597.
[5] S. Gavas, S. Quazi, T.M. Karpiński, *Nanoscale Res. Lett.* (2021) 16, 173.
[6] S. Malik, K. Muhammad, Y. Waheed, *Molecules* (2023) 28, 661.
[7] F. Sanchez, K. Sobolev, *Constr. Build. Mater.* (2010) 24, 2060-2071.
[8] L.P. Singh, S.R. Karade, S.K. Bhattacharyya, M.M. Yousuf, S. Ahalawat, *Constr. Build. Mater.* (2013) 47, 1069-1077.
[9] M. Janczarek, Ł. Klapiszewski, P. Jędrzejczak, I. Klapiszewska, A. Ślosarczyk, T. Jesionowski, *Chem. Eng. J.* (2022) 430, 132062.

[10] P. Jędrzejczak, A. Parus, S. Balicki, K. Kornaus, M. Janczarek, K.A. Wilk, T. Jesionowski, A. Ślosarczyk, Ł. Klapiszewski, *Mater. Res. Bull.* (2023) 160, 112139.

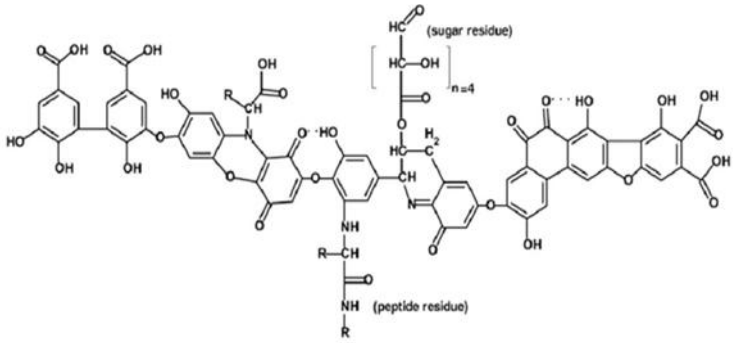
OTRZYMYWANIE ZWIĄZKÓW HUMUSOPODOBNYCH ZA POMOCĄ PRODUKTÓW UBOCZNYCH Z PRODUKCJI NADTLENKÓW ORGANICZNYCH

Sławomir Kaczmarek[1], Kamila Masłowska[2], Konrad Masłowski[2], Robert Pietrzak[1], Włodzimierz Urbaniak*[1]

[1]Wydział Chemii, Uniwersytet im. Adama Mickiewicza w Poznaniu, ul. Uniwersytetu Poznańskiego 8, 61-614 Poznań
[2]Kopalnia Węgla Brunatnego Sieniawa Sp. z o.o. Sieniawa Os. Górnicze 11a
**urbanw@amu.edu.pl*

Substancje humusowe są ważnym elementem obiegu węgla w przyrodzie. Proces ich powstawania jest, po fotosyntezie, drugim co do wielkości procesem organicznym zachodzącym na Ziemi. Złożona budowa oraz odmienne warunki powstawania substancji humusowych bardzo utrudniają ich klasyfikację. Brak jednorodności uniemożliwia przedstawienie podziału na podstawie budowy chemicznej czy funkcjonalności. Stosowany powszechnie podział jest podziałem umownym i opiera się o rozpuszczalność w środowisku wodnym w zależności od pH. Według tradycyjnej, uproszczonej klasyfikacji, substancje humusowe definiowane są jako suma frakcji kwasów huminowych, fulwowych i humin, przy czym kwasy huminowe to substancje rozpuszczalne w wodnych roztworach zasad, a kwasy fulwowe są rozpuszczalne w całym zakresie pH [1]. Do substancji humusowych zalicza się również nierozpuszczalne huminy, które są znacznie mniej rozpoznane z uwagi na trudności w ich wyodrębnieniu z materiału organicznego [2]. Kwasy huminowe stanowią główną frakcję substancji humusowych. Są ekstrahowane za pomocą roztworu wodorotlenku sodu lub potasu i wytrącane z roztworu za pomocą kwasów – tzw. metoda IHSS (ang. International Humic Substances Society). Skład chemiczny kwasów huminowych nie jest stały, różni się w zależności od okresu i warunków powstawania, materiału wyjściowego, ale również od metod zastosowanych podczas ekstrakcji, użytych rozpuszczalników i warunków prowadzenia procesu [3]. Substancje humusowe przez ECHA (Europejska Agencja Chemikaliów) definiowane są jako substancje UVCB – substancje o nieznanym lub zmiennym składzie trudnym do przewidzenia, pochodzące ze źródeł naturalnych. UVCB traktowane są jako substancje

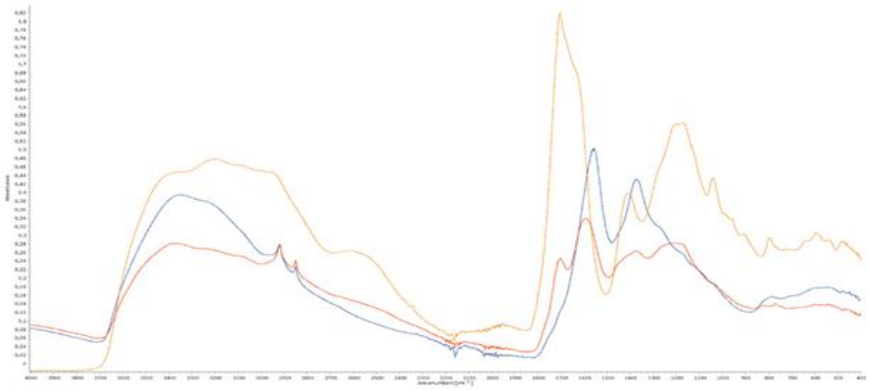
chemiczne, które nie są celową mieszaniną. Najczęściej do przedstawienia wewnętrznej budowy i kształtu cząsteczki kwasów huminowych stosuje się model przedstawiony na rysunku1, zaproponowany przez Stevensona [4]:



Rys. 1. Model wewnętrznej budowy i kształt cząsteczki kwasów huminowych zaproponowany przez Stevensona [4]

W ostatnich latach substancje humusowe wzbudzają coraz większe zainteresowanie badaczy, także spoza dziedzin gleboznawstwa. Ma to związek z ich właściwościami strukturalnymi i funkcyjnością [5]. Do najzasobniejszych źródeł substancji humusowych w przyrodzie należą torfy i węgle brunatne [3]. Jednakże w praktyce, większość węgli brunatnych zawiera stosunkowo niewielkie ilości frakcji rozpuszczalnych. W związku z tym, podejmowane są próby konwersji materiałów zawierających nierozpuszczalne huminy, w surowce o niższej masie cząsteczkowej, rozpuszczalne w szerszym zakresie pH, a tym samym wyższej użyteczności w wielu zastosowaniach. Jednym ze sposobów jest utlenianie za pomocą silnych utleniaczy. Celem prezentowanych badań było wykazanie możliwości konwersji nierozpuszczalnych frakcji węgla brunatnego za pomocą produktów ubocznych z produkcji nadtlenków organiacznych. Nadtlenki organiczne są stosowane jako utwardzacze nienasyconych żywic poliestrowych (UPR – unsaturated polyester resins). W związku z intensywnym rozwojem rynku tworzyw sztucznych, a w szczególności kompozytów, wzrasta także zapotrzebowanie na nadtlenki. Najpowszechniej stosowanym inicjatorem polimeryzacji UPR jest nadtlenek metylo-etylo ketonu (butanonu-2), który powstaje w wyniku reakcji ketonu i nadtlenku wodoru. Jednym z głównych problemów związanych z tym procesem jest powstająca w znacznych ilościach woda poprodukcyjna, która pochodzi z roztworu nadtlenku wodoru stosowanego w reakcji, a także z samej reakcji tworzenia nadtlenku. W zależności od przyjętej

technologii, wody poprodukcyjnej może powstawać nawet do 30-50 % w stosunku do ilości wytworzonego, gotowego inicjatora nadtlenkowego. Poza nieprzereagowanym nadtlenkiem wodoru, zawiera także pozostałości nadtlenków organicznych oraz plastyfikatorów, stabilizatorów itp., i ze względu na zawartość niebezpiecznych składników w postaci nadtlenków – nawet 10-20 % aktywnego tlenu, musi być unieszkodliwiana. Innowacyjną propozycją prezentowanych badań jest wykorzystanie reakcji utleniającej hydrolizy/depolimeryzacji nierozpuszczalnych związków huminowych za pomocą wody poprodukcyjnej, w efekcie czego traci ona niebezpieczne właściwości, a jednocześnie powstają nowe produkty o potencjalnie dużych możliwościach dalszego wykorzystania. W ramach badań przetwarzano nierozpuszczalne związki huminowe pochodzące z węgla brunatnego. Otrzymane produkty charakteryzowano metodami spektroskopowymi i porównywano z produktami uzyskanymi w wyniku klasycznej ekstrakcji alkalicznej (metoda IHSS).



Rys. 2. Nałożone spektrogramy produktów przetwarzania węgla brunatnego (WB): niebieski - humian potasu otrzymany metodą IHSS, pomarańczowy – ekstrakt otrzymany poprze utlenianie WB 10% wodą poprodukcyjną, czerwony – kwas huminowy otrzymany metodą IHSS

Otrzymane widma wykazują typową sygnaturę humusową: szerokie pasmo O–H ~3300 cm^{-1}, pasma C–H alif. ~2920/2850 cm^{-1} oraz silne pasma COO^- ok. 1565–1570 i 1373–1375 cm^{-1}. Słabe/zanikające C=O ~1700 cm^{-1} wynika z deprotonacji – COOH w soli potasowej. W widmie z utlenionego leonardytu (niebieskie) względna intensywność pasm COO^- (~1567/1374 cm^{-1}) jest nieco wyższa, a udział pasm C–H alif. (~2920/2850 cm^{-1}) mniejszy niż w materiale z surowego WB. Wskazuje to na bardziej utleniony, bardziej karboksylowy charakter produktu – zgodny

z oczekiwanym profilem. W rejonie ~1120–1020 cm^{-1} obecne są pasma C–O (alkohole/polisacharydy) i/lub Si–O (krzemiany) – typowe dla materiałów humusowych pochodzenia węglowego z domieszką składników mineralnych.
Uzyskane wyniki pozwalają stwierdzić iż produktem utleniania węgla brunatnego za pomocą wody poprocesowej jest nowy produkt w postaci płynnej, bogaty w niskocząsteczkowe struktury rozpuszczalne w całym zakresie pH. Analiza FTIR uzyskanych ekstraktów wskazuje, że są one bogate w grupy -COOH i C=O. Ich charakterystyka jest podobna do ekstraktów otrzymywany w klasyczny sposób z leonardytu. Przeprowadzone badania wykazały, że już w stosunkowo łagodnych warunkach. substancje utleniające zawarte w wodzie poprodukcyjnej, mogą przetworzyć nierozpuszczalne związki huminowe zawarte w węglu brunatnym, w nowy produkt, bogaty w niskocząsteczkowe struktury rozpuszczalne w całym zakresie pH. Analiza FTIR uzyskanych ekstraktów wskazuje, że są one bogate w grupy -COOH i C=O. Ich charakterystyka jest podobna do związków huminowych i fulwowych pochodzących z klasycznej ekstrakcji alkalicznej. Poza tym w wyniku reakcji z węglem brunatnym następuje rozkład nadtlenków, a tym samym całkowite unieszkodliwienie wody poprodukcyjnej.

Podziękowanie: Badania współfinansowane przez Narodowe Centrum Badań i Rozwoju w ramach Programu Operacyjnego Inteligentny Rozwój, projekt nr POIR.01.01.01.-00-0913/19.

Literatura:

[1] Perminova, I.V. From Green Chemistry and Nature-like Technologies towards Ecoadaptive Chemistry and Technology. *Pure Appl. Chem*. 2019, 91, 851–864, doi:10.1515/pac-2018-1110.
[2] Weber, J.; Jamroz, E.; Kocowicz, A.; Debicka, M.; Bekier, J.; Ćwieląg-Piasecka, I.; Ukalska-Jaruga, A.; Mielnik, L.; Bejger, R.; Jerzykiewicz, M. Optimized Isolation Method of Humin Fraction from Mineral Soil Material. *Environ. Geochem. Health* 2021, doi:10.1007/s10653-021-01037-3.
[3] Huculak-Mączka, M.; Braun-Giwerska, M.; Nieweś, D.; Mulica, M.; Hoffmann, J.; Hoffmann, K. Torf i węgiel brunatny jako surowce do otrzymywania kwasów humusowych. *Proc. ECOpole* 2018, Vol. 12, No. 2, doi:10.2429/proc.2018.12(2)049;
[4] Stevenson, F.J. *Humus Chemistry: Genesis, Composition, Reactions*; Wiley, 1982; ISBN 978-0-471-09299-5.
[5] de Melo, B.A.G.; Motta, F.L.; Santana, M.H.A. Humic Acids: Structural Properties and Multiple Functionalities for Novel Technological Developments. *Mater. Sci. Eng. C Mater. Biol. Appl*. 2016, 62, 967–974, doi:10.1016/j.msec.2015.12.001.

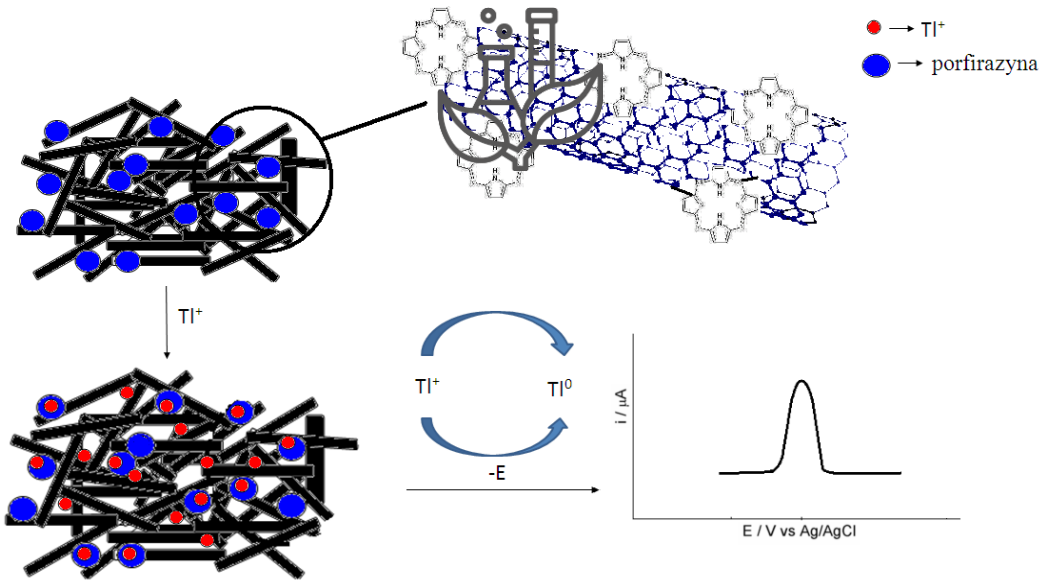
MODYFIKACJA ELEKTRODY GC NANORURKAMI WIELOŚCIENNYMI Z ZAADSORBOWANĄ WARSTWĄ PORFIRAZYNY W ANALIZIE ELEKTROCHEMICZNEJ TALU

Bożena Karbowska[*1], Tomasz Rębiś[1], Joanna Przepióra[1], Anna Modrzejewska-Sikorska[1], Edyta Janeba-Bartoszewicz[2]

[1]Wydział Technologii Chemicznej, Politechnika Poznańska, Berdychowo 4, 60-965 Poznań
[2]Wydział Inżynierii Lądowej i Transportu, Politechnika Poznańska, Piotrowo 3, 61-138 Poznań
[*] bozena.karbowska@put.poznan.pl

Porfirazyny należą do grupy związków makrocyklicznych – porfirynoidów, do których należą również ftalocyjaniny, porfiryny, chloryny, chlorofile oraz korolazyny. Związki makrocykliczne w tym porfirynoidy występują powszechnie w przyrodzie. Przykładem takiego związku może być hem, który bierze udział w rozkładzie nadtlenku wodoru w procesie katalizy, a ponadto stanowi ważną grupę prostetyczną mioglobiny i hemoglobiny. W przemyśle porfirynoidy były dotychczas powszechnie stosowane jako barwniki [1]. Ze względu na zdolność samoorganizacji, samoporządkowania oraz interesujące właściwości fotochemiczne jak i elektrochemiczne, podjęto próby wykorzystania porfirynoidów w nanotechnologii. Jest to związane m.in.: z ich zdolnością do koordynowania i wymiany kationów metali w pierścieniu makrocyklicznym oraz z możliwością podstawienia grupami: alkilowymi, aromatycznymi, hydroksylowymi, aminowymi - części peryferyjnej cząsteczki [2,3].

Elektrodę GC/MWCNT/Pz otrzymano w wyniku naniesienia wielościennych nanorurek węglowych na elektrodę GC, a następnie zaadsorbowaniu na niej cienkiej warstwy porfirazyny. Niekowalencyjne pokrycie nanorurek węglowych porfirazyną nie powoduje zmiany ich struktury elektronowej, gdyż nie zostaje zaburzona hybrydyzacja sp2. Oddziaływania pomiędzy porfirazyną, a nanorukami mają charakter adsorpcyjny. Silne interakcje pomiędzy nanorurkami i porfirazyną są możliwe dzięki makrocyklicznej budowie porfirazyny, posiadającej sprzężone wiązania podwójne, umożliwiające oddziaływania typu π-π z pierścieniami aromatycznymi nanorurek. Na rys. 1 przedstawiono schemat osadzania jonów talu na powierzchni elektrody GC/MWCNT/Pz.



Rys. 1. Schemat osadzania się jonów talu na powierzchni elektrody GC/MWCNT/Pz

Elektroda modyfikowana GC/MWCNT/Pz wykazywała blisko 6-krotną poprawę sygnału prądowego pochodzącego od utlenienia zredukowanego talu w porównaniu do elektrody GC. Uzyskane wyniki badań wskazują, że elektroda GC/MWCNT/Pz wykazuje zwiększoną czułość względem Tl(I) w porównaniu do elektrody niepoddanej takiej modyfikacji. Ponadto zmodyfikowana w ten sposób elektroda wyróżnia się powtarzalnością i liniowością pomiarów oraz selektywnością i możliwością jej wykorzystania do detekcji innych metali ciężkich takich jak: Cd, Pb, Cu.

Praca finansowana przez Ministerstwo Nauki i Szkolnictwa Wyższego.
Finansowanie : 0911/SBAD/2504

Literatura:
[1] M. Kryjewski, A. Śmigielska, T. Gośliński *Przemysł chemiczny* (2010) 89, 727-733.
[2] S.L.J Michel, B.M Hoffman, S.M Baum, A.G.M Barrett *Prog. Inorg. Chem*. (2002) 473-590.
[3] M.J. Fuchter, C. Zhong, H. Zong, B.M. Hoffman, A.G.M. *Barrett, Aust. J. Chem*.(2008) 61, 235–255.

PODWÓJNE WODOROTLENKI WARSTWOWE JAKO DOMIESZKI DO KOMPOZYTÓW CEMENTOWYCH

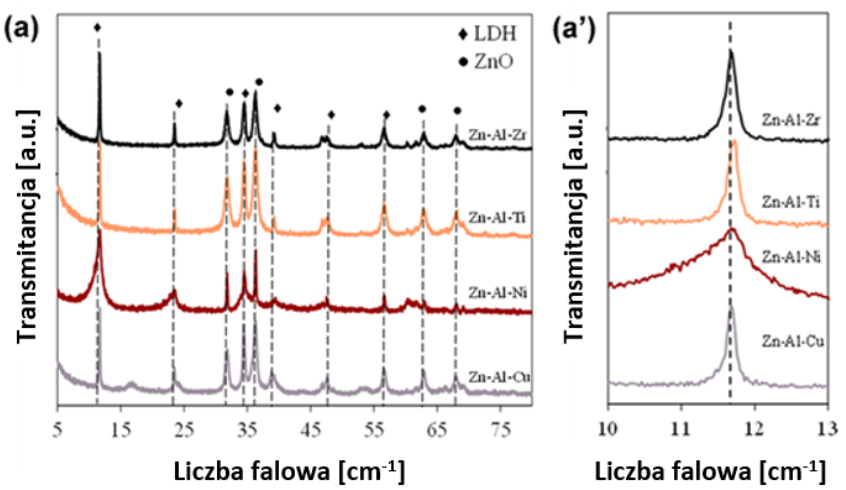
Izabela Klapiszewska[1,*], Dominika Konarska[2], Olga Długosz[3], Agnieszka Ślosarczyk[1], Jan Fořt[4], Teofil Jesionowski[2], Robert Černý[4], Marcin Banach[3], Łukasz Klapiszewski [2,5]

[1] Wydział Inżynierii Lądowej i Transportu, Politechnika Poznańska, Piotrowo 3, 60-965 Poznań
[2] Wydział Technologii Chemicznej, Politechnika Poznańska, Berdychowo 4, 60-965 Poznań
[3] Wydział Inżynierii i Technologii Chemicznej, Politechnika Krakowska, Warszawska 24, 31-155 Kraków
[4] Czech Technical University in Prague, Thákurova 7, 166 29 Praha 6 – Dejvice, Republika Czeska
[5] Interdyscyplinarne Centrum Ekotechnologii, Politechnika Poznańska, Piotrowo 2, 60-965 Poznań
[*] izabela.klapiszewska@put.poznan.pl

W odpowiedzi na ciągłe zapotrzebowanie na materiały charakteryzujące się lepszą wydajnością, podwójne wodorotlenki warstwowe (LDH) zyskały na znaczeniu jako obiecująca alternatywna domieszka przeciwdrobnoustrojowa [1]. LDH charakteryzują się unikalną strukturą składającą się z dodatnio naładowanych warstw przypominających brucyt, z obszarami międzywarstwowymi, w których znajdują się wymienne aniony i cząsteczki wody. Ta wyjątkowa architektura zapewnia LDH wyjątkową elastyczność strukturalną i „projektowalność" chemiczną, co czyni je wysoce adaptowalnymi do szerokiego zakresu zastosowań [2,3]. Pomimo właściwości przeciwdrobnoustrojowych, LDH oferują znacznie szerszy zakres pozytywnego wpływu na materiały budowlane, w tym poprawę wytrzymałości mechanicznej, trwałości i odporności na degradację chemiczną [4-6]. LDH działają jako mikrowypełniacze i czynniki zarodkujące podczas procesu hydratacji cementu, poprawiając mikrostrukturę poprzez redukcję porowatości i ułatwiając tworzenie żelu hydratu krzemianu wapnia (C-S-H). Skutkuje to poprawą wytrzymałości na ściskanie i zginanie, szczególnie we wczesnych etapach utwardzania [7].

W ramach prezentowanych badań zaprojektowano cztery odrębne, podwójne, warstwowe układy wodorotlenków – Zn-Al-Zr (ZAZ), Zn-Al-Ni (ZAN), Zn-Al-Ti (ZAT) oraz Zn-Al-Cu (ZAC) – oraz krótko je scharakteryzowano. W kolejnym etapie produkty te wprowadzono w roli domieszek do kompozytów cementowych, w ilościach: 0,25; 0,50; 0,75 oraz 1,00% wag.

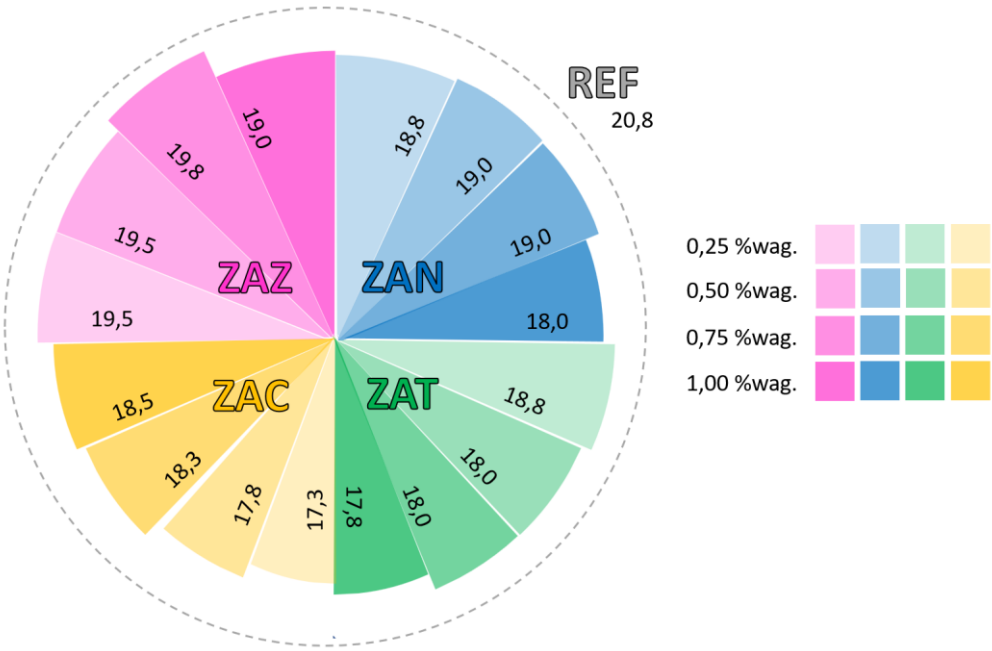
Na rys. 1. przedstawiono krzywe XRD dla wytworzonych podwójnych wodorotlenków warstwowych, z płaszczyznami dyfrakcyjnymi obserwowanymi przy 11,71° (003), 23,52° (006), 34,47° (102), 32,29° (105) oraz 46,87° (108), tym samym potwierdzając utworzenie struktury LDH. Maksima obecne przy 11,71° oraz 23,52° odpowiadają fazie hydrotalkitu zgodnie ze standardowym plikiem JCPDS (JCPDS nr 89-0460).



Rys. 1. Krzywe XRD materiałów Zn-Al zawierające odpowiednie heterozwiązki: Ni^{2+}, Zr^{4+}, Cu^{2+} oraz Ti^{4+}

Z kolei na rys. 2. zaprezentowano zestawienie wielkości rozpływu kompozytów cementowych zawierających różne ilości domieszek, w odniesieniu do kompozytu referencyjnego (bez domieszki – REF). Analizując otrzymane wyniki zaobserwowano, że niezależnie od zastosowanego rodzaju oraz ilości domieszki, wyznaczony rozpływ jest mniejszy niż dla wyjściowego kompozytu (20,8 cm). Najmniejszą różnicę osiągnięto dla kompozytu zawierającego 0,75% wag. ZAZ (19,8 cm), natomiast największą dla 0,25% wag. ZAC (17,3 cm).

Ważnym elementem związanym z zastosowaniem nowego typu domieszek jest ich wpływ na właściwości mechaniczne kompozytów cementowych, których wyniki zestawiono w tabeli 1. Oceniono wpływ badanych materiałów po 3 oraz 28 dniach dojrzewania. W przypadku badań wczesnej wytrzymałości, wyłącznie kompozyty zawierające domieszkę 0,75 oraz 1,00% wag. ZAC charakteryzowały się najniższymi wartościami średniej wytrzymałości na zginanie, co wraz z upływem czasu dojrzewania, uległo zniwelowaniu.



Rys. 2. Graficzna prezentacja wielkości rozpływów zapraw cementowych, dane przedstawione w [cm]

Analiza wyników średniej wytrzymałości na ściskanie wykazała podobną zależność jak w przypadku wytrzymałości na zginanie w zakresie wczesnej wytrzymałości. Po 28 dniach dojrzewania zaobserwowano jednak wyraźny przyrost wytrzymałości mechanicznej. Najwyższą wartość osiągnęła próbka z dodatkiem 1,00% wag. ZAZ, przewyższając próbkę referencyjną o 9,7 MPa.

Tabela 1. Zestawienie wyników gęstości oraz średnich wartości wytrzymałości mechanicznej po 3 oraz 28 dniach dojrzewania próbek

Próbka		Gęstość [g/cm^3]		Średnia wytrzymałość na zginanie [MPa]		Średnia wytrzymałość na ściskanie [MPa]	
		3 dni	28 dni	3 dni	28 dni	3 dni	28 dni
REF		2,32	2,30	5,4±0,3	8,9±0,3	25,7±1,6	54,8±0,9
ZAZ [% wag.]	0,25	2,29	2,23	6,3±0,1	9,4±0,4	34,6±0,8	56,8±3,9
	0,50	2,30	2,25	6,0±0,2	9,6±0,5	33,6±1,8	63,2±3,0
	0,75	2,29	2,22	5,4±0,2	9,3±0,4	31,2±0,7	63,2±2,4
	1,00	2,30	2,24	5,4±0,4	9,1±0,4	32,1±0,9	64,5±1,7
	0,25	2,34	2,27	5,1±0,4	8,7±0,4	29,1±0,7	55,9±3,6

ZAN [% wag.]	0,50	2,31	2,29	5,3±0,2	9,1±0,5	31,4±0,7	56,3±1,9
	0,75	2,29	2,28	5,1±0,1	9,6±0,2	29,3±1,4	56,7±2,4
	1,00	2,34	2,26	6,1±0,3	9,3±0,2	32,6±0,6	57, ±2,5
ZAT [% wag.]	0,25	2,32	2,22	5,5±0,2	9,2±0,5	32,3±0,7	57,8±2,2
	0,50	2,30	2,24	5,8±0,2	8,9±0,5	34,2±0,7	56,3±2,5
	0,75	2,32	2,25	5,7±0,6	8,9±0,5	32,3±1,5	58,3±3,3
	1,00	2,24	2,22	5,5±0,1	8,8±0,4	29,5±0,9	56,7±1,5
ZAC [% wag.]	0,25	2,29	2,26	5,4±0,1	9,9±0,5	29,3±2,3	58,7±2,5
	0,50	2,21	2,24	5,2±0,3	9,6±0,6	29,4±0,6	58,5±1,8
	0,75	2,24	2,26	4,3±0,1	9,5±0,6	23,9±0,9	55,4±2,6
	1,00	2,22	2,26	3,6±0,2	9,3±0,4	21,3±0,8	52,3±1,5

Podsumowanie

Zaprezentowane badania przedstawiają praktyczne zastosowanie podwójnych wodorotlenków warstwowych modyfikowanych jonami Ti^{4+}, Zr^{4+}, Ni^{2+} oraz Cu^{2+}. Na podstawie przeprowadzonej charakterystyki fizykochemicznej potwierdzono skuteczne utworzenie struktur LDH. Z kolei w badaniach kompozytów cementowych materiał Zn-Al-Zr w najmniejszym stopniu redukował plastyczność zapraw, osiągając przy tym najwyższe właściwości mechaniczne.

Podziękowania: Praca została zrealizowana dzięki środkom przyznanym przez Ministerstwo Nauki i Szkolnictwa Wyższego na działania statutowe dla Politechniki Poznańskiej.

Literatura:

[1] M.T. Ferreira, E. Soldado, G. Borsoi, M.P. Mendes, I. Flores-Colen, *Appl. Sci*. (2023) 13, 12896.
[2] M.V. Kiamahalleh, A. Alishah, F. Yousefi, S.H. Astani, A. Gholampour, M.V. Kiamahalleh, *Mater. Adv.* (2020) 1, 1835-1840.
[3] M.A. Largeau, R. Mutuku, J. Thuo, *Open J. Civ. Eng*. (2018) 08, 411-425.
[4] L. Djenaoucine, Á. Picazo, M.Á. de la Rubia, A. Moragues, J.C. Gálvez, *Materials* (2024) 17, 1445.
[5] F.K.G. Andrade, T.A.C. Pires, J.J.R. Silva, *Mater. Res. Express* (2023) 10, 025004.
[6] M. Bravo, J.A. Forero, J. Nobre, J. de Brito, L. Evangelista, *Materials* (2021) 14, 938.
[7] M. Soria-Castro, J. Genescá-Llongueras, G. I. Hernández-Bolio, P. Castro-Borges, *RSC Adv.* (2024) 14, 15468-15482.

HYDROLIZATY SKROBI MODYFIKOWANYCH JAKO BIOPOCHODNE ŚRODKI POWIERZCHNIOWO CZYNNE W ZRÓWNOWAŻONEJ TECHNOLOGII BETONU

Emilia Konował[*1], Krystyna Prochaska[1], Marta Sybis[2], Anna Modrzejewska-Sikorska[1]

[1]Wydział Technologii Chemicznej, Politechnika Poznańska, Berdychowo 4, 60-965 Poznań
[2]Uniwersytet Przyrodniczy w Poznaniu, Piątkowska 94 E, 60-649 Poznań
[*]emilia.konowal@put.poznan.pl

Współczesna branża budowlana stoi przed rosnącym wyzwaniem w zakresie zrównoważonego rozwoju, obejmującym zarówno poprawę efektywności technologicznej, jak i redukcję negatywnego wpływu na środowisko. Jednym z kluczowych obszarów jest stosowanie domieszek do betonu, w tym syntetycznych surfaktantów, które, choć skuteczne w kontroli właściwości mieszanki, wykazują ograniczoną biodegradowalność i mogą prowadzić do zanieczyszczenia środowiska wodnego [1]. W dobie rosnącej świadomości ekologicznej coraz większe znaczenie zyskują produkty przyjazne środowisku. Coraz częściej obserwuje się globalny trend wyboru tzw. „zielonych" rozwiązań, mimo ich wyższych kosztów. Do grupy takich zrównoważonych materiałów należą biopolimery [2].

Koncepcja „zielonego betonu", czyli materiału opartego na surowcach naturalnych i odnawialnych, nie jest nowa. Już w czasach starożytnych stosowano dodatki pochodzenia roślinnego w celu poprawy właściwości konstrukcyjnych mieszanek budowlanych. Wiele z tych obiektów zachowało się do dziś, co potwierdza trwałość i stabilność struktur wzbogaconych naturalnymi składnikami [3].

Skrobia stanowi przykład surowca pochodzenia roślinnego, który jest w pełni biodegradowalny i szeroko dostępny. Ze względu na swoje właściwości jest powszechnie wykorzystywana w licznych gałęziach przemysłu, m.in. jako substancja zagęszczająca, koloid ochronny czy stabilizator. W celu rozszerzenia zakresu jej zastosowań stosuje się różne metody modyfikacji fizycznej i chemicznej, które pozwalają nadać jej nowe właściwości, odmienne od tych charakterystycznych dla surowca naturalnego [4].

W odpowiedzi na wyżej wspomniane wyzwania hydrolizaty skrobi modyfikowanej mogą stać się obiecującą, biopochodną alternatywą. Skrobie poddane odpowiednim modyfikacjom chemicznym — takim jak acetylowanie, utlenianie czy usieciowanie, a następnie hydrolizie enzymatycznej — wykazują właściwości powierzchniowo czynne, co pozwala im wspierać procesy rozpraszania i dyspergowania cząstek, a także poprawiać urabialność mieszanki i kontrolować napowietrzenie [5].

Zastosowanie modyfikowanych hydrolizatów skrobi w technologii betonu może więc przynieść podwójną korzyść: poprawę właściwości technologicznych mieszanki oraz zmniejszenie negatywnego wpływu na środowisko, w tym ograniczenie emisji toksycznych pozostałości chemicznych i zmniejszenie zużycia syntetycznych dodatków. Niniejsze badanie koncentruje się na ocenie potencjału tych biopochodnych materiałów jako efektywnej i ekologicznej alternatywy w domieszkach do betonu.

Hydrolizaty skrobi modyfikowanej poprzez acetylowanie, utlenianie i usieciowanie oceniano pod kątem zdolności do obniżania napięcia powierzchniowego i adsorpcji na granicy faz powietrze/woda. Są to kluczowe właściwości dla procesów rozpraszania, zwilżania i kontroli napowietrzenia w układach cementowych.

Aktywność powierzchniową preparatów skrobiowych oznaczano poprzez pomiary równowagowego (metoda pierścienia du Noüy'a) i dynamicznego (analiza kształtu kropli) napięcia powierzchniowego. Badano również wpływ stopnia modyfikacji chemicznej na właściwości powierzchniowe. Przykładowo, pochodne o niskim stopniu acetylacji wykazały wyższą aktywność powierzchniową niż bardziej podstawione hydrolizaty, co może przekładać się na lepsze właściwości reologiczne i wytrzymałościowe betonu. Z kolei badania wykazały, że hydrolizaty skrobi podwójnie modyfikowanych przez utlenienie i acetylację oraz separowanych z wykorzystaniem ultrafiltracji (membrana o cut-off 8 kDa) cechowały się najwyższą aktywnością powierzchniową w układzie powietrze/woda [6]. Aktywność powierzchniowa hydrolizatów skrobiowych może mieć praktyczne zastosowanie w betonie, wpływając na lepsze rozpraszanie cząstek, stabilność napowietrzenia, urabialność, a tym samym potencjalną trwałość materiału. Dzięki temu możliwe jest połączenie korzyści technologicznych z pozytywnym wpływem ekologicznym.

Interakcje hydrolizatów skrobi z modelowymi surfaktantami oceniano pod kątem efektu synergicznego w obniżaniu napięcia powierzchniowego i zwiększaniu nasycenia międzyfazowego. Badania wykazały, że w połączeniu z modelowymi surfaktantami, zwłaszcza kationowymi, jak CTAB, hydrolizaty skrobi mogą wykazywać efekty synergiczne [6]. Dodatek pochodnych skrobi zwiększa nasycenie międzyfazowe i skuteczniej obniża napięcie powierzchniowe w porównaniu do samych surfaktantów syntetycznych. Uzyskane wyniki sugerują możliwość częściowego zastąpienia surfaktantów syntetycznych biopochodnymi odpowiednikami, co pozwala na zachowanie pożądanych właściwości technologicznych i jednoczesne zmniejszenie oddziaływania na środowisko naturalne.

Integracja chemicznie modyfikowanych hydrolizatów skrobi w technologii betonu stanowi przykład potencjalnej synergii funkcjonalności i ekologii. Materiały biopochodne mogą wspierać wydajność domieszek cementowych, zmniejszać zużycie syntetycznych surfaktantów i ograniczać negatywny wpływ na środowisko, przyczyniając się do bardziej zrównoważonego budownictwa.

Badania współfinansowane ze środków Ministerstwa Nauki i Szkolnictwa Wyższego,
nr 0911/SBAD/2507 oraz 0912/SBAD/2501.

Literatura:

[1] V. S. Nagtode, C. Cardoza, A. S.N. Yasin, et. all *ACS Omega* (2023) 8(13), 11674–11699.
[2] J. Plank (2012) Products and Applications of Biopolymers, Janeza Trdine, Croatia.
[3] A.A. Akindahunsi *Acta Technica* (2018) 61:1.
[4] K. Neelam. V. Sharma, S. Lalit *Int. Res. J. Pharm.* (2012) 3(5), 25-31.
[5] M. Sybis, E. Konował, K. Prochaska Energies, (2022) 15(11), 4115.
[6] E. Konował, M. Sybis, K. Prochaska *Materials* (2024) 17(22), 5526.

KOMPOZYTY CHITOZANOWE SIECIOWANE HEMOGLOBINĄ I ALBUMINĄ SUROWICY BYDLĘCEJ Z DODATKIEM BODIPY JAKO POTENCJALNE MATERIAŁY DO ZASTOSOWANIA W PDT

Karolina Kozerska[*1], Aleksander Smolarkiewicz-Wyczachowski[1], Jarosław Piskorz[2], Marta Ziegler-Borowska[1]

[1]Wydział Chemii, Uniwersytet Mikołaja Kopernika w Toruniu, Gagarina 7, 87-100 Toruń
[2]Katedra Chemii Nieorganicznej i Analitycznej, Uniwersytet Medyczny im. Karola Marcinkowskiego w Poznaniu, Rokietnicka 3, 60-806 Poznań
[*]karolinakozerska239@gmail.com

Nowotwory należą do głównych przyczyn zachorowalności i śmiertelności na świecie, a prognozy wskazują na dalszy wzrost liczby zachorowań. Poszukiwanie bardziej selektywnych i skutecznych terapii pozostaje więc priorytetem. Jedną z obiecujących metod jest terapia fotodynamiczna (PDT), wykorzystująca fotouczulacze (PS) aktywowane światłem do generowania reaktywnych form tlenu, selektywnie niszczących komórki nowotworowe. Ograniczeniem wielu PS jest jednak ich słaba rozpuszczalność, agregacja w płynach biologicznych i niewystarczająca selektywność [1].

W odpowiedzi na te wyzwania opracowano nowe biomateriały oparte na chitozanie, sieciowane naturalnymi białkami – hemoglobiną (Hb) i albuminą surowicy bydlęcej (BSA) – oraz funkcjonalizowane fotouczulaczami typu BODIPY. Otrzymane filmy poddano kompleksowej charakterystyce obejmującej analizy spektroskopowe (ATR-FTIR, UV-Vis, fluorescencja), obrazowanie powierzchni (SEM, AFM), badania właściwości mechanicznych, termicznych, pęcznienia, biodegradowalności i zwilżalności. Zbadano także profil uwalniania fotouczulaczy oraz oddziaływania z białkami modelowymi.

Wyniki wykazały, że sieciowanie chitozanu Hb i BSA poprawia jego właściwości mechaniczne i fizykochemiczne, a także zapewnia kontrolowane uwalnianie BODIPY. Materiały charakteryzowały się korzystną bioadhezją, biodegradowalnością i stabilnością w warunkach testowych.

Proponowane kompozyty chitozan–białko–BODIPY mogą stanowić nowy, obiecujący nośnik dla fotouczulaczy, wspierając rozwój skuteczniejszych i bezpieczniejszych terapii fotodynamicznych w leczeniu nowotworów.

Literatura:
[1] W. Zhao, L. Wang, M. Zhang, Z. Liu, C. Wu, X. Pan, Z. Huang, C. Lu, G. Quan *MedComm,* (2024) 5, e603.

OCENA PRZYDATNOŚCI NOWYCH FOTOSENSYBILIZATORÓW WBUDOWUJĄCYCH SIĘ W STRUKTURĘ POLIMEROWĄ DO ZASTOSOWANIA JAKO EFEKTYWNE SKŁADNIKI SYSTEMÓW INICJUJĄCYCH DO OTRZYMYWANIA HYDROŻELOWYCH MATERIAŁÓW POLIMEROWYCH DRUKOWANYCH W TECHNOLOGII 3D

Karolina Kuczyńska[*1], Magdalena Jankowska[1], Joanna Ortyl[1,2,3]

[1]Politechnika Krakowska, Wydział Inżynierii i Technologii Chemicznej, Katedra Biotechnologii i Chemii Fizycznej, ul. Warszawska 24, 31-155 Kraków
[2]Photo4Chem sp. z. o. o., ul. J. Lea 114, 30-133 Kraków
[3]Photo HiTech sp. z. o. o., ul. Bobrzyńskiego 14, 30-348 Kraków
[*]adres e-mail: joanna.ortyl@pk.edu.pl

Technologia druku 3D stanowi jedną z najbardziej rozwijających się dziedzin inżynierii materiałowej, umożliwia uzyskanie surowców o ulepszonych właściwościach. Do najbardziej znanych technik druku 3D należą: SLA (ang. ***S**tereol**i**thogr**a**phy*), SLS (ang. ***S**elective **L**aser **S**intering*), Binder jetting, Material jetting i Vat photopolymerization [1] . Wybór konkretnej metody jest różny w zależności od wykorzystywanego materiału, precyzji druku oraz złożoności struktury. Wybór materiałów jest kluczowy dla funkcjonalności i jakości otrzymanych wydruków, wśród najczęściej stosowanych materiałów znajdują się polimery termoplastyczne, żywice fotoutwardzalne, proszki metaliczne i ceramiczne, a także nowoczesne hydrożele i kompozyty funkcjonalne.

Wśród materiałów wykorzystywanych w druku 3D polimery zajmują szczególne miejsce ze względu na ich wysoką wytrzymałość mechaniczną oraz dużą biodegradowalność. Materiały polimerowe bazujące na diakrylanie glikolu polietylenowego są powszechnie wykorzystywane jako składniki lub matryce w strukturach hydrożelowych, dzięki czemu posiadają dużą elastyczność oraz miękkość. W wyniku tych cech zapotrzebowanie na tego typu materiały jest coraz większe, co stanowi istotny punkt poszukiwania kompozycji hydrożelowych o odpowiednich właściwościach fizykochemicznych.

Druk 3D posiada wiele zastosowań w dziedzinach obejmujących przemysł, medycynę czy architekturę. W przemyśle lotniczym, technologię druku 3D stosuje się do wytwarzania części zamiennych niektórych komponentów lotniczych, takich

jak silniki. W medycynie umożliwia drukowanie skóry, kości, chrząstek, ale także leków i farmaceutyków. Za to w architekturze technologia ta znalazła zastosowanie w tworzeniu makiet budynków czy elementów konstrukcyjnych [2].

Niniejsza praca dotyczy wykorzystania nowych wysokowydajnych fotosensybilizatorów zaopatrzonych w reaktywne ugrupowania metakrylowe, za sporawą których opracowane molekuły ulegają wbudowaniu w strukturę polimerową. Tym samym mogą być zastosowane jako efektywne składniki systemów inicjujących do otrzymywania hydrożelowych materiałów polimerowych drukowanych w technologii 3D. Tym samym w pracy zbadano możliwość wykorzystania dwuskładnikowych systemów inicjujących w druku 3D w technologii DLP do otrzymywania hydrożeli polimerowych.

Badania finansowane w ramach konkursu nr 2024/ABM/03/KPO/ nr projektu KPOD.07.07-IW.07-0125/24 pt.: „Tytuł Przedsięwzięcia: Luminescencyjne teranostyczne związki o działaniu przeciwnowotworowym, czyli połączenie terapii fotodynamicznej i diagnostyki poprzez obrazowanie w jednej cząsteczce oraz opracowanie drukowanych 3D miejscowych systemów mikroigłowych celem zapewnienia precyzyjnej zindywidualizowanej terapii onkologicznej” z Krajowego Planu Odbudowy i Zwiększania Odporności, będącego elementem Inwestycji D3.1.1 Kompleksowy rozwój badań w zakresie nauk medycznych i nauk o zdrowiu, projekt finansowany ze środków Agencji Badań Medycznych. Badania finansowane w ramach projektu finansowanego przez Ministerstwo Nauki i Szkolnictwa Wyższego pt.: „Studenckie koła naukowe tworzą innowacje”, SKN/SP/630040/2025.

Literatura:

[1] P. Lakkala, Siva Ram Munnangi , M. Repka *Additive manufacturing technologies with emphasis on stereolithography 3D printing in pharmaceutical and medical applications: A review. (2023)*

[2] N. Shahrubudina , T.C. Leea, R. Ramlana. *An Overview on 3D Printing Technology: Technological, Materials, and Applications.* (2019)

THE IMMOBILIZATION OF ENZYMES ON ELECTROSPUN NANOFIBROUS MEMBRANES FOR THE FABRICATION OF BIOACTIVE MEMBRANES

Guoqiang Li [*1], Agata Zdarta [1], Teofil Jesionowski[1]

[1]*Wydział Technologii Chemicznej, Politechnika Poznańska, Berdychowo 4, 60-965 Poznań*
[*] *guoqiang.li@put.poznan.pl*

Microplastics (MPs) have become a critical environmental concern in recent years due to their ubiquitous presence in the world's oceans, freshwater, soil, and even in the air [1]. The detection of the exact amount and the detailed analysis of MPs remain problems for scientists worldwide. The preparation of MPs samples requires multiple repetitions of filtration, oxidation and/or enzymatic treatments to remove the co-contaminants in the MPs sample. This multi-step, time-consuming and expensive environmental sample preparation procedure for microplastic analysis requires simplification and standardization. Therefore, this work aims to immobilize enzymes onto nanofibrous membranes to prepare bioactive nanofibrous membranes for the purification of environmental samples for microplastic pollution analysis. In this work, polyvinyl alcohol (PVA)/Chitosan (CS) and PVA/Sodium alginate (SA) composite nanofibrous membranes were fabricated via the electrospinning technique. The morphology and the diameter distribution of the prepared glutaraldehyde (GA) crosslinked PVA/CS and PVA/SA nanofibrous membranes are presented in Fig. 1. The average diameters of GA crosslinked PVA/CS and PVA/SA nanofibers are 86 nm and 96 nm, respectively. Subsequently, laccase was immobilized on the crosslinked PVA/CS and PVA/SA nanofibrous membranes to prepare bioactive nanofibrous membranes. The pristine and enzyme-immobilized PVA/CS and PVA/SA nanofibrous membranes were systematically characterized by scanning electron microscopy (SEM), Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR), thermogravimetric analysis (TGA), zeta potential measurements, water contact angle, enzyme activity measurements, and water flux measurements. It was found that the GA crosslinking enhanced the thermal stability of PVA/CS and PVA/SA nanofibers. The prepared nanofibrous membranes showed high water flux between 1800 L m^{-2} h^{-1} and 2100 L m^{-2} h^{-1}, owing to their high porous structure. The enzyme activity was maintained after

immobilization and the laccase immobilization efficiencies for PVA/CS and PVA/SA nanofibrous membranes were 60% and 56%, respectively. This research is expected to open the doors for the preparation and utilization of membranes containing immobilized enzymes in the efficient pretreatment of MPs from water samples.

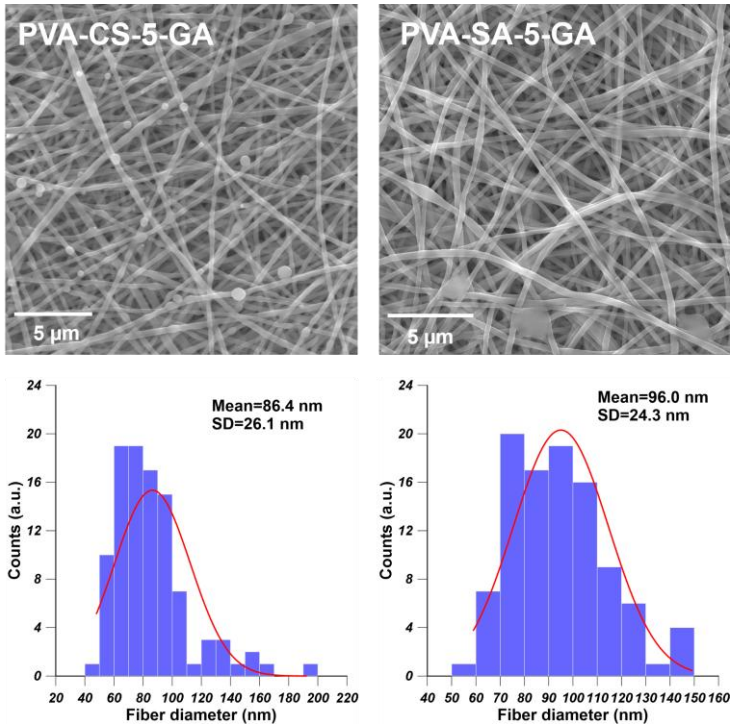


Fig. 1. SEM images and diameter distribution of the GA crosslinked PVA/CS and PVA/SA electropsun nanofibrous membranes.

The authors acknowledge the financial and administrative support of the Polish National Science Centre, grant number 2022/47/D/ST8/02677.

Literature:

[1] J. Liu, L. Zheng Environ. Pollut. (2025) 368, 125700.

CZAS ŻYCIA FLUORESCENCJI SOND W CHARAKTERYZACJI BŁONY KOMÓRKOWEJ W WARUNKACH ODWODNIENIA

Jacek Lyskawa[*1], Emilia Krok[1], Lukasz Piatkowski[1]

[1]*Wydział Inżynierii Materiałowej i Fizyki Technicznej, Insytut Fizyki, Politechnika Poznańska, Piotrowo 3, 61-138 Poznań*
[*]*jacek.lyskawa@doctorate.put.poznan.pl*

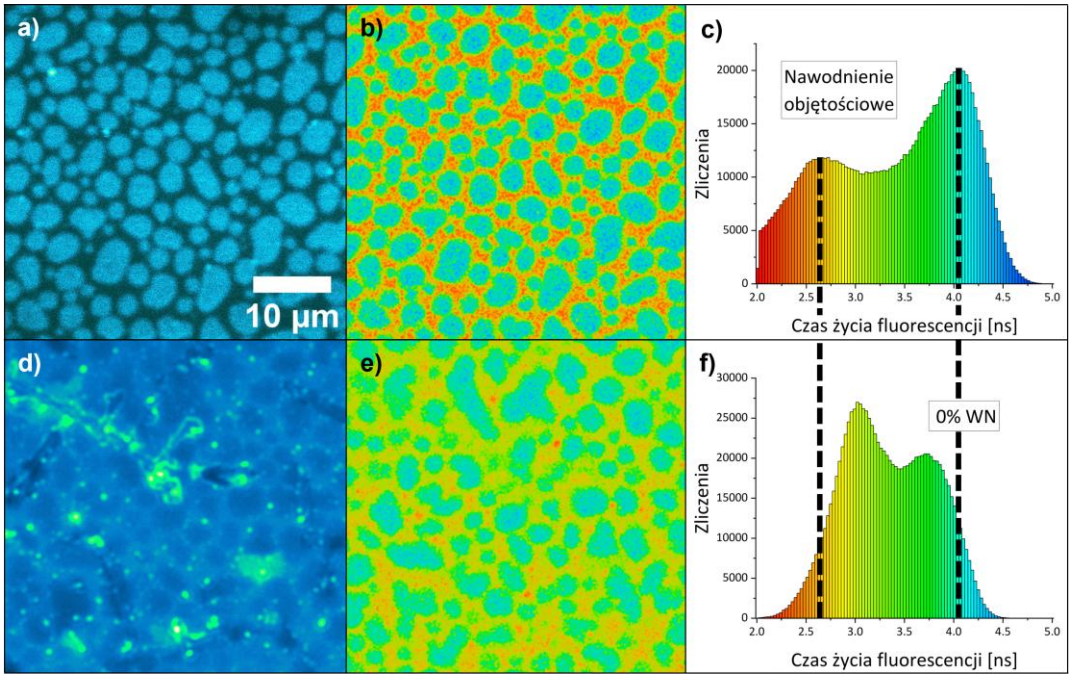
Błony komórkowe stanowią niezwykle złożone układy, zarówno jeśli chodzi o ich skład chemiczny, jak i organizację przestrzenną. Ich szczególną cechą jest zdolność do dynamicznej adaptacji. Właściwości tych struktur ulegają natychmiastowym modyfikacjom pod wpływem różnorodnych czynników, zarówno wewnętrznych, jak i zewnętrznych, takich jak zmiany poziomu nawodnienia czy też wartość pH środowiska, w którym funkcjonują.

W ramach prowadzonych badań wykorzystaliśmy dwuwarstwy lipidowe złożone z 1,2-dimirystoleoil-sn-glicero-3-fosfocholiny (14:1 PC), sfingomieliny z żółtka jajka oraz cholesterolu w proporcji molowej 1:1:1. Osadzono je na podłożu stałym (SLB), osiągając w ten sposób separację fazową, prowadzącą do powstawania obszarów o odmiennym stopniu uporządkowania: domen o charakterze nieuporządkowanym (faza Ld) oraz regionów bardziej uporządkowanych (faza Lo). Analizy przeprowadziliśmy z zastosowaniem mikroskopii obrazowania czasu życia fluorescencji (FLIM). Metoda ta pozwoliła na określenie czasów życia kilku wybranych sond fluorescencyjnych: Atto633-DOPE, selektywnej dla fazy Ld, oraz TopFluoru, który występuje w obu fazach i był sprzężony ze sfingomieliną bądź cholesterolem. Pomiarów dokonaliśmy zarówno w różnych fazach błonowych, jak i przy zmiennych poziomach nawodnienia. Kontrolę nawodnienia zapewniliśmy dzięki precyzyjnej regulacji wilgotności w otoczeniu próbki, zgodnie z procedurą opisaną w [1]. Dodatkowo, wykorzystując rezonansowy transfer energii Förstera (FRET), zbadaliśmy zależności między barwnikami w błonach lipidowych.

Uzyskane rezultaty wskazały, że sposób zachowania TopFluoru zależy od rodzaju cząsteczki, z którą jest związany. W warunkach pełnego nawodnienia błon obserwowano krótsze czasy życia fluorescencji dla TopFluorów związanych z cholesterolem, podczas gdy w przypadku TopFluorów dołączonych do sfingomielin wartości te były wydłużone. Co więcej, technika FLIM pozwoliła także

na rozróżnianie poszczególnych faz błonowych. Dzięki tej technice faza Ld charakteryzowała się niższymi czasami życia fluorescencji w porównaniu z fazą Lo, w której gęstość upakowania lipidów była wyraźnie większa. Proces odwodnienia powodował przesunięcie wartości maksymalnych czasów życia: dla TopFluor-cholesterol oraz Atto633-DOPE przesunięcia te zachodziły w stronę krótszych czasów, natomiast w przypadku TopFluoru-sfingomieliny efekt ten okazał się mniej wyraźny. Dla błon, do których dodaliśmy dwa barwniki: Atto633-DOPE oraz jeden z TopFluorów, zaobserwowaliśmy zjawisko FRET w fazie Ld, prowadzące do znaczącego skrócenia czasów życia w tej fazie i tym samym zwiększające kontrast obrazowania FLIM. Wykorzystując analizę czasów życia oraz efekt FRET, zależny od stanu nawodnienia, zaobserwowaliśmy również migrację cholesterolu [2].

Otrzymane wyniki jednoznacznie potwierdzają, że zastosowanie mikroskopii FLIM umożliwia bardzo precyzyjne śledzenie zmian fizykochemicznych nawet w przypadku sond fluorescencyjnych, które nie należą do klasycznych barwników solwatochromicznych, a więc nie reagują aktywnie na modyfikacje w swoim mikrośrodowisku. Poza aspektem ilościowym, prowadzone pomiary dają także możliwość szczegółowego mapowania przestrzennych zmian w obrębie biomimetycznych błon komórkowych, co w istotny sposób przybliża nas do zrozumienia zachowania ich naturalnych odpowiedników.



Rys. 1. Dehydratacja modelowej błony komórkowej zawierającej barwniki TopFluor-cholesterol i Atto633-DOPE; przedstawiono zachowanie TopFluor-cholesterolu. a-c – warunki pełnego nawodnienia, d–f – 0% względnego nawodnienia (WN). a, d – obrazy fluorescencji; b, e – obrazy FLIM; c, f – histogramy czasów życia uzyskane z obrazów FLIM. Podczas odwodnienia obserwuje się migrację cholesterolu, co prowadzi do odwrócenia faz na obrazach intensywności oraz zmiany proporcji pików w histogramach czasów życia. Przesunięcia pików wynikają ze zmian stopnia nawodnienia błony.

Badania były finansowane przez Narodowe Centrum Nauki (Polska): 2022/46/E/ST4/00132 oraz Ministerstwa Nauki i Szkolnictwa Wyższego (Polska): 0512/SBAD/2420.

Literatura:

[1] Chattopadhyay, Madhurima, et al. *J. Am. Chem. Soc.* (2021), 143, 36, 14551–14562
[2] Orlikowska-Rzeznik, Hanna, et al. *J. Phys. Chem. Lett.* (2024), 15, 16, 4515–4522

CHITOZAN MODYFIKOWANY ADENOZYNĄ JAKO MATERIAŁ DO ZASTOSOWAŃ W STENTACH NACZYNIOWYCH

Klaudia Malisz*[1], Marlena Grodzicka[2], Barbara Kutryb-Zając[3], Beata Świeczko-Żurek[1]

[1]Wydział Inżynierii Mechanicznej i Okrętownictwa, Politechnika Gdańska, G. Narutowicza 11/12, 80-233 Gdańsk
[2]Wydział Chemii, Uniwersytet Mikołaja Kopernika, Gagarina 11, 87-100 Toruń
[3]Katedra i Zakład Biochemii, Gdański Uniwersytet Medyczny, Dębinki 1, 80-211, Gdańsk
[*]klaudia.malisz@pg.edu.pl

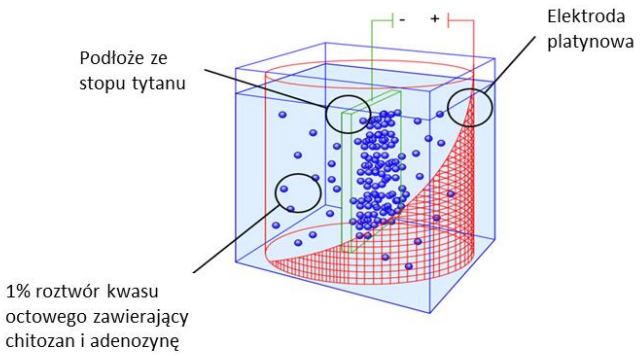
Celem pacy jest wytworzenie bioaktywnej powłoki, która wspiera funkcjonowanie śródbłonka, z potencjalnym zastosowaniem w stentach naczyniowych.

Miażdżyca pozostaje jedną z najczęstszych chorób cywilizacyjnych, charakteryzuje się przewlekłym stanem zapalanym i prowadzi do dysfunkcji śródbłonka naczyniowego, a następnie włóknienia i przebudowy ścian. Odkładanie się blaszek miażdżycowych w tętnicach prowadzi do zwężenia naczyń, a nawet całkowitego zablokowania w nich przepływu krwi [1]. Stenty naczyniowe stanowią powszechnie stosowaną metodę leczenia następstw procesu miażdżycowego. Jednak poważne wyzwania, takie jak restenoza i zakrzepica, nadal ograniczają długoterminową skuteczność stentów, co podkreśla potrzebę opracowania ulepszonych biomateriałów.

Chitozan to naturalnie występujący polisacharyd kationowy, otrzymywany z chityny w procesie deacetylacji. Chitozan jest szeroko stosowanym w implantach biomedycznych, dzięki swojej znakomitej biokompatybilności, biodegradowalności i zdolności adsorpcji białek [2]. Chociaż istnieją doniesienia o potencjalnych problemach z hemokompatybilnością czystego chitozanu, można ją poprawić stosując różne modyfikacje [3]. W celu poprawy odpowiedzi komórkowej na chitozan oraz jego interakcji z krwią, wprowadzono adenozynę. Adenozyna jest purynowym nukleozydem, który odgrywa kluczową rolę w utrzymaniu homeostazy naczyniowej, wykazując działanie przeciwzapalne, przeciwzakrzepowe oraz ochronne względem komórek śródbłonka [4].

Powłoki zostały wytworzone metodą osadzania elektroforetycznego (EPD) na podłożu ze stopu tytanu. Adenozynę wprowadzono podczas procesu EPD w trzech

stężeniach (0.37 mM, 1.87mM, 3.74 mM). Powłoki zostały zbadane przy użyciu skaningowego mikroskopu elektronowego, a uwalnianie substancji czynnej określono za pomocą wysokosprawnej chromatografii cieczowej. Zbadano również właściwości korozyjne materiałów oraz ich zwilżalność. Dodatkowo przeprowadzono badania mechaniczne z wykorzystaniem nanoindentera.



Rys. 1. Schematyczne przedstawienie procesu elektroforetycznego osadzania powłoki.

Wszystkie otrzymane powłoki były jednorodne. Adenozyna była uwalniana z powłoki w stężeniach biologicznie istotnych do maksymalnie 24h. Kąt zwilżania wzrósł po modyfikacji, co może potencjalnie zmniejszać adhezję płytek krwi. Dodatkowo uzyskano bardziej dodatnie wartości potencjału korozyjnego, co wskazuje na lepszą odporność korozyjną w porównaniu do czystego chitozanu. Zaobserwowano również wzrost sztywności powłoki i jej modułu Younga.

Literatura:

[1] A. Beręsewicz, A. Skierczyńska. Choroby serca i naczyń (2006) 3, 1-6.

[2] K. Malisz, B. Świeczko- Żurek, J.M. Olive, G. Pecastaings, A. Sionkowska, A. Laska, G. Gajowiec *Mater Chem Phys* (2024) 315, 128984.

[3] V. Balan, L. Verestiuc *Eur Polym J* (2014) 53, 171–188.

[4] A. Jedrzejewska, A. Kawecka, A. Braczko, M. Romanowska-Kocejko, K. Stawarska, M. Deptuła, M. Zawrzykraj, M. Franczak, et al. *Int J Mol Sci* (2023) 24, 13140.

SYNTEZA ŻELOWYCH ELEKTROLITÓW POLIMEROWYCH ZAWIERAJĄCYCH SOLE CHOLINY

Julia Marecka[*1], Alicja Dropińska[1], Adam Borwin[1], Xymena Gross[1], Jakub Tomasz[1], Joanna Fijałkowska[1], Julianna Czerniawska[1], Beata Sikora[1], Piotr Gajewski[*1], Katarzyna Szcześniak[1], Agnieszka Marcinkowska[1]

[1]Wydział Technologii Chemicznej, Politechnika Poznańska, Berdychowo 4, 60-965 Poznań
[*]@julia.marecka@student.put.poznan.pl, piotr.gajewski@put.poznan.pl

Hydrożele stanowią klasę materiałów zbudowanych z trójwymiarowej sieci polimerowej spęcznionej wodą. Dzięki swoim unikalnym właściwościom fizykochemicznym znajdują szerokie zastosowanie w chemii materiałowej, technologii polimerów oraz inżynierii biomateriałów funkcjonalnych [1, 2].

Jednym z kluczowych czynników decydujących o ich właściwościach użytkowych jest kompatybilność pomiędzy składnikami układu, warunkująca jednorodność struktury, stabilność fazową oraz właściwości mechaniczne i transportowe hydrożelu. Odpowiednia mieszalność umożliwia połączenie cech różnych komponentów, pozwalając na uzyskanie optymalnego kompromisu pomiędzy elastycznością a wytrzymałością mechaniczną, przezroczystością i odpornością chemiczną. Jednorodna struktura materiału, utrzymująca się w szerokim zakresie temperatur, gwarantuje stabilność jego właściwości mechanicznych. Ograniczona mieszalność prowadzi natomiast do separacji faz, skutkującej pogorszeniem parametrów użytkowych, w tym wyciekiem elektrolitu z matrycy polimerowej [3, 4, 5]. Na te właściwości wpływa zarówno natura łańcuchów polimerowych i gęstość usieciowania sieci, jak i obecność dodatków oraz warunki środowiskowe, takie jak pH czy siła jonowa roztworu [6, 7].

Z tego względu kompatybilność pomiędzy składnikami hydrożelowych elektrolitów polimerowych (HPE) stanowi kluczowy czynnik w projektowaniu materiałów o określonych, pożądanych właściwościach strukturalnych i użytkowych.

Dzięki związanej w strukturze żelu wodzie, mają one zdolność do przewodzenia jonów i mogą być wykorzystywane jako hydrożelowe elektrolity polimerowe (HPE), stanowiąc obiecujące materiały dla zastosowań elektrochemicznych i bioelektronicznych. W kontekście ich użycia w urządzeniach magazynujących

energię, takich jak kondensatory elektrochemiczne, kluczowe znaczenie ma uzyskanie układów charakteryzujących się wysokim przewodnictwem jonowym.

W ostatnich latach szczególne zainteresowanie badaczy wzbudzają sole choliny, które mogą znaleźć zastosowanie jako elektrolity w hydrożelowych układach polimerowych. Związki te, a w szczególności chlorek choliny, dzięki wysokiej biokompatybilności oraz zdolności do tworzenia roztworów głęboko eutektycznych, stanowią obiecujące komponenty w syntezie żelowych elektrolitów polimerowych [8, 9, 10].

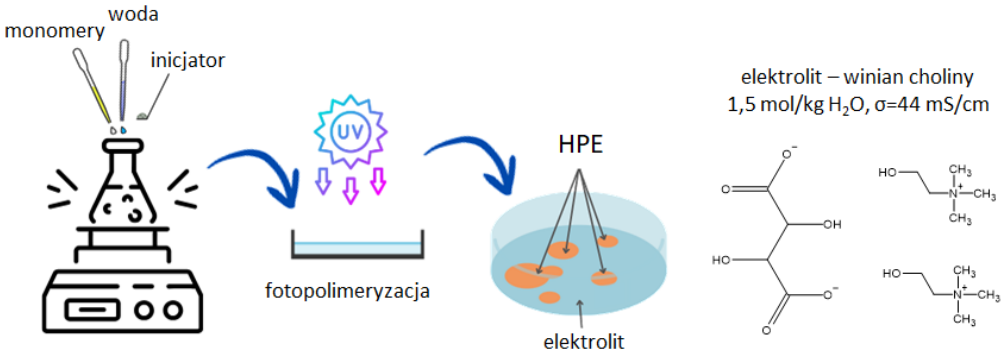
Interesującym i dynamicznie rozwijającym się kierunkiem badań jest synteza nowych soli choliny o przyjaznym dla środowiska charakterze, przeznaczonych do zastosowania w otrzymywaniu hydrożelowych elektrolitów polimerowych (HPE). Związki te, w przypadku ewentualnego wycieku elektrolitu, nie stanowią zagrożenia ani dla użytkownika, ani dla środowiska naturalnego, co czyni je atrakcyjną alternatywą dla tradycyjnych elektrolitów o wyższej toksyczności. Jako substraty do syntezy takich soli mogą być wykorzystywane różnorodne kwasy organiczne, co umożliwia projektowanie materiałów o kontrolowanych właściwościach fizykochemicznych, wysokiej biokompatybilności oraz określonym stopniu biodegradowalności [11].

Celem niniejszej pracy była synteza hydrożelowych elektrolitów polimerowych (HPE) zawierających sole choliny oraz wstępna ocena ich właściwości fizykochemicznych. Badania ukierunkowano na określenie potencjalnych możliwości zastosowania otrzymanych materiałów w konstrukcji kondensatorów elektrochemicznych. Szczególną uwagę poświęcono analizie właściwości mechanicznych oraz ocenie przewodnictwa jonowego otrzymanych HPE, jako kluczowych parametrów decydujących o ich przydatności w urządzeniach magazynujących energię.

W ramach badań opracowano skład kompozycji fotoutwardzalnej opartej na metakrylanie 2-hydroksyetylu (HEMA) oraz pochodnych metakrylanu choliny (MPChol-500, DMPChol-500, HEMA-PChol), a następnie przeprowadzono syntezę hydrożeli polimerowych metodą fotopolimeryzacji *in situ*, umożliwiającą uzyskanie jednorodnych materiałów o kontrolowanej strukturze sieci polimerowej.

W kolejnym etapie prowadzono proces wymiany wody na wodny elektrolit, tj. winian choliny o stężeniu 1,5 mol/kg H_2O. Schemat otrzymania HPE pokazano na rysunku 1.

Makroskopowe obserwacje otrzymanych próbek, wraz z wartościami ich przewodnictwa jonowego, zestawiono w tabeli 1. Jak można zauważyć otrzymane próbki żelowych elektrolitów polimerowych różniły się pod względem elastyczności, przezroczystości oraz integralności mechanicznej. W zależności od składu kompozycji wykazywały również zróżnicowane przewodnictwo jonowe w zakresie od 2,6 do 9,5 mS/cm, co stanowi około 6–22% przewodnictwa samego elektrolitu wodnego.



Rys. 1. Schemat przedstawiający metodę otrzymywania hydrożelowych elektrolitów polimerowych

Tabela 1. Skład kompozycji fotoutwardzalnej do syntezy hydrożeli polimerowych oraz przewodnictwo jonowe (σ_{HPE}) otrzymanych hydrożelowych elektrolitów polimerowych wraz z ich charakterystyką.

skład mieszaniny monomerów	σ_{HPE} [mS/cm]	obserwacje żeli zawierających elektrolit
10% DMPChol-500 20% HEMA	5,8	elastyczny, słaby mechanicznie, półprzezroczysty
10% MPChol-500 20% HEMA	9,5	elastyczny, nieco kruchy, przezroczysty
5% HEMA-PChol 25% HEMA	5,6	niska elastyczność, przezroczysty
15% MPChol-500 15% HEMA	2,6	elastyczny, półprzeźroczyste
15% DMPChol-500 15% HEMA	2,9	bardzo kruchy, słaby mechanicznie, separacja faz

Na podstawie przeprowadzonych badań i obserwacji stwierdzono, że HEMA, jako główny liniowy monomer hydroksylowy, zapewnia dobrą kompatybilność matrycy polimerowej z wodnym elektrolitem. Spośród zastosowanych w HPE pochodnych metakrylanu choliny, monomer DMPChol-500 umożliwił otrzymanie materiałów o

lepszych właściwościach mechanicznych, choć ich przewodnictwo jonowe było nieco niższe w porównaniu z próbkami zawierającymi MPChol-500. W przypadku wszystkich badanych HPE nie zaobserwowano wycieku elektrolitu, co można przypisać zastosowaniu w strukturze matrycy polimerowej monomeru opartego na cholinie, sprzyjającego kompatybilności fazowej układu.

Spośród badanych układów najlepsze właściwości wykazał HPE zawierający 10% monomeru DMPChol-500. Materiał ten charakteryzuje się umiarkowanym przewodnictwem jonowym przy jednocześnie korzystnych właściwościach mechanicznych, co sugeruje możliwość zwiększenia stężenia elektrolitu w tym układzie, a tym samym podniesienia przewodnictwa bez pogorszenia integralności strukturalnej hydrożelu.

Badanie zostało sfinansowane przez Ministra Nauki i Szkolnictwa Wyższego RP w ramach Programu „Studenckie koła naukowe tworzą innowacje”.

Literatura:

[1] Peppas, N.A. et al. *Eur. J. Pharm. Biopharm*. (2000), 1, 27-46.
[2] Caló, E. & Khutoryanskiy, V.V. *Eur. Polym. J*. (2015), 65, 252-267.
[3] Ahmed, E.M. *J. Adv. Res*., (2015) 6, 105-121.
[4] Gong, J.P. *Soft Matter* (2010) 6, 2583-2590.
[5] Utracki, L.A. (1989). *Hanser*.
[6] Francisco, M. et al. *Annu. Rev. Chem. Biomol. Eng.* (2013).
[7] Chen, H. et al. *Biomacromolecules* (2010).
[8] Zhang, Q. et al. *Polymers* (2020).
[9] Yu, D. et al. (2022).
[10] Makhlooghiazad, F. et al. *Adv. Energy Mater*. (2020).
[11] Bryant, S. J., Anseth, K. S., (2002).

BIOPOLIMEROWE POWŁOKI NA BAZIE CHITOZANU I NANOCELULOZY DO IMPREGNACJI TEKTURY

Joanna Młodziejewska[*1], Magdalena Woźniak [1], Renata Dobrucka [2], Izabela Ratajczak [1]

[1] Katedra Chemii, Wydział Leśny i Technologii Drewna, Uniwersytet Przyrodniczy w Poznaniu, Wojska Polskiego 75, 60-625 Poznań
[2] Katedra Jakości Produktów Przemysłowych i Opakowań, Instytut Nauk o Jakości, Uniwersytet Ekonomiczny w Poznaniu, Al. Niepodległości 10, 61-875 Poznań
[*]joanna.mlodziejewska@up.poznan.pl

Wyroby z tworzyw sztucznych, a w szczególności nietrwałe produkty jednorazowego użytku wykazują negatywny wpływ na wszystkie elementy biosfery [1]. Zgodnie z „Dyrektywą Parlamentu Europejskiego i Rady (UE) 2019/904 z dnia 5 czerwca 2019 r. w sprawie ograniczenia wpływu niektórych produktów z tworzyw sztucznych na środowisko, państwa członkowskie są zobowiązane do ograniczania konsumpcji takich wyrobów, wprowadzania zakazów dla wybranych kategorii materiałów oraz rozwijania systemów ponownego użycia i recyklingu [2]. Realizacja wymogów unijnych, gospodarki o obiegu zamkniętym i idei *„zero waste”* oznacza dla producentów opakowań z tworzyw sztucznych głęboką zmianę. Naturalne polimery takie jak skrobia, żelatyna, agar oraz chitozan stanowią alternatywę dla opakowań z tworzyw sztucznych [3–6]. Papier i tektura, jako materiały naturalne pochodzące z odnawialnych surowców, doskonale wpisują się w te ramy. Ich uniwersalność możliwość eko-projektowania oraz prośrodowiskowe prowadzenie procesów produkcyjnych sprawiają, że rozwiązania lignocelulozowe stają się naturalnym wyborem zarówno producentów, jak i konsumentów. Zastosowanie dodatkowych powłok na powierzchni tektury poprawia ponadto właściwości mechaniczne i użytkowe opakowań [7–9].

Celem pracy było opracowanie formulacji opartych na chitozanie, nanocelulozie oraz dodatkach o aktywności biologicznej, przeznaczonych do powlekania niebielonej tektury. Chitozan to naturalny biopolimer pochodzący z odpadów przemysłu spożywczego, wykazujący bardzo dobre właściwości powłokotwórcze [8,10]. Nanoceluloza, otrzymywana z celulozy, charakteryzuje się wysoką wytrzymałością, małą gęstością i dużą elastycznością [11–13]. Kofeina to naturalny

alkaloid roślinny, który wykazuje aktywność przeciwdrobnoustrojową, dzięki czemu bywa wykorzystywana jako składnik materiałów bioaktywnych [14]. Kwas galusowy, powszechny polifenol roślinny, łączy silne właściwości antyoksydacyjne z działaniem przeciwbakteryjnym [15,16]. W badaniach przygotowano i scharakteryzowano układy impregnacyjne na bazie chitozanu modyfikowane nanowłóknami celulozowymi i wzbogacone kofeiną oraz kwasem galusowym, które nanoszono na powierzchnię niebielonej tektury. Następnie, oceniano właściwości mechaniczne tekstury, jej cechy strukturalne (w tym analiza FTIR i SEM) oraz parametry absorpcji wody ($Cobb_{60}$). Istotną poprawę właściwości barierowych tektury uzyskano dzięki zastosowanej nanocelulozie. Wprowadzenie nanocelulozy do matrycy chitozanowej znacząco ograniczyło absorpcję wody przez powierzchnię tektury. Impregnacja tektury formulacją chitozanu, nanocelulozy, kofeiny i kwasu galusowego wpłynęło na zwiększenie odporności na przepuklenie materiału. Uzyskane rezultaty wskazują na wysoki potencjał zastosowanych formulacji w materiałach opakowaniowych. Dalsze badania mogą przyczynić się do stworzenia skutecznych, naturalnych powłok do tektury, które wpisują się w aktualne potrzeby zrównoważonego rozwoju oraz ochrony środowiska.

Literatura:

[1] Kasznik, D.; Łapniewska, Z. The End of Plastic? The EU's Directive on Single-Use Plastics and Its Implementation in Poland. *Environ Sci Policy* **2023**, *145*, 151–163, doi:10.1016/J.ENVSCI.2023.04.005.

[2] Dyrektywa Parlamentu Europejskiego i Rady 2019/904 z dnia 5 czerwca 2019 r. w sprawie ograniczenia wpływu niektórych wyrobów z tworzyw sztucznych na środowisko; UE: Bruksela, Belgia, 2019

[3] Zhao, R.; Guan, W.; Zheng, P.; Tian, F.; Zhang, Z.; Sun, Z.; Cai, L. Development of Edible Composite Film Based on Chitosan Nanoparticles and Their Application in Packaging of Fresh Red Sea Bream Fillets. *Food Control* **2022**, *132*, 108545, doi:10.1016/J.FOODCONT.2021.108545.

[4] Fu, B.; Mei, S.; Su, X.; Chen, H.; Zhu, J.; Zheng, Z.; Lin, H.; Dai, C.; Luque, R.; Yang, D.P. Integrating Waste Fish Scale-Derived Gelatin and Chitosan into Edible Nanocomposite Film for Perishable Fruits. *Int J Biol Macromol* **2021**, *191*, 1164–1174, doi:10.1016/J.IJBIOMAC.2021.09.171.

[5] Barik, M.; BhagyaRaj, G.V.S.; Dash, K.K.; Shams, R. A Thorough Evaluation of Chitosan-Based Packaging Film and Coating for Food Product Shelf-Life Extension. *J Agric Food Res* **2024**, *16*, doi:10.1016/j.jafr.2024.101164.

[6] Rizal, S.; Yahya, E.B.; Abdul Khalil, H.P.S.; Abdullah, C.K.; Marwan, M.; Ikramullah, I.; Muksin, U. Preparation and Characterization of Nanocellulose/Chitosan Aerogel Scaffolds Using Chemical-Free Approach. *Gels* **2021**, *7*, doi:10.3390/gels7040246.

[7] Ling, N.Y.; Ilyas, R.A.; Jalil, R.; Ibrahim, R.; Hawanis, H.S.N.; Azriena, H.A.A.; Majid, R.A.; Hassan, N.H.M.; Atikah, M.S.N.; Nordin, A.H. Enhancing Papermaking with Nanocellulose and Chitosan: Synergistic Approaches for Eco-Friendly Production. *Sustainable Materials and Technologies* 2025, *43*.

[8] Vrabič-Brodnjak, U.; Yavorov, N.; Lasheva, V.; Todorova, D. Chitosan-Coated Packaging Papers—Strength and Thermal Stability. *Coatings* **2023**, *13*, doi:10.3390/coatings13050828.

[9] Deshwal, G.K.; Panjagari, N.R.; Alam, T. An Overview of Paper and Paper Based Food Packaging Materials: Health Safety and Environmental Concerns. *J Food Sci Technol* 2019, *56*, 4391–4403.

[10] Rinaudo, M. Chitin and Chitosan: Properties and Applications. *Progress in Polymer Science (Oxford)* 2006, *31*, 603–632.

[11] Emenike, E.C.; Iwuozor, K.O.; Saliu, O.D.; Ramontja, J.; Adeniyi, A.G. Advances in the Extraction, Classification, Modification, Emerging and Advanced Applications of Crystalline Cellulose: A Review. *Carbohydrate Polymer Technologies and Applications* 2023, *6*.

[12] George, J.; Sabapathi, S.N. Cellulose Nanocrystals: Synthesis, Functional Properties, and Applications. *Nanotechnol Sci Appl* **2015**, *8*, 45–54, doi:10.2147/NSA.S64386.

[13] Gao, Q.; Wang, J.; Liu, J.; Wang, Y.; Guo, J.; Zhong, Z.; Liu, X. High Mechanical Performance Based on the Alignment of Cellulose Nanocrystal/Chitosan Composite Filaments through Continuous Coaxial Wet Spinning. *Cellulose* **2021**, *28*, 7995–8008, doi:10.1007/s10570-021-04009-z.

[14] Salas-Ambrosio, P.; Vexler, S.; Rajalakshmi, P.S.; Chen, I.A.; Maynard, H.D. Caffeine and Cationic Copolymers with Antimicrobial Properties. *ACS Bio and Med Chem Au* **2023**, *3*, 189–200, doi:10.1021/acsbiomedchemau.2c00077.

[15] Chanwitheesuk, A.; Teerawutgulrag, A.; Kilburn, J.D.; Rakariyatham, N. Antimicrobial Gallic Acid from Caesalpinia Mimosoides Lamk. *Food Chem* **2007**, *100*, 1044–1048, doi:10.1016/j.foodchem.2005.11.008.

[16] Bhuia, M.S.; Rahaman, M.M.; Islam, T.; Bappi, M.H.; Sikder, M.I.; Hossain, K.N.; Akter, F.; Al Shamsh Prottay, A.; Rokonuzzman, M.; Gürer, E.S.; et al. Neurobiological Effects of Gallic Acid: Current Perspectives. *Chinese Medicine (United Kingdom)* 2023, *18*.

NANOSTRUKTURY SELENU – OD SYNTEZY DO ZASTOSOWAŃ W KOMPOZYTACH POLIMEROWYCH

Grzegorz Fuć[1], **Anna Modrzejewska-Sikorska**[*1], Mariola Robakowska[1], Izabela Kruszelnicka[2], Dobrochna Ginter-Kramarczyk[2], Emilia Konował[1], Bożena Karbowska[1]

[1]Wydział Technologii Chemicznej, Politechnika Poznańska, Berdychowo 4, 60-965 Poznań
[2]Wydział Inżynierii Środowiska i Energetyki, Berdychowo 4, 60-965 Poznań
[*]e-mail: anna.modrzejewska-sikorska@put.poznan.pl

Nanostruktury selenu (SeNPs) to cząstki pierwiastkowego selenu lub jego agregatów o wymiarach nanometrycznych, zwykle od kilku do kilkuset nanometrów. W zależności od wybranej metody syntezy i warunków procesowych nanostruktury te mogą przyjmować różnorodne kształty – od typowych sferycznych po pręciki czy wstążki [1,2]. Zróżnicowanie kształtu i rozmiaru wpływa na ich właściwości, czyniąc je przedmiotem intensywnych badań w obszarze nanotechnologii.

SeNPs, podobnie jak inne nanomateriały, wykazują unikalne cechy w porównaniu z makroskopowym selenem. Do najważniejszych należą wysoka aktywność katalityczna, właściwości termo- i piezoelektryczne, właściwości przeciwutleniające, antybakteryjne oraz bardzo dobra foto przewodność. Dzięki temu nanostruktury selenu znajdują zastosowanie w wielu obszarach – od elektroniki i fotoniki, poprzez medycynę oraz farmację, aż po biotechnologię [3,4]. Właściwości SeNPs, takie jak rozmiar, morfologia czy ładunek powierzchniowy, są ściśle związane z wybraną metodą ich otrzymywania. Rozróżnia się dwa główne rodzaje procesów: od góry (*top-down*) oraz od dołu (*bottom-up*). Metoda „od góry" opiera się na przeprowadzeniu licznych procesów fizyczno-mechanicznych, w wyniku których, z bryły o dużych rozmiarach, otrzymuje się nanostruktury o bardzo małych rozmiarach. Metody „od dołu" natomiast opierają się na syntezie nanostruktur od poziomu atomowego lub molekularnego przez procesy chemiczne, fizyczne lub biologiczne. Częściej wykorzystywane są metody *bottom-up* ponieważ za ich pomocą kontrola rozmiarów oraz parametrów otrzymywanych nanostruktur jest znacznie dokładniejsza [5].

W przypadku metod fizycznych stosuje się m.in. obróbkę mikrofalową, elektro osadzanie czy ablację laserową [6-7]. Metody chemiczne polegają na redukcji związków selenu (najczęściej soli) do stabilnych zawiesin koloidalnych, przy udziale kwasu askorbinowego, borowodorku sodu czy hydrazyny, jako reduktorów, oraz środków powierzchniowo czynnych jako stabilizatorów wytworzonych nanostruktur. Wybór odpowiedniego reduktora, stabilizatora i rozpuszczalnika odgrywa kluczową rolę. Alternatywę stanowią metody biologiczne, które są proste, ekonomiczne i przyjazne środowisku. W procesach biosyntezy wykorzystuje się zdolność bakterii do redukcji jonów selenu do nanocząstek. Dodatkowo do wytwarzania SeNPs mogą być używane także grzyby [8,9]. Warto podkreślić, że obiecującą rolę w procesie otrzymywania nanostruktur selenu mogą pełnić surowce odnawialne, takie jak lignina, skrobia czy guma arabska, które dzięki swojej dostępności, niskim kosztom i właściwościom stabilizującym mogą stanowić alternatywę dla klasycznych stabilizatorów.

W ramach badań przeprowadzono redukcję związków selenu (SeO_2, Na_2SeO_3 i Na_2SeO_4), z wykorzystaniem kwasu askorbinowego jako reduktora prekursorów selenu oraz biopolimerów - lignosulfonianów, skrobi i gumy arabskiej jako stabilizatorów wytworzonych nanostruktur.

Dla otrzymanych SeNPs przeprowadzono szczegółową analizę fizykochemiczną, m.in. wykonano widma UV-Vis i rozkłady wielkości cząstek, a następnie wykorzystano je jako dodatek do materiałów polimerowych. Powłoka selenowa stanowi bowiem obiecującą opcję modyfikacji powierzchni, mogącą przyczynić się m.in. do zmniejszenia adhezji bakterii do podłoża, które zostało nią pokryte. Dla otrzymanych materiałów kompozytowych wyznaczono swobodną energię powierzchniową wykorzystując pomiar kąta zwilżania powierzchni, sprawdzono chropowatość oraz połysk, a także zbadano właściwości bakteriobójcze.

Modyfikacja nanostrukturami selenu w formie koloidu wpłynęła na właściwości fizykochemiczne materiału kompozytowego, nadając mu pożądane cechy bakteriobójcze. W zależności od rodzaju zastosowanego koloidu, wprowadzenie nanocząstek selenu spowodowało obniżenie połysku i zwiększenie chropowatości powierzchni, a także nasiliło udział oddziaływań polarnych, bądź przyczyniło się do zwiększenia połysku i wygładzenia powierzchni materiału, jednocześnie obniżając wartość energii swobodnej powierzchniowej, co skutkowało nadaniem jej charakteru hydrofobowego. Kluczowe znaczenie miał przy tym odpowiedni dobór

metody otrzymywania koloidu, ponieważ sposób syntezy nanocząstek selenu determinował ich rozmiar, kształt oraz stabilność, a tym samym bezpośrednio wpływał na właściwości uzyskanej powierzchni kompozytu. Przeprowadzone badania wykazały, że modyfikacja pożywki odżywczej koloidami nanostruktur selenu skutecznie ograniczała rozwój mikroorganizmów. W próbkach kontrolnych, pozbawionych dodatku nanoselenu, obserwowano intensywny wzrost kolonii bakteryjnych, natomiast w próbkach zmodyfikowanych liczebność kolonii ulegała wyraźnemu obniżeniu. W jednym przypadku efekt bakteriobójczy miał charakter umiarkowany, w innym zaś zahamowanie wzrostu bakterii było niemal całkowite. Działanie to było widoczne zarówno w niższej, jak i w wyższej temperaturze inkubacji (odpowiednio 22°C i 37°C), co potwierdzało stabilność i skuteczność SeNPs jako czynnika modyfikującego. Uzyskane wyniki jednoznacznie potwierdzały, że zastosowanie nanostruktur selenu stanowiło efektywną strategię ograniczania rozwoju kolonii bakteryjnych, natomiast opracowane materiały mogą znaleźć zastosowanie w inżynierii powłok polimerowych, charakteryzujących się ograniczoną akumulacją zanieczyszczeń, podwyższoną odpornością mechaniczną oraz trwałym działaniem przeciwdrobnoustrojowym.

Praca finansowana przez Ministerstwo Nauki i Szkolnictwa Wyższego,
nr 0911/SBAD/2504 oraz 0912/SBAD/2503.

Literatura:

[1] A. Presentato, E. Piacenza, M. Anikovskiy, M. Cappelletti, D. Zannoni, R.J. Turner *New Biotechnol.* (2018) 41, 1–8.

[2] D.A. Serov, V.V. Khabatova, V. Vodeneev, R. Li, S.V. Gudkov, *Materials* (2023) 16, 5363.

[3] S.K. ElSheikh, E.-SG. Eid, A.M. Abdelghany, D. Abdelaziz, *BMC Oral Health* (2024) 24, 1245.

[4] M.K.Y. Soliman, S.S. Salem, *BMC Biotechnology* (2025) 25, 51.

[5] I. Maliszewska, *Biotechnologia* (2013) 3, 1025–1030.

[6] O.A. Fahad, F.A. Abdulkareem, A.S. Mohammed, O.A. Kareem, Int. J. Nanosci. Nanotechnol. (2021) 20, 2150055.

[7] M. Panahi-Kalamuei, M. Salavati-Niasari, Z. Zarghami, M. Mousavi-Kamazani, H. Taqriri, A. Mohsenikia, *J. Mater. Sci. Mater. Electron.* (2015) 26, 2851–2860.

[8] R. Gui, H. Jin, *Coord. Chem. Rev.* (2025) 535, 216626.

[9] A. Singh, P. Dey, H. Mihara, N.T. Prakash, R. Prakash, *Biomass Convers. Biorefinery* (2025) 15, 9581–9598.

EKOLOGICZNE SORBENTY NA BAZIE KORKA ODPADOWEGO I NATURALNYCH ROZPUSZCZALNIKÓW GŁĘBOKO EUTEKTYCZNYCH DO EKSTRAKCJI i OZNACZANIA ALERGENÓW ZAPACHOWYCH

Daria Mysiak[*1], Justyna Werner[1], Julia Płatkiewicz[1], Agnieszka Zgoła-Grześkowiak[1],
Mariusz Sandomierski[1], Łukasz Ławniczak[1], Justyna Płotka-Wasylka[2]

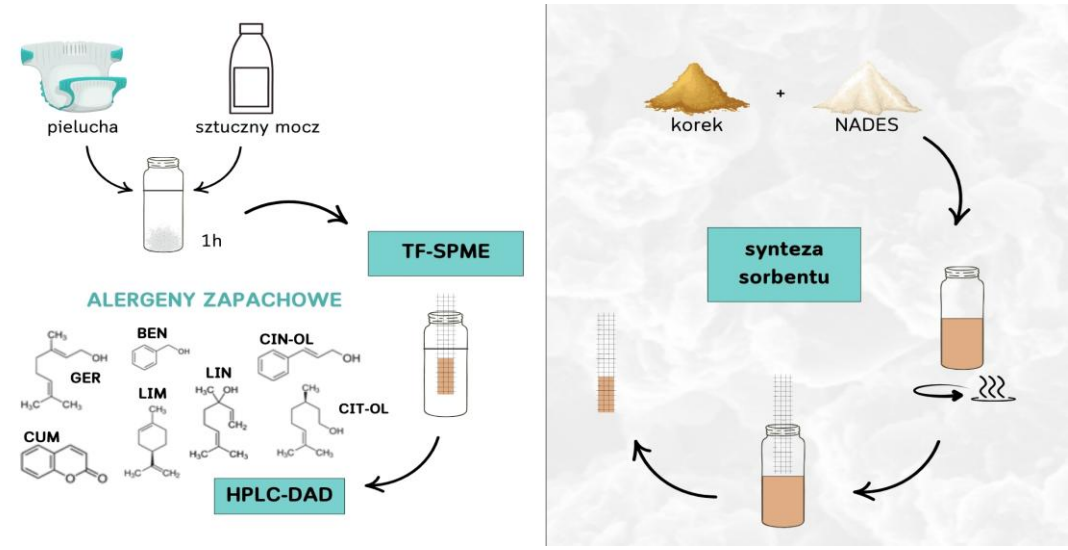
[1]Wydział Technologii Chemicznej, Politechnika Poznańska, Berdychowo 4, 60-965 Poznań
[2]Wydział Chemiczny, Politechnika Gdańska, ul. G. Narutowicza 11/12, 80-233 Gdańsk
[*] daria.mysiak@doctorate.put.poznan.pl

W ostatnich latach obserwuje się wzrost liczby alergii kontaktowych, a związki zapachowe zaraz po niklu, są drugą najczęstszą przyczyną tych alergii [1]. O tym, że wzrost liczby alergii jest realnym problemem świadczą między innymi zmiany w przepisach prawa, gdyż w 2023 do wykazu związków mogących potencjalnie wywołać alergie dodano aż 56 nowych alergenów zapachowych (Fas, *fragrance allergens*)[2]. Dlatego istotne jest opracowanie czułych, selektywnych, a jednocześnie bezpiecznych dla środowiska metod ekstrakcji i oznaczania śladowych ilości alergenów zapachowych.

Rozpuszczalniki głęboko eutektyczne (DESs, *deep eutectic solvents*) definiuje się jako mieszaniny eutektyczne co najmniej jednego donora wiązania wodorowego (HBD, *hydrogen bond donor*) i co najmniej jednego akceptora wiązania wodorowego (HBA, *hydrogen bond acceptor*). Kluczowe w przypadku DES jest osiągnięcie punktu eutektycznego o znacznie niższej temperaturze topnienia w porównaniu z temperaturami topnienia donora i akceptora. Niższa temperatura topnienia wynika z tworzenia wiązań wodorowych oraz oddziaływań van der Waalsa między substratami. Naturalne rozpuszczalniki głęboko eutektyczne (NADESs, *natural deep eutectic solvents*) stanowią podgrupę DESs i są definiowane jako eutektyczne mieszaniny HBD i HBA utworzone przez związki występujące w metabolizmie i komórkach organizmów żywych lub są związkami pochodzenia naturalnego [3]. Niska temperatura eutektyczna pozwala na przygotowanie NADESs, które mogą występować jako ciecze w temperaturze pokojowej, ale także jako ciała stałe. Umożliwia to ich wykorzystanie w technikach mikroekstrakcji jako ekstrahentów [4] i sorbentów [5].

Również korek, pochodzący z kory dębu korkowego (*Quercus suber L.*) jest ciekawym rozwiązaniem do zastosowań sorpcyjnych. Składa się głównie z suberyny, ligniny, celulozy i hemicelulozy, a jego struktura chemiczna umożliwia interakcje zarówno ze związkami niepolarnymi, jak i polarnymi [6].

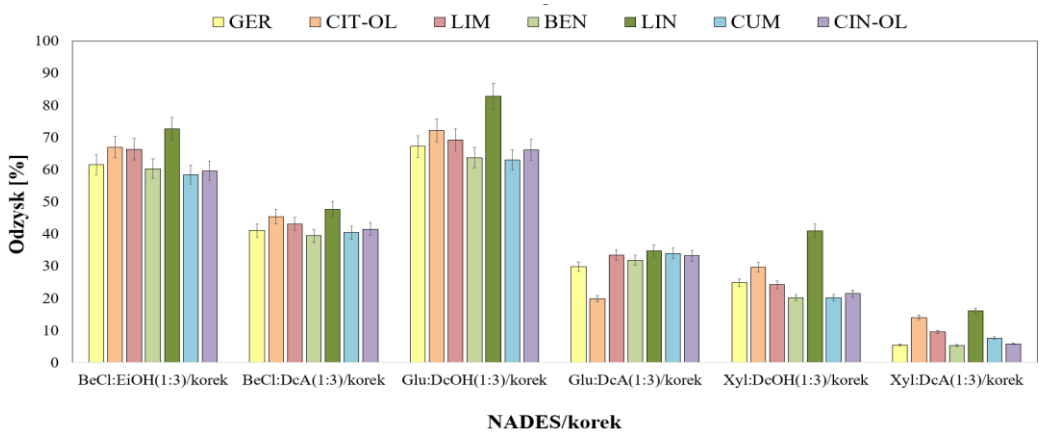
Celem badań było zaprojektowanie i przygotowanie ekologicznych materiałów kompozytowych, opartych na NADES oraz korku odpadowym wraz z charakterystyką ich właściwości strukturalnych i termicznych, a następnie zastosowanie ich jako sorbenty w technice mikroekstrakcji do fazy stacjonarnej cienkiego filmu (TF-SPME, *thin film solid-phase microextraction*). Opracowana metoda została zastosowana do ekstrakcji alergenów zapachowych, takich jak geraniol (GER), cytronelol (CIT-OL), limonen (LIM), aldehyd benzylowy (BEN), linalol (LIN), kumaryna (CUM) oraz alkohol cynamonowy (CIN-OL) z pieluszek dla dzieci do sztucznego moczu, a następnie do oznaczenia ich techniką HPLC-DAD. Istotnym założeniem projektu było, aby zarówno opracowany materiał sorpcyjny, jak i procedura analityczna były zgodne z zasadami Zielonej Chemii Analitycznej. Schemat graficzny przeprowadzonego eksperymentu przedstawiono na Rys.1.



Rys. 1. Schemat opracowanej metody analitycznej TF-SPME/HPLC-DAD wraz z syntezą materiału kompozytowego NADES/korek.

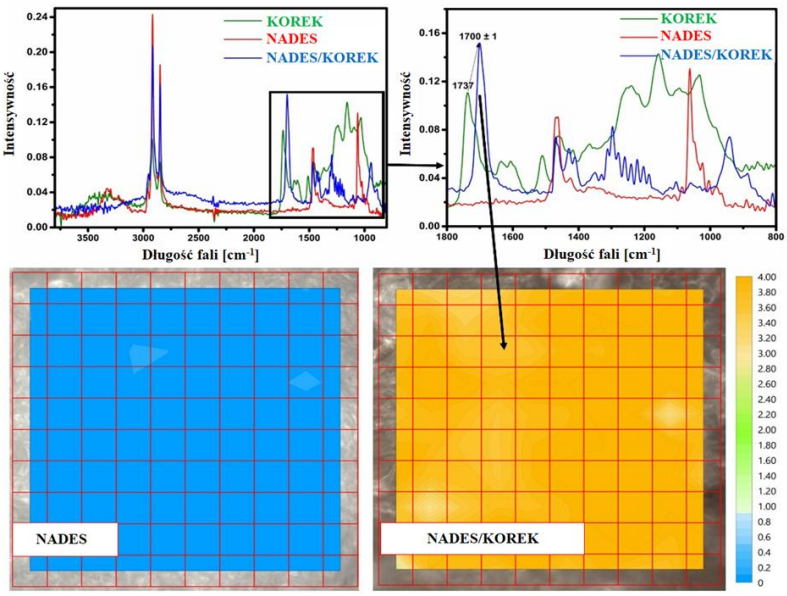
W ramach eksperymentu przeprowadzono syntezę sześciu NADESs, które składały się z HBAs tj. chlorku betainy (BeCl), glukozy (Glu) lub ksylitolu (Xyl) oraz HBDs tj. 1-eikozanolu (EiOH), 1-dokozanolu (DcOH) i kwas dokozanowego (DcA), w stosunku molowym HBA do HBD równym 1:3. Punkty eutektyczne przygotowanych

NADESs wynosiły od 55 do 69°C, dlatego cenną z punktu widzenia niniejszego eksperymentu właściwością tych związków był ich stały stan skupienia w temperaturze pokojowej. Aby zwiększyć właściwości sorpcyjne, NADESs zmieszano z korkiem pochodzącym z bioodpadów w stosunku masowym 15:1. Do dalszej części eksperymentu wybrano materiał kompozytowy NADES(Glu:DcOH)/korek, dla którego otrzymano najwyższe wartości odzysku podczas ekstrakcji alergenów zapachowych (Rys.2).

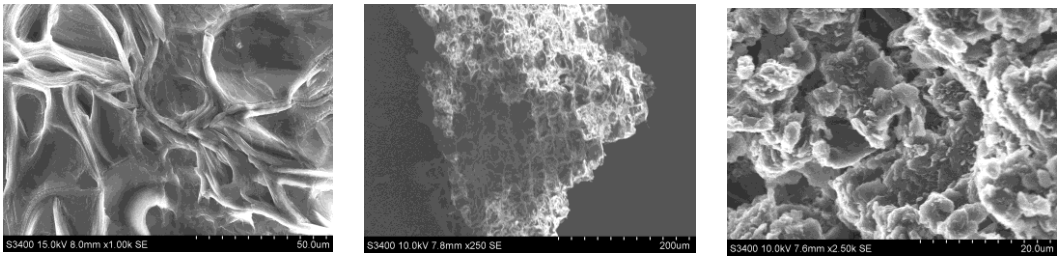


Rys. 2. Wybór materiału kompozytowego NADES/korek do ekstrakcji alergenów zapachowych.

Charakterystyka materiału kompozytowego za pomocą technik FT-IR i EDX potwierdziły występowanie wiązań wodorowych między składnikami mieszaniny, co dowodzi, że korek nie pełni jedynie roli biernego wypełniacza, lecz aktywnie wpływa na strukturę oraz właściwości sorpcyjne materiału (Rys.3). Zdjęcia wykonane skaningowym mikroskopem elektronowym potwierdziły jednorodną strukturę powierzchni sorbentu, który jest istotnym czynnikiem wpływającym na powtarzalność i wydajność procesu ekstrakcji.



Rys. 3. Widmo i mapowanie FT-IR dla korka, NADES(Glu:DcOH) oraz NADES(Glu:DcOH)/korek.

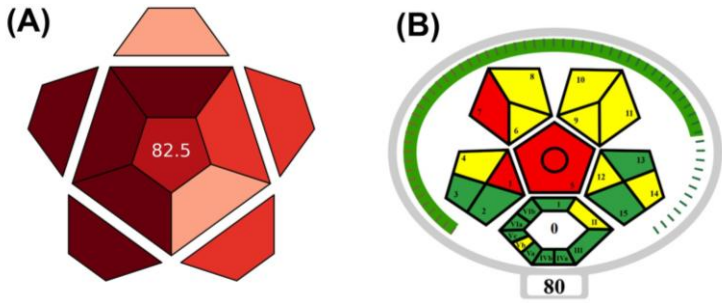


Rys. 4. Zdjęcia wykonane skaningowym mikroskopem elektronowym kolejno dla NADES(Glu:DcOH), korka odpadowego oraz dla materiału kompozytowego NADES(Glu:DcOH)/korek.

W trakcie badań przeprowadzono również ocenę toksyczności i fitotoksyczności otrzymanych materiałów, która wykazała brak właściwości toksycznych, potwierdzając tym samym, że otrzymane materiały są bezpieczne dla środowiska.
Kolejny etap eksperymentu obejmował ekstrakcję i desorpcję, a dzięki zastosowaniu centralnego planu złożonego (CCD, *central composite design*), możliwe było określenie optymalnych dla siedmiu FAs warunków ekstrakcji tj. masa sorbentu – 60 mg, czas ekstrakcji – 40 minut, czas desorpcji – 20 minut. Dodatkowo sprawdzono wpływ pH na wydajność ekstrakcji.
Limonen oznaczono w 4 próbkach pieluszek dziecięcych na poziomie 0,059-0,131 µg/mL. Opracowana procedura analityczna wykazała wysoki odzysk (od 79 do 99%)

dla próbek wzbogaconych 20 µg na pieluszkę, z wyjątkiem linalolu, dla którego odzysk był niższy. Uzyskano również bardzo dobrą precyzję w zakresie 0,2-7,8% (jako RDS) dla próbek wzbogaconych.

Wydajność analityczna została również oceniona za pomocą Czerwonego Wskaźnika Procedury Analitycznej (RAPI, *Red Analytical Performance Index*) [7]. Narzędzie to pozwala na ocenę całej metody na podstawie jej ogólnej wydajności analitycznej, zarówno poprzez dane liczbowe, jak i reprezentacje wizualne. Wysoki wynik RAPI (82,5/100) wynika z dobrych parametrów obliczonych dla powtarzalności, precyzji pośredniej, odtwarzalności, a także liniowości zakresu roboczego (Rys.5A). Natomiast do oceny zieloności zarówno opracowanego materiału sorpcyjnego NADES/korek, jak i całej procedury analitycznej zastosowano narzędzie ComplexMoGAPI (*Complex modified Green Analytical Procedure Index*) [8]. Wysoki wynik równy 80 na 100 wskazuje, że metoda jest zgodna z zasadami Zielonej Chemii Analitycznej i nie ma istotnego negatywnego wpływu na środowisko (Rys 5B).



Rys.5. Piktogramy: (A) RAPI oraz (B) ComplexMoGAPI.

Proponowana procedura analityczna TF-SPME/HPLC-DAD z wykorzystaniem materiału kompozytowego NADES/korka pozwala na oznaczenie siedmiu alergenów zapachowych w sztucznym moczu po kontakcie z pieluszkami dziecięcymi. Metoda jest innowacyjna i proekologiczna dzięki zastosowaniu sorbentu NADES(Glu:DcOH)(1:3)]/korek w stosunku masowym 15:1. Nierozpuszczalność w wodzie i rozpuszczalnikach organicznych, stabilność mechaniczna na nośniku (siatce teflonowej®) oraz możliwość wielokrotnego użycia (do 5 cykli ekstrakcji/desorpcji) są istotne dla zastosowania tego sorbentu w TF-SPME. Ponadto sorbenty te są przygotowywane w szybkim i prostym procesie, który nie wymaga oczyszczania ani dodatkowych odczynników i nie wytwarza

produktów ubocznych. Co więcej, proponowany materiał kompozytowy jest nietoksyczny, co doskonale wpisuje się w zasady Zielonej Chemii Analitycznej. Cechą wyróżniającą tę metodologię jest połączenie zrównoważonego rozwoju, precyzji analitycznej i praktycznej możliwości ponownego wykorzystania. Proponowany układ sorpcyjny oferuje przyjazną dla środowiska alternatywę dla konwencjonalnych sorbentów polimerowych lub syntetycznych, zmniejszając ich wpływ na środowisko i ilość odpadów.

Praca sfinansowana została z grantów Narodowego Centrum Nauki 2020/37/B/ST4/02886 oraz Ministerstwa Nauki i Szkolnictwa Wyższego 0911/SBAD/2506.

Literatura:

[1] J. Rudbäck, N. Islam, U. Nilsson, A.T. Karlberg J. Sep. Sci. (2013) 36, 1370–1378.
[2] Rozporządzenie Komisji (UE) 2023/1545 z dnia 26 lipca 2023 r. zmieniające rozporządzenie Parlamentu Europejskiego i Rady (WE) nr 1223/2009 w odniesieniu do oznakowania alergenów zapachowych w produktach kosmetycznych
[3] E. Chevé-Kools, Y. H. Choi, C. Roullier, G. Ruprich-Robert, R. Grougnet, F. Chapeland-Leclerc, Green Chem. 2025.
[4] V. Andruch, A. Kalyniukova, J. Płotka-Wasylka, N. Jatkowska, D. Snigur, S. Zaruba, J. Płatkiewicz, A. Zgoła-Grześkowiak, J. Werner,. Microchemical J. 189 (2023) 108509.
[5] J. Werner, A. Zgoła-Grześkowiak, J. Płatkiewicz, J. Płotka-Wasylka, N. Jatkowska, A. Kalyniukova, S. Zaruba, V. Andruch, Microchem. J. (2023) 191 108898.
[6] A. M. A. Pintor, C. I. A. Ferreira, J. C. Pereira, P. Correia, S. P. Silva, V. J. P. Vilar, C. M. S. Botelho, R. A. R. Boaventura, Water Res. (2012) 46, 3152-3166.
[7] P.M. Nowak, W. Wojnowski, N. Manousi, V. Samanidou, J. Płotka-Wasylka, Green Chem. (2025) 27.
[8] F. R. Mansour, K. M. Omer, J. Płotka-Wasylka Green Anal. Chem. (2024) 10, 100126.

INNOWACYJNE NANOMATERIAŁY DO OKSYDACYJNEGO ODSIARCZANIA

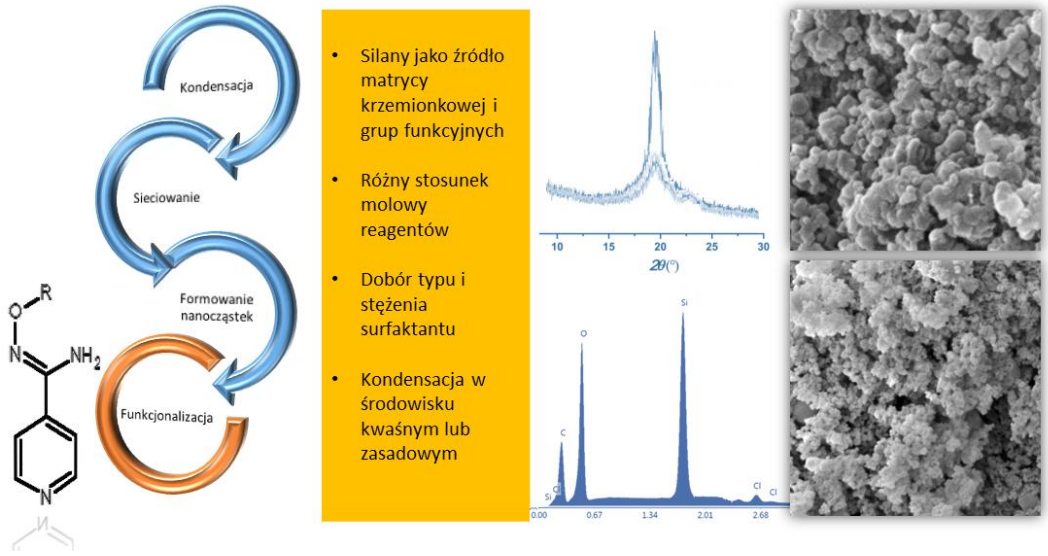
Julia Namińska[1], David Collura[1], Ali Almarmadh[1], Marek Nowicki[2], Zuzanna Buchwald[1], Karolina Wieszczycka*[1]

[1]Wydział Technologii Chemicznej, Politechnika Poznańska, Instytut Technologii i Inżynierii Chemicznej, ul. Berdychowo 4, 60-965 Poznań
[2] Wydział Inżynierii Materiałowej i Fizyki Technicznej, Politechnika Poznańska, Instytut Fizyki, ul. Piotrowo 3, 61-138 Poznań
[*]karolina.wieszczycka@put.poznan.pl

Materiały o ultradrobnoziarnistej i nanometrycznej mikrostrukturze stanowią szeroką grupę komponentów charakteryzujących się unikalnymi właściwościami fizycznymi i chemicznymi, które to właściwości decydują o istotnej roli nanomateriałów w rozwoju takich dziedzin jak medycyna, elektronika, kataliza chemiczna [1]. Obecnie projektowane nanomateriały to materiały złożone, stanowiące połączenie związków organicznych i nieorganicznych o jednorodnej lub wielowarstwowej strukturze, które charakteryzują się nie tylko uporządkowaniem struktury, złożonością powierzchni, ale także wielozadaniowością z uwagi na połączenie specyficznych dla danego ugrupowania cech funkcjonalnych [2]. Prezentowane badania dotyczą nowej grupy materiałów katalitycznych, których matrycę stanowi innowacyjny hybrydowy kompozyt organiczno-nieorganiczny-*poli*(alkohol winylowy)-krzemionka, z osadzonymi na powierzchni ugrupowaniami stanowiącymi materiał budulcowy dla centrów katalitycznych. *Poli*(alkohol winylowy) jest polimerem syntetycznym o szerokim potencjale aplikacyjnym, który to potencjał wynika z rozpuszczalności polimeru w wodzie, jego zdolności błonotwórczych, biozgodności, i zdolności do biodegradacji. *Poli*(alkohol winylowy), z uwagi na obecność grup hydroksylowych, można także łatwo poddać modyfikacji nadając mu przy tym zupełnie nowe właściwości i zastosowanie np. jako materiał filtracyjny o wysokim stopniu separacji [3] czy stabilizator palladowej warstwy katalitycznej [4]. Drugim komponentem matrycy jest materiał krzemionkowy, którego istotną z punktu widzenia nanotechnologii, grupę stanowią wysoce uporządkowane mezoporowate adsorbenty, charakteryzujące się wysoką odpornością hydrotermalną, termiczną, chemiczną, biokompatybilnością, a także

podatnością na powierzchniową modyfikację. Do grupy tej należą materiały takie jak MCM-48, MCM-41, SBA-15, które stanowią także atrakcyjny materiał nośnikowy dla systemów katalitycznych [5].

W zaprezentowanych badaniach głównym celem było opracowanie metody kondensacji *poli*(alkoholu winylowego) z tetraetoksysilanem oraz (3-chloropropylo)trimetoksysilanem w różnym stosunku molowym, w różnych warunkach pH oraz w różnym zakresie temperaturowym. Jako kluczowe było także dokonanie wyboru czynnika porotwórczego zapewniającego nie tylko uzyskanie wysoce rozbudowanej powierzchni, ale także formowanie nanocząstek o uporządkowanej strukturze przestrzennej. Jako czynniki porotwórcze zastosowano rożnego typu środki powierzchniowo czynne, w tym polimerowe związki powierzchniowo czynne. Uzyskane wyniki wskazują na istotny wpływ *poli*(alkoholu winylowego) na strukturę powstałych nanocząstek. Wpływ ten jest szczególnie widoczny w reakcjach prowadzonych w warunkach kwasowych, gdzie *poli*(alkohol winylowy) przy dłuższym niż 30 min. etapie ogrzewania ulega przemianom termochemicznym, którym towarzyszy częściowy rozkład polimeru.



Rys. 1. Założenia badawcze oraz wyniki analizy XRD, SEM, EDS materiału hybrydowego o składzie -CH_2-CH-(OH):SiO_2:(-O-)$_3$Si-$(CH_2)_3$Cl (5:2:2)

W warunkach alkalicznych i w obecności surfaktantu amoniowego uzyskano nanocząstki o strukturze sferycznej o średnicy od 79 do 107 nm, powierzchni właściwej w zakresie 590-780 m^2/g i całkowitej objętości porów w zakresie 0.9-1.7 cm^3/g. Badania także wykazały, że metoda syntezy istotnie przyczynia się do polidyspersyjności nanocząstek w polarnym rozpuszczalniku, co wpływa na dalszą funkcjonalizację nośnika pirydyniowym ugrupowaniem katalitycznym. Nierównomierna lokalizacja centrów katalitycznych będzie także skutkować spadkiem efektywności katalizatora, co zobrazują wyniki przeprowadzonych testów utleniającego usuwania benzotiofenu w układzie dwufazowym.

Finansowanie: Praca została sfinansowana ze środków Narodowego Centrum Nauki przyznanych w ramach konkursu OPUS 26 (2023/51/B/ST8/01723).

Literatura:

[1] N. Baig, I. Kammakakam and W. Falath, *Mater. Adv.* (2021), 2, 1821
[2] W. Park et al. *Prog. Mater. Sci.* (2020) 14, 100686
[3]] J.M. Gohil, P. Ray, *J. Colloid Interface Sci.* (2009), 338, 121-127
[4] S. Chatterjee**,** S. K. Bhattacharya**,** *ACS Omega* (2021) 6, 32, 20746–20757
[5] S.M. Egger et al. *Chem. Mater*. (2015), 27, 3193-3196

STABILNOŚĆ WŁAŚCIWOŚCI MECHANICZNYCH MATERIAŁU BIOMED CLEAR WYKORZYSTYWANEGO NA STELAŻE TKANKOWE W EKSPOZYCJI NA CZYNNIKI CHEMICZNE I FIZYCZNE OBECNE W TRAKCIE PROCESU MODYFIKACJI OSIEDZI ŚWIŃSKICH

Ada Orłowska[*1], Aleksandra Marzec [1,2], Mariusz Sandomierski [3], Aneta Samotus[2], Maciej Gawlikowski[1,2]

[1]Wydział Inżynierii Biomedycznej, Politechnika Śląska, Roosevelta 40, 41-800 Zabrze
[2]Fundacja Rozwoju Kardiochirurgii, Wolności 345A, 41-800 Zabrze
[3]Wydział Technologii Chemicznej, Politechnika Poznańska, Berdychowo 4, 60-965 Poznań
[*]ada.orlowska@polsl.pl

Rozwój inżynierii tkankowej, wykorzystującej acelularne tkanki pochodzenia zwierzęcego, umożliwia wytwarzanie implantów hybrydowych, które mogą zapewniać lepsze warunki do wzrostu i różnicowania komórek niezbędnych do regeneracji tkanek po implantacji [1]. Tkanki wykorzystywane do tego typu implantów muszą zostać poddane odpowiednim procesom biotechnologicznym, obejmującym sterylizację, aceluaryzację oraz sieciowanie, w celu usunięcia zanieczyszczeń mikrobiologicznych, komórkowych i jądrowych składników dawcy oraz zapewnienia stabilnych właściwości materiału przy jednoczesnym zachowaniu nienaruszonej struktury macierzy zewnątrzkomórkowej. Dzięki zastosowaniu tego rodzaju biomateriałów możliwe jest zachowanie strukturalnych i mechanicznych właściwości tkanek pierwotnych [2].

Proces modyfikacji tkanek przeprowadzany jest najczęściej z wykorzystaniem metod mechanicznych, fizycznych, chemicznych i enzymatycznych [3].

W przypadku osierdzi (np. świńskich lub wołowych), które znajdują szerokie zastosowanie jako biomateriały biologiczne, korzystne okazuje się stosowanie stelaży, umożliwiających równomierną modyfikację wiotkiego materiału w sposób powtarzalny i dostosowany do jego kształtu. Do przygotowania konstrukcji stelaży zasadne jest wykorzystywanie materiałów o potwierdzonej biokompatybilności, tak aby ich kontakt z tkanką nie wywierał negatywnego wpływu na właściwości materiału [4]. Konieczność dostosowania konstrukcji stelaża do postaci tkanki sprzyja wykorzystaniu technologii addytywnych, które umożliwiają swobodne kształtowanie geometrii stelaży. Te zaś muszą wykazywać stabilność właściwości,

szczególnie w przypadku konieczności zastosowania jednego stelaża w procesie wieloetapowym lub jako elementu wielokrotnego użytku.

Celem pracy jest określenie stabilności właściwości mechanicznych materiału BioMed Clear, wytwarzanego addytywnie na urządzeniu Formlabs 4b, w trakcie wielokrotnej ekspozycji na czynniki chemiczne i fizyczne stosowane w procesach sterylizacji, aceluaryzacji, sieciowania oraz detoksyfikacji osierdzi świńskich przeznaczonych do preparacji bioprotez zastawkowych.

Materiały i metody

Próbki do badań w postaci krążków oraz wiosełek (zgodnie z PN-EN ISO 527) zostały wytworzone z żywicy światłoutwardzalnej BioMed Clear (Formlab) na urządzneniu Formlab 4b przy parametrach podanych przez producenta, a następnie poddany postprodukcujnemu oczyszczeniu i utwardzeniu zgodnie z wytycznymi. Wytworzone próbki podzielono na 7 grup, które poddane zostały różnym procesom technologicznym:

Ozn.	Zakres ekspozycji na czynniki chemiczne i fizyczne
SW	stan wyjściowy
PARA	sterylizacja parowa (121◦C, 20 min)
RAD	sterylizacja radiacyjna (dawka 25kG)
1TRIX	sterylizacja parowa + proces biotechnologiczny A + sterylizacja parowa
1ECO	sterylizacja parowa + proces biotechnologiczny B + sterylizacja parowa
3TRIX	sterylizacja parowa + (proces biotechnologiczny A + sterylizacja parowa)x3
3ECO	sterylizacja parowa +(proces biotechnologiczny B + sterylizacja parowa)x3

Proces biotechnologiczny obejmował:

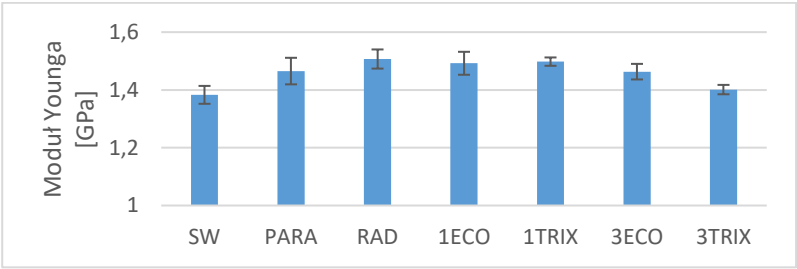
- 24h ekspozycję na środki wykorzystywane do acelularyzacji tkanek stanowiących mieszaninę związków jonowych i niejonowych w warunkach ciągłego wytrząsania w temperaturze 37ºC dla 2 badanych wariantów:
  - A – 250 ml 1% SDC+1% Ecosurf w PBS
  - B – 250 ml 1% SDC +1% Triton X w PBS
- Płukanie w roztworze Ringera w temperaturze 37ºC w warunkach ciągłego wytrząsania. Całkowity czas płukania określono na 1 tydzień przy czym pierwsza wymiana następowała po 2h płukania.
- 24h ekspozycja na roztwór 0,6% Aldehydu Glutarowego w temperaturze 37ºC w warunkach ciągłego wytrząsania.
- Płukanie w roztworze Ringera w warunkach ciągłego wytrząsania..

- 15 min detoksyfikacja w 70% EtOH w warunkach ciągłego wytrząsania.

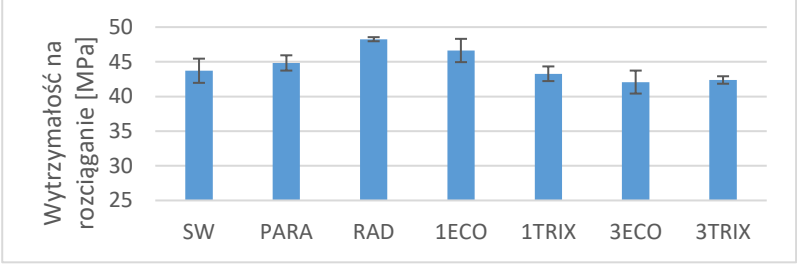
Cały proces biotechnologiczny przeprowadzono w pojemnikach typu Whirl-Pak. Pojemniki wymieniano każdorazowo po ekspozycji na mieszaniny aceluaryzujące, po czwartej wymianie roztworu Ringera, a także przed i po przystąpieniu do sieciowania za pomocą aldehydu glutarowego (GA). Po zakończeniu procesu próbki suszono w warunkach laboratoryjnych (temperatura pokojowa, bez kontroli wilgotności).

Ocenę właściwości mechanicznych przeprowadzono na podstawie statycznej próby rozciągania, wykonanej na maszynie MTS Criterion Model 43, zgodnie z normą PN-EN ISO 527. Dodatkowo, w celu określenia charakterystyki nanomechanicznej, przeprowadzono pomiary z wykorzystaniem nanoindentera Nanomechanics iMicro, wyposażonego w standardowy diamentowy intender Berkovicha. Przed przystąpieniem do pomiarów układ został skalibrowany względem próbki referencyjnej wykonanej z topionego kwarcu.

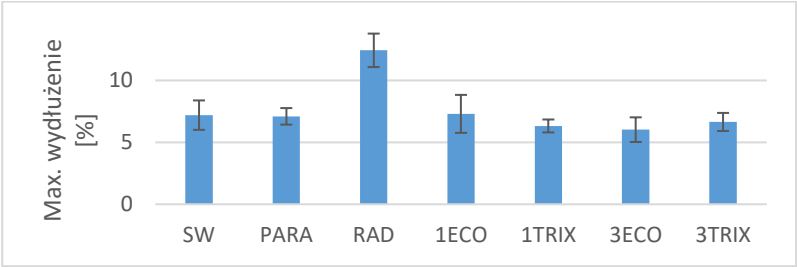
Wyniki



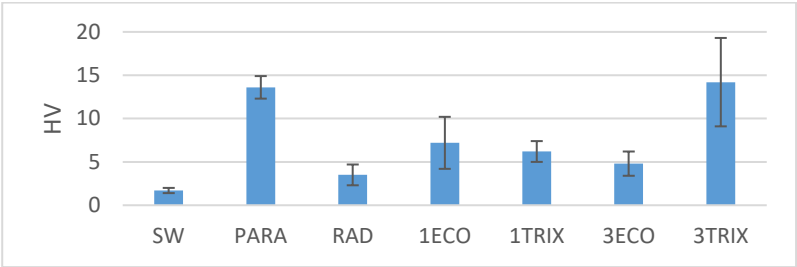
Wykres 1. Moduł Younga wyznaczony podczas statycznej próby rozciągania



Wykres 2. Wytrzymałość na rozciąganie badanego materiału



Wykres 3. Wydłużenie maksymalne w trakcie statycznej próby rozciągania



Wykres 4. Nanotwardość HV materiału

Obserwacje i wnioski

Przeprowadzone pomiary wykazały niższe właściwości mechaniczne materiału niż deklarowane przez producenta. Wyznaczony moduł Younga dla stanu wyjściowego był o około 15% niższy od spodziewanej wartości. Ekspozycja na badane czynniki fizyczne i chemiczne powodowała czasowe wzmocnienie materiału, które jednak ulegało stopniowemu obniżeniu w przypadku wielokrotnego powtarzania procesu. Zastosowana sterylizacja radiacyjna spowodowała znaczący wzrost plastyczności materiału.

Pomiary mikrotwardości wykazały powierzchniowe utwardzenie materiału we wszystkich badanych grupach, jednak uzyskiwane wyniki cechowały się dużą zmiennością. Zaobserwowany wzrost twardości powierzchni w pomiarach mikroindentacyjnych oraz wzrost wytrzymałości mechanicznej i sprężystości w próbach rozciągania nie były zbieżne dla poszczególnych grup. Może to świadczyć o zróżnicowanym wpływie poszczególnych czynników na właściwości materiału w warstwach powierzchniowych oraz w jego części centralnej.

Literatura:
[1] M. Casarin i in. *Processes.* (2013) 11(7).
[2] P. M. Crapo i in. *Biomat.* (2011) 32(12), 3233-3243.
[3] U. Mendibil i in. Inter. J. of Mol. Sci. (2020) 21(15), 5447
[4] B. Wang i in. J. of Mat. Sci: Mat. In Med. (2012) 23, 1835-1847

FOTOUTWARDZALNE ŻELE POLIMEROWE JAKO NOŚNIKI W TRANSDERMALNYCH SYSTEMACH DOSTARCZANIA LEKÓW

Wiktoria Patz[*1], Piotr Gajewski, Agnieszka Marcinkowska

[1]*Wydział Technologii Chemicznej, Politechnika Poznańska, Berdychowo 4, 60-965 Poznań*
[*]*wiktoria.patz@doctorate.put.poznan.pl*

Dynamiczny rozwój współczesnej farmacji i technologii medycznych stwarza konieczność poszukiwania innowacyjnych metod dostarczania substancji aktywnych (API - *Active Pharmaceutical Ingredient*). Klasyczne drogi podawania leków, takie jak podanie doustne czy iniekcje, wiążą się z szeregiem ograniczeń, m.in. niską biodostępnością, efektem pierwszego przejścia przez wątrobę, dyskomfortem pacjenta oraz ryzykiem powikłań związanych z podaniem parenteralnym. Jedną z najciekawszych i intensywnie rozwijanych alternatyw stanowią transdermalne systemy dostarczania leków (TDDS – *Transdermal Drug Delivery Systems*), które wykorzystują skórę jako barierę i jednocześnie drogę transportu substancji leczniczych do organizmu [1].

Pierwszy system transdermalny, plaster ze skopolaminą stosowany w leczeniu choroby lokomocyjnej, wprowadzono już w 1979 roku [2]. Zapoczątkował on erę rozwoju technologii transdermalnych. Od tego czasu na rynku pojawiła się szeroka gama produktów, takich jak plastry nikotynowe, opioidowe, hormonalne czy antykoncepcyjne. Kluczową zaletą TDDS jest możliwość utrzymywania stałego stężenia terapeutycznego leku przez dłuższy czas, przy równoczesnym ominięciu metabolizmu wątrobowego i przewodu pokarmowego [3]. Dodatkowo nieinwazyjna forma aplikacji zwiększa komfort pacjenta, zmniejsza ryzyko infekcji i eliminuje problematyczne odpady medyczne [4].

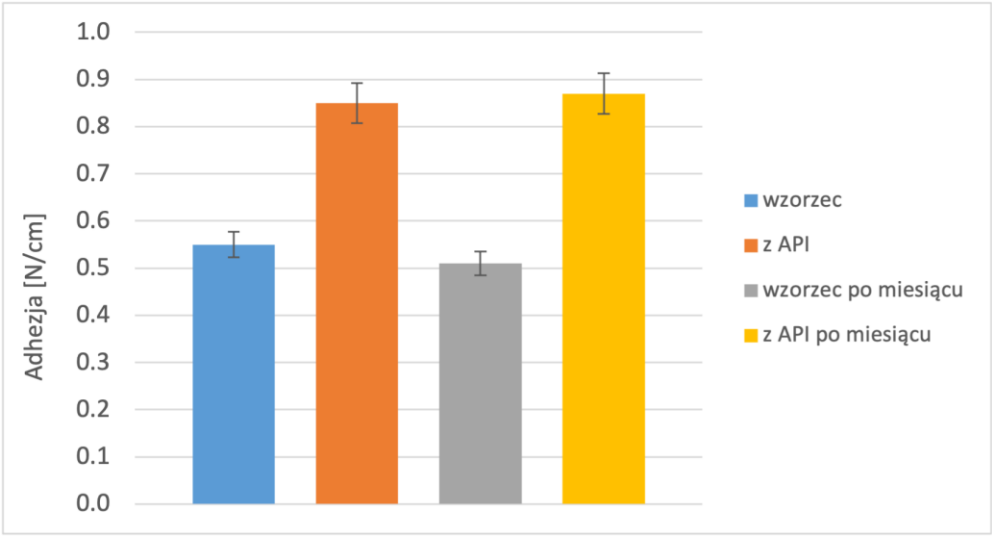
Systemy TTDS jak wspomniano wyżej charakteryzują się szeregiem zalet, jednak projektowanie takich systemów jest złożonym procesem, wymagającym uwzględnienia szeregu czynników – od właściwości fizykochemicznych leku, poprzez parametry polimerowej matrycy, aż po adhezję do powierzchni skóry [5]. Szczególną rolę odgrywa proces kontrolowanego uwalniania substancji aktywnej, determinowany m.in. wielkością cząsteczki API, jej lipofilowością i zdolnością przenikania przez warstwę rogową naskórka [6, 4].

W tym kontekście coraz większe znaczenie zyskują nowoczesne metody wytwarzania materiałów polimerowych, takie jak fotopolimeryzacja, pozwalająca na precyzyjną kontrolę procesu sieciowania monomerów w łagodnych warunkach [6,7]. Zastosowanie tej techniki w projektowaniu matryc transdermalnych otwiera nowe możliwości kształtowania właściwości mechanicznych, adhezyjnych i dyfuzyjnych systemu.

Celem pracy było opracowanie składu transdermalnego systemu dostarczania leków (TDDS), otrzymanego metodą fotopolimeryzacji, z przeznaczeniem do zastosowania jako nośnik substancji aktywnych. W ramach badań przeprowadzono syntezę żeli polimerowych z wykorzystaniem fotopolimeryzacji, a następnie dokonano analizy wpływu składu matrycy polimerowej oraz rodzaju API na właściwości adhezyjne systemu względem powierzchni skóry. Dodatkowo wykonano krzywą kalibracyjną oraz badania kontrolowanego uwalniania API do roztworu, a uzyskane wyniki poddano szczegółowej analizie w kontekście potencjalnych zastosowań opracowanego systemu transdermalnego.

Prace eksperymentalne obejmowały syntezę żeli polimerowych metodą fotopolimeryzacji z udziałem wybranych monomerów (m.in. metakrylan 2-hydroksyetylu – HEMA, fosforan metakrylanu 2-hydroksyetylu – HEMA P100), żywic sieciujących (Ebecryl 4858, Exothane 10, Dymax BR-743M) oraz 1,5-pentanodiolu. Do zainicjowania procesu polimeryzacji zastosowano fotoinicjator 2,2-dimetoksy-2-fenyloacetofenon – DMPA i promieniowanie UV o długości fali 365 nm i natężeniu 6mW/cm^2. Otrzymane żele polimerowe poddano wstępnej ocenie pod kątem właściwości mechanicznych i adhezyjnych, a następnie wybrano najbardziej obiecujące kompozycje do dalszych badań. Analizie poddano zarówno próbki zawierające substancję aktywną ketoprofen, jak i próbki kontrolne bez dodatku API. Właściwości adhezyjne systemów określano metodą testu odrywania zgodnie z normą ASTM D3330, z wykorzystaniem analizatora tekstury AMETEK Brookfield CT3. Badania prowadzono dla próbek bezpośrednio po polimeryzacji oraz po upływie miesiąca w celu oceny ich stabilności. Kontrolowane uwalnianie API analizowano metodą dyfuzji do roztworu, stosując etanol jako medium akceptorowe. Ocenę ilościową prowadzono spektrofotometrycznie z wykorzystaniem spektrofotometru UV-Vis, Jasco V530. Analizowano intensywność pasma absorpcji przy długości fali λ = 332 nm dla ketoprofenu.

Otrzymano żele polimerowe o zróżnicowanych właściwościach adhezyjnych i mechanicznych, silnie zależnych od składu kompozycji monomerów. Dodatkowo wprowadzenie API do matrycy polimerowej powodowało wzrost lub spadek adhezji otrzymanych TDDS. Spośród analizowanych układów szczególnie obiecującymi właściwościami charakteryzował się żel otrzymany w wyniku fotopolimeryzacji mieszaniny zawierającej monomery HEMA i HEMA P100 (rys. 1).



Rys. 1. Zależność siły adhezji od składu kompozycji dla żeli polimerowych

Siła adhezji dla układu wzorcowego (bez API) wynosiła 0,55 N/cm. Parametr ten wzrósł po wprowadzeniu ketoprofenu do wartości około 0,86 N/cm. Zauważyć również można, że otrzymane żele polimerowe charakteryzują się dobrą stabilnością, gdyż ich adhezja do skóry nie ulega zmianie po miesiącu.

Badania kontrolowanego uwalniania ketoprofenu potwierdziły, że opracowane systemy umożliwiają stopniowe przenikanie API do medium akceptorowego w funkcji czasu. Uzyskane profile wskazują na dominującą rolę mechanizmu dyfuzyjnego, a szybkość uwalniania zależała od proporcji monomerów i rodzaju dodatków w matrycy. W przypadku badanego TDDS czas uwalniania ketoprofenu wynosił około 150 min.

Uzyskane wyniki potwierdzają możliwość zastosowania fotopolimeryzacji jako efektywnej metody syntezy transdermalnych systemów dostarczania leków. Odpowiedni dobór kompozycji monomerów liniowych i sieciujących pozwala na uzyskanie odpowiedniej adhezji żelu polimerowego do skóry i kontrolowanego

uwalniania API. Wyniki pracy wskazują, że opracowane układy mogą stanowić podstawę do dalszych badań nad projektowaniem TDDS o zróżnicowanych właściwościach, dostosowanych do specyfiki różnych substancji leczniczych. Badania te mogą przyczynić się do rozwoju nowych, bardziej efektywnych i bezpiecznych form terapeutycznych, zwiększających komfort i skuteczność leczenia pacjentów.

Badania zostały sfinansowane przez Ministerstwo Nauki i Szkolnictwa Wyższego w ramach dotacji na badania naukowe.

Literatura:

[1] Prausnitz, M.R. and Langer, R. *Nature Biotechnology*, (2008) 26, 1261-1268.
[2] Pastore, M.N., Kalia, Y.N., Horstmann, M. and Roberts, M.S. *British Journal of Pharmacology*, (2015) 172, 2179-2209.
[3] Long, L., Zhang, J., et al. *Journal of Drug Delivery Science and Technology* (2020)
[4] John, L. *International Journal of Pharma Research and Health Sciences*, (2014) 2, 261-272.
[5] Smith, A., Brown, B. & Wilson, C. *Journal of Polymer Science*, (2022) 45, pp. 123-145.
[6] Pei, H., et al. *Polymer Chemistry*, (2024) 15, 248-268.
[7] Gziut, K. and Kowalczyk, A. *Wiadomości Chemiczne*, (2019) 73, 7-8.

MODYFIKACJA WŁAŚCIWOŚCI PROANGIOGENNYCH HYDROŻELI POPRZEZ INKORPORACJĘ TINZAPARYNY ORAZ JONÓW METALI

Zuzanna Pawlak-Likus[*1], Patrycja Domalik-Pyzik[2]

[1]Katedra Biocybernetyki i Inżynierii Biomedycznej, Wydział Elektrotechniki, Automatyki, Informatyki i Inżynierii Biomedycznej, Akademia Górniczo-Hutnicza, Al. Mickiewicza 30, 30-059, Kraków
[2]Katedra Biomateriałów i Kompozytów, Wydział Inżynierii Materiałowej i Ceramiki, Akademia Górniczo-Hutnicza, Al. Mickiewicza 30, 30-059, Kraków
[*]zpawlak@agh.edu.pl

Angiogeneza to proces powstawania nowych naczyń krwionośnych, który ma kluczowe znaczenie w regeneracji tkanek, gojeniu ran oraz w inżynierii tkankowej [1]. Materiały, które aktywnie wspomagają ten proces, stanowią obecnie jeden najważniejszych kierunków rozwoju inżynierii biomateriałów.

Celem niniejszej pracy była ocena potencjału proangiogennego hydrożeli białkowych oraz mikrocząstek węglanu wapnia ($CaCO_3$) modyfikowanych heparyną lub tinzaparyną, a także jonami magnezu dla cząstek ceramicznych. Analizowano wpływ zastosowanych modyfikacji na właściwości fizykochemiczne otrzymanych układów oraz ich zdolność stymulowania angiogenezy *in vitro*.

Hydrożele otrzymane z izolatu białka serwatkowego (WPI) stanowią obiecujący materiał dla zastosowań w inżynierii tkankowej, ze względu na swoją biozgodność, łatwą dostępność, niski koszt oraz możliwość tworzenia struktur przypominających macierz zewnątrzkomórkową [2]. WPI modyfikowano poprzez wprowadzenie heparyny lub tinzaparyny w stężeniu 2,5-10%. Ocenie poddano właściwości fizykochemiczne (FTIR, pomiary nasiąkliwości oraz testy mechaniczne) oraz biologiczne otrzymanych układów. Wyniki testów migracji komórek (*scratch assay*) i formowania struktur tubularnych (*tube* assay) potwierdziły, że hydrożele modyfikowane tinzaparyną wykazywały silniejsze właściwości proangiogenne niż analogiczne układy z heparyną.

Równolegle opracowano mikrocząstki $CaCO_3$ modyfikowane tinzaparyną lub heparyną, a dodatkowo wzbogacone jonami magnezu, znanymi z właściwości stymulujących angiogenezę i regenerację tkanek [3]. Charakterystykę materiałów przeprowadzono z wykorzystaniem spektroskopii FTIR, analizy XRD oraz skaningowej mikroskopii eleketronowej (SEM), a ich potencjał biologiczny

oceniono na podstawie testów migracji komórek. Wstępne wyniki wskazują, że mikrocząstki $CaCO_3$ modyfikowane tinzaparyną wykazują najwyższy potencjał wspierania angiogenezy spośród badanych wariantów.
Otrzymane wyniki potwierdzają, że zarówno hydrożele WPI, jak i mikrocząstki $CaCO_3$ modyfikowane tinzaparyną mogą stanowić obiecujące materiały wspierające proces angiogenezy. Badania są obecnie kontynuowane.

Badania zostały sfinansowane z Grantu Dziekańskiego dla Z. Pawlak-Likus na rok 2025.
Autorzy dziękują prof. Marii Chatzinikolaidou oraz prof. Timothy Douglas wraz z zespołami za współpracę naukową.

Literatura:
[1] G. Yang, et al., *Prog. Biomed. Eng (2020)*, 2, 1,
[2] Z. Hu, et al., *ACS Appl. Mater. Interfaces (2022)*, 14, 25,
[3] D. Wuliang, et al., *Wound Repair and Regeneration* 32.3 (2024): 314-322.

MATERIAŁY SIARCZKOWE JAKO FUNKCJONALNE DODATKI DO MATERIAŁÓW CIERNYCH W PRZEMYŚLE MOTORYZACYJNYM

Ariel Pawłowski [1,*], Łukasz Klapiszewski [1,2,*]

[1] Instytut Technologii i Inżynierii Chemicznej, Politechnika Poznańska, Berdychowo 4, 60-965 Poznań
[2] Interdyscyplinarne Centrum Ekotechnologii, Politechnika Poznańska, Piotrowo 2, 60-965 Poznań
[*] ariel.pawlowski@doctorate.put.poznan.pl oraz lukasz.klapiszewski@put.poznan.pl

W ostatnich latach rozwój materiałów ciernych stosowanych w układach hamulcowych pojazdów napotyka na coraz surowsze wymagania techniczne, środowiskowe i regulacyjne. Kluczowym kierunkiem badań jest poszukiwanie efektywnych i stabilnych napełniaczy funkcjonalnych, pełniących rolę smarów stałych, zdolnych do stabilizacji współczynnika tarcia, redukcji zużycia elementów ciernych oraz ograniczenia emisji pyłów [1, 2].

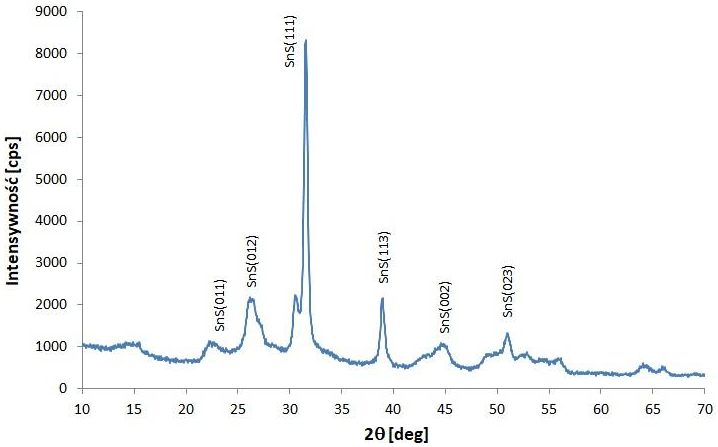
W tym kontekście siarczki metali stanowią obiecującą grupę materiałów, dzięki ich właściwościom tribologicznym, wynikającym ze struktury warstwowej, która ułatwia występowanie zjawiska poślizgu. Środki smarne na bazie siarczków tworzą warstwę ochronną (tribofilm), która minimalizuje bezpośredni kontakt między powierzchniami, zmniejszając zużycie, a jednocześnie wydłużając żywotność elementów [3].

Istnieje wiele stałych środków smarnych, które są wykorzystywane w materiałach ciernych, a jednymi z najczęściej stosowanych są: SnS, SnS_2, Bi_2S_3, Sb_2S_3, CuS, WS_2, MnS, TiS_2, MoS_2 i FeS_2. Ich właściwości tribologiczne w dużym stopniu zależą od składu chemicznego oraz struktury [4, 5].

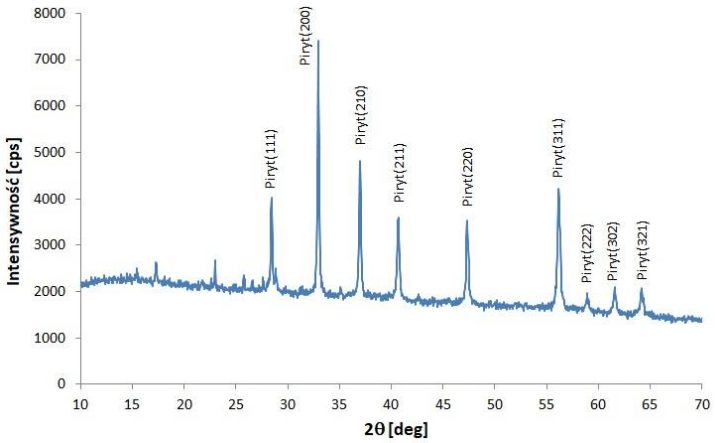
Celem przeprowadzonych badań jest synteza siarczków metali techniką strącania z roztworów wodnych, jako alternatywy dla energochłonnych procesów syntezy w fazie stałej. Proces strącania umożliwia kontrolę stechiometrii, morfologii oraz struktury krystalicznej produktów, przy jednoczesnym ograniczeniu zużycia energii. W badaniach zastosowano wodne roztwory łatwo rozpuszczalnych soli metali (chlorków i azotanów) oraz siarczek sodu, jako czynnik strącający.

W ramach eksperymentów zsyntezowano cztery rodzaje siarczków metali, tj.: FeS_2, SnS, MnS oraz Bi_2S_3. Uzyskane związki poddano charakterystyce obejmującej m.in.: analizę struktury krystalicznej za pomocą dyfrakcji rentgenowskiej (XRD), ocenę

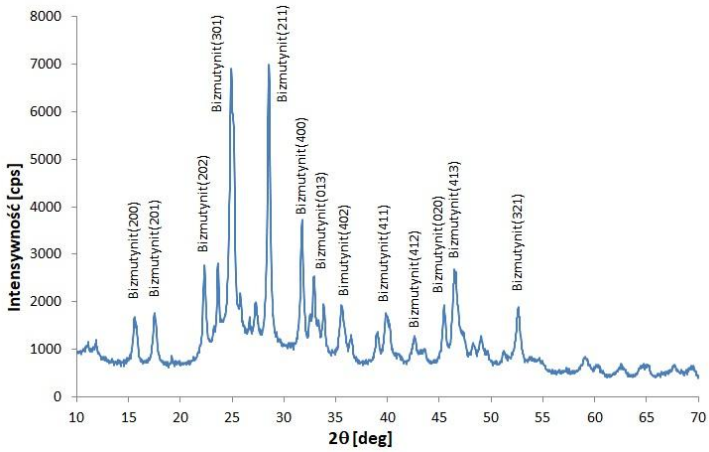
morfologii powierzchni z użyciem skaningowej mikroskopii elektronowej (SEM) oraz badania stabilności termicznej z wykorzystaniem analizy termograwimetrycznej (TGA). Dyfraktogramy dla otrzymanych próbek zaprezentowano na rys. 1–4.



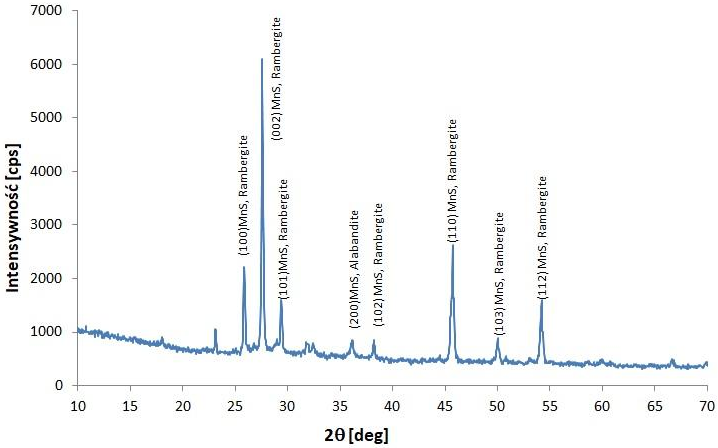
Rys. 2. Dyfraktogram dla siarczku cyny(II)



Rys. 3. Dyfraktogram dla siarczku żelaza(II)

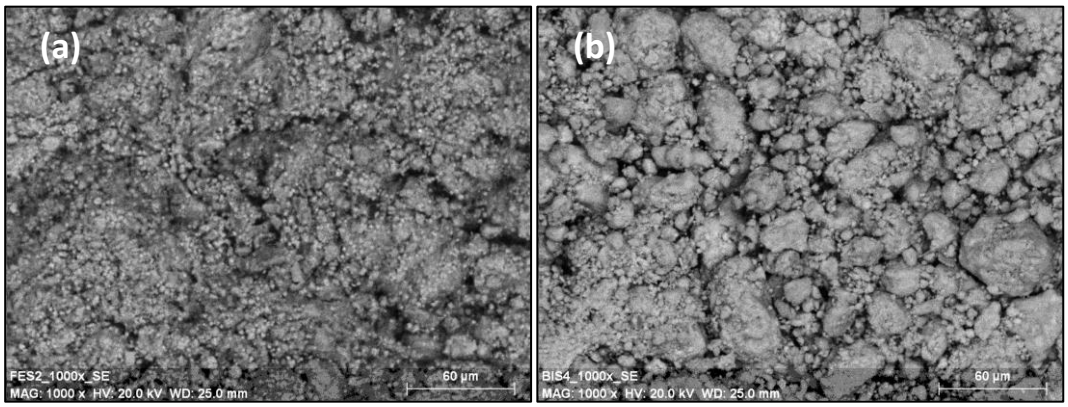


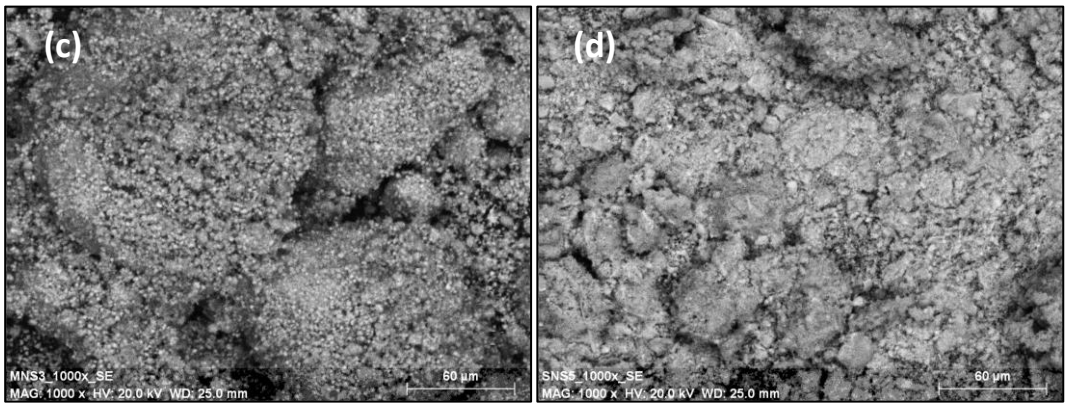
Rys. 4. Dyfraktogram dla siarczku bizmutu(III)



Rys. 5. Dyfraktogram dla siarczku manganu(II)

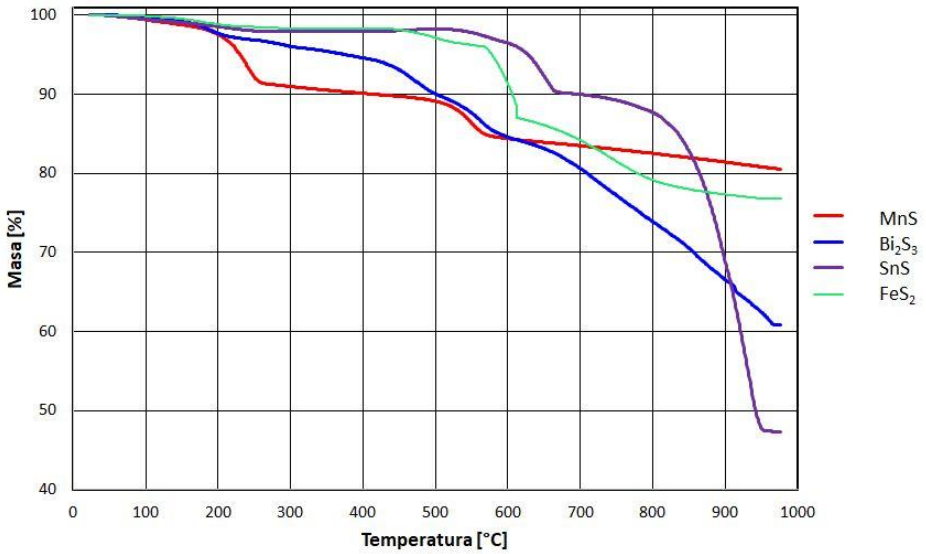
Analizę mikrostruktury uzyskanych produktów przeprowadzono z wykorzystaniem zdjęć SEM, zaprezentowanych na Rys. 5.





Rys. 6. Zestawienie zdjęć SEM dla próbek: (a) FeS_2, (b) Bi_2S_3, (c) MnS oraz (d) SnS

Na podstawie przeprowadzonych badań wnioskowano, że wszystkie cztery typy siarczków zostały otrzymane w formie fazy niemal jednorodnej z wyraźnymi pikami charakterystycznymi na dyfraktogramach XRD (Rys. 1–4). W wyniku analizy zdjęć SEM dowiedziono zróżnicowanej morfologii i mikrostruktury: FeS_2 i MnS tworzyły zwykle cząstki o kształcie zbliżonym do sferycznego, natomiast produkty SnS oraz Bi_2S_3 wykazywały kształt płytkowy, z dodatkową tendencję do agregacji (Rys. 5). Analiza otrzymanych wyników TGA (Rys. 6), pozwoliła potwierdzić wysoką stabilność termiczną wszystkich czterech badanych siarczków, zwłaszcza w zakresie temperatur od 25 do 600°C. Zakres ten obejmuje typowe warunki eksploatacyjne układów hamulcowych, co potwierdza ich potencjał aplikacyjny w przemyśle motoryzacyjnym.



Rys. 7. Krzywe termograwimetryczne otrzymanych siarczków w atmosferze azotu

Podziękowania: Autorzy pragną podziękować Ministerstwu Nauki i Szkolnictwa Wyższego za wsparcie finansowe w ramach działalności statutowej, a także w wyniku działań związanych z Programem Doktorat Wdrożeniowy, umowa nr DWD/8/0100/2024 z dnia 17.01.2025 r.

Literatura:

[1] S. J. Kim, M. H. Cho, H. K. Cho *Tribol Int.* (2007) 40, 15–20.

[2] C. Neukirchen, M. R. Saraji-Bozorgzad, M. Mäder *J Hazard Mater*. (2025) 482, 136609.

[3] W. Österle, A. Dmitriev *Lubricants* (2016) 4, 5.

[4] R. C. Dante Metal sulfides, Handbook of Friction Materials and their Applications, Elsevier (2016), 79–91

[5] P. Balaji, B. R. Surya, K. Sathickbasha, P. S. Baskara *Tribol Int.* (2024) 191, 109109.

POTENCJAŁ ZASTOSOWANIA NANOCZĄSTEK ZŁOTA W MODYFIKACJI MEMBRAN DO HEMODIALIZY

Barbara Piechel[*1], Aleksandra Domke[*1], Mariusz Sandomierski[1], Marta Woźniak-Budych[2], Katarzyna Staszak[1]

[1]Wydział Technologii Chemicznej, Politechnika Poznańska, Berdychowo 4, 60-965 Poznań
[2] Centrum NanoBioMedyczne, Uniwersytet A. Mickiewicza, Wszechnicy Piastowskiej 3, 61-614 Poznań
[*]barbara.piechel@student.put.poznan.pl
[*]aleksandra.domke@doctorate.put.poznan.pl

Nerka jest jednym z najważniejszych narządów człowieka. Pełni ona wiele funkcji takich jak eliminację z krwi zbędnych metabolitów, utrzymanie równowagi kwasowo-zasadowej, regulację ciśnienia tętniczego czy regulację gospodarki wodno-elektrolitowej [1]. Istnieją różne rodzaje chorób nerek, takie jak choroby kłębuszków nerkowych, wielotorbielowatość i inne choroby torbielowate [2]. Mogą one prowadzić do upośledzenia funkcji w różnym stopniu. Największym stopniem niewydolności wdrożonych układów są schyłkowe choroby nerek (ESRD, ang. *End Stage Renal Deasease*), w przebiegu których pacjenci cierpią na przewlekłe choroby tych narządów. Przewlekła choroba nerek (CKD, ang. *Chronic Kidney Disease*) może przez długi czas przebiegać bezobjawowo - stopniowo dochodzi do obniżenia sprawności nerek, co skutkuje gromadzeniem się toksyn i nadmiernych ilości płynów. Osoby z przewlekłą chorobą nerek mają wysokie ryzyko rozwoju choroby sercowo-naczyniowej. Jest ono u nich ok. 10-krotnie większe i blisko 100-krotnie większe wśród osób młodych, w stosunku do dobranej pod względem wieku i płci populacji ogólnej i stanowi przyczynę ponad połowy zgonów u tych pacjentów [3].

W leczeniu niewydolności nerek stosuje się głównie dwa rozwiązania terapeutyczne: transplantację narządu lub hemodializę (HD). Ze względu na ograniczoną dostępność odpowiednich organów do przeszczepu oraz przeciwskazania medyczne u niektórych osób, większość pacjentów poddawana jest właśnie hemodializie. Metoda ta, polega na oczyszczaniu krwi z toksycznych produktów przemiany materii oraz nadmiaru wody poprzez procesy dyfuzji i wymiany na podstawie różnicy stężeń. Dodatkowo, zabieg wspiera stabilizację

gospodarki elektrolitowej oraz reguluje ciśnienie tętnicze [4,5]. Mimo swojej skuteczności, HD nie jest pozbawiona ograniczeń. Podczas procesu dochodzi do aktywacji układu odpornościowego, co może prowadzić do zachorowalności i śmiertelności. Skuteczność obecnie dostępnego procesu oczyszczania krwi jest utrudniona - z jednej strony, przez niedostateczne usuwanie toksyn i cząsteczek pośrednich, a z drugiej strony przez utratę cennych składników krwi (takich jak osocze i jego składniki). Ponadto, proces jest kosztowny i wymaga konieczności stałej heparynizacji, co ma znaczenie u chorych z dużym ryzykiem krwawień. Są to zabiegi bardzo pracochłonne, skomplikowane i wymagające ciągłej czujności personelu pielęgniarskiego. Ponadto, powodują one stałe unieruchomienie chorego podłączonego do krążenia pozaustrojowego przez 24 godziny na dobę, co utrudnia wykonywanie innych procedur diagnostycznych czy leczniczych [6]. Jednym z głównych powodów występowania tych problemów są niekorzystne interakcje pomiędzy elementami krwi, a powierzchnią membrany dializacyjnej, prowadzące do zjawiska foulingu, czyli adsorpcji białek i komórek na materiale filtrującym [7]. Od momentu pojawienia się tej technologii, kilka aspektów hemodializy zostało udoskonalonych. Jednakże, jak wynika z raportów, śmiertelność pacjentów jest nadal wysoka. Pacjenci cierpią na powikłania zdrowotne występujące między i po dializie, takie jak choroby układu krążenia, choroby naczyń mózgowych, choroby naczyń obwodowych i przewlekła obturacyjna choroba płuc [8]. Z tego powodu, intensywnie poszukuje się metod poprawiających właściwości membran dializacyjnych. Jednym z kierunków badań jest ich modyfikacja z wykorzystaniem nanocząstek, które mogą znacząco podnieść funkcjonalność stosowanych materiałów.

W prezentowanym badaniach skoncentrowano się na wytwarzaniu membran z polietersulfonu (PES), wzbogaconych o nanocząstki złota. W kompozycji uwzględniono także kwas taninowy (TA), który miał za zadanie zwiększyć kompatybilność pomiędzy matrycą, a nanocząstkami. Celem pracy było otrzymanie materiałów charakteryzujących się wysoką biozgodnością, a także zwiększoną bioaktywnością i trwałością.

Proces syntezy zrealizowano poprzez redukcję soli $AuCl_3$ metodą *in situ* w matrycy polimerowej z użyciem hydrazyny w łaźni koagulacyjnej. W Tabeli 1 przedstawiono składy przygotowanych materiałów. Otrzymane membrany zostały poddane kompleksowej analizie z wykorzystaniem szeregu technik badawczych, w tym

skaningowej mikroskopii elektronowej (SEM), mikroskopii sił atomowych (AFM) w celu obserwacji powierzchni membrany oraz spektroskopii FT-IR. Ponadto, przeprowadzono szereg badań filtracyjnych przepływu wody w celu oceny zdolności filtracyjnych uzyskanych membran. Właściwości separacyjne określono na podstawie stopnia zatrzymania kreatyniny, będącej jednym z podstawowych wskaźników toksyn mocznicowych o niskiej masie cząsteczkowej szeroko stosowanym w modelowych badaniach nad hemodializą ze względu na jej istotną rolę w monitorowaniu funkcji wydalniczej nerek oraz wysoką dostępność analityczną. Dodatkowo wykorzystano albuminę surowicy bydlęcej (BSA), jako modelową substancję symulującą ludzką albuminę, która pełni podwójną funkcję: pozwala ocenić selektywność membrany w zatrzymywaniu białek o wysokiej masie cząsteczkowej oraz stopień adsorpcji białka na powierzchni membrany, co jest istotne dla oceny biokompatybilności i potencjalnego foulingu membrany podczas procesu dializy. Ponadto zbadano kąty zwilżania w celu sprawdzenia hydrofilowości otrzymanych membran.

Tabela 1. Skład przygotowanych membran.

Nazwa membrany	**PES [%]**	**TA [%]**	**DMSO [%]**	**$AuCl_3$ [mM]**	**Wanna koagulacyjna**
0Au	16	1	83	0	H_2O
10Au				10	H_2O/N_2H_4 [40 mM]
30Au				30	
50Au				50	

Wyniki jednoznacznie wskazały, że wprowadzenie nanocząstek złota do matrycy membranowej istotnie wpływa na strukturę i właściwości badanych materiałów. Zmodyfikowane membrany charakteryzowały się zwiększoną hydrofilowością. Dla próbki kontrolnej (0Au) kąt zwilżania wynosił ok. 80°, natomiast po 30 sekundach od pomiaru membrana zawierająca największe stężenie nanocząstek złota w matrycy (50Au) osiągała wartość około 60°. Badania filtracyjne wykazały, że modyfikacja membrany nanocząstkami złota prowadzi do spadku szybkości przepływu wody, jednak równocześnie zwiększa efektywność retencji białka bydlęcego - z poziomu około 65% do ponad 90%. Co istotne, badania nad

usuwaniem modelowych toksyn moczowych ujawniły wysoką skuteczność eliminacji kreatyniny, wynoszącą ponad 90%.

Podsumowując, zastosowanie nanocząstek złota jako modyfikatora poprawia zarówno parametry powierzchniowe i hydrofilowe membran, jak i ich zdolność do usuwania toksyn moczowych oraz zatrzymywania białek. Zwiększona hydrofilowość sprzyja poprawie biozgodności i redukcji potencjalnego foulingu białkowego, a wysoka skuteczność separacji wskazuje na możliwość wykorzystania zmodyfikowanych membran w zastosowaniach medycznych, w tym w hemodializie, przy jednoczesnym utrzymaniu stabilności i bezpieczeństwa biologicznego.

Badania te były finansowane ze środków Ministerstwa Nauki i Szkolnictwa Wyższego

Literatura:

[1] H. Kanda, JCVA, 2017, 31, 2251–2267.
[2] K. Kalantar Zadeh, The Lancet, 2021, 398, 786-802.
[3] M. Allon, J. Am. Soc. Nemphrol., 2013, 24, 1934-1943.
[4] M. D. Breyer, Semin. Nephrol., 2016, 36, 436-447.
[5] Um-e-Kalsoom, Middle East Curr. Psychiatry., 2020, 27, 54.
[6] J. Matuszkiewicz-Rowińska, Forum Nefrologiczne, 2009, 2, 80-83.
[7] Y. Tange, Artif. Organs., 2025, 28, 408-414.
[8] M. A. Rizzo, J. Nephrol., 2012, 25, 170-182.

NOŚNIK DIATOMIT/TORF W INTENSYFIKACJI FERMENTACJI METANOWEJ ODPADÓW ORGANICZNYCH: EFEKTYWNOŚĆ I STABILNOŚĆ PROCESU ORAZ ZMIANY MIKROBIOMU

Agnieszka Pilarska[*1], Agnieszka Wolna-Maruwka[2], Krzysztof Pilarski[3], Adrianna Kubiak[2], Alicja Niewiadomska[2]

[1]Wydział Inżynierii Środowiska i Inżynierii Mechanicznej, Katedra Inżynierii Wodnej i Sanitarnej, ul. Piątkowska 94A, 60-649 Poznań, Uniwersytet Przyrodniczy w Poznaniu
[2]Wydział Inżynierii Środowiska i Inżynierii Mechanicznej, Katedra Inżynierii Biosystemów, ul. Wojska Polskiego 50, 60-627 Poznań, Uniwersytet Przyrodniczy w Poznaniu
[3]Wydział Rolnictwa, Ogrodnictwa i Biotechnologii, Katedra Gleboznawstwa i Mikrobiologii, ul. Szydłowska 50 , 60-665 Poznań
[*]agnieszka.pilarska@up.poznan.pl

Fermentacja metanowa (FM) stanowi kluczową technologię przetwarzania bioodpadów na biometan i poferment o wartości nawozowej, przy równoczesnym ograniczaniu emisji gazów cieplarnianych i wpisaniu procesu w logikę gospodarki o obiegu zamkniętym [1]. W ostatnich latach intensywnie poszukuje się rozwiązań zwiększających wydajność i stabilność FM, m.in. poprzez immobilizację mikroorganizmów na nośnikach o rozwiniętej powierzchni i odpowiedniej porowatości [2]. Ziemia okrzemkowa Diatomit (ziemia okrzemkowa) oraz torf – połączone w układ diatomit/torf (ang. *Diatomaceous Earth/Peat*, DEP) (3:1) – wykazują zespół cech fizykochemicznych (porowata struktura diatomitu; chropowatość, właściwości sorpcyjne i skład mineralny torfu), które predysponują je do roli matrycy adhezyjnej i mikrośrodowiska wspierającego aktywność enzymatyczną w procesie FM. W badaniach źródłowych wykazano [3, 4], że DEP poprawia przebieg kofermentacji odpadów cukierniczych i serwatkowych/serowych oraz modyfikuje strukturę bakteryjnego mikrobiomu, sprzyjając tworzeniu stabilnego biofilmu.

Celem niniejszego streszczenia jest syntetyczne przedstawienie wyników dwóch komplementarnych prac badawczych dotyczących: (i) wpływu nośnika DEP na parametry procesu FM oraz uzysk metanu w układach z odpadami waflowymi (WF) oraz układem kofermentacyjnym wafle–ser (WFC), a także (ii) ilościowo-jakościowych zmian w różnorodności genetycznej bakteryjnych społeczności pod wpływem DEP (analizy NGS, obrazowanie biofilmu w systemie

mikroprzepływowym BioFlux, mikroskopia fluorescencyjna). Eksperymenty prowadzono w warunkach mezofilowych (ok. 39 °C) w trybie okresowym, z hydraulicznym czasem retencji, wynoszącym 21 dni. Jako inokulum zastosowano przefermentowany osad ściekowy o właściwościach buforowych. Materiał nośnikowy dozowano w ilości 20 $g \cdot L^{-1}$ wsadu. Monitorowano pH, stosunek VFA/TA, NH_4^+, aktywność dehydrogenaz (DHA) oraz produkcję i skład biogazu (CH_4/CO_2). Charakterystykę fizykochemiczną DEP (BET, analiza porów, FT-IR) zestawiono z analizami mikrobiologicznymi (CFU, NGS V3–V4 16S rRNA, BioFlux, mikroskopia fluorescencyjna).

Zastosowanie nośnika DEP wykazało istotny wpływ na przebieg procesu fermentacji beztlenowej zarówno w układzie monosurowcowym, jak i kofermentacyjnym [3]. Warianty z DEP charakteryzowały się podwyższoną intensywnością metanogenezy oraz szybszą konwersją substratu, co potwierdzała zwiększona aktywność dehydrogenaz. Efekt ten był szczególnie wyraźny w układach z udziałem odpadów serowarskich, gdzie pomimo potencjalnych obciążeń kwasowych i zasoleniowych utrzymano wysoką aktywność mikrobiologiczną. We wszystkich analizowanych wariantach monitorowane parametry pozostawały w zakresach operacyjnych typowych dla FM, a stężenia azotu amonowego nie wskazywały na ryzyko inhibicji. Całościowo, DEP funkcjonował jako matryca mikrośrodowiskowa sprzyjająca retencji biomasy i amortyzacji wahań obciążenia ładunkiem organicznym, co przekładało się na korzystną kinetykę i ciągłość przebiegu procesu.

W odniesieniu do zmian w mikrobiomie i biofilmie wykazano, że przebieg biodegradacji skutkował przebudową struktury bakteryjnej w kierunku zespołów charakterystycznych dla sprawnych, syntroficznych konsorcjów metanogennych [4]. W próbach pofermentacyjnych — niezależnie od zastosowania nośnika — przewagę uzyskiwały taksony zaangażowane w wysokowydajną degradację metabolitów pośrednich, przy jednoczesnej redukcji udziału grup o mniej pożądanym profilu funkcjonalnym. Dodatek DEP nasilał tę tendencję, selektywnie promując bakterie kluczowe dla utleniania średnio- i długołańcuchowych kwasów tłuszczowych oraz dla usuwania lotnych kwasów tłuszczowych; szczególnie widoczna była rola przedstawicieli odpowiadających za sprzęganie tych przemian z metanogenezą w układach współpracujących z metanogenami wodorotroficznymi. Analizy z wykorzystaniem systemu mikroprzepływowego

potwierdziły, że obecność DEP sprzyjała trwałej adhezji i przyspieszonemu formowaniu stabilnego biofilmu, co wzmacnia retencję biomasy i odporność procesu na wahania obciążenia ładunkiem organicznym. Jednocześnie sam proces fermentacji – poprzez presję środowiskową i sukcesję w warunkach wyczerpywania substratu – prowadził do kontrolowanego obniżenia bogactwa taksonomicznego, przy równoczesnym wzroście spójności i funkcjonalnej komplementarności społeczności.

Zbieżność obserwacji w obu pracach badawczych [3, 4], wskazuje, że efekt działania nośnika DEP ma charakter zintegrowany. Wynika on z jednoczesnego oddziaływania na zjawiska transportu masy i ładunków (mikrostrukturę oraz potencjalne przewodnictwo matrycy krzemionkowej, jak również pojemność sorpcyjną frakcji torfowej) oraz z ukierunkowania sukcesji mikrobiologicznej ku konsorcjom syntroficznym. W ujęciu operacyjnym przekłada się to na skojarzenie poprawy bilansu reakcji, zwiększonej retencji biomasy i tłumienia epizodów inhibicyjnych – z przebudową mikrobiomu w stronę układów o wysokiej sprawności konwersji metabolitów pośrednich. Szczególnie wyraźnie zjawisko to manifestowało się w wariancie kofermentacyjnym, na ogół bardziej wymagającym z uwagi skład chemiczny. W obecności DEP utrzymywano wysoką aktywność enzymatyczną oraz stabilność parametrów procesowych, a biofilm formował się z krótkim okresem indukcji i wykazywał wysoką odporność na obciążenia hydrodynamiczne.

Zastosowanie nośnika diatomit/torf (DEP) sprzyja zatem intensyfikacji fermentacji beztlenowej odpadów organicznych, poprzez równoczesny wpływ na mikrośrodowisko reakcyjne i strukturę społeczności mikrobiologicznej. DEP stabilizuje parametry operacyjne, zwiększa retencję biomasy dzięki szybkiej adhezji i formowaniu stabilnego biofilmu, a także kierunkuje sukcesję mikrobiologiczną ku konsorcjom syntroficznym o wysokiej sprawności konwersji metabolitów pośrednich. W podsumowaniu:

1. DEP zwiększa intensywność metanogenezy oraz poprawia kinetykę rozkładu substratu.
2. Nośnik stabilizuje przebieg procesu, utrzymując pH i VFA/TA w zakresie operacyjnym oraz ograniczając epizody inhibicyjne.
3. DEP wzmacnia retencję biomasy poprzez sprzyjanie adhezji i szybkie formowanie trwałego biofilmu.

4. Zastosowanie nośnika ukierunkowuje mikrobiom w stronę konsorcjów syntroficznych, efektywnie usuwających metabolity pośrednie (w tym lotne kwasy tłuszczowe).
5. W kofermentacji (np. z frakcjami odpadów serowarskich) DEP łagodzi wpływ obciążeń środowiskowych, podtrzymując wysoką aktywność enzymatyczną i ciągłość procesu.

Literatura:

[1] F. Xu, Y. Li, X. Ge, L. Yang, Y. Li *Bioresour. Technol.* 2018 247, 1047–1058.

[2] T. Seelert, D. Ghosh, V. Yargeau *Appl. Microbiol. Biotechnol.* 2015 99, 4107.

[3] A.A. Pilarska, K. Pilarski, M. Adamski, M. Zaborowicz, D. Cais-Sokolińska, A. Wolna-Maruwka, A. Niewiadomska *Energies* (2022) 15(9), 3442.

[4] A.A. Pilarska, A. Wolna-Maruwka, A. Niewiadomska, J. Grządziel, A. Gałązka, E. Paluch, K. Borowiak, K. Pilarski *Cells* 11(16) (2022), 2571.

WPŁYW LICZBY POWŁOK POLIFENOLOWYCH I RODZAJU POLIFENOLU NA WŁAŚCIWOŚCI TRIBOLOGICZNE STOPU TYTANU Ti6Al4V

Dominika Podbereska[*1], Paweł Zawadzki[1], Rafał Talar[1], Marcel Jakubowski[2], Mariusz Sandomierski[2]

[1]Wydział Inżynierii Mechanicznej, Instytut Technologii Mechanicznej, ul. Piotrowo 3, 90-695 Poznań
[2]Wydział Technologii Chemicznej, Politechnika Poznańska, Berdychowo 4, 60-965 Poznań
[*] e-mail: dominika.podbereska@put.poznan.pli

Tytan i jego stopy, zwłaszcza Ti6Al4V, znajdują szerokie zastosowanie w implantologii stomatologicznej i ortopedycznej ze względu na wysoką wytrzymałość mechaniczną, odporność korozyjną oraz dobrą biokompatybilność [1]. Pomimo licznych zalet, materiały te charakteryzują się ograniczoną odpornością na ścieranie, co może prowadzić do uwalniania cząsteczek metalu i wywoływania niepożądanych reakcji zapalnych w otaczających tkankach [2]. Dlatego kluczowym wyzwaniem pozostaje opracowanie metod modyfikacji powierzchni, które poprawią zarówno właściwości mechaniczne implantów, jak i ich integrację z tkanką kostną [3].

Jednym z podejść jest nanoszenie bioaktywnych warstw opartych na naturalnych polifenolach, takich jak galusan epigallokatechiny (EGCG) i kwas taninowy (TA). Związki te wykazują właściwości przeciwutleniające, antybakteryjne oraz zdolność do tworzenia stabilnych powłok na powierzchniach metalicznych, co sprzyja ograniczeniu tworzenia się biofilmu i zmniejszeniu ryzyka infekcji [4]. Ponadto literatura wskazuje, że EGCG może poprawiać bioaktywność powierzchni tytanowych, a jego synergiczne działanie w połączeniu z innymi czynnikami może dodatkowo wspierać proces osteointegracji [5].

W niniejszej pracy przeprowadzono modyfikację stopu Ti6Al4V poprzez nanoszenie wielowarstwowych powłok polifenolowych, stosując EGCG lub TA. Otrzymano układy od jednej do pięciu warstw, które następnie poddano szczegółowej charakterystyce. Analizę powierzchni wykonano przy użyciu skaningowej mikroskopii elektronowej (SEM) oraz mikroskopii sił atomowych (AFM). Rozmieszczenie warstw na powierzchni stopu zbadano przy użyciu mikroskopii FTIR. Zwilżalność powierzchni oceniono na podstawie pomiarów kąta zwilżania,

natomiast właściwości mechaniczne – twardość i moduł Younga – wyznaczono z wykorzystaniem nanoindentacji. Istotnym elementem badań była także ocena właściwości tribologicznych, w tym odporności na zużycie i współczynnika tarcia.

Praca została dofinansowana z Programu „PhDBoost" dla doktorantów Szkoły Doktorskiej Politechniki Poznańskiej (w roku 2024) z subwencji Uczelni, pochodzącej ze środków Ministerstwa Nauki i Szkolnictwa Wyższego (0610/SPHD/0092)

Literatura:

[1] E. Marin, A. Lanzutti, Biomedical Applications of Titanium Alloys: A Comprehensive Review, *Materials* (2023), 17.
[2] E. Abakay, M. Armağan, Y. Y. Avcu, M. Guney, B. F. Yousif, E. Avcu, Advances in improving tribological performance of titanium alloys and titanium matrix composites for biomedical applications: a critical review, *Front. Mater.* (2024), 11
[3] S. Kaur, K. Ghadirinejad, R. H. Oskouei, An Overview on the Tribological Performance of Titanium Alloys with Surface Modifications for Biomedical Applications, *Lubricants* (2019), 7
[4] A. Domke, M. Jakubowski, Ł. Ławniczak, M. Ratajczak, J. Reczkowski, A. Patalas, A. Voelkel, M. Sandomierski, Titanium implant modification by ZIF-8 and epigallocatechin gallate-improved bioactivity and antibacterial activity*, Surface and Coatings Technology* (2024), 494.
[5] M. Jakubowski, K. Hałas, M. Ratajczak, A. Voelkel, V. Vivcharenko, M. Trzaskowska, A. Przekora, M. Sandomierski, Innovative coating strategies for titanium implants: Combining epigallocatechin gallate, zinc ions, and ciprofloxacin to combat infection and promote osseointegration, *Applied Surface Science* (2025), 700.

POLIDOPAMINA Z JONAMI CYNKU I MIEDZI – NOWA STRATEGIA FUNKCJONALIZACJI SZTUCZNYCH POLIESTROWYCH WIĘZADEŁ

Martyna Maria Pruszkowska-Barszcz[*1], Jakub Reczkowski[1]
Mariusz Sandomierski[1]

[1]*Wydział Technologii Chemicznej, Politechnika Poznańska, Berdychowo 4, 60-965 Poznań*
[*]*martyna.pruszkowska-barszcz@student.put.poznan.pl*

Uszkodzenia ścięgien i więzadeł należą do urazów, które często wymagają leczenia operacyjnego, a ich skuteczna odbudowa stanowi nadal poważne wyzwanie w medycynie regeneracyjnej. Dynamiczny rozwój inżynierii biomateriałów umożliwia obecnie tworzenie sztucznych struktur zastępujących te tkanki, łączących odpowiednią wytrzymałość mechaniczną z korzystnymi właściwościami biologicznymi [1]. Wśród stosowanych materiałów coraz większe znaczenie zyskują syntetyczne polimery, zwłaszcza poliestry, cenione za dużą odporność mechaniczną, stabilność oraz podatność na modyfikacje powierzchniowe ukierunkowane na poprawę integracji z tkankami [2]. Ich istotną wadą jest jednak skłonność do kolonizacji bakteryjnej, co stanowi poważne zagrożenie w zastosowaniach klinicznych [3]. Jednym z nowoczesnych rozwiązań ograniczających to ryzyko jest pokrywanie powierzchni takich materiałów aktywnymi warstwami zdolnymi do wiązania jonów metali i leków przeciwdrobnoustrojowych, co umożliwia ich stopniowe i kontrolowane uwalnianie.

Polidopamina jest szeroko stosowanym polimerem biomimetycznym, który tworzy trwałe powłoki na powierzchni biomateriałów oraz umożliwia wiązanie jonów metali, co czyni ją atrakcyjnym materiałem do modyfikacji powierzchni poliestrowych sztucznych więzadeł [4]. W niniejszej pracy zbadano wykorzystanie polidopaminy (PDA), zdolnej do tworzenia stabilnych warstw, które mogą tworzyć kompleksy z jonami metali cynku oraz miedzi. Na poliestrowych sztucznych więzadłach (PEAL) wytworzono warstwę polidopaminową z kationami Zn^{2+} i Cu^{2+}, zdolną do adsorpcji ciprofloksacyny (CIPRO) oraz zapewniającą jej przedłużoną aktywność przeciwdrobnoustrojową. Analiza spektrofotometryczna UV-Vis oraz spektroskopia Ramana potwierdziły utworzenie polidopaminowej powłoki i efektywną sorpcję ciprofloksacyny na powierzchni PEAL. Wytworzona powłoka

znacząco zwiększyła hydrofilowość biomateriału, wykazała aktywność antyoksydacyjną i umożliwiła stopniowe, długotrwałe uwalnianie leku. Badany biomateriał został również poddany testom w kierunku określenia właściwości przeciwdrobnoustrojowych oraz analizie cytotoksyczności, w celu zbadania jego potencjału aplikacyjnego w dziedzinie implantologii.

Projekt został sfinansowany dzięki funduszom Ministerstwa Nauki i Szkolnictwa Wyższego

Literatura:

1. X. Feng, Z. Luo, Advanced Composites and Hybrid Materials 8 (2025) 282
2. C. Aka, G. Basal, Journal of the Mechanical Behavior of Biomedical Materials 126 (2022) 105063
3. M.A.J.D. Judd, L.T.C.C. Bottoni, The Journal of Arthroscopic & Related Surgery 22 (2006) 375–384.
4. G.Kafkopoulos, R.P. Martinho, ACS Applied Polymer Materials 7 (2025) 2408–2418

POLIESTROWE SZTUCZNE WIĘZADŁO Z FUNKCJONALNĄ WARSTWĄ POLIFENOLOWO-CYNKOWĄ UWALNIAJĄCĄ CIPROFLOKSACYNĘ

Jakub Reczkowski[*1], Martyna Maria Pruszkowska-Barszcz[1], Mariusz Sandomierski[1]

[1]*Wydział Technologii Chemicznej, Politechnika Poznańska, Berdychowo 4, 60-965 Poznań*
[*]*jakub.reczkowski@doctorate.put.poznan.pl*

Urazy ścięgien oraz więzadeł często wymagają interwencji chirurgicznej, a skuteczna rekonstrukcja tych struktur stanowi wyzwanie dla medycyny regeneracyjnej. W ostatnich latach rozwój biomateriałów umożliwia projektowanie sztucznych elementów rekonstrukcyjnych o zróżnicowanych właściwościach mechanicznych oraz biologicznych. Szczególną uwagę zwraca wykorzystanie polimerów syntetycznych, takich jak grupa poliestrów, która charakteryzuje się wysoką wytrzymałością mechaniczną, stabilnością oraz możliwością modyfikacji powierzchni w celu poprawy funkcji biologicznych [1]. Jednakże polimery niedegradowalne wykazują podatność na rozwój zakażeń bakteryjnych na ich powierzchni, co stanowi istotny problem kliniczny [2]. Jednym z obiecujących podejść do minimalizacji ryzyka infekcji jest wprowadzenie aktywnych warstw powierzchniowych, zdolnych do interakcji z jonami metali i lekami przeciwdrobnoustrojowymi, co pozwala na kontrolowane uwalnianie substancji czynnych z ich powierzchni.

Polifenole, jako naturalne związki bioaktywne, wykazują zdolność tworzenia hybrydowych powłok na biomateriałach, jednocześnie wykazując właściwości antyoksydacyjne i przeciwdrobnoustrojowe, co czyni je idealnymi kandydatami do modyfikacji powierzchni poliestrowych sztucznych więzadeł.

W niniejszej pracy zbadano wykorzystanie galusanu epigallokatechiny (EGCG), zdolnego do tworzenia stabilnych warstw, które mogą tworzyć kompleksy z jonami metali [3]. Opracowano warstwę polifenolowo-cynkową na poliestrowych sztucznych więzadłach (PEAL), umożliwiającą sorpcję ciprofloksacyny (CIPRO) w celu uzyskania przedłużonej aktywności antybakteryjnej. Kompleksowe analizy, takie jak spektrofotometria UV-Vis, skaningowa mikroskopia elektronowa (SEM) oraz rentgenowska spektroskopia fotoelektronowa (XPS), potwierdziły syntezę warstwy oraz sorpcję leku. Zmodyfikowany PEAL wykazał znaczną poprawę

hydrofilowości, zdolności antyoksydacyjnej oraz przedłużonego uwalniania ciprofloksacyny. Testy przeciwdrobnoustrojowe wykazały zwiększoną skuteczność przeciwko szczepom *E. coli*, *P. aeruginosa* i *S. aureus*. Badania cytotoksyczności wskazały minimalną toksyczność zmodyfikowanych próbek, co potwierdza ich biozgodność oraz potencjał zastosowań w implantologii.

Projekt został sfinansowany dzięki funduszom Ministerstwa Nauki i Szkolnictwa Wyższego

Literatura:

1. H. Wang, Y. Gao, Journal of Polymer Science 63 (2025) 1070-1085.
2. M.A.J.D. Judd, L.T.C.C. Bottoni, The Journal of Arthroscopic & Related Surgery 22 (2006) 375–384.
3. H. Zhang, R. Luo, Corrosion Science 94 (2015) 305–315.

PORÓWNANIE WARUNKÓW STRĄCANIA NANOCZĄSTEK PLATYNY I PALLADU W UKŁADACH BIOINSPIROWANYCH

Wiktoria Stachowicz, Martyna Rzelewska-Piekut, **Magdalena Regel-Rosocka***

Wydział Technologii Chemicznej, Politechnika Poznańska, Berdychowo 4, 60-965 Poznań
**magdalena.regel-rosocka@put.poznan.pl*

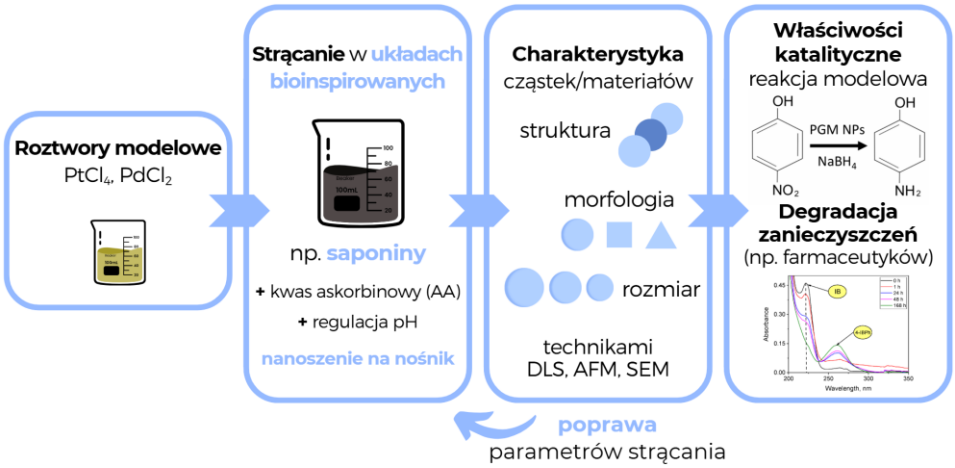
Wstęp

Jednym z obiecujących rozwiązań w zakresie usuwania zanieczyszczeń środowiskowych jest wykorzystanie nanocząstek metali z grupy platynowców (PGM) – Pt i Pd – charakteryzujących się silnymi właściwościami katalitycznymi, umożliwiającymi przyspieszenie rozkładu związków chemicznych [1,2]. Metale te można odzyskiwać ze zużytych katalizatorów samochodowych (ZKS) w ramach tzw. górnictwa miejskiego, które opiera się na pozyskiwaniu cennych surowców z odpadów. Złoża naturalne są ubogie w platynowce i zlokalizowane jedynie w kilku miejscach na świecie (głównie RPA, Rosja, Kanada). Dla porównania: aby uzyskać 1 kg Pt z rud, potrzeba aż 150 ton surowca (z głębokości 1000 m), natomiast zaledwie 1 tona ZKS wystarczy, by pozyskać tę samą ilość Pt – czyniąc je niezwykle atrakcyjnym surowcem wtórnym, a także pozwalając się uniezależnić od dostawców zagranicznych [3].

W tradycyjnych metodach otrzymywania nanocząstek Pt i Pd często wykorzystuje się agresywnie działające odczynniki [4]. W dobie kryzysu klimatycznego i dużej świadomości ekologicznej kluczowe jest jednak wdrażanie zasad zielonej chemii i zrównoważonego rozwoju oraz modelu gospodarki o obiegu zamkniętym. W niniejszej pracy do syntezy nanocząstek Pt i Pd zastosowano związki pochodzenia naturalnego o właściwościach redukująco-stabilizujących (saponiny, kwas askorbinowy), które mogą zastąpić powszechnie stosowane agresywne czynniki strącające. W takich bioinspirowanych układach badano wpływ warunków strącania na wydajność otrzymywania Pt lub PdNPs oraz właściwości uzyskanych cząstek (m.in. morfologia, rozmiar, właściwości katalityczne wobec związków organicznych).

Metodyka badań

W pierwszym etapie badań prace prowadzono z wykorzystaniem roztworów modelowych sporządzonych na bazie chlorków platyny(IV) lub palladu(II). Strącanie prowadzono w układach o zróżnicowanych parametrach w celu określenia najbardziej korzystnych warunków reakcji. Analizowano wpływ stężenia roztworów saponiny (saponina z kory mydłodrzewu), obecności i stężenia kwasu askorbinowego (AA) oraz wartości pH środowiska reakcji (pH ~7). Zmiany stężenia platynowców w roztworach po reakcji monitorowano za pomocą absorpcyjnej spektrometrii atomowej (AAS), porównując je ze stężeniami w roztworach prekursorów. Na tej podstawie obliczono wydajność strącania nanocząstek Pt i Pd. Otrzymane próbki poddano również analizie z wykorzystaniem mikroskopii sił atomowych (AFM) w celu określenia rozmiarów cząstek. Dodatkowo przeprowadzono modelowe reakcje redukcji 4-nitrofenolu (4-NF) do 4-aminofenolu (4-AF) w obecności $NaBH_4$, aby potwierdzić właściwości katalityczne uzyskanych nanocząstek. Schemat prowadzonych badań przedstawiono na rys. 1.



Rys. 1. Schemat wytwarzania Pt lub PdNPs w układach bioinspirowanych.

Wyniki badań

We wszystkich badanych układach strącania Pt uzyskano wysoką wydajność syntezy nanocząstek, przekraczającą 94%. W przypadku Pd najniższą wydajność (29%) odnotowano dla układów o najniższym badanym stężeniu kwasu AA (0,00625 M). Najwyższą wydajność strącania zarówno Pt, jak i Pd uzyskano przy najwyższym badanym stężeniu AA (0,0250 M). Wykazano, że do osiągnięcia

wysokiej wydajności wystarczające jest zastosowanie najniższego testowanego stężenia saponiny (1 g/dm³) (tab. 1). Analiza AFM potwierdziła obecność nanocząstek Pt i Pd o rozmiarach poniżej 100 nm w otrzymanych próbkach (tab. 2).

Tab. 1. Wyniki wydajności strącania Pt i Pd w układach z różnymi parametrami reakcji.

Nr układu	Stężenie saponiny [g/dm³]	Stężenie AA [mol/dm³]	Prekursor – $PtCl_4$	Prekursor – $PdCl_2$
			Wydajność [%]	
1	1	0,0125	97	57
2	2		96	46
3	5		96	55
4	1	0,0250	99	100
5	2		99	99
6	5		99	96
7	1	0,00625	94	60
8	2		94	33
9	5		94	29

Tab. 2. Średnia wielkość cząstek Pt w poszczególnych układach (na podstawie analizy AFM).

Układ		1	2	3	4	5	6	7	8	9
Prekursor – $PtCl_4$	Średnia wielkość cząstek [nm]	32	15	23	67	90	7	6	14	11

Wnioski

Najwyższą wydajność strącania nanocząstek Pt i Pd uzyskano w układach z najwyższym badanym stężeniem AA (0,0250 M). Jednak w przypadku Pt układy te nie są korzystne z punktu widzenia morfologii i rozmiarów uzyskanych nanocząstek. Wysoką wydajność (94%) oraz mały rozmiar cząstek (7 nm) uzyskano w układzie 7, z najniższym badanym stężeniem saponiny oraz AA. Układ ten wytypowano do dalszych analiz jako najbardziej obiecujący.

Badania współfinansowane przez Ministerstwo Edukacji i Nauki z subwencji Uczelni w ramach Programu „PhDBoost" dla doktorantów Szkoły Doktorskiej Politechniki Poznańskiej (w 2024 roku) 0912/SPHD/2522 i subwencji badawczej grant nr 0912/SBAD/2510.

Literatura:

[1] A. Nowak *Adv. Funct. Mater.* (2023) 18, 100-112. S.M.K. Nzaba, B.B. Mamba , A.T. Kuvarega Platinum Group Metal Based Nanocatalysts for Environmental Decontamination in Nanocatalysts. IntechOpen (2019).
[2] K. Brindhadevi, A. Pugazhendhi *J. Water Proc. Eng.* (2025) 77, 108579.
[3] M. Rzelewska, M. Regel-Rosocka *Phys. Sci. Rev.* (2018) 3(8) 20180021-1-20180021-27.
[4] Z. Wiecka, I. Cota, B. Tylkowski, M. Regel-Rosocka *Environ. Sci. Pollut. Res. Int*. (2023) 30(39), 90168-90179.

ELEKTROCHEMICZNIE INDUKOWANA ADDYCJA MICHAELA JAKO STRATEGIA IMMOBILIZACJI NAD^+ W BIOSENSORZE GLUKOZY

Tomasz Rębiś[*], Zahrasadat Mousavi, Amanda Leda, Bartosz Lewandowski

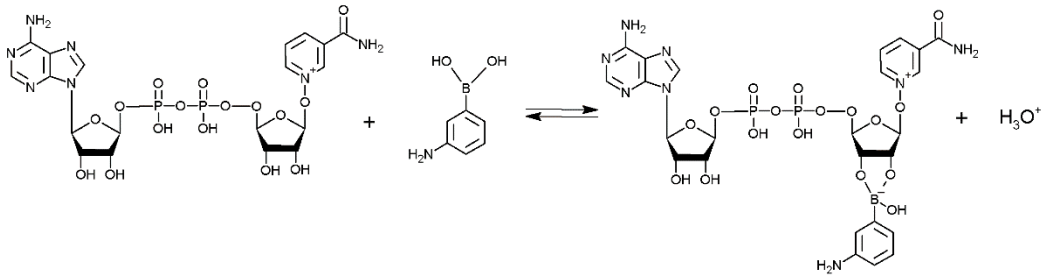
Wydział Technologii Chemicznej, Politechnika Poznańska, Berdychowo 4, 60-965 Poznań
[*]*tomasz.rebis@put.poznan.pl*

Jednym z głównych wyzwań w konstrukcji biosensorów glukozy opartych na dehydrogenazie glukozowej (GDH) zależnej od NAD^+ jest opracowanie stabilnej metody immobilizacji kofaktora NAD^+ na powierzchni elektrody. Ponieważ NAD^+ nie tworzy wiązań kowalencyjnych z enzymem, musi być on stale dostarczany do elektrolitu, co komplikuje budowę sensora i zwiększa koszty jego eksploatacji [1,2]. Immobilizacja NAD^+ bezpośrednio na elektrodzie umożliwia elektroniczną komunikację pomiędzy enzymem a kofaktorem na powierzchni elektrody. Dlatego opracowanie efektywnej strategii immobilizacji NAD^+ na granicy faz elektroda/elektrolit jest kluczowe dla praktycznych zastosowań biosensorów wielokrotnego użytku [3].

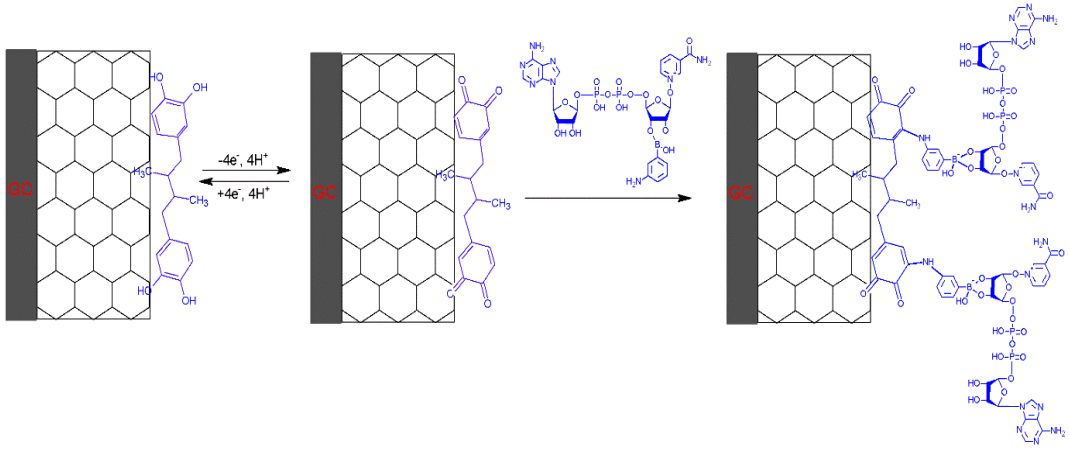
W prezentowanych badaniach skoncentrowano się na opracowaniu strategii umożliwiającej stabilne połączenie kofaktora NAD^+ w biosensorze glukozy opartym na GDH. W tym celu zaproponowano nową metodę modyfikacji elektrod na bazie wielościennych nanorurek węglowych (MWCNT), funkcjonalizowanych kwasem nordihydroguaiaretowym (NDGA). W pierwszym etapie wytworzono cykliczny ester boronianowy w wyniku oddziaływania kwasu 3-aminofenyloboranowego (3-APBA) z grupami diolowymi NAD^+ (Rys. 1). Następnie zastosowano elektrochemicznie indukowaną reakcję addycji Michaela, w wyniku której ester 3-APBA/NAD^+ został przyłączony kowalencyjnie do ugrupowaniań chinonowych zawartych w NDGA (Rys. 2). Powstały addukt wykazywał piki redoks przy niższych potencjałach w porównaniu z natywnymi ugrupowaniami chinonowymi oraz cechował się wyraźnie zwiększoną stabilnością podczas testów elektrochemicznych. W rezultacie otrzymano materiał biosensorowy integrujący zarówno kofaktor NAD^+, jak i katalizator chinonowy dla reakcji utleniania NADH, co pozwoliło na efektywny transfer elektronów pomiędzy NAD^+ a unieruchomioną na powierzchni elektrody dehydrogenazą glukozową. Skonstruowany biosensor umożliwiał detekcję glukozy w zakresie stężeń 0,1-10 mM, charakteryzując się

dobrą selektywnością i granicą wykrywalności równą 22 µM. Uzyskano zadowalającą powtarzalność (RSD = 7,5% dla n = 5).

Ponadto sensor został pomyślnie zastosowany do oznaczania glukozy w rzeczywistych próbkach biologicznych (komercyjnie dostępne surowice ludzkie), uzyskując satysfakcjonujące parametry analityczne. Opracowane podejście oferuje uniwersalną i obiecującą platformę dla konstrukcji biosensorów na bazie GDH ukierunkowaną na oznaczanie glukozy, która w przyszłości może zostać wykorzystana w analizie innych analitów, m.in. etanolu czy kwasu mlekowego.



Rys. 1. Powstawanie estru 3-APBA z NAD^+ w roztworze buforu fosforanowego (pH 7,4).



Rys. 2. Kowalencyjne przyłączenie esteru 3-APBA/NAD^+ do elektrody MWCNT/NDGA poprzez elektrochemicznie indukowaną addycję Michaela.

TR dziękuje Ministerstwu Nauki i Szkolnictwa Wyższego za wsparcie finansowe (numer grantu 0911/SBAD/2405)

Literatura:

[1] P. Bollella, E. Katz, Enzyme-based biosensors: tackling electron transfer issues, *Sensors, 20* (2020) 3517.

[2] H. Zhou, Z. Zhang, P. Yu, L. Su, T. Ohsaka, L. Mao, Noncovalent attachment of NAD^+ cofactor onto carbon nanotubes for preparation of integrated dehydrogenase-based electrochemical biosensors, Langmuir, 26 (2010) 6028-6032
[3] J. Yoo, I. Tae, J. Yeong, Y. Kim, Electrochemical glucose sensor based on a phenothiazine derivative mediator with nicotinamide adenine dinucleotide-dependent glucose dehydrogenase, Sens. Actuators B. Chem. 422 (2025) 136630.

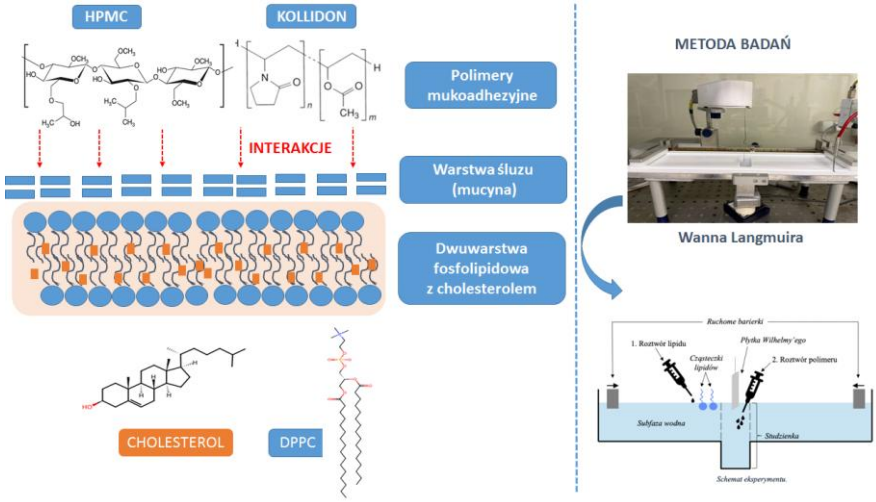
WPŁYW POLIMERÓW MUKOADHEZYJNYCH NA MODELOWE UKŁADY LIPIDOWE I ICH ZNACZENIE W PROJEKTOWANIU NOŚNIKÓW LEKÓW

Monika Rojewska[*1], Zuzanna Adamska[1]

[1]*Wydział Technologii Chemicznej, Politechnika Poznańska, Instytut Technologii i Inżynierii Chemicznej, Berdychowo 4, 60-965 Poznań*
[*]*monika.rojewska@put.poznan.pl*

Mukoadhezja odgrywa kluczową rolę w rozwoju nowoczesnych systemów dostarczania leków, sprzyjając przedłużonemu kontaktowi formulacji z błonami śluzowymi, co przekłada się na zwiększoną biodostępność substancji aktywnych [1-3]. Zrozumienie mechanizmów i intensywności oddziaływań między mukoadhezyjnymi nośnikami polimerowymi a komponentami błon biologicznych ma kluczowe znaczenie dla optymalizacji formulacji terapeutycznych oraz projektowania systemów zdolnych do skutecznego działania w warunkach biologicznych. Wśród szerokiego spektrum dostępnych materiałów, szczególną uwagę zwracają polimery takie jak hydroksypropylometyloceluloza (HPMC) oraz poliwinylopirolidon (Kollidon®), powszechnie wykorzystywane w przemyśle farmaceutycznym jako składniki układów mukoadhezyjnych o przedłużonym uwalnianiu substancji czynnych. Ich wysoka biozgodność, łatwa dostępność oraz możliwość precyzyjnej modyfikacji właściwości fizykochemicznych czynią je obiecującymi kandydatami do badań nad interakcjami z błonami biologicznymi.
W celu analizy takich oddziaływań na poziomie molekularnym, często wykorzystuje się lipidowe monowarstwy Langmuira [4,5], które stanowią uproszczony, ale efektywny model jednej z dwóch warstw błony komórkowej. Szerokie zastosowanie filmów Langmuira w badaniach nad błonami biologicznymi wynika przede wszystkim z ich wysokiego stopnia jednorodności oraz płaskiej geometrii, co z kolei sprzyja odwzorowywaniu procesów zachodzących na powierzchni rzeczywistych błon. Dodatkowym atutem tej techniki jest możliwość precyzyjnej kontroli warunków eksperymentalnych, takich jak pH czy stężenie cząsteczek aktywnych w subfazie wodnej, co pozwala na systematyczne badanie wpływu poszczególnych czynników na zachowanie się układu. Dzięki temu monowarstwy Langmuira stanowią cenne narzędzie do badania oddziaływań między składnikami

błon biologicznych a związkami o potencjale terapeutycznym, w tym również polimerami mukoadhezyjnymi [5].

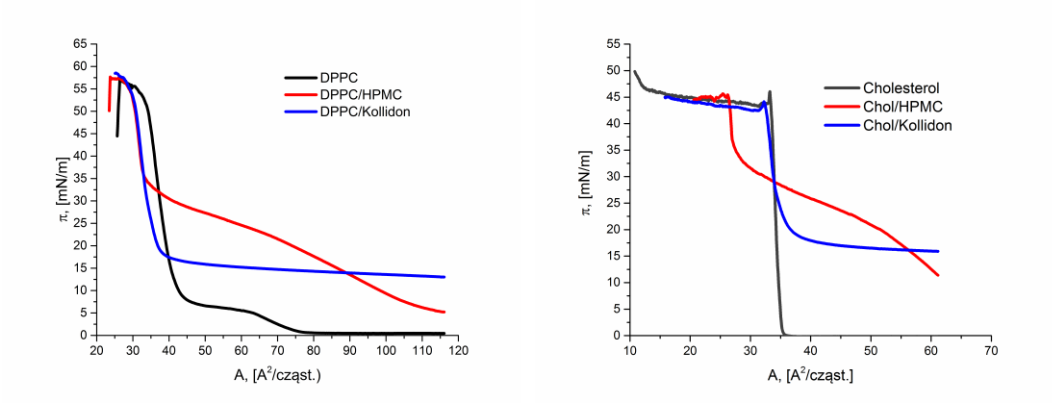


Rys. 1. Struktury chemiczne lipidów i polimerów mukoadhezyjnych analizowanych techniką Langmuira.

Schematyczny przebieg eksperymentu z wykorzystaniem wanny Langmuira-Blodgett przedstawiono na rys. 1. Monowarstwy lipidowe formowano poprzez naniesienie na powierzchnię subfazy wodnej (pH 6,8) roztworu lipidów o stężeniu 1 mg/ml. Jako modele błon zastosowano układy zawierające DPPC, cholesterol oraz ich mieszaniny w stosunkach molowych 1:3, 1:1 i 3:1. Następnie do subfazy wprowadzano roztwór polimeru mukoadhezyjnego (10 mg/ml), który mieszano przez około 1 minutę w celu zapewnienia jego jednorodnej dystrybucji. W trakcie sprężania filmu mieszanego (lipid + polimer) rejestrowano izotermę π-A, przedstawiającą zależność ciśnienia powierzchniowego (π) od powierzchni przypadającej na jedną cząsteczkę (A) oraz zmianę potencjału powierzchniowego monowarstwy (ΔV-A).

Na rys. 2 przedstawiono wpływ polimerów mukoadhezyjnych na przebieg izoterm π-A dla monowarstw DPPC oraz cholesterolu. Na podstawie przebiegu krzywych oszacowano parametry fizykochemiczne określające stabilność mieszanych monowarstw (tj. A_{kolaps} i π_{kolaps}) oraz ściśliwość i upakowanie formowanego filmu poprzez wyznaczenie wartości współczynnika ściśliwości Cs_{max}^{-1} [4,5]. Na podstawie otrzymanych wyników badań potwierdzono silną aktywność powierzchniową zarówno cząsteczek HPMC jak i Kollidonu i ich zdolność do silnej interakcji z cząsteczkami lipidów DPPC lub cholesterolu.

a) b)



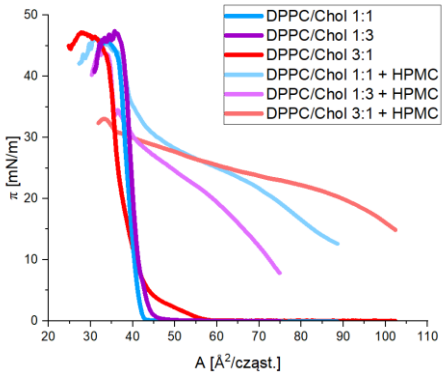
Badany układ	π_{kolaps} [mN/m]	A_{kolaps} [Å²/cząst.]	$C_{s_{max}}^{-1}$ [mN/m]
DPPC	57,6	26,4	248,9
DPPC/HPMC	58,0	23,6	215,6
DPPC/Kollidon	58,9	24,9	235,9

Badany układ	π_{kolaps} [mN/m]	A_{kolaps} [Å²/cząst.]	$C_{s_{max}}^{-1}$ [mN/m]
Cholesterol	45,0	32,8	872,4
Chol/HPMC	46,0	25,8	292,7
Chol/Kollidon	44,4	32,2	360,7

Rys. 2. Izotermy π-A dla monowarstwy a) DPPC i b) cholesterolu w obecności polimerów mukoadhezyjnych: HPMC i Kollidonu.

W większości analizowanych systemów wykazano, że polimery wbudowują się w strukturę lipidowych filmów, co znajduje odzwierciedlenie w wyraźnym przesunięciu izoterm π-A w kierunku większych wartości powierzchni A. Ponadto dodatek polimerów mukoadhezyjnych prowadził do nieznacznego zwiększenia stabilności monowarstwy lipidowej DPPC, co potwierdzają oszacowane większe wartości ciśnienia załamania mieszanej monowarstwy (π_{kolaps}). Natomiast wartości współczynników ściśliwości wskazują na wyraźne upłynnienie struktury monowarstw lipidowych w obecności polimerów (spadek wartości Cs_{max}^{-1}). Najsilniejsze oddziaływania zaobserwowano dla polimerów mukoadhezyjnych i cząsteczek cholesterolu, co sugeruje ich potencjalnie większą przydatność jako matryc mukoadhezyjnych w środowisku błon bogatych w cholesterol. W kolejnym etapie badań analizowano wpływ udziału lipidów w mieszanej monowarstwie na interakcje z polimerem mukoadhezyjnym HPMC obecnym w subfazie (rys. 3). Najbardziej stabilną monowarstwę w obecności niejonowego polimeru uzyskano dla filmu o równomolowym stosunku komponentów lipidowych, tj. DPPC/Chol 1:1. Stwierdzono, że obecność polimeru HPMC we wszystkich badanych układach

prowadzi do upłynnienia mieszanej monowarstwy lipidowej, szczególnie wyraźnego w przypadku kompozycji o wyższym udziale molowym DPPC.



Badany układ	π_{kolaps} [mN/m]	A_{kolaps} [Å²/cząst.]	$C_{s_{max}}^{-1}$ [mN/m]
DPPC/Chol 1:1	46,0	33,9	402,4
DPPC/Chol 1:3	47,7	35,7	466,6
DPPC/Chol 3:1	47,4	27,8	255,4
DPPC/Chol1:1+HPMC	46,5	31,6	83,2
DPPC/Chol1:3+HPMC	44,5	32,5	253,1
DPPC/Chol3:1+HPMC	33,2	33,2	49,5

Rys. 3. Izotermy π-A dla monowarstw mieszanych DPPC/Chol o różnym udziale molowym komponentów lipidowych w obecności polimeru HPMC.

W rezultacie zaobserwowane zmiany w organizacji filmu lipidowego mogą sprzyjać przenikaniu małych cząsteczek leku przez błonę biologiczną, potencjalnie zwiększając ich biodostępność. Niemniej jednak należy podkreślić, że choć częściowa destabilizacja struktury lipidowej w obecności polimeru może wspomagać penetrację substancji czynnych, efekt ten jest korzystny tylko wtedy, gdy nie prowadzi do istotnego zaburzenia integralności i funkcjonalności błony.
Podsumowując należy stwierdzić, że zróżnicowany wpływ badanych polimerów mukoadhezyjnych na stabilność modelowych filmów lipidowych podkreśla konieczność starannego doboru nośników z uwzględnieniem składu lipidowego błon w miejscu jego docelowej aplikacji terapeutycznej.

Podziękowania: Badania finansowane z projektu NCN MINIATURA 9 nr 2025/09/X/NZ1/00482 oraz 0912/SBAD/2501.

Literatura:

[1] B. M. Boddupalli , Z. N. Mohammed , R. A. Nath , D. Banji, *J. Adv. Pharm. Technol. Res.* (2010), 1(4), 381 – 387.
[2] J. D Smart, *Adv. Drug. Deliv. Rev.* (2005), 3;57(11), 1556-68.
[3] S. Golshani, A. Vatanara, M. Amin, *J. Pharm. Pharm. Sci.* (2022), 25, 201 – 217.
[4] O. N. Oliveira Jr., L. Caseli, K. Ariga, *Chemical Reviews* , (2022), 122 (6), 6459–6513.
[5] M. Rojewska, W. Smułek, A. Grzywaczyk, E. Kaczorek, K. Prochaska, *Molecules* (2023), *28*(4), 1965.

LEPKOŚĆ WZDŁUŻNA EMULSJI Z DODATKIEM GUMY ARABSKIEJ

Sylwia Różańska[*1], Jacek Różański[1], Patrycja Wagner[1], Ewelina Warmbier Wytykowska[1], Julia Kowalska[1]

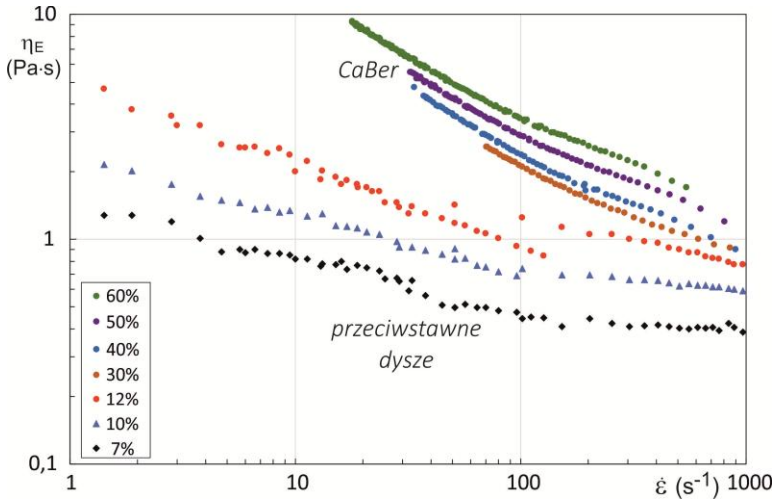
[1]Wydział Technologii Chemicznej, Politechnika Poznańska, Berdychowo 4, 60-965 Poznań
Instytut Technologii i Inżynierii Chemicznej, Berdychowo 4, 61-131 Poznań
[*]sylwia.rozanska@put.poznan.pl

Polisacharydy odgrywają ważną rolę jako środki kształtujące właściwości reologiczne, stabilizujące i żelujące w wielu produktach spożywczych ze względu na swoją hydrofilowość, silnie rozgałęzioną strukturę i wysoką masę cząsteczkową. Przykładem takiego polisacharydu jest guma arabska (GA). Wodne roztwory gumy arabskiej wykazują właściwości płynów newtonowskich do stężenia około 40%, a powyżej tej wartości wykazują właściwości płynów rozrzedzanych ścinaniem [1,2,3]. W emulsjach guma arabska stosowana jest w celu poprawy tekstury i stabilności, mimo że nie zawiera w swojej budowie typowej części lipofilowej i hydrofilowej. Jednakże, wykazuje właściwości hydrofilowo-lipofilowe dzięki zawartości białka we frakcji AGP (arabinogalactanprotein) cząsteczki gumy [4]. Białko zapewnia aktywność powierzchniową gumy arabskiej, a co za tym idzie umożliwia tworzenie filmu koloidalnego wokół kropli oleju. Właściwości reologiczne emulsji z dodatkiem gumy arabskiej w przepływie ścinającym były przedmiotem wielu prac [5,6,7]. Nie znaleziono natomiast informacji o właściwościach takich emulsji w przepływie wzdłużnym. Celem badań przedstawionych w pracy jest analiza lepkości wzdłużnej emulsji typu olej w wodzie stabilizowanych gumą arabską oraz dodatkowo niejonowym środkiem powierzchniowo czynnym Tween 40 (monopalmitynian polioksyetylenosorbitanu). W badaniach wykorzystano emulsje z dodatkiem gumy arabskiej oraz Tweenu 40. Stężenia GA w fazie ciągłej emulsji było stałe i wynosiło 20% wag. Fazę rozproszoną stanowił olej rzepakowy (Olej Kujawski, Bunge Polska Sp. z o.o, Kruszwica), a jego stężenia wynosiły odpowiednio 7 %, 10 %, 12 %, 30 %, 40 %, 50 % i 60% objętościowych. Emulsję wytwarzano w dwóch etapach. Najpierw mieszano Tween 40 z olejem przez 10 min z prędkością 10 000 obr/min z użyciem homogenizatora IKA Turrax T18 (IKA, Werke GmbH&Co). Następnie dodawano

rozpuszczoną wcześniej gumę arabską i całość ponownie mieszano przez 5 min z prędkością 6000 obr/min.

Pomiary lepkości wzdłużnej wykonywano przy użyciu dwóch reometrów: o przeciwstawnych dyszach (dla emulsji o stężeniach 7, 10 i 12%) oraz z użyciem reometru CaBer (*Capillary Breakup Extensional Rheometer*, Thermo Fisher Scientific, Niemcy) (dla emulsji o stężeniach 30, 40, 50 i 60%). Pierwszy z nich wyposażony był w wymienne dysze o średnicach 1, 2 i 3 mm. Reometr CaBer wyposażony był w płytki o średnicy 4 mm. Do rejestracji przebiegu procesu rozciągania włókna wykorzystano szybką kamerę. Dokładny opis obu urządzeń jest w pracach [8,9,10]. Dla porównania wykonano również badania w przepływie ścinającym (tych wyników nie przedstawiono w pracy).

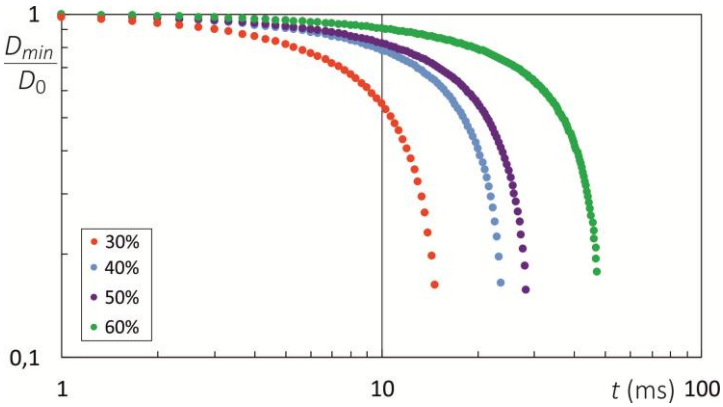
Na rys. 1 przedstawiono zależność lepkości wzdłużnej od szybkości rozciągania. Można zauważyć, że lepkość wzdłużna maleje ze wzrostem szybkości rozciągania i rośnie ze wzrostem stężenia emulsji.



Rys. 1. Zależność lepkości wzdłużnej od szybkości rozciągania dla emulsji z dodatkiem GA/Tween 40

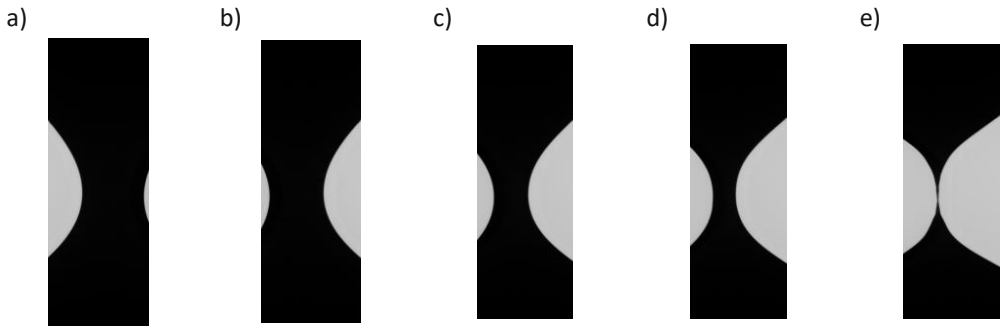
Emulsje powyżej stężenia 12% posiadały zbyt wysoką lepkość, dlatego dla wyższych stężeń oleju wykorzystano reometr CaBer. Z jego użyciem możliwa była obserwacja zmiany średnicy włókna w czasie. Rysunek 2 przedstawia przykładową zależność stosunku średnic D_{min}/D_0 od czasu t (D_{min} – średnica środkowej części włókna, D_0 – początkowa średnica włókna). Czas t, po którym następuje zerwanie włókna rośnie wraz ze wzrostem stężenia emulsji. Wzrost wartości t jest dość znaczący. Dla

emulsji o stężeniach 30, 40, 50 i 60% wynoszą one odpowiednio 15 ms, 24 ms, 28,6 s i 47 ms.



Rys. 2. Zmiana średnicy włókna w czasie dla emulsji o stężeniach oleju 30%, 40%, 50% i 60%

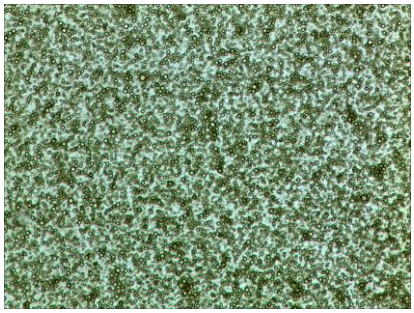
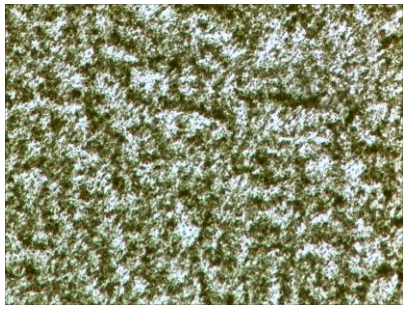
Na rys. 3 przedstawiono przykładowe zdjęcia zmian kształtu włókna emulsji o stężeniu 40% w funkcji czasu.



Rys. 3. Obraz włókna emulsji o stężeniu fazy rozproszonej 40%: a) po 3 ms, b) po 8 ms, c) po 17 ms, d) po 21 ms, e) po 24 ms

Na rys. 4 przedstawiono przykładowe porównanie zdjęć emulsji stabilizowanych czystą guma arabską i GA z dodatkiem Tweenu 40. Z badań w przepływie ciągłym wynikało, że dodatek Tween 40 znacząco zwiększa lepkość układów, co wpływa na zmianę struktury emulsji. Na rys. 4a można zauważyć, że emulsje z dodatkiem GA tworzą słabo sflokułowaną strukturę. Dodatek Tweenu 40 do fazy ciągłej (rys. 4b) powoduje, że emulsja staje się silnie sflokułowana o dość zwartej strukturze, gdzie można wyodrębnić duże agregaty. Ponadto dla emulsji z dodatkiem Tweenu 40 pod mikroskopem optycznym trudno było zaobserwować pojedyncze krople, tak jak to ma miejsce dla emulsji z dodatkiem tylko GA. Średnica d_{32} kropel dla tych emulsji była mniejsza niż 1 µm.

Dodatek do emulsji polimeru nieadsorbującego się na powierzchni kropel powoduje wzrost oddziaływań pomiędzy kroplami z powodu efektu osmotycznego związanego z wykluczeniem cząsteczek polimeru z wąskiego obszaru otaczającego krople [11]. Obecność w emulsji Tweenu 40 powoduje, że mamy do czynienia z silnie sflokułowaną emulsją.

a)  b) 

Rys. 4. Zdjęcia emulsji stabilizowanych gumą arabską: a) bez dodatku Tween 40, b) z dodatkiem Tween 40

Badania w przepływie ustalonym i rozciągającym wykazały, że emulsje z dodatkiem tylko GA do stężenia fazy rozproszonej 30% są płynami newtonowskimi, dla których zarówno lepkość wzdłużna jak i lepkość dynamiczna są niezależne od szybkości ścinania i szybkości rozciągania. Dodatek Tween 40 do fazy ciągłej powoduje gwałtowny wzrost obu lepkości oraz zmiany w strukturze emulsji.

Podziękowania: Praca finansowana przez Ministerstwo Edukacji i Nauki

[1] C.G. Mothe, M.A. Rao *Food Hydrocoll*. (1999) 13, 501-506.
[2] X. Li, Y. Fang, S. Al-Assaf, G.O. Phillips, K. Nishinari, H. Zhang *Food Hydrocoll*. (2009) 23(8), 2394-2402.
[3] Ch. Sanchez, D. Renard, P. Robert, Ch. Schmitt, J. Lefebvre *Food Hydrocoll*. (2002) 16, 3, 257-267.
[4] S. Desplanques, F. Renou, M. Grisel, C. Malhiac, *Food Hydrocoll*. (2012) 27, 401-410.
[5] S. Mahdi Jafari, P. Beheshti, E. Assadpoor *J. Food Eng*. (2012) 109, 1-8.
[6] E. Ibanoglu *J. Food Eng*. (2002) 52, 273-277.
[7] X. Hang, J. Liu *J. Agric. Food Chem*. (2011) 59, 1308-1315.
[8] S. Różańska, L. Broniarz-Press, J. Różański, P.T. Mitkowski, M. Ochowiak, S. Woziwodzki *Food Hydrocoll.* (2013) 32, 130-142.
[9] S. Różańska, J. Różański *Soft Materials* (2019) 15, 4, 302-314.
[10] S. Różańska, K. Verbeke, J. Różański, C. Clasen, P. Wagner *J. Polym. Sci. Part B: Polym. Phys.* (2019) 57, 1537-1547.
[11] P. Jenkins, M. Snowden *Adv. Colloid Interface Sci.* (1996) 68, 57-96.

DEGRADACJA IBUPROFENU Z UŻYCIEM NANOCZĄSTEK PLATYNOWCÓW JAKO KATALIZATORÓW

Oliwia Jędro, Joanna Dembińska, Wiktoria Stachowicz, **Martyna Rzelewska-Piekut***, Magdalena Regel-Rosocka

Wydział Technologii Chemicznej, Politechnika Poznańska, Berdychowo 4, 60-965 Poznań
** martyna.rzelewska-piekut@put.poznan.pl*

Wstęp

Platynowce (PGM), takie jak platyna (Pt), pallad (Pd) i rod (Rh), odgrywają kluczową rolę w technologiach katalitycznych dzięki swojej wysokiej aktywności, selektywności oraz odporności chemicznej [1]. Ich właściwości umożliwiają efektywne prowadzenie reakcji utleniania i redukcji, co czyni je niezastąpionymi m.in. w katalizatorach samochodowych, procesach petrochemicznych czy w nowoczesnych systemach oczyszczania środowiska. Współcześnie coraz większe znaczenie mają badania nad odzyskiem i ponownym wykorzystaniem PGM, ponieważ ich zasoby naturalne są ograniczone, a koszt wydobycia - wysoki [2].

Prowadzone badania skupiają się na mieszaninach prekursorów, które stanowią roztwory modelowe $PtCl_4$, $PdCl_2$, $RhCl_3$ w HCl. Metale te występują razem w katalizatorach samochodowych, z których docelowo są odzyskiwane. Zastosowanie takich mieszanin, zamiast roztworów pojedynczych metali, może prowadzić do uzyskania efektu synergii katalitycznej, objawiającego się zwiększoną aktywnością oraz stabilnością katalizatora w warunkach reakcyjnych [3]. Kluczowym elementem projektowanego układu katalitycznego jest nośnik, na którym strącane są nanocząstki PGM. Nośniki pełnią wiele istotnych funkcji: zwiększają powierzchnię właściwą układu, poprawiają dyspersję nanocząstek metali, pozwalają na wielokrotne użycie materiału katalitycznego i co ważne, zmniejszają ryzyko przedostawania się nanocząstek do środowiska. Ponadto, dzięki nośnikowi możliwe jest ograniczenie zużycia kosztownych metali oraz zwiększenie trwałości układu w długotrwałych cyklach reakcyjnych [4]. Opracowane materiały zostały wykorzystane podczas katalitycznej degradacji ibuprofenu – jednego z najczęściej wykrywanych farmaceutyków w środowisku wodnym. Ibuprofen jako związek trudno biodegradowalny, stanowi istotne zagrożenie dla organizmów wodnych i ludzi, ze względu na jego toksyczne produkty przemiany oraz zdolność

do bioakumulacji. Z tego względu poszukiwanie skutecznych i trwałych katalizatorów umożliwiających jego degradację jest kluczowe z punktu widzenia ochrony środowiska [5].

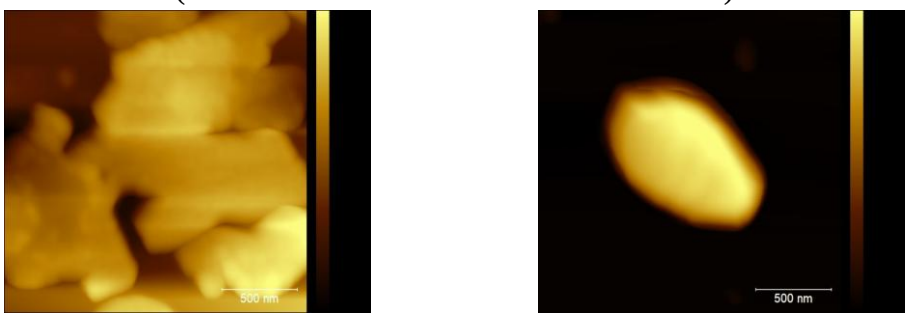
Metodyka badań

Strącanie jonów PGM prowadzono z trójskładnikowego roztworu zawierającego Pt(IV), Pd(II) oraz Rh(III) lub Pt(IV), Pd(II) oraz Fe(III) (sumarycznie 0,0025 M jonów metali) w 0,1 M HCl za pomocą dwóch reduktorów: $NaBH_4$ (silny reduktor) oraz kwasu askorbinowego (AA, słaby reduktor) o stężeniu 0,0125 M w obecności stabilizatora w postaci poliwinylopirolidonu (PVP, o stężeniu 0,0125 M). Materiał naniesiono na nośnik TiO_2, następnie odwirowano i wysuszono. Wielkość otrzymanych cząstek analizowano za pomocą AFM (NX10, Park Systems).
Do badań degradacji ibuprofenu (IB) przygotowano wodny roztwór ibuprofenu o stężeniu 20 mg/l. Do reaktora wprowadzono lampę UV-Vis emitującą światło o długości fal w zakresie 238-579 nm. Reakcję degradacji prowadzono przez 2 h, a próbki analizowano za pomocą UV-Vis (Specord 40, Analytik Jena).

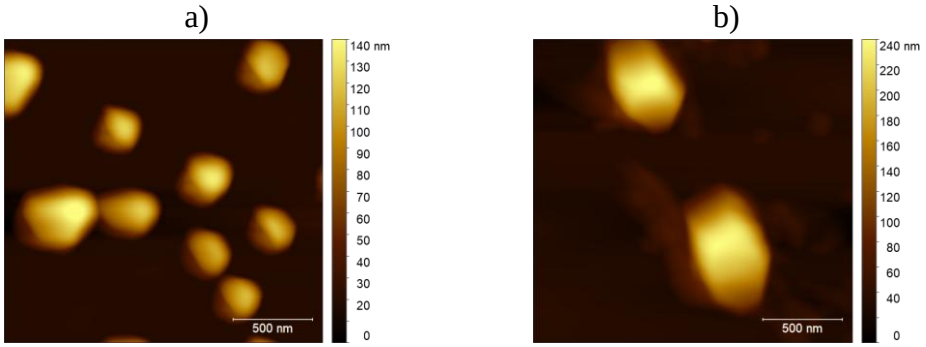
Wyniki badań

Wydajności strącania PGM z roztworów trójskładnikowych za pomocą $NaBH_4$ (80-99%) były wyższe, niż wydajności strącania PGM za pomocą AA (40-60%). Przy strącaniu kwasem askorbinowym wydajność strącania PGM jest wyższa dopiero po tygodniu. Ilość nośnika została dobrana tak, by materiał strącony stanowił 1%. Na rys. 1 i 2 umieszczono zdjęcia AFM badanych materiałów po strąceniu. W tabeli 1 zestawiono średnią wielkość otrzymanych cząstek określoną za pomocą AFM.

(a b)



Rys. 1. Zdjęcia AFM PtPdRh@TiO_2 strąconego za pomocą a) $NaBH_4$, b) AA



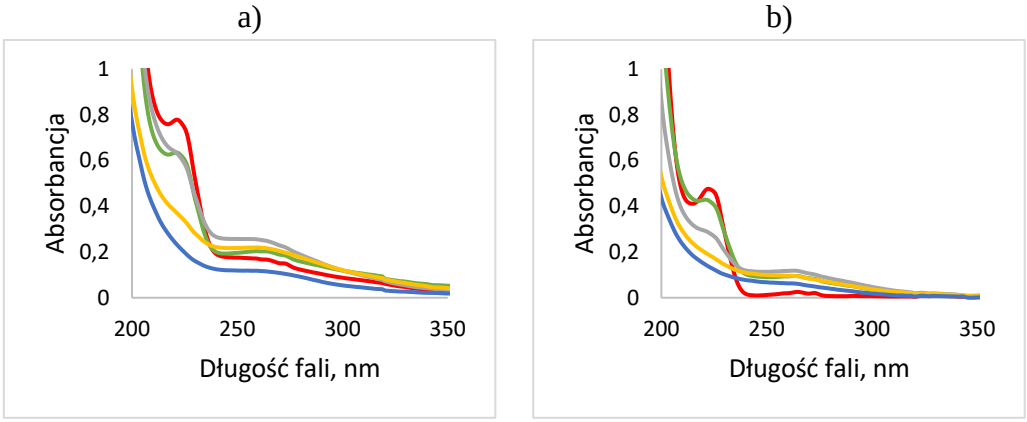
Rys. 2. Zdjęcia AFM PtPdFe@TiO_2 strąconego za pomocą: a) $NaBH_4$, b) AA

Tabela 1. Średnia wielkość cząstek określona za pomocą AFM.

Strącony materiał	**Średnia wielkość cząstek [nm]**	
	strącanie za pomocą 0,0125 M $NaBH_4$	**strącanie za pomocą 0,0125 M AA**
PtPdRh@TiO_2	76	139
PtPdFe@TiO_2	90	155

We wszystkich badanych przypadkach, strącanie PGM za pomocą silnego reduktora ($NaBH_4$) pozwoliło uzyskać cząstki w rozmiarze nanometrycznym (poniżej 100 nm, tabela 1). Otrzymane materiały wykorzystano jako katalizatory w reakcji degradacji ibuprofenu, wspomaganej światłem UV-Vis.

Na rys. 3 zaobserwowano zmiany absorbancji w trakcie reakcji fotodegradacji IB w obecności PtPdRh@TiO_2 (rys. 3a) oraz PtPdFe@TiO_2 (rys. 3b). W obu wariantach przed rozpoczęciem reakcji widoczne jest maksimum przy długości fali 222 nm dla IB. Już po 10 min pojawia się maksimum przy 260 nm, co świadczy o postępującej degradacji IB i powstaniu 4-izobutylofenolu (4-IBPh). W trakcie reakcji, maksimum, zarówno przy długości fali 222, jak i 260 nm, zmniejsza się, co prawdopodobnie potwierdza degradację zarówno ibuprofenu, jak i produktów jego degradacji (4-IBPh).



Rys. 3. Widma UV-Vis IB podczas degradacji wspomaganej światłem UV-Vis z użyciem katalizatora: a) PtPdRh@TiO_2, b)PtPdFe@TiO_2 (--- przed reakcją, --- 10 min, --- 30 min, --- 60 min, --- 120 min)

Na podstawie widm UV-Vis określono wydajność reakcji degradacji IB, która po dwóch godzinach wynosiła około 75%, bez względu na to, jaki katalizator wykorzystano.

Podsumowanie i wnioski

Strącanie PGM za pomocą silnego reduktora w postaci $NaBH_4$ pozwoliło uzyskać cząstki poniżej 100 nm. Otrzymany materiał był wykorzystany jako katalizator w reakcji degradacji ibuprofenu. Wydajność tej reakcji wynosiła ~75%, niezależnie od zastosowanego katalizatora. Dodatek Fe zamiast Rh nie powoduje pogorszenia wydajności degradacji IB.

Badania sfinansowano przez Ministerstwo Edukacji i Nauki w ramach subwencji badawczej (0912/SBAD/2510).

Literatura:

[1] A.E. Hughes, N. Haque, S.A. Northey, S. Giddey, *Resources* (2021) 10, 1-40.
[2] J. Yan, J. Wei, F. Zhang, X. Zhang, Z. He, F. Xie, X. Hua, B. Zhang, *J. Environ. Chem. Eng.* (2024) 12, 1-15.
[3] M. Rzelewska-Piekut, Z. Wiecka, M. Regel-Rosocka, *Molecules* (2022) 27, 1-20.
[4] F. Zhan, L. Huang, Y. Luo, M. Chen, R. Tan, X. Liu, G. Liu, Z. Feng, *J. Mater. Sci.* (2025) 60, 2199-2223.
[5] W. Stachowicz, M. Rzelewska-Piekut, M. Regel-Rosocka, *Technologia Wody* (2023) 82, 36-43.

KONTROLOWANE UWALNIANIE GALUSANU EPIGALLOKATECHINY ZE STOPU TYTANU Ti6Al4V POKRYTEGO ZEOLITEM MAGNEZOWYM

Mariusz Sandomierski*[1], Wiktoria Stachowicz[1], Alicja Wojcik[2], Dominika Podbereska[3], Maria Ratajczak[4], Agata Przekora[2]

[1]Wydział Technologii Chemicznej, Politechnika Poznańska, Berdychowo 4, 60-965 Poznań
[2] Zakład Inżynierii Tkankowej i Medycyny Regeneracyjnej, Uniwersytet Medyczny w Lublinie, Chodźki 1, 20-093 Lublin
[3]Wydział Inżynierii Mechanicznej, Politechnika Poznańska, Piotrowo 3, 60-965 Poznań
4 Wydział Inżynierii Lądowej i Transportu, Politechnika Poznańska, Piotrowo 3, 60-965 Poznań
**mariusz.sandomierski@put.poznan.pl*

Tytan i jego stopy, zwłaszcza Ti6Al4V, są powszechnie stosowane w implantologii ze względu na wysoką wytrzymałość mechaniczną, odporność korozyjną oraz doskonałą biozgodność [1]. Ich powierzchnia, mimo korzystnych właściwości mechanicznych, jest biologicznie obojętna, co może ograniczać proces osteointegracji i spowalniać regenerację kości [2]. W związku z tym rozwój powłok bioaktywnych stał się istotnym kierunkiem badań, mającym na celu poprawę właściwości biologicznych implantów tytanowych. Nowoczesne powłoki na powierzchni stopów pozwalają na wytworzenie materiałów o nowej funkcjonalności. Warstwy porowate, takie jak zeolity, umożliwiają tworzenie mikroporowatych powłok o dużej powierzchni właściwej, zdolnych do wymiany jonowej i kontrolowanego uwalniania substancji bioaktywnych [3]. Zeolity zawierające jony magnezu są szczególnie interesujące, gdyż magnez bierze udział w metabolizmie kostnym, mineralizacji oraz procesach osteogenezy, a jego obecność w powłoce może zwiększać bioaktywność implantów [4].

W niniejszej pracy przygotowano powłoki zeolitowe na powierzchni stopu Ti6Al4V metodą hydrotermalną, a następnie dokonano wymiany jonów sodu na jony magnezu, tworząc stop tytanu pokryty zeolitem magnezowym. Powierzchnia próbek została poddana szczegółowej analizie. Badania przy użyciu skaningowego mikroskopu elektronowego wykazały obecność regularnych kryształów zeolitu o średnicy 2–3 µm, równomiernie pokrywających powierzchnię tytanu. Porowata struktura powłoki zwiększa powierzchnię kontaktu z otaczającym środowiskiem. W kolejnym etapie na powierzchni zmodyfikowanego stopu przeprowadzono sorpcję galusanu epigallokatechiny, polifenolu o udokumentowanym działaniu

osteogennym, antyresorpcyjnym i antybakteryjnym. Galusan epigallokatechiny był rozmieszczony równomiernie na powierzchni tytanu pokrytego warstwą zeolitu magnezowego, co udowodniono przy użyciu mikroskopii FT-IR. Badania uwalniania przeprowadzone w środowiskach kwasowym i obojętnym wykazały silną zależność uwalniania substancji aktywnej od zmian pH. W środowisku obojętnym uwalnianie galusanu epigallokatechiny przebiegało powoli i stabilnie, natomiast w środowisku kwaśnym nastąpił szybki początkowy wzrost uwalniania, co sprzyja hamowaniu aktywności osteoklastów i ograniczeniu resorpcji kości.

Ocena cytotoksyczności na ludzkich osteoblastach hFOB 1.19 wykazała brak negatywnego wpływu tytanu modyfikowanego zeolitem magnezowym, zarówno z galusanem epigallokatechiny, jak i bez niego, przy zachowanej wysokiej żywotności komórek. Jednocześnie powierzchnia nie wspierała ich adhezji, co jest korzystne w przypadku implantów tymczasowych, które mają być łatwo usuwalne po zakończeniu leczenia. Badania proliferacji w układzie pośrednim wykazały, że obecność materiału nie ogranicza wzrostu komórek, zapewniając bezpieczeństwo biologiczne implantu.

Podsumowując, tytan pokryty zeolitem magnezowym cechuje się jednorodną, makroporowato-mikroporowatą powłoką zdolną do adsorpcji i uwalniania galusanu epigallokatechiny w odpowiedzi na zmiany pH środowiska. Powłoka nie wspiera adhezji komórek, co czyni ją idealnym materiałem do wytwarzania tymczasowych implantów ortopedycznych. Połączenie mechanicznych właściwości tytanu z bioaktywnymi funkcjami powłoki zeolitowej tworzy perspektywiczny system wspomagający regenerację kości i kontrolę resorpcji kostnej.

Praca została sfinansowana przez Ministerstwo Nauki i Szkolnictwa Wyższego.

Literatura:

[1] M. Geetha, A. K. Singh, R. Asokamani, A. K. Gogia *Prog. Mater. Sci.* (2009) 54 (3), 397–425.
[2] V. Paranthaman, V. Dhinakaran, M.S. Sai, A. Devaraju, *Mater. Today Proc.* (2021) 39, 520–523.
[3] M. Jakubowski, A. Voelkel, M. Sandomierski *Crystals* (2022) 12 (11), 1520.
[4] M. Servatan, P. Zarrintaj, G. Mahmodi, S.-J. Kim, M. R. Ganjali, M. R. Saeb, M. Mozafari, *Drug Discov. Today* (2020) 25 (4), 642–656.

WYTWARZANIE POWŁOK BIOPOLIMEROWYCH NA STOPIE TYTANU NOWEJ GENERACJI

Helena Schwarz[*1], Anna Ronowska[2], Agata Knabe[2], Łukasz Pawłowski[1], Joanna Sypniewska[1], Michał Bartmański[1]

[1]Zakład Technologii Biomateriałów, Politechnika Gdańska, G. Narutowicza 11/12, 80-233 Gdańsk
[2]Zakład Medycyny Laboratoryjnej, Gdański Uniwersytet Medyczny, M. Skłodowskiej-Curie 3a, 80-210 Gdańsk
[*] s195858@student.pg.edu.pl

Stopy tytanu nowej generacji, takie jak systemy z dodatkiem tantalu Ti–Nb–Zr–Ta, dzięki obniżonemu modułowi Younga lepiej odpowiadają wymaganiom implantologii ortopedycznej [1]. Dalsza poprawa ich obiecujących właściwości wymaga jednak funkcjonalnych modyfikacji powierzchni w celu optymalizacji osteointegracji, aktywności biologicznej oraz antybakteryjnej.

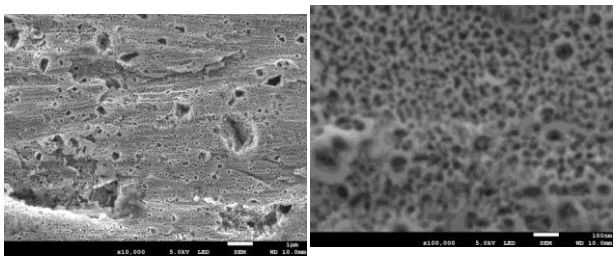
W pracy opracowano kompozytowe powłoki na biopolimerowej bazie z chitozanu i żelatyny z dodatkiem nanocząstek hydroksyapatytu, srebra i cynku. Zaproponowano dwuetapowy proces fabrykacji powłok opierający się na uprzednim przygotowaniu powierzchni próbek ze stopu Ti–35Nb–7Zr–5Ta poprzez szlifowanie do gradacji #800 oraz anodowe utlenianie w celu wytworzenia nanowarstwy TiO_2. Następnie nanoszono powłoki metodą osadzania elektroforetycznego (EPD), jednocześnie badając wpływ parametrów procesu (napięcie, czas osadzania) oraz enzymatycznego sieciowania transglutaminazą (TGA) w celu stabilizacji matrycy chitozan–żelatyna.

Powłoki poddano kompleksowej charakterystyce: morfologicznej (skaningowa mikroskopia elektronowa SEM), mechanicznej (badanie adhezji typu tape-test), chemicznej (spektroskopia dyspersji energii EDS), fizycznej (zwilżalność, swobodna energia powierzchniowa SFE, pomiar grubości powłoki) oraz biologicznej (cytotoksyczność). Cytokompatybilność powłok oceniano na podstawie przeżywalności osteoblastów ludzkich (ATTC-CRL-11372) za pośred-nictwem testu redukcji MTT.

Uzyskano stabilne, dobrze przylegające powłoki o obiecującej funkcjonalności terapeutycznej. W początkowym etapie modyfikacji powierzchni udało się wytworzyć wysoko porowatą nanowarstwę dwutlenku tytanu TiO_2 (Rys. 1.), która

poprawiła adhezję powłok osadzanych w następnym kroku [2]. Dla powłok z dodatkami kompozytowymi uzyskano najlepszą klasę adhezji (klasa 0 wg standardu ISO 2409), a także zauważono znaczącą różnicę w porównaniu z powłokami bez dodatku nanocząstek, którym przypisano klasę 2 lub 1. Podczas badania kąta zwilżania dla wszystkich próbek osiągnięto wartości poniżej 90°, natomiast wyniki badania swobodnej energii powierzchniowej przyjęły wartości z przedziału około 40-60 mN/m. Otrzymane względnie wysokie wartości SFE oraz hydrofilowy charakter powłok (CA < 90°) są uznawane za czynniki sprzyjające interakcji z tkankami ciała [3]. Ponadto testy cytotoksyczności wykazały poprawę przeżywalności osteoblastów o 30,1% dla powłok osadzanych z użyciem parametrów 10 V i 5 min z TGA, a dla 20 V/1 min – wzrost aż o 50,6% względem próbek referencyjnych (szlifowany stop tytanu). Zaobserwowano jedynie ok. 4% spadek przeżywalności dla samych nanowarstw TiO_2 oraz powłok EPD 10 V/10 min z TGA. Zastosowanie TGA zauważalnie zwiększyło hydrofilowość, polarność i jednorodność powłoki jedynie w przypadku próbek osadzanych przy 20 V przez okres 1 min.

Przeprowadzone badania potwierdzają istotność inżynierii powierzchni dla udoskonalania stopów tytanu przeznaczonych na implanty oraz wskazują najbardziej obiecujące parametry procesu (20 V, 1 min) dla dalszych prac rozwojowych.



Rys. 1. Topografia nanowarstwy dwutlenku tytanu (SEM JEOL JSM-7800 F, JEOL Ltd., Tokyo, Japan)

Badania zostały sfinansowane przez Politechnikę Gdańską w ramach grantu DEC-29/1/2024/IDUB/III.4c/Tc realizowanego w programie zarządzania talentami Technetium.

Literatura:

[1] L.M. Elias et al. Mater. Sci. Eng. A. (2006) 432, 108–112.
[2] M. Bartmański et al. Coatings (2020) 10, 245.
[3] Ł. Pawłowski et al. Metall Mater Trans A (2025) 56, 2021–2039.

OSADZANIE ELEKTROFORETYCZNE POWŁOK CHITOZANOWO-ŻELATYNOWYCH NA STOPIE TYTANU DO ZASTOSOWAŃ BIOMEDYCZNYCH

Wiktoria Siatkowska[*1], Łukasz Pawłowski[1], Joanna Sypniewska[1], Michał Bartmański[1]

[1] Zakład Technologii Biomateriałów, Politechnika Gdańska, G. Narutowicza 11/12, 80-233 Gdańsk
[*]adres e-mail do korespondencji s198763@student.pg.edu.pl

Pojawienie się stopów z obniżonym modułem Younga bazujących na stopach Ti-Nb-Zr-Ta z dodatkiem tantalu, daje nowe możliwości do zastosowań implantacyjnych, ze względu na ich właściwości mechaniczne i biologiczne [1]. W celu zwiększenia bioaktywności oraz poprawy integralności z tkankami, powierzchnię pokryto powłokami chitozanowo-żelatynowymi metodą osadzania elektroforetycznego.

Przygotowano powierzchnię próbek ze stopu Ti–35Nb–7Zr–5Ta szlifując je do gradacji #800, a następnie poddając je anodowemu utlenianiu, w wyniku czego powstała nanowarstwa TiO_2. Powłoki chitozanowo-żelatynowe nanoszono metodą EPD używając różnych parametrów napięcia, czasu osadzania oraz wpływu enzymatycznego sieciowania transglutaminazą (TGA) [2, 3].

Badania mikrostruktury i jednorodności powłok wykonano przy użyciu skaningowej mikroskopii elektronowej (SEM), natomiast analizę składu chemicznego przeprowadzono metodą EDS. Właściwości powierzchniowe oceniono poprzez pomiar kąta zwilżania przy użyciu wody i dijodometanu, co pozwoliło określić hydrofilowość bądź hydrofobowość powłok. Na podstawie tych pomiarów wyznaczono swobodną energię powierzchniową (SFE).

Analiza struktury za pomocą SEM wykazała, że na powierzchni próbek nanoszonych przy niższych napięciach utworzyły się cienkie powłoki. Wszystkie próbki uzyskały kąt zwilżania poniżej 90°, co świadczy o hydrofilowości. Mniejszy kąt zwilżania został uzyskany przy parametrach 20V/1 min., przy czym zastosowanie TGA obniżyło kąt zwilżania. Pomiary wskazały, że hydrofilowość powłok zależy od parametrów osadzania i sieciowania TGA [2].

Wyniki wskazują, że parametry EPD oraz sieciowanie TGA pozwalają kontrolować hydrofilowość i jednorodność powłok, co może poprawić integrację z tkanką i

bioaktywność implantów. Badania potwierdzają jednocześnie potencjał osadzania elektroforetycznego jako ekonomicznej i wszechstronnej metody nanoszenia powłok biopolimerowych, umożliwiając kształtowanie powierzchni implantów do zastosowań biomedycznych [3].

Podziękowania, finansowanie: Badania zostały sfinansowane przez Politechnikę Gdańską w ramach grantu DEC-29/1/2024/IDUB/III.4c/Tc realizowanego w programie zarządzania talentami Technetium.

Literatura:

[1] L.M. Elias et al. Mater. Sci. Eng. A. (2006) 432, 108–112.
[2] M. Bartmański et al. Coatings (2020) 10, 245.
[3] Xiaofan Zhai et al. Molecules (2019) 24, 1974.

ZASTOSOWANIE ELEKTROLITÓW ZAWIERAJĄCYCH WINIAN CHOLINY W KONDENSATORACH ELEKTROCHEMICZNYCH

Beata Sikora[*1],Adam Borwin[1], Xymena Gross[1], Jakub Tomasz[1], Joanna Fijałkowska[1], Julianna Czerniawska[1], Julia Marecka[1], Alicja Dropińska[1], Piotr Gajewski[1], Katarzyna Szcześniak[1], Agnieszka Marcinkowska[1]

[1]Wydział Technologii Chemicznej, Politechnika Poznańska, Berdychowo 4, 60-965 Poznań
[*]beata.sikora@student.put.poznan.pl, piotr.gajewski@put.poznan.pl

Nowoczesne technologie przyczyniają się do rosnącego zapotrzebowania na zaawansowane rozwiązania w zakresie urządzeń magazynowania energii. Kluczowym elementem urządzeń elektrochemicznych jest elektrolit, który umożliwia efektywny transport ładunku elektrycznego [1]. W ostatnich latach wodne roztwory soli choliny zyskały znaczną popularność w badaniach nad systemami elektrochemicznymi. W przeciwieństwie do klasycznych elektrolitów organicznych, cechują się one biodegradowalnością, przyjaznością dla środowiska oraz stosunkowo szerokim oknem potencjału elektrochemicznego. Dodatkowo, sole choliny wykazują zdolność do obniżania temperatury krystalizacji elektrolitu, co bezpośrednio wpływa na właściwości temperaturowe superkondensatorów [2,3].

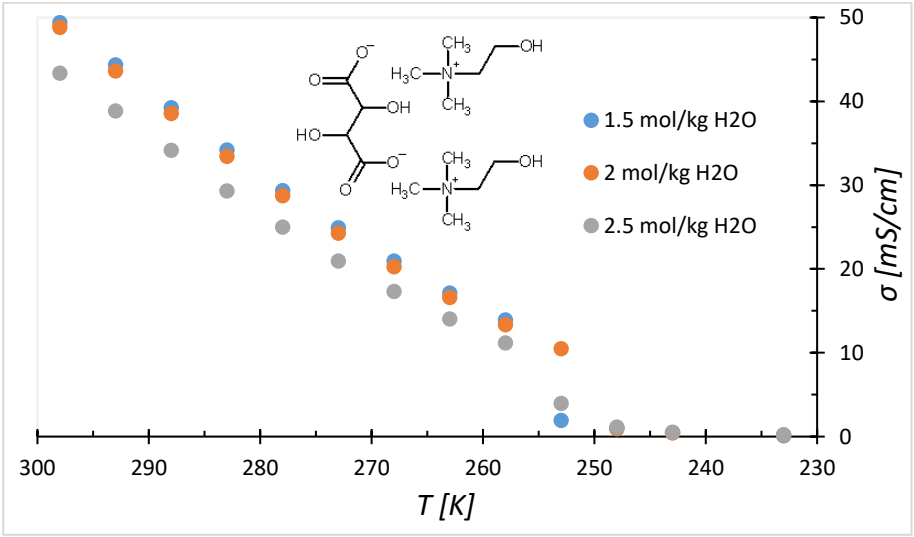
Ze względu na wymienione wyżej korzystne właściwości, elektrolity oparte na solach choliny mogą znaleźć szerokie zastosowanie w urządzeniach magazynujących energię, takich jak superkondensatory czy baterie. Wykazano, że zastosowanie obojętnego wodnego roztworu chlorku choliny pozwala na uzyskanie wysokiej wydajności elektrochemicznej kondensatora nawet w temperaturze -40 °C. Zastosowanie tego typu elektrolitów jest jednak ograniczone przez wysoką korozyjność anionów chlorkowych. W związku z tym pożądane jest opracowanie i zastosowanie soli choliny zawierających niekorozyjne aniony [4].

Sole zbudowane z kationu choliny oraz anionów pochodzących od naturalnych kwasów organicznych stanowią obiecującą alternatywę dla tradycyjnych elektrolitów. Charakteryzują się one biodegradowalnością, brakiem toksyczności oraz wysokim poziomem bezpieczeństwa środowiskowego. Zastosowanie wodnych roztworów takich soli jako elektrolitów w urządzeniach magazynujących energię może przyczynić się nie tylko do zwiększenia ich bezpieczeństwa

eksploatacyjnego, lecz także do znaczącego ograniczenia wpływu na środowisko w przypadku uszkodzenia urządzenia i wycieku elektrolitu. W literaturze naukowej wciąż jednak brakuje szczegółowych badań dotyczących zastosowania tego typu elektrolitów w systemach magazynowania energii, co stwarza przestrzeń do dalszych badań w tym obszarze.

Celem przeprowadzonych badań było otrzymanie wodnych elektrolitów zawierających winian choliny jako sól oraz ich zastosowanie w kondensatorach elektrochemicznych. W ramach prowadzonych badań przygotowano szereg elektrolitów zawierających winian choliny o stężeniu od 1 do 3 mol/kg H_2O.

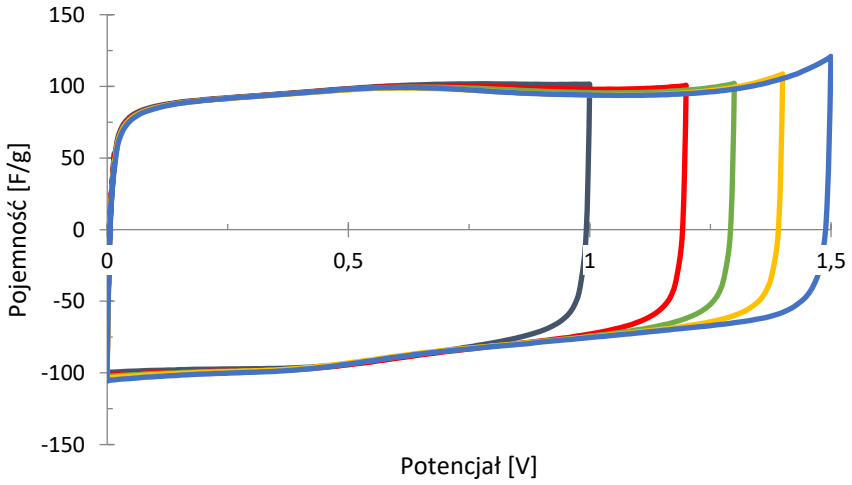
Otrzymane wodne elektrolity, o pH zbliżonym do obojętnego, poddano następnie analizie zależności przewodnictwa jonowego od stężenia i temperatury. Po wybraniu elektrolitu o najwyższym przewodnictwie zastosowano go w kondensatorze elektrochemicznym.



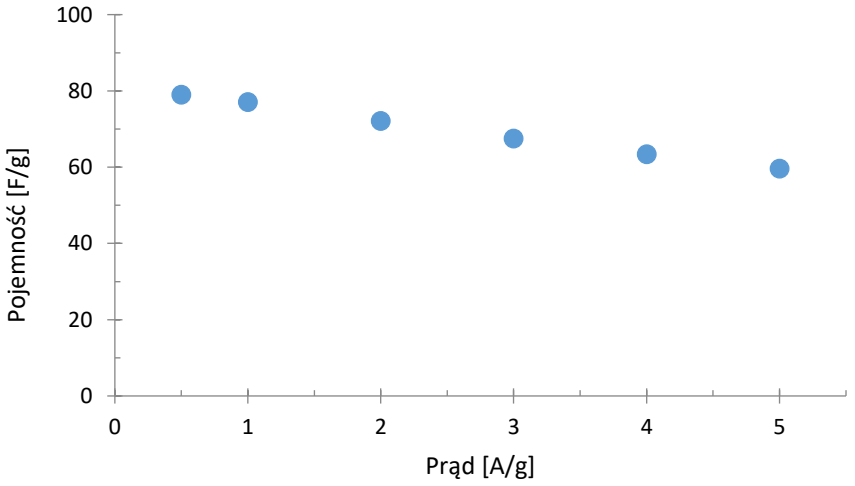
Rys. 1. Zależność przewodnictwa jonowego od temperatury dla wodnych roztworów elektrolitów zawierających winian choliny

Jak zilustrowano na rysunku 1 elektrolity winianu choliny o stężeniach 1,5 mol/kg H_2O i 2,0 mol/kg H_2O wykazują wysokie przewodnictwo jonowe, sięgające około 50 mS/cm w temperaturze 25 °C. Elektrolit o stężeniu 2,5 mol/kg H_2O wykazuje nieco niższe przewodnictwo jonowe. Wraz ze spadkiem temperatury obserwuje się wyraźne obniżenie przewodnictwa jonowego. Poniżej temperatury –20 °C dochodzi do krystalizacji, natomiast nie jest to krystalizacja całkowita, ponieważ jak

widać dla elektrolitu o stężeniu 2,5 mol/kg H_2O, nie jest to gwałtowny spadek przewodnictwa do zera. Wybrany elektrolit o najwyższym przewodnictwie został następnie przetestowany w kondensatorze elektrochemicznym.



Rys. 2. Krzywe woltamperometryczne dla kondensatora zawierającego winian choliny o stężeniu 1,5 mol/kg H_2O



Rys. 3. Zależność pojemności od natężenia prądu rozładowania dla kondensatora zawierającego winian choliny o stężeniu 1,5 mol/kg H_2O

Woltamperogramy zaprezentowane na rysunku 2 wykazują niemal prostokątny przebieg, co stanowi charakterystyczną cechę kondensatorów elektrochemicznych. Ponadto brak obecności pików redoks potwierdza, że w

badanym zakresie potencjału nie zachodzą reakcje utleniania ani redukcji. Zaprezentowana na rysunku 3 pojemność kondensatora z winianem choliny jako elektrolitem maleje od ok. 80 F/g do ok. 60 F/g wraz ze wzrostem prądu rozładowania od 0,5 A/g do 5 A/g.

Uzyskane wyniki badań potwierdzają duży potencjał zastosowania wodnych elektrolitów zawierających sole choliny w kondensatorach elektrochemicznych. Zarówno kation, jak i anion obecne w tego typu układach mają pochodzenie naturalne, co sprawia, że elektrolity te są bezpieczne i nietoksyczne dla środowiska. Ponadto kondensatory wykorzystujące wodne roztwory soli choliny, takie jak winian choliny, charakteryzują się dobrymi parametrami pracy, co dodatkowo potwierdza ich przydatność w elektrochemicznych systemach magazynowania energii.

Projekt finansowany ze środków budżetu państwa, przyznanych przez Ministra Nauki i Szkolnictwa Wyższego w ramach Programu „Studenckie koła naukowe tworzą innowacje”

Literatura:

[1] H. Schranger, F. Barzegar, Q. Abbas Curr. Opin. Electrochem. (2020) 21, 167–174.
[2] Z. Supiyeva, Z. Mansurov, S. Azat, Q. Abbas, Front. Chem. 12 (2024)
[3] P. Przygocki, Q. Abbas, B. Górska, F. Beguin, J. Power Sources 427 (2019)
[4] Q. Abbas, F. Beguin, ChemSusChem 11 (2018) 975.

ZASTOSOWANIE MODYFIKOWANYCH PEROWSKITÓW W CHARAKTERZE FOTOKATALIZATORÓW

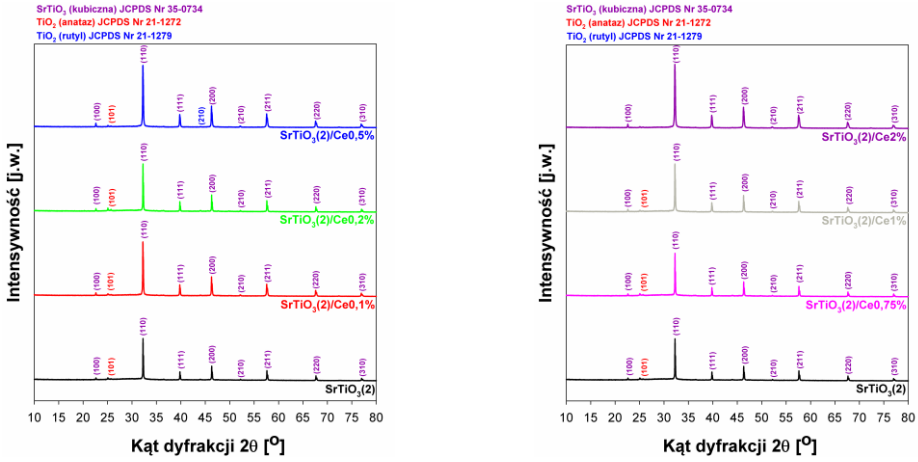
Izabela Dębowska, **Katarzyna Siwińska-Ciesielczyk***

Wydział Technologii Chemicznej, Politechnika Poznańska, Berdychowo 4, 60-965 Poznań
**e-mail: katarzyna.siwinska-ciesielczyk@put.poznan.pl*

Współcześnie, w wyniku dynamicznego rozwoju przemysłu, technologii oraz transportu, napędzanego wzrostem liczby ludności i dążeniem społeczeństw do podwyższania standardu życia, obserwuje się nasilanie problemów o charakterze środowiskowym. Do najistotniejszych z nich zalicza się postępujące zanieczyszczenie środowiska naturalnego oraz deficyty energetyczne. Zjawiska te stanowią poważne wyzwanie cywilizacyjne, wymagające opracowania skutecznych i zrównoważonych rozwiązań technologicznych [1]. W odpowiedzi na te wyzwania naukowcy na całym świecie intensyfikują badania nad nowoczesnymi, przyjaznymi dla środowiska technologiami, umożliwiającymi eliminację różnorodnych zanieczyszczeń z powietrza, wody i gleby. Wśród innowacyjnych rozwiązań o szczególnym potencjale aplikacyjnym wyróżnia się fotokatalizę – proces wykorzystujący energię promieniowania słonecznego do inicjowania reakcji chemicznych prowadzących do degradacji substancji szkodliwych oraz do produkcji czystego wodoru, który może stanowić alternatywne, zeroemisyjne źródło energii. Badania nad procesami fotokatalitycznymi koncentrują się na opracowywaniu materiałów charakteryzujących się wysoką aktywnością i stabilnością fotochemiczną. W ostatnich latach szczególne zainteresowanie badaczy wzbudzają materiały o strukturze perowskitowej, które, dzięki swojej unikalnej budowie krystalicznej oraz możliwości modyfikacji składu chemicznego, wykazują znaczący potencjał w zastosowaniach fotokatalitycznych. Dane literaturowe potwierdzają systematyczny wzrost liczby badań dotyczących modyfikacji różnorodnych materiałów perowskitowych w celu poprawy ich właściwości fotokatalitycznych. Wskazuje to na szerokie możliwości kształtowania ich struktury i składu chemicznego w taki sposób, aby uzyskać wysoką wydajność procesów fotokatalizy, zarówno w kontekście degradacji zanieczyszczeń, jak i konwersji energii [1,2].

Idea prezentowanych badań skoncentrowana była na opracowaniu protokołu syntezy modyfikowanych materiałów perowskitowych. W toku zrealizowanych prac badawczych podjęto próbę wytworzenia tytanianu strontu z wykorzystaniem metody zol-żel, dodatkowo wspomaganej obróbką solwotermalną. Tytanian strontu syntezowano przy różnym stosunku molowym reagentów: Sr:Ti=1:1 oraz 1:0,67 (oznaczonych odpowiednio jako serie $SrTiO_3$(1) i $SrTiO_3$(2)). W celu poprawy właściwości fizykochemicznych i aplikacyjnych, otrzymane perowskity poddano procesowi domieszkowania cerem. W ramach badań określono wpływ zawartości domieszki Ce (0; 0,1; 0,2; 0,5; 0,75; 1 i 2% wag.) na właściwości fizykochemiczne uzyskanych związków perowskitowych. Utylitarnym aspektem przeprowadzonych badań była ocena aktywności fotokatalitycznej otrzymanych, modyfikowanych materiałów perowskitowych w procesie fotokatalitycznej degradacji wybranego zanieczyszczenia organicznego z fazy ciekłej – Rodaminy B.

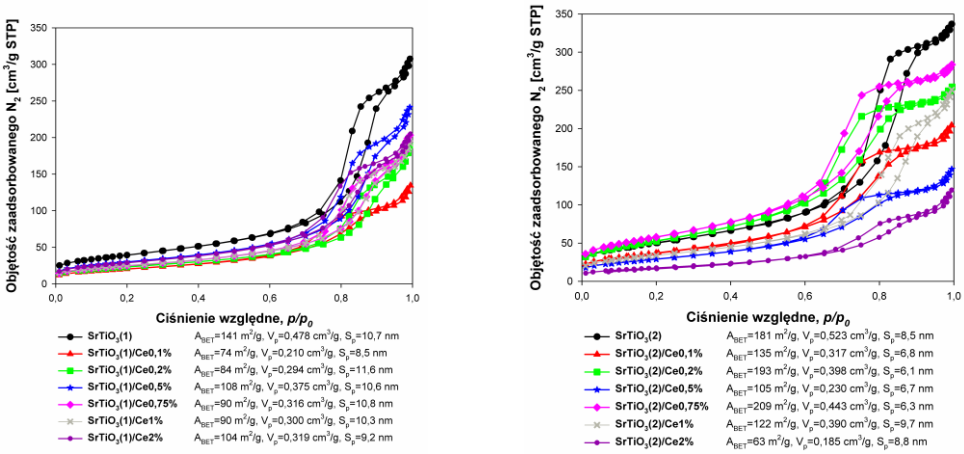
Wnikliwa interpretacja wyników analizy rentgenowskiej (rys. 1) wykazała, że materiały perowskitowe otrzymane zgodnie z zaproponowanym protokołem syntezy charakteryzują się strukturą krystaliczną typową dla tytanianu strontu. Zaobserwowano ponadto, że proces domieszkowania cerem zwiększa krystaliczność tytanianu strontu. Dodatkowo w strukturze zsyntezowanych materiałów obecna była faza anatazu (TiO_2). W przypadku materiałów formowanych przy stosunku molowym Sr:Ti=1:1 i domieszkowanych cerem zaobserwowano również formowanie się struktury rutylowej (TiO_2).



Rys. 1. Dyfraktogramy niedomieszkowanego i domieszkowanego cerem $SrTiO_3$(2)

Analiza zdjęć mikroskopowych wykazała, że zaproponowany protokół syntezy – niezależnie od stosunku molowego Sr:Ti oraz ilości domieszki ceru – pozwolił na otrzymanie materiałów zawierających cząstki sześciokątne charakterystyczne dla tytanianu strontu, które wykazują tendencję do aglomeracji.

Rezultaty niskotemperaturowej sorpcji azotu (rys. 2) potwierdziły, że zsyntezowane perowskity są materiałami porowatymi, a proces domieszkowania cerem prowadzi do zmniejszenia powierzchni właściwej, średniej średnicy porów oraz ich objętości.

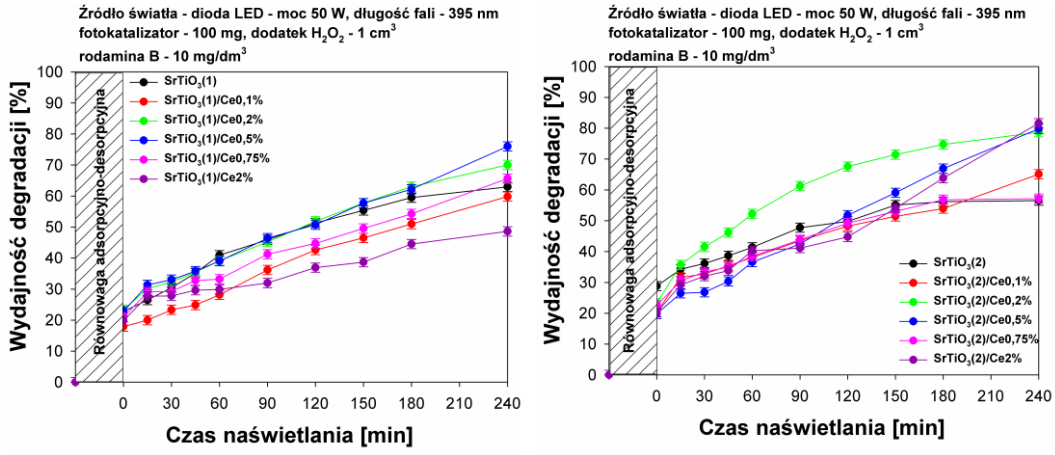


Rys. 2. Izotermy adsorpcji/desorpcji dla próbek z serii $SrTiO_3$(1) i $SrTiO_3$(2)

Wyniki analizy spektroskopowej FT-IR potwierdziły obecność grup funkcyjnych charakterystycznych dla otrzymanych materiałów perowskitowych, niezależnie od stosunku molowego Sr:Ti i zawartości domieszki ceru.

Analiza składu powierzchniowego potwierdziła obecność ceru w zsyntezowanych materiałach oraz wykazała, że wszystkie analizowane pierwiastki (Sr, Ti, O, Ce) są równomiernie rozmieszczone w całej objętości perowskitów.

Badania aktywności fotokatalitycznej (rys. 3) pozwoliły ocenić wydajność uzyskanych materiałów w procesie degradacji Rodaminy B. Wykazano, że domieszkowanie tytanianu strontu cerem korzystnie wpływa na jego aktywność fotokatalityczną. Dla próbki $SrTiO_3$(2)/Ce2% uzyskano stopień rozkładu Rodaminy B na poziomie 81,6%, co stanowi obiecujący wynik.



Rys. 3. Wydajność degradacji Rodaminy B dla próbek z serii $SrTiO_3$(1) i $SrTiO_3$(2)

Podziękowania. Praca została zrealizowana w ramach projektu badawczego Politechniki Poznańskiej nr 0912/SBAD/2506.

Literatura:

[1] D. Briggs *Br. Med. Bul.* (2003) 68, 1–24.

[2] E. Grabowska *Appl. Catal. B* (2016) 186, 97–126.

EKSTRAKCJA *IN-SITU* RTĘCI Z WYKORZYSTANIEM PODWÓJNYCH WODOROTLENKÓW WARSTWOWYCH

Ewa Stanisz*, Agnieszka Zgoła-Grześkowiak, Sonia Ajtner

Wydział Technologii Chemicznej, Politechnika Poznańska, Berdychowo 4, 60-965 Poznań
**e-mail: ewa.stanisz@put.poznan.pl*

Procesy adsorpcyjne są najczęściej kojarzone z zastosowaniami przemysłowymi, takimi jak oczyszczanie wody czy remediacja gruntów, jednak odgrywają również istotną rolę w zastosowaniach laboratoryjnych, szczególnie w skali mikro, np. w technikach ekstrakcji analitycznej. Dzięki zdolności adsorbentów do selektywnego zatrzymywania i zatężania śladowych ilości związków organicznych i nieorganicznych, adsorpcja znajduje szerokie zastosowanie w metodach takich jak chromatografia czy ekstrakcja do fazy stałej. Jest szczególnie ważna na etapie przygotowania próbek, przyczyniając się do poprawy czułości i selektywności metod analitycznych. W odróżnieniu od zastosowań technicznych, gdzie kluczowe jest usuwanie dużych ilości zanieczyszczeń, w chemii analitycznej adsorpcja służy głównie do izolowania i zatężania bardzo małych ilości analitów z próbek. Polega to na wychwytywaniu substancji obecnych w niskich stężeniach z dużych objętości próbki, a następnie ich desorpcji do znacznie mniejszych objętości odpowiedniego rozpuszczalnika, co znacząco poprawia możliwość ich wykrycia w analizach śladowych [1, 2].

Jako adsorbenty w ekstrakcji do fazy stałej świetnie sprawdzają się podwójne wodorotlenki warstwowe (ang. *layered double hydroxides* - LDHs) stanowiące szeroką gamę syntetycznych materiałów nieorganicznych o warstwowej strukturze dwuwymiarowej, która w ostatnich latach wzbudza zainteresowanie ze względu na swoje unikatowe właściwości. Swoją budową przypominają budowę hydrotalkitu, a chemicznie są hydroksywęglanami magnezu i glinu. Podstawowym elementem, na którym opiera się ich sieć krystaliczna to wodorotlenek magnezu, w którym ujemne grupy hydroksylowe otaczają dodatnio naładowane jony magnezu, powodując powstanie struktury oktaedrycznej, którą można zaobserwować w warstwach kationowych. Część kationów magnezu jest zastępowana przez kationy trójwartościowe np. Al^{3+} i Fe^{3+} powodując dodatnie naładowanie warstw. Pomiędzy warstwami dodatnio naładowanymi znajduje się przestrzeń

międzywarstwowa, w której obecne są cząsteczki wody oraz aniony mające za zadanie zneutralizować powstały ładunek dodatni [3]. Materiały te wykazują dużą powierzchnię właściwą, posiadają możliwość wymiany anionów, koszty ich wytwarzania są niskie, ponadto cechują się brakiem toksyczności oraz możliwością modyfikacji, przez co są doskonałymi adsorbentami [3, 4].

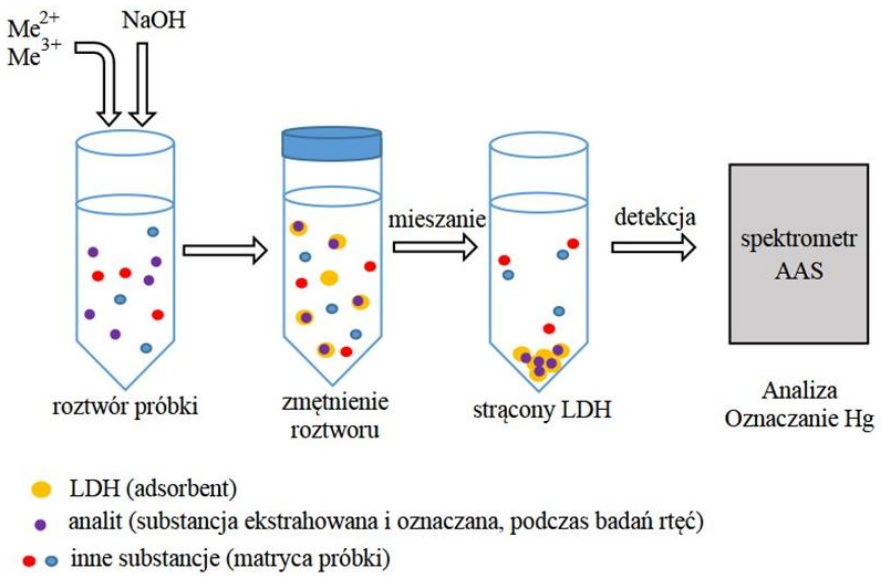
Ekstrakcję można realizować zarówno z wykorzystaniem prostych LDHs, jak i ich hybrydowych form. W obu przypadkach mechanizm procesu zwykle obejmuje kilka etapów, takich jak: wytrącanie wodorotlenków, adsorpcja fizyczna i/lub chemiczna, a także oddziaływania elektrostatyczne [5, 6].

W niniejszej pracy zastosowano technikę syntezy *in-situ* podwójnych wodorotlenków warstwowych bezpośrednio w roztworze próbki. Ekstrakcja *in-situ* wykorzystuje odmienny rodzaj syntezy w porównaniu do tradycyjnych metod wytwarzania LDHs takich jak współstrącanie, wymiana jonowa czy synteza hydrotermalna. W tym przypadku syntezę oraz ekstrakcję można przeprowadzić jednocześnie, co w innych technikach jest niemożliwe. Technika *in-situ* wyróżnia się na tle innych technik ekstrakcji uproszczonym przebiegiem, ponieważ nie wymaga osobnego etapu przygotowania adsorbentu. Polega ona na wprowadzeniu odpowiednich reagentów do roztworu próbki, gdzie w kontrolowanych warunkach zachodzi bezpośrednia synteza LDHs.

Na potrzeby niniejszej pracy sprawdzono wpływ wybranych parametrów na reakcję syntezy *in-situ* LDHs oraz efektywność ekstrakcji rtęci z wykorzystaniem otrzymanego wodorotlenku. Prowadzenie syntezy w różnych warunkach (stężenie NaOH, zmienne stężenia kationów Mg^{2+} i Al^{3+}, kolejność podawania substratów, czas mieszania/ekstrakcji, czy sposób mieszania podczas ekstrakcji) wpłynęło na reakcję otrzymywania LDHs.

Po przeprowadzonych badaniach można sformułować następujące wnioski. W próbce, do której dodano najmniejsze całkowite ilości kationów Mg^{2+} i Al^{3+} (3,8 mmol/L) pojawiło się najwięcej osadu (9,8 ± 0,3 mg), co wpłynęło pozytywnie na efektywność ekstrakcji rtęci. W przypadku roztworu NaOH, im wyższe było stężenie zasady, tym efektywność ekstrakcji wzrastała (26 mmol/L). Wniosek ten znajduje potwierdzenie w literaturze [5], według której wydajność ekstrakcji poprawiała się w miarę wzrostu stężania wodorotlenku. Biorąc pod uwagę kolejność dodawania substratów, najpierw dodawany był roztwór NaOH, a następnie roztwór kationów Mg^{2+} i Al^{3+}. Taki układ uznano za optymalny podczas badań.

Natomiast zastosowanie ultradźwięków podczas prowadzenia ekstrakcji, powodowało znaczne zahamowanie reakcji syntezy LDHs. Pomimo, że efektywność mieszania za pomocą ultradźwięków była wysoka, najlepsze wyniki otrzymano dzięki mieszaniu tradycyjnemu (wytrząsarka). Czas ekstrakcji nie mógł być zbyt długi (przekraczający 5 minut), ponieważ nie prowadził do zwiększenia efektywności procesu. Wniosek ten znajduje potwierdzenie w literaturze [28], według której im dłuższy czas ekstrakcji tym efektywność ekstrakcji osiąga plateau lub maleje. Wyraźnie było to widoczne podczas prowadzonych badań, które dotyczyły bardzo lotnego pierwiastka jakim jest rtęć. Otrzymane wyniki wskazują na to, że parametry dobrano skutecznie, ponieważ najwyższe wartości efektywności ekstrakcji jakie uzyskano mieściły się w przedziale od 80% do 95%.
Biorąc pod uwagę dobrane parametry reakcji *in-situ* i uzyskane efektywności ekstrakcji można wyciągnąć najważniejszy wniosek. Podwójne wodorotlenki warstwowe, które zostały zsyntezowane *in-situ* w roztworze próbki, stanowią obiecujące materiały adsorpcyjne, mogące znaleźć zastosowanie w procesie ekstrakcji w chemicznej analizie ilościowej.



Rys. 1. Uproszczony schemat syntezy in-situ podwójnego wodorotlenku warstwowego oraz ekstrakcji podczas prowadzonych badań

Źródło finansowania: interdyscyplinarny grant rektorski Politechniki Poznańskiej - 0911/SIGR/2402

Literatura:

[1] S. Tang, Y. Yao, T. Chen, D. Kong, W. Shen, H. K. Lee *Anal. Chim. Acta* (2020) 1103, 32-48.
[2] J. Kameliya, A. Verma, P. Dutta, C. Arora, S. Vyas, R. S Varma *Inorganics* (2023) 11, 1-22.
[3] G. Song, P. Yuan, X. Zheng, M. Fauconnier, Ch. Li, L. Chen, D. Zhang *Trends Food Sci. Technol.* (2025) 161, 105051.
[4] W. Liu, Y. Liu, Z. Yuan, Ch. Lu *Ind. Chem. Mater.* (2023) 1, 79-92.
[5] S. Sansuk, S. Nanan, S. Srijaranai *Green Chem.* (2015) 17, 3837-3842.
[6] D. L. Giokas, T. G. Choleva *Anal. Methods* (2020) 12, 368-375.

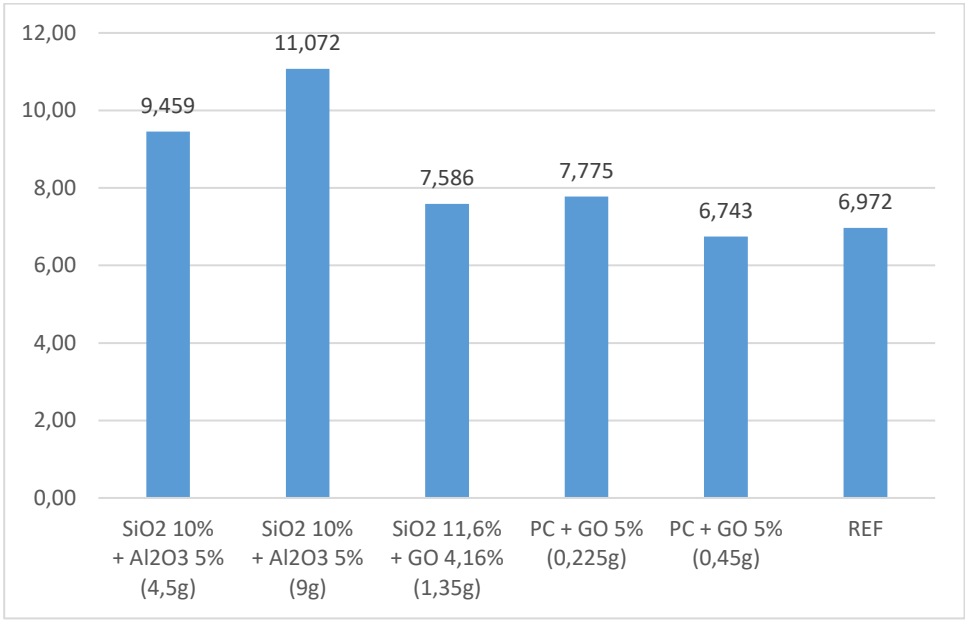
WPŁYW WYBRANYCH NANODODATKÓW NA WCZESNE PARAMETRY WYTRZYMAŁOŚCIOWE KOMPOZYTÓW CEMENTOWYCH

Adrianna Stasiak[1], Agnieszka Ślosarczyk[*2]

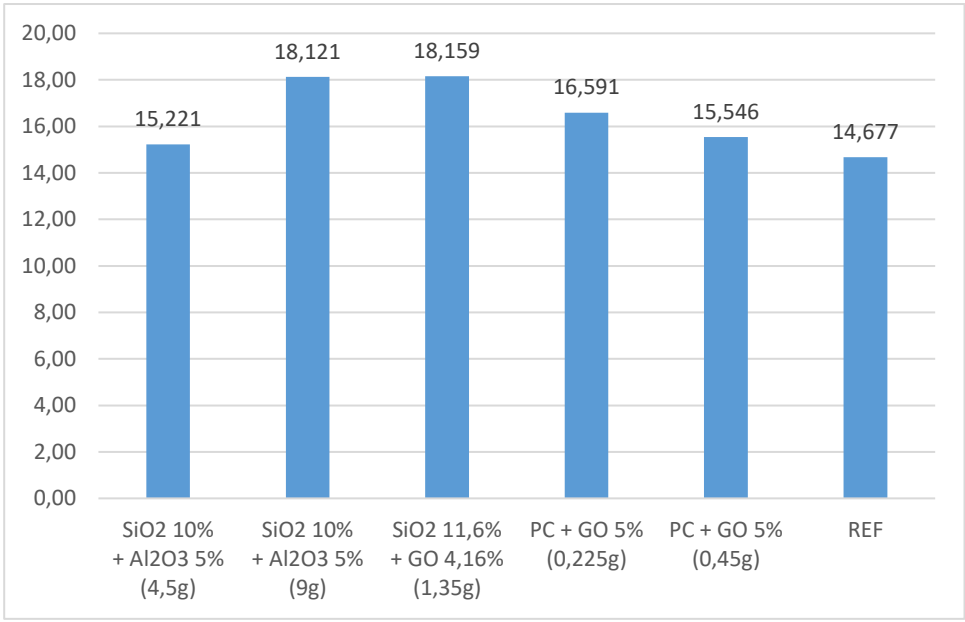
[1]*Wydział Inżynierii Lądowej i Transportu, Politechnika Poznańska, Piotrowo 5, 60-965 Poznań*
[*]*agnieszka.slosarczyk@put.poznan.pl*

W obliczu zmian klimatycznych i rosnącej potrzeby ograniczenia emisji CO_2, od sektora budowlanego wymaga się poszukiwania bardziej ekologicznych materiałów oraz technologii [1]. Jednym z rozwiązań prowadzącym do sprostania tym wyzwaniom jest stosowanie cementów wieloskładnikowych, w których ogranicza się ilość klinkieru cementowego, odpowiedzialnego za wysoki ślad węglowy. Kolejnym rozwiązaniem jest rozwój nanotechnologii oraz innowacyjne materiały, które zaczynają rewolucjonizować branżę budowlaną [2]. W kontekście kompozytów cementowych, nanotechnologia koncentruje się na poprawie mikrostruktury materiału, co może prowadzić do zwiększenia jego wytrzymałości, odporności na czynniki zewnętrzne oraz w konsekwencji trwałości.

W niniejszym rozdziale przedstawiono wyniki badań z udziałem cementów wieloskładnikowych (CEM II/A-M (S-LL) 52,5 N i CEM V/A (S-V) 42,5 N) i wybranych nanododatków w różnych układach hybrydowych (SiO_2+Al_2O_3, SiO_2+GO, PC+GO). Celem badań była ocena ich wpływu na kinetykę wczesnej hydratacji oraz wczesne wytrzymałości na ściskanie kompozytów cementowych po 16 h i 24 h. Badanie wytrzymałości na ściskanie próbek z użyciem cementu portlandzkiego CEM II wykazało, że zarówno po 16 i 24 h w większości próbki z nanododatkami osiągały wyższe wartości wytrzymałości w porównaniu do próbki referencyjnej. Wyjątek stanowiła próbka z nanododatkiem PC+GO w ilości 0,45 % wag., która po 16 h osiągnęła nieznacznie niższą wytrzymałość od próbki referencyjnej (Rys. 1 i Rys.2). Badanie wytrzymałości na ściskanie próbek z użyciem cementu portlandzkiego CEM V wykazało, że zarówno po 16 i 24 h wszystkie próbki z nanododatkami osiągały wyższe wartości wytrzymałości w porównaniu do próbki referencyjnej. W przypadku obu cementów najwyższe wyniki wytrzymałości na ściskanie osiągnęły próbki z zastosowanym układem SiO_2 10% + Al_2O_3 5%. (Rys. 2 i 3).



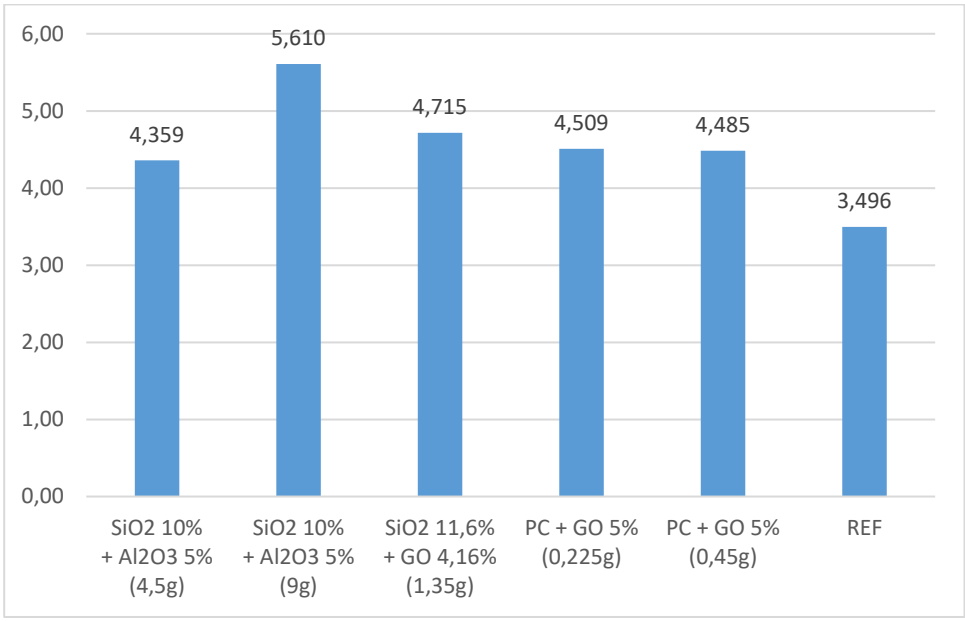
Rys. 1. Wykres wytrzymałość na ściskanie [MPa] po 16 h dla CEM II/A-M (S-LL) 52,5 N



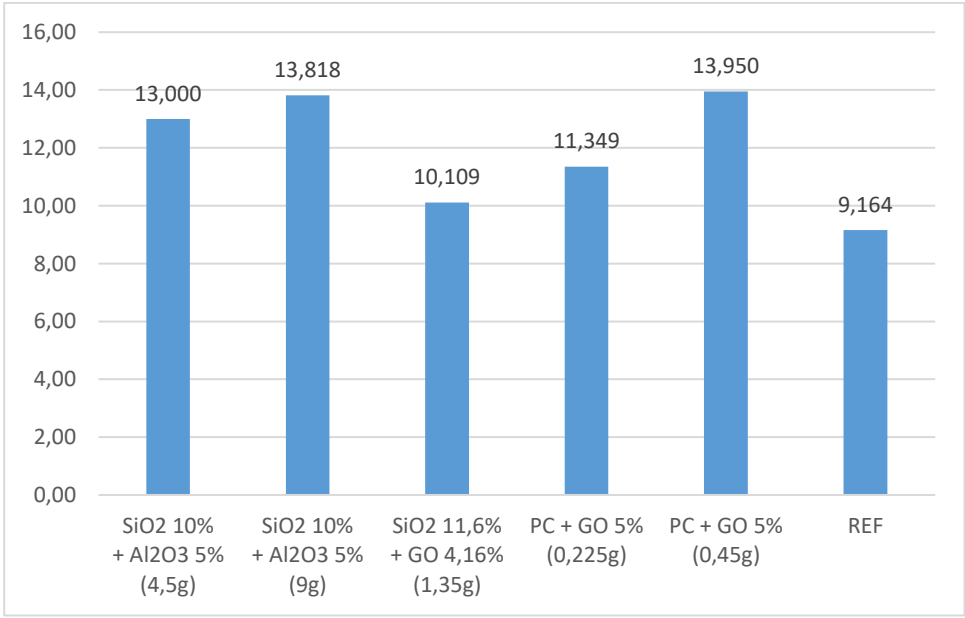
Rys. 2. Wykres wytrzymałość na ściskanie [MPa] po 24 h dla CEM II/A-M (S-LL) 52,5 N

Przyrosty wczesnych wytrzymałości na ściskanie zostały porównane z wynikami ciepła hydratacji (Tab. 1). W badaniach CEM II próbki z nanododatkami SiO_2+Al_2O_3 wykazały wyższe całkowite ciepło hydratacji po 72 h wiązania w porównaniu do

próbki referencyjnej, natomiast dla pozostałych próbek odnotowano niższe wartości całkowitego ciepła hydratacji.



Rys. 3. Wykres wytrzymałość na ściskanie [MPa] po 16 h dla CEM V/A (S-V) 42,5 N



Rys. 4. Wykres wytrzymałość na ściskanie [MPa] po 24 h dla CEM V/A (S-V) 42,5 N

Z kolei badania z użyciem cementu wieloskładnikowego CEM V wykazały, że próbki z nanododatkami PC + GO w wyższej dawce osiągnęły wyższe wartości całkowitego ciepła hydratacji w porównaniu do próbki referencyjnej, dla pozostałych kompozytów te wartości były niższe. We wszystkich badanych układach obecność nanododatków skutkowała ograniczeniem plastyczności zapraw cementowych, natomiast nie miała istotnego wpływu na wartości gęstości.

Dodatek	SiO_2 10% + Al_2O_3 5% (4,5g)	SiO_2 10% + Al_2O_3 5% (9g)	SiO_2 11,6% + GO 4,16% (1,35g)	PC + GO 5% (0,225g)	PC + GO 5% (0,45g)	REF
CEM II/A-M (S-LL) 52,5 N						
Rozpływ [mm]	130,00	132,50	140,00	122,50	147,50	162,50
Gęstość [g/cm3]	2,21	2,30	2,27	2,27	2,20	2,22
Ciepło hydratacji 16 h	279,33	283,93	251,91	251,85	264,06	274,99
Ciepło hydratacji 24 h	320,63	322,03	290,31	293,08	301,64	313,38
CEM V/A (S-V) 42,5 N						
Rozpływ [mm]	130,00	132,50	140,00	122,50	147,50	162,50
Gęstość [g/cm3]	2,34	2,27	2,30	2,33	2,30	2,29
Ciepło hydratacji 16 h	151,67	183,12	146,82	161,01	173,15	162,81
Ciepło hydratacji 24 h	198,39	233,30	192,87	206,85	220,92	207,02

Tab. 1. Wybrane parametry fizykochemiczne kompozytów cementowych

Wprowadzenie nanomateriałów w kompozytach cementowych poprawia wczesną wytrzymałość na ściskanie i przyczynia się do przyspieszenia lub opóźnienia reakcji hydratacji w zależności od ich składu i dawkowania. Synergiczne wykorzystanie przedstawionych rozwiązań stanowi kierunek rozwoju niskoemisyjnych kompozytów cementowych, które pozwalają na redukcję śladu węglowego przy zwiększeniu parametrów mechanicznych materiału [3].

Literatura:

[1] O. Masniari, R. Koestoer *Sustainable Building Materials for Green Construction: A Review* ISSN 2455-9024 International Research Journal of Advanced Engineering and Science, Vol. 9, Issue 2, pp. 68-72, 2024

[2] M. Feizbahr, P. Pourzanjani *Nanotechnology in Construction: Innovations, Applications, and Impacts* Journal of Civil Engineering Research, Vol. 6, Issue 1, pp. 35-41, 2024

[3] G. Qais, M. Faisal *Synergetic effects of nanohybrids in cement-based materials*, Materials Chemistry and Physics, Vol. 339, Issue 15, pp. 1-19, 2025

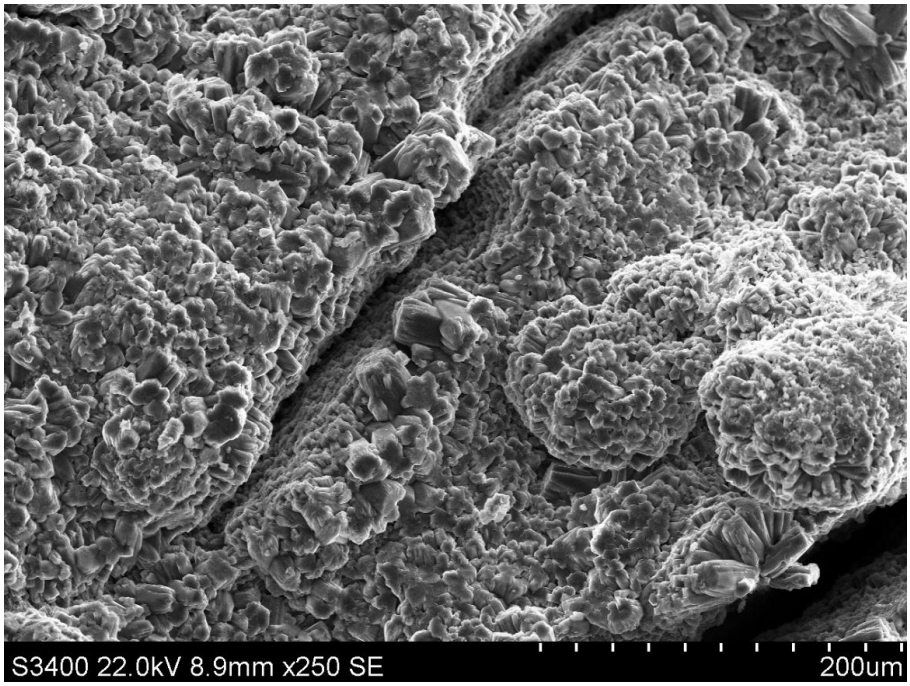
WPŁYW ŻUŻLA ZE SPALARNI ODPADÓW KOMUNALNYCH NA MIKROSTRUKTURĘ I EKSPANSJĘ BETONU

Marta Sybis*[1], Jacek Mądrawski[1], Wojciech Kostrzewski[1], Emilia Konował[2], Zbigniew Walczak[1], Ireneusz Laks[1]

[1]Wydział Inżynierii Środowiska i Inżynierii Mechanicznej, Uniwersytet Przyrodniczy w Poznaniu, Piątkowska 94E, 60-649 Poznań
[2] Wydział Technologii Chemicznej, Politechnika Poznańska, Berdychowo 4, 60-965 Poznań
[*]marta.sybis@up.poznan.pl

W ujęciu inżynierii środowiska kompozyty cementowe z domieszką żużla MSWI (Municipal Solid Waste Incineration – spalanie stałych odpadów komunalnych) traktowane są jako materiały o znaczeniu środowiskowym, których zachowanie wyznacza sprzężenie skład–mikrostruktura–bioaktywność. O bioaktywności decydują m.in. wymywalność jonów, zasadowość porów oraz zdolność matrycy do immobilizacji metali, co przekłada się bezpośrednio na oddziaływania na organizmy i trwałość materiału w środowisku. W ostatnich latach, wraz z przyspieszeniem konsumpcji i rozwojem gospodarczym, obserwuje się wyraźny wzrost strumienia odpadów stałych – komunalnych i budowlanych. W 2020 r. w krajach UE wytworzono ponad 2,15 mld ton odpadów [1]. W celu ograniczenia ich ilości oraz presji na składowiska, coraz częściej stosowane jest termiczne przekształcanie w spalarniach odpadów komunalnych; proces ten generuje jednak frakcje uboczne w postaci żużla oraz popiołów dennych i lotnych. Z każdej tony MSW (Municipal Solid Waste – stałe odpady komunalne) powstaje przeciętnie około 0,25 tony żużla oraz około 0,075 tony frakcji drobnych z układów oczyszczania spalin (m.in. pyłów z odpylania, tzw. filter cake, i gipsu), które same wymagają bezpiecznego zagospodarowania [2,3]. Równocześnie w budownictwie utrzymuje się niedobór naturalnych kruszyw, kluczowych dla produkcji betonu. Beton – kompozyt złożony ze spoiwa, wody, kruszyw i domieszek – zawiera objętościowo 60–75% kruszywa, co tłumaczy zarówno jego powszechność, jak i skalę zużycia zasobów [4]. W konsekwencji rozważane jest wykorzystanie surowców wtórnych, w tym żużli MSWI, jako substytutu kruszyw naturalnych. Zwraca się jednak uwagę, że żużle bywają obciążone składnikami ograniczającymi bezpośrednie zastosowanie, tzn. mogą zawierać domieszki potencjalnie toksycznych pierwiastków (As, Pb, Cd, Co, Al, Cr, Ni) i związki podatne na wymywanie, a także pozostałości o charakterze

organicznym [5,6]. Z punktu widzenia technologii betonu szczególnie istotny jest udział reaktywnego aluminium (oraz w mniejszym stopniu cynku). W środowisku silnie alkalicznym zaczynu cementowego glin reaguje z wodą i jonami OH^-, tworząc aniony hydroksyglinianowe; reakcjom tym towarzyszy emisja wodoru i wzrost ciśnienia porowego, które prowadzą do pęcznienia oraz inicjują spękania [7,8]. Jednocześnie wskazuje się, że luźna, nieregularna struktura żużla MSWI oraz wysoki udział frakcji SiO_2 i Al_2O_3 mogą – przy odpowiednim przygotowaniu materiału i właściwych proporcjach – współuczestniczyć w hydratacji cementu, sprzyjając powstawaniu wtórnych faz C-S-H/C-A-S-H i lokalnie wpływając na parametry mechaniczne [9]. Z tego względu w literaturze proponowane są procedury wstępnego przygotowania („kondycjonowania") żużla – takie jak sezonowanie w warunkach wilgotnych, płukanie/odsalanie czy separacja frakcji metalicznych – których dobór uzależniany jest od składu i planowanego zastosowania [2,10]. Na tym tle za cel przyjęto określenie wpływu żużla ze spalarni odpadów komunalnych, stosowanego jako kruszywo recyklingowe, na zachowanie kompozytów cementowych – ze szczególnym uwzględnieniem roli aluminium w kształtowaniu mikrostruktury, emisji gazów (w tym wodoru) oraz zjawisk ekspansyjnych. Program badań obejmował zarówno mieszanki zaczynowe (wariant referencyjny oraz z dodatkiem żużla zmielonego), jak i betony na kruszywie żużlowym (frakcje drobne i grube). Materiał odpadowy został najpierw scharakteryzowany pod względem uziarnienia i składu materiałowego (stwierdzono podwyższony udział pozostałości budowlanych przy porównywalnym udziale szkła względem typowych danych literaturowych), a następnie poddany identyfikacji faz oraz oględzinom mikrostruktury. W szczególności potwierdzono dominujące udziały krzemu i glinu, obecność sodu i chloru pochodzących z procesów spalania/oczyszczania spalin oraz obecność krzemianów wapnia, tlenków glinu i węglanów, co jest zgodne z charakterem popiołów i żużli opisywanych w literaturze [5,6]. W zaczynach rejestrowano typowe produkty hydratacji cementu portlandzkiego (C-S-H i portlandyt), współwystępujące z fazami węglanowymi (kalcyt/dolomit), a także produkty zawierające Al, o morfologii zgodnej z formami hydroksyglinianów. Obserwacje SEM ujawniły rozetowe zgrupowania kryształów w porowatej matrycy, co pozostaje spójne z identyfikacją produktów hydratacji oraz faz zawierających Al (Rys. 1).



Rys. 1. Mikrografia SEM kompozytu cementowego z dodatkiem żużla MSWI (SE, 22 kV, ×250; skala 200 µm)

W próbach emisji gazu, prowadzonych na próbkach betonowych z kruszywem żużlowym całkowicie zanurzonych w wodzie i przykrytych kopułą umożliwiającą gromadzenie wydzielanych gazów, odnotowywany był wyraźny okres podwyższonej aktywności w pierwszych tygodniach dojrzewania, po którym następował stopniowy spadek intensywności; mieszanina gazów wykazywała palność, co pośrednio wskazuje na obecność wodoru [11]. Zjawisku emisji towarzyszyło systematyczne narastanie pęcznienia oraz pojawianie się spękań, szczególnie w układach o wyższym udziale żużla i przy większej dostępności wilgoci; obserwacje te są zgodne z ujęciem mechanistycznym, w którym generacja H_2 prowadzi do wzrostu ciśnienia porowego i lokalnych naprężeń w matrycy cementowej [7,8,11]. Na podstawie zestawienia wyników analiz fazowych i spektroskopowych z obrazami mikrostruktury oraz z przebiegiem emisji gazów stwierdzono, że o destrukcyjnym zachowaniu biokompozytów decyduje przede wszystkim obecność i dyspersja reaktywnego aluminium w żużlu; potencjalnie korzystny udział frakcji krzemionkowych ujawnia się dopiero w warunkach ograniczonej reaktywności Al i przy zachowaniu właściwych proporcji składników [5,6]. Wymiar biomateriałowy podkreśla potrzebę oceny oddziaływań

biologicznych poprzez eluaty (ekotoksyczność/wymywalność) równolegle z klasyczną charakterystyką faz i emisji gazów. Takie podejście pozwala traktować beton z żużlem MSWI jako materiał inżynierii środowiskowej, w którym kontrola nano-/mikrostruktury przekłada się na ograniczenie bio-dostępności metali i stabilność użytkową. W wymiarze aplikacyjnym wskazywana jest konieczność kwalifikacji każdej partii żużla prostym testem reaktywności gazowej w środowisku alkalicznym oraz rozważania procedur wstępnego przygotowania przed użyciem (zwłaszcza dłuższego sezonowania w warunkach wilgotnych oraz płukania/odsalania, a także separacji frakcji metalicznych), a w razie braku gwarancji stabilności objętościowej zasadne jest ograniczanie udziału kruszywa żużlowego [2,5,6,10,11].

Literatura:

[1] European Commission, Eurostat Statistics-Explained, Renewable_energy_statistics (2020), accessed 22.11.2018.
[2] J. Mikuła, M. Łach, D. Mierzyński, Ecol. Eng. Environ. Technol. (2017) 18, 37–46.
[3] R. Forteza, M. Far, C. Seguí, V. Cerdá, Waste Manag. (2004) 24, 899–909.
[4] S.H. Kosmatka, W.C. Panarese, B. Kerkhoff, Design and Control of Concrete Mixtures (2002), PCA.
[5] N. Saikia, G. Mertens, K. Van Balen, J. Elsen, T. Van Gerven, C. Vandecasteele, Constr. Build. Mater. (2015) 96, 76–85.
[6] U. Müller, K. Rübner, Cem. Concr. Res. (2006) 36, 1434–1443.
[7] J. Pera, L. Coutaz, J. Ambroise, M. Chababbet, Cem. Concr. Res. (1997) 27, 1–5.
[8] F. Wang, Z. Liu, S. Hu, Mater. Struct. (2010) 43, 493–498.
[9] C. Zeng, Y. Lyu, D. Wang, Y. Ju, X. Shang, L. Li, Adv. Mater. Sci. Eng. (2020) 2020, 7802103.
[10] S. Sorlini, A. Abbà, C. Collivignarelli, Waste Manag. (2011) 31, 289–297.
[11] M. Sybis, J. Mądrawski, W. Kostrzewski, E. Konował, Z. Walczak, I. Laks, Materials 17(22) (2024) 5559.

WPŁYW LASEROWEGO TEKSTUROWANIA STOPU TYTANU TI13NB13ZR Z DODATKAMI NA WYBRANE WŁASNOŚCI.

Joanna Sypniewska[1*], Beata Majkowska-Marzec[1]

[1]Wydział Inżynierii Mechanicznej i Okrętownictwa, Politechnika Gdańska; 80-233 Gdańsk, Nrutowicza 11/12
[2]Instytut Chemii Przemysłowej, Rydygiera 8, 01-793 Warszawa
[*]joanna.sypniewska@pg.edu.pl

W pracy przedstawiono wpływ laserowego teksturowania stopu tytanu Ti13Nb13Zr z dodatkami na wybrane właściwości fizykochemiczne i elektrochemiczne powierzchni. Badaniom poddano trzy typy próbek: (1) teksturowaną laserem o mocy 1000 W, (2) podwójnie modyfikowaną – najpierw laserem o mocy 1000 W, a następnie 700 W oraz (3) podwójnie modyfikowaną z dodatkową warstwą ceramiczną wytworzoną metodą mikrołukowego utleniania (MAO). Celem badań było określenie, w jaki sposób parametry obróbki laserowej oraz zastosowanie hybrydowego procesu laser–MAO wpływają na morfologię, skład fazowy, zwilżalność i odporność korozyjną powierzchni stopu Ti13Nb13Zr.

Proces teksturowania laserowego przeprowadzono przy użyciu lasera Nd:YAG, przy kontrolowanych parametrach prędkości skanowania, częstotliwości impulsów i gęstości energii. Obserwacje mikroskopowe (SEM) wykazały, że modyfikacja laserem o mocy 1000 W prowadzi do powstania wyraźnej strefy przetopienia o charakterystycznych śladach topnienia i szybkiego krzepnięcia, natomiast zastosowanie podwójnej obróbki (1000 W + 700 W) powoduje powstanie bardziej jednorodnej i drobnoziarnistej struktury. Dodatkowa modyfikacja metodą MAO pozwoliła uzyskać równomierną, porowatą powłokę ceramiczną, dobrze przylegającą do podłoża.

Analiza fazowa metodą dyfrakcji rentgenowskiej (XRD) wykazała obecność faz α-Ti i β-Ti w materiale bazowym oraz powstanie tlenków tytanu (TiO_2 – rutyl i anataz) po obróbce laserowej. W przypadku próbki poddanej dodatkowo procesowi MAO zidentyfikowano również obecność Nb_2O_5 i ZrO_2, co potwierdza wytworzenie wieloskładnikowej warstwy tlenkowej. Wyniki spektroskopii FTIR potwierdziły obecność charakterystycznych pasm odpowiadających wiązaniom Ti–O, Nb–O i Zr–O, wskazujących na zaawansowany proces utleniania powierzchni.

Pomiary kąta zwilżania wykazały, że wraz z modyfikacją powierzchni rośnie jej hydrofilowość. Próbka po podwójnej obróbce laserowej (1000 W + 700 W) charakteryzowała się niższym kątem zwilżania w porównaniu z próbką modyfikowaną tylko przy 1000 W, co wynika z drobniejszej mikrostruktury i zwiększonej jednorodności. Najwyższą hydrofilowość wykazała próbka z dodatkową warstwą MAO, co wskazuje na jej potencjalnie lepszą bioaktywność i zdolność do adsorpcji białek[1].

Badania odporności korozyjnej przeprowadzono w roztworze symulującym płyn ustrojowy (SBF). Wszystkie próbki po modyfikacji wykazywały lepsze właściwości ochronne w porównaniu z materiałem wyjściowym. Próbka po podwójnej obróbce laserowej (1000 W + 700 W) charakteryzowała się wyższym potencjałem korozyjnym i niższą gęstością prądu korozyjnego w porównaniu z próbką po pojedynczym przetapianiu. Najlepsze wyniki uzyskano dla próbki połączonej modyfikacji laserowej i MAO, dla której odnotowano najwyższą odporność korozyjną, co jest efektem powstania zwartej, wieloskładnikowej warstwy tlenkowej o właściwościach barierowych, wyniki korespondują z poprzednimi pracami [2,3].

Podsumowując, wyniki badań wskazują, że odpowiedni dobór parametrów laserowego teksturowania oraz zastosowanie dodatkowej modyfikacji ceramicznej metodą MAO pozwalają w sposób kontrolowany kształtować strukturę, skład chemiczny i właściwości powierzchni stopu Ti13Nb13Zr. Hybrydowa modyfikacja znacząco poprawia odporność korozyjną, zwiększa hydrofilowość i sprzyja powstawaniu bioaktywnych faz tlenkowych, co czyni takie powierzchnie szczególnie perspektywicznymi w zastosowaniach biomedycznych, zwłaszcza w implantologii i inżynierii tkankowej

(Podziękowania dla projektu finansowanego ze środków Ministerstwa Nauki i Szkolnictwa Wyższego: BioMed LAB: numer decyzji IS/SP/565337/2023

Literatura:

[1] Sypniewska, J., Szkodo, M., Majkowska-Marzec, B., Mielewczyk – Gryń, A., *Effect of hybrid modification by ceramic layer formation in MAO process and laser remelting on the structure of titanium bio-alloy Ti13Nb13Zr*, Ceramics International, (2023).

[2] Sypniewska, J., Szkodo, M., Majkowska-Marzec, B., Mielewczyk-Gryń, A.D., *Exploring the composition and corrosion resistance in hybrid-modified Ti13Nb13Zr alloy*, MRS Communications, (2024).

[3] Sypniewska, J., Szkodo, M., Majkowska-Marzec, B., Pawłowski, Ł., Mirowska, A., Ryl, J., Mielewczyk-Gryń, A., Gaweł, Ł., Campos, E.M., Fernández Hernán, J.P., *Hybrid laser-micro-arc oxidation techniques for enhanced biocompatibility and surface modification of Ti13Nb13Zr alloy in biomedical applications*, Applied Surface Science, vol.698, (2025).

NOWE FORMULACJE KOSMETYCZNE NA BAZIE NATURALNYCH ROZPUSZCZALNIKÓW GŁĘBOKO EUTEKTYCZNYCH ORAZ ICH EKSTRAKTÓW Z BIOODPADÓW

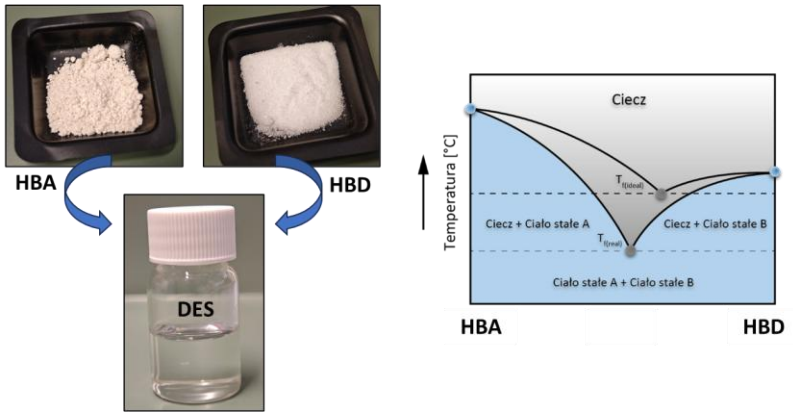
Mateusz Szczygiełda[*1], Agnieszka Duczmal[1,2], Krystyna Prochaska[1], Ewa Kilian-Pięta[2], Kornelia Rzepczyk[1], Justyna Werner[1]

[1]Wydział Technologii Chemicznej, Politechnika Poznańska, Berdychowo 4, 60-965 Poznań
[2]Symbiosis Sp. z o.o.
[*]mateusz.szczygielda@put.poznan.pl

Odpady rolno-spożywcze, a zwłaszcza pozostałości z przetwórstwa owoców i warzyw mogą być bardzo istotne z punktu widzenia różnych gałęzi przemysłu. Należy podkreślić, że podczas procesu przetwórczego w przemyśle owocowo-warzywnym powstają zarówno stałe odpady poprodukcyjne, jak i ścieki. Ogólnie rzecz biorąc, udział odpadów powstających w procesie przetwórstwa owoców i warzyw stanowi 10–35% przetworzonego surowca. Największy udział w powstających odpadach stanowią wytłoki, które są materiałem niestabilnym, a ich wysoka zawartość wody (do 73% w wytłokach jabłkowych) może prowadzić do szybkiego wzrostu skażenia mikrobiologicznego. Wytłoki owocowe i warzywne są bogatym źródłem wielu cennych składników, takich jak: cukry, białka, minerały, błonnik, lipidy, kwasy organiczne, witaminy, aldehydy, alkohole, a także substancje barwiące i aromatyczne [1]. Z drugiej strony, należy pamiętać, że wytłoki z niektórych owoców i warzyw są ważnym źródłem pektyny. Przykładowo, miąższ jabłkowy zawiera 10-15% pektyny w suchej masie, a skórki cytrusowe 20-30% [2]. Wytłoki jabłkowe i skórki cytrusowe są głównymi źródłami do produkcji pektyn komercyjnych, chociaż inne źródła są również wykorzystywane, ze względu na rosnące zapotrzebowanie oraz zainteresowanie waloryzacją strumieni odpadów, a także potrzebę pozyskiwania pektyn o różnych właściwościach funkcjonalnych [3]. Wydaje się zatem, że powstałe odpady przemysłu owocowo-warzywnego mogą być cennym źródłem bio-składników stanowiących podstawę nowych surowców kosmetycznych. Doniesienia literaturowe wskazują, że bio-składniki zawarte w odpadowych wytłokach jabłkowych posiadają niezwykle istotne z punktu widzenie formulacji kosmetycznych właściwości, w tym antyoksydacyjne, przeciwzapalne, przeciwzakrzepowe, przeciwstarzeniowe i chroniących skórę, co

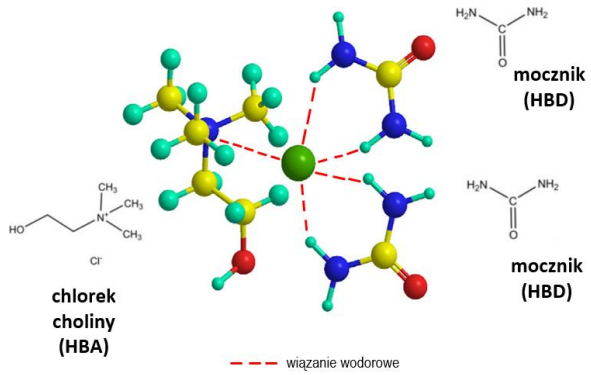
w konsekwencji może przyczyniać się do minimalizacji ryzyka wystąpienia różnych schorzeń [4]. Silne właściwości antyoksydacyjne wytłoków jabłkowych przypisuje się obecności związków fenolowych, w tym katechin, kwercetyny, kemferolu, kwasu chlorogenowego, epikatechiny, kwasu kawowego, kwasu p-kumarowego, kwasu ferulowego, kwasu salicylowego, kwercetyny i 3-hydroksykwercetyny [5]. Jednocześnie, jednym z głównych wyzwań jest opracowanie skutecznej, ekonomicznej i pro-ekologicznej metody pozyskiwania wybranych bio-składników z materiałów odpadowych. Aktualnie do powszechnie stosowanych metod pozyskiwania związków fenolowych z odpadowych wytłoków jabłkowych zaliczyć należy techniki ekstrakcyjne, głównie ekstrakcję rozpuszczalnikową przy użyciu alkoholu etylowego lub układów metanol-woda, aceton-woda [5]. Jednakże, metody te charakteryzują się koniecznością stosowania dużej ilości rozpuszczalników, długim czasem ekstrakcji oraz niską wydajnością. Z drugiej strony, literatura przedmiotu wskazuje na możliwość zastosowania naturalnych rozpuszczalników głęboko eutektycznych jako nowatorskich układów stosowanych do ekstrakcji związków fenolowych i pektyn z wytłoków odpadowych [5-6].

Rozpuszczalniki głęboko eutektyczne to mieszaniny przynajmniej jednego donora wiązania wodorowego (HBD) i przynajmniej jednego akceptora wiązania wodorowego (HBA), które w wyniku oddziaływań międzycząsteczkowych, po zmieszaniu w określonym stosunku molowym, wykazują znaczne obniżenie temperatury topnienia, stając się cieczą w temperaturze pokojowej. Na diagramie fazowym temperatura eutektyczna jest przedstawiana jako punkt eutektyczny (Rys. 1).



Rys. 1. Diagram eutektyczny dla mieszaniny dwuskładnikowej [7].

Ponieważ DESs powstają poprzez oddziaływania międzycząsteczkowe, głównie wiązania wodorowe (Rys. 2), zazwyczaj nie zachodzi w nich żadna reakcja, co oznacza 100% oszczędność atomów i brak odpadów w procesie przygotowania.



Rys. 2. Model przestrzenny mieszaniny DES typu chlorek choliny-mocznik (1:2) [7].

Z punktu widzenia przemysłu kosmetycznego szczególnie interesujące są te naturalne rozpuszczalniki głęboko eutektyczne (NADESs), będące podgrupą DESs, których składniki należą do grupy pierwotnych metabolitów, takich jak cukry, diole, poliole, kwasy i zasady organiczne oraz aminokwasy. NADESs mogą stanowić jednocześnie podstawę formulacji kosmetycznych, pełniąc rolę substancji aktywnych o właściwościach nawilżających lub antyoksydacyjnych, jak również pełnić rolę rozpuszczalników dla innych składników kosmetyku, a także wpływać na stabilność formulacji kosmetycznej, zapobiegając krystalizacji czy degradacji składników aktywnych. Ponadto NADESs mogą być rozpuszczalnikami do ekstrakcji związków bioaktywnych z odpadów z przemysłu spożywczego [8].

Celem niniejszej pracy jest zatem znalezienie odpowiedzi na pytanie: *czy proponowane NADES mogą pełnić rolę skutecznych ekstrahentów związków bioaktywnych, stanowiąc jednocześnie bazę dla nowych formulacji kosmetycznych?*

Badania zostały przeprowadzone w subwencji badawczej MNiSW

Literatura:

[1] J. Yu, M. Ahmedna, *Int. J. Food Sci. Technol*. (2013) 48, 221-237.
[2] D. Chatanta, C. Attri, K. Gopal, M. Devi, G. Gopta, T. Bhalla *Int. J. Microbiol.* (2008) 5.
[3] J. Müller-Maatsch, M. Bencivenni, A. Caligiani, T. Tedeschi, G. Bruggeman, M. Bosch, J. Petrusan, B. van Droogenbroeck, K. Elst, S. Sforza, *Food Chemistry*. (2016) 201, 37–45.
[4] M. Vandorou, C. Plakidis, I. M. Tsompanidou, T. Adamantidi, E. A. Panagopoulou, A. Tsoupras, *Int. J. Mol. Sci.* (2024) 25, 10856.

[5] M. Han, M. Hou, Z. Gao, *Food Biosci.* (2024) 62, 105083.
[6] M. Chen, M. Lahaye, *Food Hydrocolloids*. (2021) 115, 106601.
[7] A. Prabhune, R. Dey, *J. Mol. Liq.* (2023) 379, 121676.
[8] D. Rente, M. Cvjetko Bubalo, M. Panić, A. Paiva, B. Caprin, I. Radojcić Radojević, A. R. C. Duarte, *J. Clean Prod*. (2022) 380, 135147.

BIOMASA ODPADOWA JAKO POTENCJALNY EKOLOGICZNY ŚRODEK PRZECIWSTARZENIOWY W MATERIAŁACH POLIMEROWYCH

Maciej Tomaszczak[*], Dorota Tomczak, Przemysław Bartczak, Sławomir Borysiak

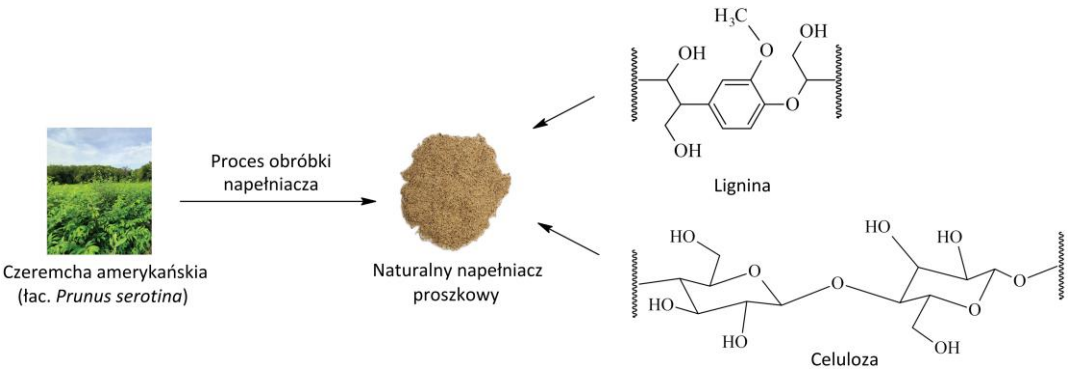
Wydział Technologii Chemicznej, Politechnika Poznańska, Berdychowo 4, 60-965 Poznań
[*]*maciej.tomaszczak@doctorate.put.poznan.pl*

Materiały polimerowe odegrały kluczową rolę w rewolucji technologicznej XX oraz XXI wieku, a wiele przełomowych odkryć nie doszłoby do skutku bez ich dynamicznego rozwoju. Niemniej jednak, podstawową wadą tych tworzyw pozostaje ich niekorzystny wpływ na środowisko, m.in. akumulacja odpadów, emisja mikroplastiku czy potencjalne trudności przy procesie recyklingu. Istotnym ograniczeniem jest także niewystarczająca odporność na czynniki zewnętrzne, takie jak podwyższona temperatura, zmienna wilgotność oraz w szczególności promieniowanie UV. Z tego powodu do komercyjnych materiałów polimerowych powszechnie wprowadza się odpowiednie dodatki, takie jak stabilizatory (związki antystarzeniowe), których zadaniem jest zwiększenie odporności tworzywa na działanie niekorzystnych czynników środowiskowych. W konsekwencji wydłuża to żywotność eksploatacyjną materiału, dzięki czemu wyroby polimerowe nie wymagają aż tak częstej wymiany, co przyczynia się do ograniczenia ilości generowanych odpadów [1].

W praktyce przemysłowej często stosowanymi dodatkami antystarzenio-wymi są: antyoksydanty (fenole, aminy, fosforyny czy tioestry), fotostabilizatory (benzofenony, benzotriazole, kompleksy metali czy związki HALS – z ang. *hindered amine light stabilisers*, czyli stabilizatory światła na bazie aminy z zawadą steryczną) oraz stabilizatory termiczne (sole metali, związki metaloorganiczne czy niemetaliczne stabilizatory organiczne) [1].

Komercyjne dodatki stabilizujące są jednak problematyczne z punktu widzenia ochrony środowiska. Pochodzą one zwykle z surowców petrochemi-cznych, mają wysoki ślad węglowy, a także potrafią znacząco zwiększyć jednostkowy koszt produkcji danego wyrobu. W niniejszym badaniu podjęto próbę znalezienia alternatywy dla tego typu związków w postaci odnawialnego, lignocelulozowego surowca naturalnego pochodzenia odpadowego – drewna

z czeremchy amerykańskiej (łac. *Prunus serotina*), rośliny z rodziny różowatych (łac. *Rosaceae*) (*rys. 1*).



Rys. 1. Czeremcha amerykańska (Prunus serotina) – biomasa odpadowa użyta jako napełniacz (fotografia czeremchy zaczerpnięta z [2])

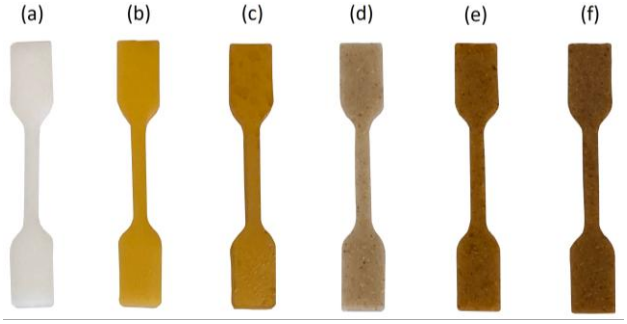
Czeremcha amerykańska jest gatunkiem pochodzącym z Ameryki Północnej, jednakże rozprzestrzeniła się ona w europejskich lasach strefy umiarkowanej, gdzie uważana jest za gatunek inwazyjny. Charakteryzuje się ona szybkim tempem wzrostu i rozmnażania, utrudniając egzystencję gatunków rodzimych. Koniecznym jest więc ograniczenie jej populacji w celu ochrony tych gatunków [2, 3]. Generowane w procesie wycinki drewno stanowi problematyczny odpad roślinny, który poddano weryfikacji pod kątem możliwości zastosowania jako funkcjonalny napełniacz do matrycy polimerowej.

W pracy jako matrycę polimerową zastosowano elastomer poliuretanowy. Z tworzywa tego wykonuje się różnego rodzaju gumowe koła, rolki, zderzaki, rury, płyty, elementy butów, kamizelki ratunkowe, tuleje oraz wiele innych przedmiotów [4]. Jako napełniacz użyto zmielone i wysuszone w temp. 105°C przez 24 godziny drewno czeremchy amerykańskiej o średnicy cząstek 80 µm.

Celem badań była ocena możliwości wykorzystania biomasy odpadowej jako ekologicznego środka stabilizującego poprzez analizę jej wpływu w warun-kach przyspieszonego starzenia na właściwości mechaniczne, fizykochemiczne i morfologiczne materiału, ze szczególnym uwzględnieniem potencjału zastąpienia konwencjonalnych stabilizatorów pochodzenia petrochemicznego. Do syntezy elastomerów poliuretanowych zastosowano metodę odlewania na zimno z użyciem otwartej formy aluminiowej. W pierwszym etapie napełniacz lignocelulozowy był mieszany ze składnikiem poliolowym przy pomocy disolwera

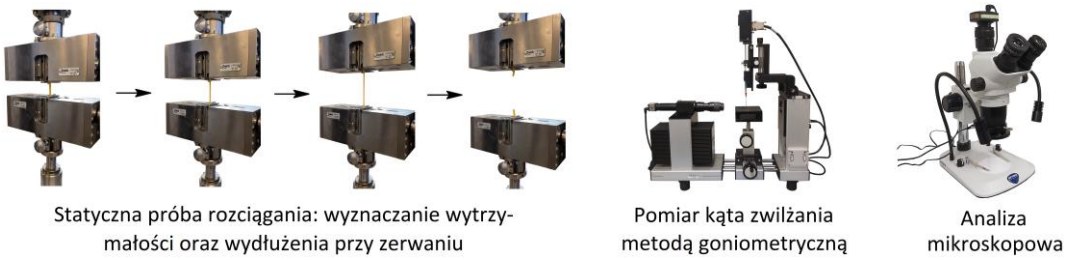
proLAB firmy *GlobimiX® Sp. z o.o*. Następnie dodawano komponent izocyjanianowy, mieszano przez 30 sekund i odlewano kształtki.

Otrzymane materiały kompozytowe oraz próbki referencyjne zostały poddane procesowi przyspieszonego starzenia w komorze *Q-LAB QUV/SPRAY* przez 250 oraz 500 godzin (rys. 2). Następnie przeprowadzono analizę ich właściwości funkcjonalnych.



Rys. 2. Otrzymane próbki materiałów: (a), (b), (c) – poliuretan bez dodatku napełniacza, przed procesem starzenia oraz po 250 oraz 500 godzinach w komorze starzeniowej; (d), (e), (f) – poliuretan z dodatkiem napełniacza naturalnego przed i po procesie starzenia.

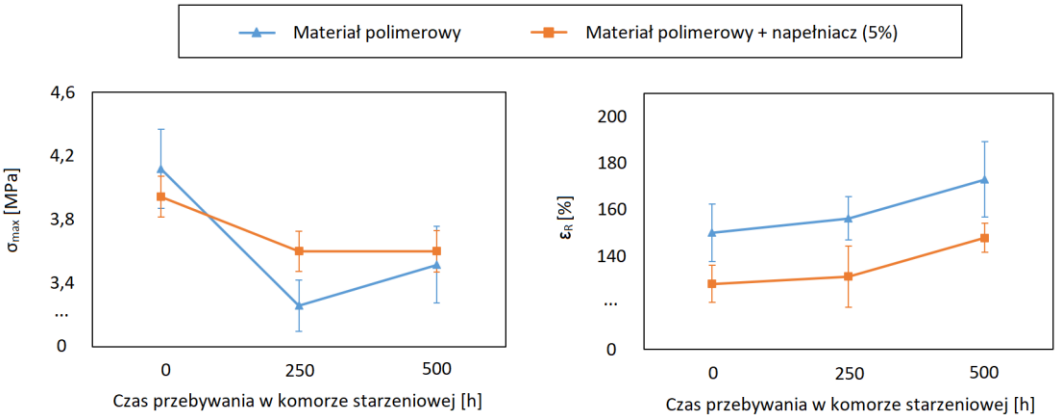
Przeprowadzono analizy właściwości mechanicznych zgodnie z normą *PN-ISO 37:2007*, pomiar zwilżalności powierzchni oraz analizę mikroskopową (*rys. 3*).



Rys. 3. Zastosowane metody badawcze.

Wyniki badań właściwości mechanicznych próbek przedstawiono na *rys. 4*. Przed procesem starzenia wytrzymałość na rozciąganie referencyjnego materiału poliuretanowego była nieznacznie wyższa niż w przypadku biokompozytu. Po ekspozycji na czynniki starzeniowe wyższe wartości odnotowano jednak dla materiału z dodatkiem biomasy odpadowej. Warto podkreślić, że zbliżone wartości wytrzymałości na rozciąganie po 250 i 500 godzinach ekspozycji na warunki starzeniowe wskazują na stabilizację tego parametru.

Wydłużenie przy zerwaniu wzrastało wraz z postępującym procesem starzenia, zarówno dla czystego tworzywa sztucznego, jak i dla kompozytu. Ponadto pomiary zwilżalności próbki oraz obserwacje mikroskopowe potwierdzają wpływ bionapełniacza na właściwości powierzchniowe i morfologię materiału.



Rys. 4. Właściwości mechaniczne próbek: wytrzymałość na rozciąganie (σ_{max}) oraz wydłużenie przy zerwaniu (ε_R).

Przeprowadzone badania wpisują się w założenia zrównoważonego rozwoju poprzez wykorzystanie surowca odnawialnego oraz zagospodarowanie strumienia odpadowego. Uzyskane wyniki potwierdzają, że obecność bionapełniacza nie pogarsza odporności materiału na procesy degradacyjne. Zaobserwowano poprawę wartości kluczowych parametrów takich jak np. wytrzymałość na rozciąganie. Wyniki badań dostarczają cennych informacji na temat oceny trwałości eksploatacyjnej produktów wytwarzanych z biokompozytów polimerowych.

Badania finansowane ze środków dotacji statutowej Ministerstwa Nauki i Szkolnictwa Wyższego dla Wydziału Technologii Chemicznej Politechniki Poznańskiej (0912/SBAD/2505).

Literatura:

[1] C. F. Jasso-Gastinel, J. M. Kenny (eds.) *Modification of polymer properties* (2017).
[2] J. Medak, S. Perić, N. Zorić, I. Sirovica *SEEFOR* (2021) 12(2), 135-142.
[3] D. Tomczak, M. Woźniak, I. Ratajczak, A. Sip, M. Baranowska, K. Bula, S. Borysiak *J. Clean. Prod.* (2025) 525, 146621.
[4] P. Bartczak, K. Szylińczuk, M. Tomaszczak, S. Borysiak *J. Mater. Sci.* (2024) 59(29), 13541-13557.

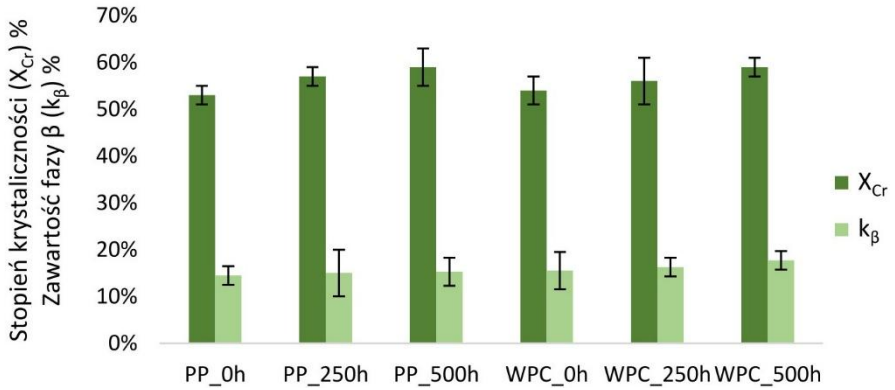
KOMPOZYTY POLIMEROWO-DRZEWNE PODDANE DZIAŁANIU WARUNKÓW ZEWNĘTRZNYCH – OCENA WŁAŚCIWOŚCI FIZYKO-CHEMICZNYCH

Dorota Tomczak[*1], Maciej Tomaszczak[1], Sławomir Borysiak[1]

[1]Instytut Inżynierii i Technologii Chemicznej, Wydział Technologii Chemicznej, Politechnika Poznańska, Berdychowo 4, 60-965 Poznań
[*]dorota.tomczak@doctorate.put.poznan.pl

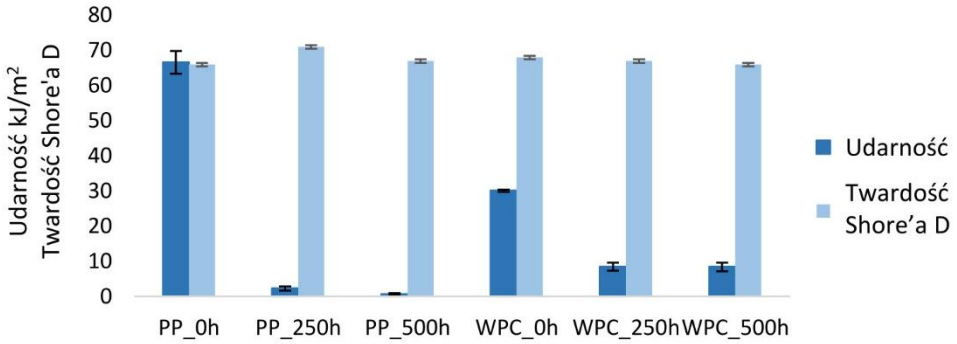
Kompozyty polimerowo-drzewne (ang. wood-polymer composites – WPCs) to materiały o szerokim zakresie zastosowań. Połączenie zalet materiałów składowych – osnowy i napełniacza – sprawia, że WPCs charakteryzują się wysoką wytrzymałością właściwą, odpornością chemiczną, łatwością formowania oraz estetycznym wyglądem, co stanowi podstawę ich zastosowania w warunkach zewnętrznych, np. jako deski tarasowe, przęsła ogrodzeniowe czy elewacje. W kontekście rozwoju i zastosowania WPCs, warunki zewnętrzne należy rozumieć jako warunki atmosferyczne, uwzględniające czynniki takie jak temperatura, promieniowanie UV oraz wilgotność. Czynniki te w istotny sposób oddziałują na materiały polimerowe zawierające dodatki pochodzenia odnawialnego, w tym drewno. Wykazano, że promieniowanie UV, szczególnie w obecności tlenu, prowadzi do degradacji zarówno osnowy polimerowej, jak i napełniacza, co może skutkować pogorszeniem właściwości użytkowych WPCs [1, 2]. Ochrona WPCs przed działaniem wymienionych czynników stanowi jedną ze strategii zwiększania ich trwałości, w ramach której stosuje się dodatkowe procesy, w tym modyfikacje chemiczne napełniacza lub osnowy. W celu zapewnienia długotrwałej odporności WPCs na działanie warunków zewnętrznych, stosowane są modyfikacje chemiczne za pomocą różnych związków chemicznych, np. reakcja funkcjonalizacji pomiędzy wybranym modyfikatorem a składnikami drewna [3, 4]. Badacze wykazali jednak, że nawet surowe drewno może chronić osnowę polimerową przed niekorzystnym działaniem promieniowania UV, ze względu na ograniczenie transmisji promieniowania oraz obecność chromoforów w składnikach drewna, w szczególności w ligninie, która – w zależności od gatunku drewna – może działać hamująco lub przyspieszająco na procesy degradacyjne [4, 5]. Celem niniejszej pracy było otrzymanie kompozytów z polipropylenu (PP)

napełnionego drewnem czeremchy amerykańskiej modyfikowanym sorbitolem i kwasem cytrynowym oraz określenie zmian ich właściwości w warunkach przyspieszonego starzenia w komorze starzeniowej. Przeprowadzono badania właściwości strukturalnych i mechanicznych, co pozwoliło ocenić wpływ obecności drewna na zmiany właściwości WPCs w trakcie starzenia po 250 i 500 godzinach testu. Badaniom poddano próbki z polipropylenu (PP) oraz kompozytowe (WPC) o 10% zawartości napełniacza. Każdy symbol zawiera informację o czasie starzenia – 0, 250 lub 500 godzin, np. PP_250h oznacza próbkę polipropylenu poddaną starzeniu przez 250 godzin. W celu określenia zmian strukturalnych przeprowadzono badania dyfrakcji rentgenowskiej. Na podstawie uzyskanych dyfraktogramów wyznaczono stopień krystaliczności oraz zawartość fazy β – odmiany polimorficznej PP. Wyniki przedstawiono na rysunku 1.



Rys. 1. Wykres przedstawiający stopień krystaliczności (X_{Cr}) oraz zawartość fazy β w PP i kompozytach zawierających drewno modyfikowane kwasem cytrynowym i sorbitolem.

Próbki poddano również badaniu udarności metodą Charpy'ego, zgodnie z normą ISO 179 oraz badaniu twardości metodą Shore'a D, zgodnie z normą ISO 868. Wyniki badań dla PP i WPCs przedstawiono na rysunku 2.



Rys. 2. Wykres przedstawiający udarność metodą Charpy'ego oraz twardość Shore'a D w PP i kompozytach zawierających drewno modyfikowane kwasem cytrynowym i sorbitolem.

Stopień krystaliczności w badanych próbkach wzrasta od 53 % do 59 % wraz z czasem starzenia, zarówno dla PP, jak i kompozytów, co przedstawiono na rysunku 1. Zawartość fazy β nie ulega istotnym zmianom w trakcie starzenia i pozostaje porównywalna dla PP oraz kompozytów. Stwierdzono, że udarność polipropylenu ulega znaczącemu obniżeniu w czasie starzenia (rysunek 2). Już po 250 godzinach starzenia obserwuje się gwałtowne pogorszenie udarności do wartości 1 kJ/m². W przypadku kompozytów początkowa udarność była dwukrotnie niższa niż dla czystego PP, co jest charakterystyczne dla WPCs. Po 250 godzinach starzenia wartość ta zmniejszyła się o 65 %, a po 500 godzinach wynosiła 8 kJ/m². Twardość natomiast pozostaje porównywalna dla wszystkich próbek, niezależnie od czasu trwania badania.

Zwiększenie stopnia krystaliczności najpewniej wynika ze zjawisk zachodzących w osnowie, w szczególności z procesu rekrystalizacji oraz skracania łańcuchów polimerowych [6]. W warunkach starzenia, obejmującego naprzemienne etapy suche (60 °C) i mokre, oraz ekspozycji na promieniowanie UV, łańcuchy polimerowe fazy amorficznej PP o mniejszym ciężarze cząsteczkowym mogą wykazywać zwiększoną zdolność migracji, co umożliwia ich organizację w uporządkowane struktury krystaliczne.

W odniesieniu do właściwości mechanicznych, szczególne znaczenie ma stabilizujący charakter napełniacza drzewnego, który ogranicza degradujące działanie promieniowania UV na strukturę osnowy polimerowej. Zjawisko to jest ilustrowane przez wolniejsze pogarszanie się udarności kompozytów w porównaniu do czystego PP w trakcie starzenia. Drewno ogranicza transmisję promieniowania przez materiał, co pozwala na redukcję jego szkodliwego wpływu.

Ponadto lignina obecna w drewnie może wykazywać działanie stabilizujące względem promieniowania UV oraz powstających rodników, ograniczając tym samym procesy degradacyjne [3].

Przedstawione wyniki stanowią istotny wkład w rozwój wiedzy na temat procesu starzenia kompozytów polimerowych. Właściwości mechaniczne są jednym z kluczowych parametrów warunkujących możliwość zastosowania otrzymanych materiałów w różnych aplikacjach zewnętrznych, dlatego tak istotne jest zrozumienie oraz skuteczne przeciwdziałanie procesom degradacyjnym WPCs, przy wykorzystaniu surowców bezpiecznych dla ludzi i środowiska. W przyszłości warto przeprowadzić badania nad zwiększeniem zawartości drewna w kompozycie oraz analizą jego stabilizujących właściwości w dłuższym okresie starzenia.

Badania finansowane ze środków dotacji statutowej Ministerstwa Nauki i Szkolnictwa Wyższego dla Wydziału Technologii Chemicznej Politechniki Poznańskiej 0912/SBAD/2505.

Literatura:

[1] S. Borysiak *J Therm Anal Calorim* (2015) 119, 1955-1962.
[2] M.N. Siddiqui, H.H. Redhwi, A.L. Andrady, S.A. Furquan, S. Hussain, Polymers (2025) 17(1), 74.
[3] F.P. La Mantia, M. Morreale *Polym. degrad. stabil*. (2008) 93, 1252-1258.
[4] D. Tomczak, M. Woźniak, I. Ratajczak, A. Sip, M. Baranowska, K. Bula, S. Borysiak, J Clean Prod (2025) 525, 146621.
[5] J. S. Fabiyi, A. G. McDonalc, *Compos Part A Appl Sci Manuf* (2010), 41, 1434-1440.
[6] Y. Peng, R. Liu, J. Cao, *Appl. Surf. Sci.* (2015), 332, 253-259.

SÓL SODOWA KARBOKSYMETYLOCELULOZY I POLIHYDROKSYALKOHOLE JAKO ŚRODKI STABILIZUJĄCE EMULSJE NA BAZIE OLEJU LNIANEGO

Patrycja Wagner[*1], Ewelina Warmbier-Wytykowska[1], Sylwia Różańska[1], Jacek Różański[1]

[1]Wydział Technologii Chemicznej, Politechnika Poznańska, Berdychowo 4, 60-965 Poznań
[*]patrycja.wagner@put.poznan.pl

Emulsje są powszechnie stosowane przy produkcji żywności, kosmetyków oraz farmaceutyków [1]. Jakość preparatów emulsyjnych jest przede wszystkim zależna od ich stabilność. Im stabilniejsza emulsja tym dłużej wykazuje pożądane właściwości fizykochemiczne oraz reologiczne, które bezpośrednio przekładają się na odczucia organoleptyczne i odpowiednie działanie produktu.

Emulsje należą do układów dyspersyjnych, w których faza wodna oraz olejowa ze względu na różnice w polarności naturalnie się rozdzielają. Do połączenia faz o odmiennych właściwościach fizykochemicznych w stabilny kinetycznie układ niezbędne są emulgatory, które obniżają napięcie międzyfazowe i umożliwiają powstanie emulsji w procesie homogenizacji poprzez intensywne mieszanie lub działanie ultradźwiękami [2,3]. Aby zapobiec koalescencji powstałych podczas homogenizacji kropel najczęściej dodawane są małocząsteczkowe surfaktanty. W produktach kosmetycznych powszechnie stosowane są takie surfaktanty jak laurylosiarczan sodu (SLS) oraz kokoamidopropylobetaina (CAPB), które mogą wykazywać działanie negatywne, szczególnie w przypadku skóry alergicznej i atopowej prowadząc do jej podrażnienia.

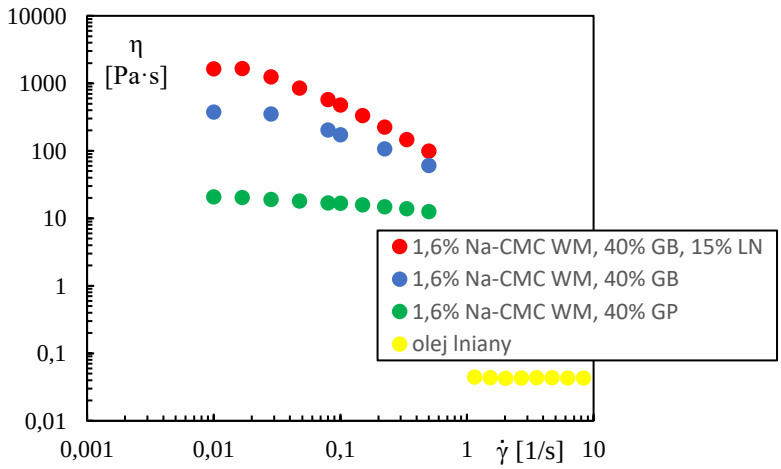
Celem badań przedstawionych w niniejszej pracy było opracowanie składu emulsji stabilizowanych solą sodową karboksymetylocelulozy z dodatkiem alkoholi wielowodorotlenowych, przy jednoczesnym wyeliminowaniu surfaktantów. Dodatkowo scharakteryzowano właściwości reologiczne opracowanych emulsji w przepływie ścinającym.

Dobór składników emulsji był starannie przemyślany i oparty na ich właściwościach funkcjonalnych, które mogą wspierać proces odmłodzenia skóry. Alkohole wielowodorotlenowe, takie jak propano-1,2-diol czy butano-1,3-diol zaliczane są do grupy humektantów. Związki te są zdolne zatrzymywać wodę w naskórku,

co przyczynia się do poprawy nawilżenia skóry. Oleje w emulsjach to główne źródło nienasyconych kwasów tłuszczowych wpływających nie tylko na nawilżenie skóry, ale także jej regenerację. Dodatek pochodnych celulozy, w tym soli sodowej karboksymetylocelulozy, istotnie wpływają na właściwości organoleptyczne emulsji.

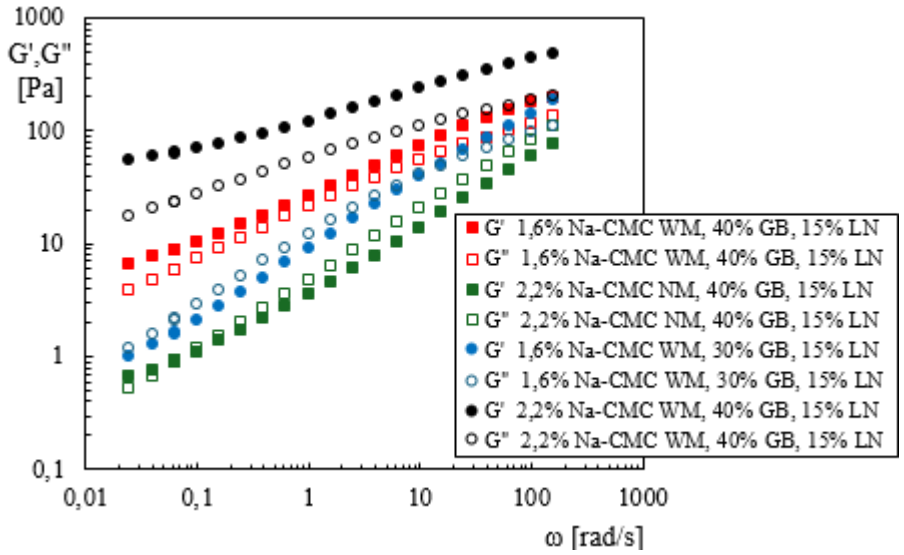
Fazę ciągłą przygotowanych emulsji stanowiły roztwory soli sodowej karboksymetylocelulozy o dwóch różnych masach cząsteczkowych 250 000 g/mol (NM) lub 1 200 000 g/mol (WM) oraz polihydroksyalkohole: propano-1,2-diol (GP) i butano-1,3-diol (GB). Olej lniany (LN) pełnił rolę fazy rozproszonej emulsji. Podane w pracy stężenia polimerów oraz polialkoholi wyrażone są w procentach masowych, natomiast fazy rozproszone w procentach objętościowych. Charakterystykę właściwości reologicznych w przepływie ciągłym (wyznaczono krzywe lepkości), jak i oscylacyjnym (wyznaczono spektra mechaniczne w zakresie lepkosprężystości liniowej) przeprowadzono przy użyciu reometru rotacyjnego MCR 501 firmy Anton Paar w temperaturze 20°C.

Krzywe lepkości wyznaczono dla wybranych faz ciągłych, emulsji i czystego oleju lnianego (rys 1.) Na podstawie uzyskanych wyników stwierdzono, że emulsja charakteryzuje się wyższą lepkością w zakresie niskich szybkości ścinania w porównaniu do odpowiadającej jej fazy ciągłej. Co więcej, przy szybkości ścinania $\dot{\gamma} = 0{,}01\ s^{-1}$ lepkość fazy ciągłej z dodatkiem butano-1,3-diolu jest niemal 20-krotnie wyższa od lepkości fazy ciągłej zawierającej propano-1,2-diol. Olej lniany należy do grupy płynów newtonowskich i jego lepkość wynosi 0,0432 Pa·s.



Rys. 1. Krzywe lepkości dla emulsji, faz ciągłych oraz czystego oleju lnianego

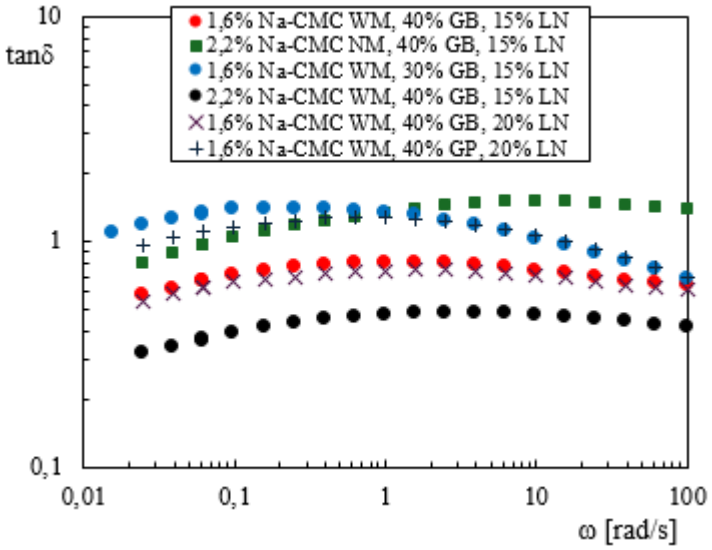
Badania w przepływie oscylacyjnym (rys. 2) wykonane dla emulsji o zróżnicowanych stężeniach polimeru, butano-1,3-diolu przy stałym stężeniu fazy rozproszonej (15% LN) wykazują istotne różnice. Emulsja zawierająca w swoim składzie Na-CMC o niskiej masie cząsteczkowej wykazuje właściwości lepkosprężyste. W niemal całym zakresie częstości oscylacji moduł G" jest większy od modułu G'. Odmienny przebieg zaobserwowano dla emulsji o tym samym składzie, lecz z dodatkiem Na-CMC o wyższej masie cząsteczkowej, gdzie wartości modułu G' są większe od G". Zwiększenie stężenia polimeru prowadzi do wzrostu wartości obu modułów, natomiast kształt krzywych G' = f(ω) i G" = f(ω) nie ulega zmianie. Znaczny wpływ wykazała również ilość butano-1,3-diolu w emulsji. Redukcja glikolu z 40% na 30% skutkuje zmianą właściwości reologicznych. W tym przypadku w całym zakresie częstości oscylacji moduł G" jest większy od modułu G'.



Rys. 2. Przebiegi spektr mechanicznych dla emulsji o różnym składzie

Na rysunku 3 przedstawiono przebiegi tangensa kąta przesunięcia fazowego (tan δ, im niższe wartości tan δ tym próbka jest bardziej sprężysta) w zależności od częstości oscylacji dla emulsji. Analiza wyników wskazuje, że wzrost stężenia fazy rozproszonej nie prowadzi do istotnych zmian właściwości reologicznych, natomiast znaczny wpływ ma rodzaj zastosowanego polihydroksyalkoholu. Emulsja zawierająca propano-1,2-diol wykazuje większe wartości tan δ w porównaniu do emulsji z dodatkiem butano-1,3-diolu o tych samych stężeniach poszczególnych

składników emulsji, co wskazuje na niższą sprężystość próbki. Co więcej, równoległy przebieg modułów G' i G" z przewagą modułu G' nad G" oraz wartości tan δ poniżej jedności są charakterystyczne dla tak zwanych słabych żeli [4].



Rys. 2. Przebiegi kąta tangensa przesunięcia fazowego od częstości oscylacji dla emulsji o zróżnicowanych składach

Podsumowując, okazało się, że możliwe jest uzyskanie stabilnych kinetycznie emulsji bez użycia surfaktantów, w których sól sodowa karboksymetylelulozy oraz polihydroksyelkhole pełnią rolę środków stabilizujących. Niższe wartości kąta tangensa przesunięcia fazowego zmierzone dla emulsji w stosunku do jego wartości zmierzonych dla fazy ciągłej można wiązać z flokulacją kropli. Silna flokulacja prowadzi do powstania struktury przestrzennej, która wpływa na wartości modułów G' oraz G". Znaczny wpływ na właściwości reologiczne uzyskanych emulsji ma także masa cząsteczkowa Na-CMC, rodzaj glikolu oraz jego stężenie.

Praca została sfinansowana przez Ministerstwo Nauki i Szkolnictwa Wyższego

Literatura:

[1] M. Chauhan, R. Mazumder, A. Rani i in. *Pharm. Nanotechnol* (2024), 13.
[2] J. Wang, X, Han, T. Li, G. Yu *Food Sci.* (2020) 41, 303-310.
[3] G.Gochev, F. Ravera, G. Loglio i in. *Emulsions: From Single Interfaces to Applications* (rozdział w książce) (2025) 3-31.
[4] C. Wang, L. Zhong, Y. Liu, i in. *ACS Omega* (2020) 5, 24935-24945.

ANALIZA WPŁYWU RÓŻNYCH DYSPERGATORÓW W ŻYWICACH FOTOUTWARDZALNYCH O WYSOKIEJ ZAWARTOŚCI CZĄSTEK TLENKU CYRKONU NA WYDAJNOŚĆ I DOKŁADNOŚĆ DRUKU 3D

Weronika Wałczyk[*1], Magdalena Jankowska[1], Klaudia Trembecka-Wójciga[1,2], Joanna Ortyl[1,3,4]

[1]Katedra Biotechnologii i Chemii Fizycznej, Wydział Inżynierii i Technologii Chemicznej, Politechnika Krakowska, Kraków, Polska
[2]Instytut Metalurgii i Inżynierii Materiałowej Polskiej Akademii Nauk, ul. Reymonta 25, Kraków, Polska
[3] Photo HiTech Sp. z o.o., Bobrzyńskiego 14, Kraków, Polska
[4] Photo4Chem Sp. z o.o., Juliusza Lea 114 / 416A,416B, Kraków, Polska
[*]weronikawalczyk24@gmail.com

Druk 3D oparty na procesach fotopolimeryzacji, czyli techniki takie jak stereolitografia (SLA) czy Digital Light Processing (DLP), stanowi obecnie jedną z najbardziej dynamicznie rozwijających się metod wytwarzania addytywnego. Technologia ta pozwala na uzyskanie elementów o bardzo wysokiej rozdzielczości, gładkich powierzchniach oraz precyzyjnym odwzorowaniu detali, co czyni ją szczególnie atrakcyjną w zastosowaniach inżynierskich, biomedycznych i mikrostrukturalnych. Kluczowym czynnikiem decydującym o jakości wydruków jest skład i właściwości reologiczne zastosowanej w procesie druku żywicy fotoutwardzalnej [1,2].

W niniejszej pracy podjęto badania nad wpływem różnych dyspergatorów na właściwości fotoutwardzalnych żywic zawierających bimodalne cząstki tlenku cyrkonu, a tym samym na wydajność i precyzję procesu druku 3D. Dyspergatory odgrywają kluczową rolę w stabilizacji cząstek w matrycy żywicy, ponieważ zapobiegają ich aglomeracji, poprawiają jednorodność układu i mają bezpośredni wpływ na dokładność odwzorowania, jakość powierzchni oraz integralność strukturalną wytwarzanych elementów.

W badaniach porównano kilka typów środków dyspergujących o różnej budowie chemicznej i charakterze powierzchniowym, w celu oceny ich skuteczności w równomiernym rozproszeniu bimodalnych cząstek. Analizie poddano m.in. wpływ rodzaju dyspergatora na stabilność zawiesiny, właściwości reologiczne, przebieg fotopolimeryzacji oraz dokładność wymiarową drukowanych próbek.

Wyniki wskazują, że optymalny wybór dyspergatora nie tylko poprawia rozkład cząstek, właściwości reologiczne, ale także ogólną wydajność i wierność drukowanych struktur.

Przeprowadzone badania dostarczają cennych informacji dla rozwoju zaawansowanych kompozytów fotopolimerowych przeznaczonych do precyzyjnego druku 3D, szczególnie w dziedzinach wymagających wysokiej dokładności wymiarowej, biokompatybilności i stabilności mechanicznej, takich jak inżynieria biomateriałów, protetyka czy mikromechanika.

Niniejsza praca badawcza była finansowana ze środków projektu LIDER NCBiR nr umowy LIDER13/0081/2022 „Innovative porous ceramic materials printed in the DLP technique with the use of high-performance photochemical initiators dedicated to integration with bone tissue” oraz część badań była finansowana ze środków projektu finansowanego przez Ministerstwo Nauki i Szkolnictwa Wyższego pt.: „Studenckie koła naukowe tworzą innowacje” nr umowy SKN/SP/630040/2025.

Literatura:

[1] R. Chaudhary, P. Fabbri, E. Leoni et al. Additive manufacturing by digital light processing: a review. Prog Addit Manuf 8, 331–351 (2023). https://doi.org/10.1007/s40964-022-00336-0.

[2] K. Trembecka-Wójciga, M. Jankowska, P. Lepcio, V. Sevriugina, M. Korčušková, T. Czeppe, P. Zubrzycka, J. Ortyl, Optimization of Zirconium Oxide Nanoparticle-Enhanced Photocurable Resins for High-Resolution 3D Printing Ceramic Parts. Adv. Mater. Interfaces 2025, 2400951.

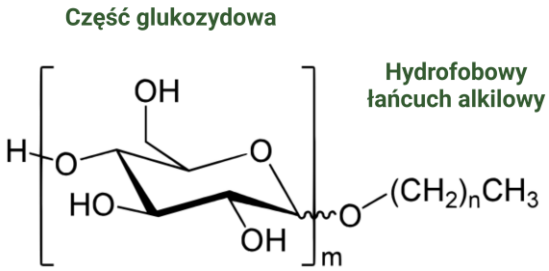
WŁAŚCIWOŚCI REOLOGICZNE ROZTWORÓW MIESZANIN ALKILOPOLIGLUKOZYDÓW Z DODECYLOBENZENOSULFONIANEM SODU

Ewelina Warmbier-Wytykowska[*], Sylwia Różańska, Patrycja Wagner, Jacek Różański

[1]*Wydział Technologii Chemicznej, Politechnika Poznańska, Berdychowo 4, 60-965 Poznań*
[*]*ewelina.warmbier-wytykowska@put.poznan.pl*

Niejonowe związki powierzchniowo czynne (ZPC, surfaktanty) od wielu lat budzą zainteresowanie ze względu na ich łagodność, niską toksyczność oraz względną łatwość ulegania biodegradacji [1, 2]. Stanowią one obecnie drugą, po surfaktantach anionowych, najczęściej stosowaną grupę związków powierzchniowo czynnych [3, 4]. Wzrost ich zastosowania prognozowany jest szczególnie w kontekście rozwoju zrównoważonych i przyjaznych środowisku technologii.

Wśród niejonowych surfaktantów szczególną uwagę zwracają alkilopoliglukozydy (APG, C_nG_m) [5]. Są to amfifilowe związki zbudowane z hydrofobowego łańcucha alifatycznego (n) oraz hydrofilowej części glukozydowej (m). Ich unikalną cechą jest możliwość regulacji długości obu segmentów cząsteczki, co pozwala na kontrolę właściwości fizykochemicznych. APG są wolne od siarczanów, a w procesie ich produkcji nie powstaje toksyczny 1,4-dioksan. Komercyjnie dostępne mieszaniny o długości łańcucha C_{10}-C_{16} charakteryzują się najlepszym balansem między pienieniem, rozpuszczalnością i łagodnością dla skóry. Co więcej, są dobrze rozpuszczalne w wodzie i w pełni biodegradowalne.



Rys. 1. Budowa strukturalna alkilopoliglukozydów (C_nG_m).

Surfaktanty mają zdolność do samoorganizacji w struktury micelarne. Powyżej drugiego krytycznego stężenia micelarnego (CMC_2) mogą tworzyć micele robaczkowe (WLMs, *wormlike micelles*) – długie, giętkie agregaty o właściwościach sieciujących, nadające układom właściwości lepkosprężystych [6]. Takie układy są szczególnie istotne przy projektowaniu właściwości reologicznych formulacji stosowanych w przemyśle kosmetycznym, farmaceutycznym oraz agrochemicznym. Proces formowania micel robaczkowych zależy od wielu czynników, takich jak temperatura, całkowite stężenie surfaktantów oraz stosunek molowy składników mieszaniny.

Przy odpowiednio dobranych warunkach APG mogą tworzyć micele robaczkowe zarówno samodzielnie (np. $C_{14}G_2$, C_9G_1), jak i w układach mieszanych — z solami nieorganicznymi (NaBr) czy alkoholami (np. $C_{8\text{-}10}G_2$ z heksanolem) [7]. Brakuje jednak doniesień dotyczących ich interakcji w mieszaninach z innymi surfaktantami, które mogłyby stanowić ekologiczną alternatywę dla klasycznych systemów micelarnych.

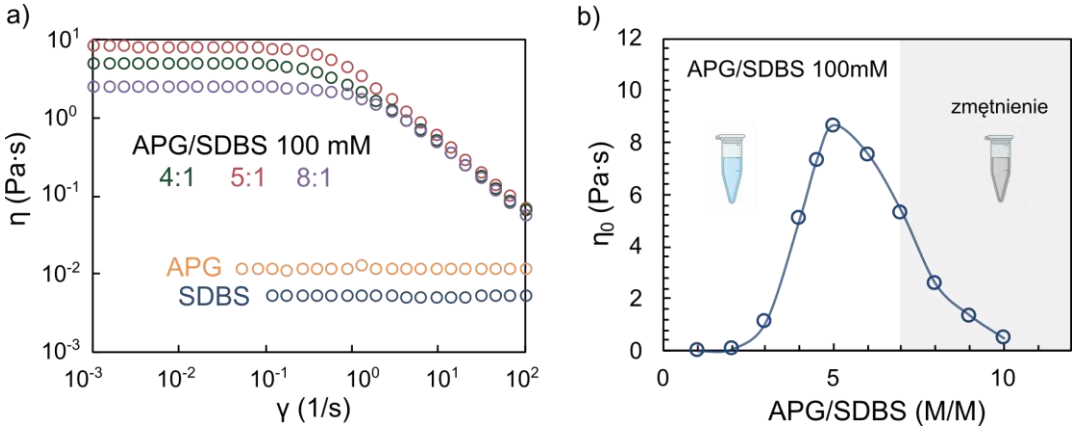
Celem niniejszej pracy była analiza właściwości alkilopoliglukozydów w kontekście tworzenia micel robaczkowych w mieszaninach z klasycznym surfaktantem anionowym, dodecylobenzenosulfonianem sodu (SDBS).

Badania reologiczne przeprowadzono w przepływie ciągłym i oscylacyjnym przy użyciu reometru rotacyjnego Rheoplus MCR 501 w temperaturze 20°C. Dodatkowo wykonano obserwacje morfologii agregatów metodą mikorskopową Cryo-EM, pozwalającą zwizualizować powstające struktury micelarne.

W pierwszym etapie określono zakres stężeń i stosunków molowych umożliwiających tworzenie struktur lepkosprężystych. Dla roztworów C_nG_m o stężeniach od 20 do 150 mM (co 20 mM) nie zaobserwowano charakterystycznych właściwości dla płynów micelarnych dla micel robaczkowych. Natomiast w przypadku mieszanin C_nG_m/SDBS o stężeniach całkowitych surfaktantów 50, 70 i 100 mM, już przy 100 mM odnotowano gwałtowny wzrost lepkości, wskazujący na powstanie długich, splątanych struktur micelarnych (rys. 2a).

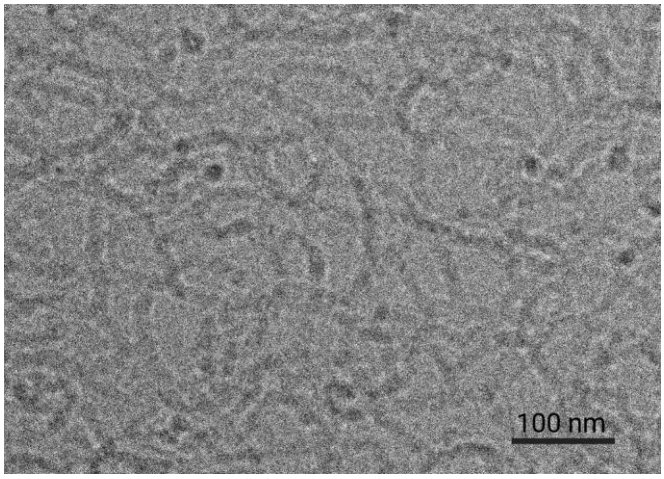
Jak pokazano na rys. 2b, maksymalna lepkość zerowego ścinania wystąpiła przy stosunku molowym 5:1 (APG/SDBS). Obserwowany pik lepkości sugeruje istnienie optimum strukturalnego, w którym sieć micelarna osiąga maksymalny stopień uporządkowania i rozgałęzienia. Dalszy wzrost udziału APG powoduje spadek lepkości, co można wiązać z przekształceniem micel w pęcherzykowe. Zjawisku

temu towarzyszyło zmętnienie próbek, co wskazuje na intensywne rozpraszanie światła przez większe agregaty micelarne.



Rys. 2. Zależność stosunku molowego APG/SDBS od wartości lepkości zerowej η_0 (a), krzywe lepkości dla wybranych roztworów mieszanin surfaktantów APG/SDBS o stężeniu całkowitym 100 mM oraz jednoskładnikowych roztworów surfaktantów APG oraz SDBS (b).

Układ o największej lepkości zerowej okazał się lepkosprężysty, a obrazy Cryo-EM (Rys. 3) ujawniły obecność wydłużonych struktur micelarnych o morfologii typowej dla WLMs.



Rys. 3. Zdjęcia Cryo-EM dla wybranego układu APG/SDBS 100 mM 5:1.

Uzyskane wyniki jednoznacznie wskazują, że wybrane alkilopoliglukozydy w połączeniu z anionowym surfaktantem SDBS wykazują synergię prowadzącą do powstania struktur typu micele robaczkowe. Maksimum lepkości obserwowane dla stosunku molowego APG:SDBS = 5:1 sugeruje, że w tych warunkach układ osiąga

najwyższy stopień organizacji sieci micelarnych. Obserwowane zmętnienie próbek koreluje ze wzrostem rozmiaru i stopnia agregacji micel, co potwierdzają zarówno dane reologiczne, jak i obrazy Cryo-EM. Wyniki te dowodzą, że mieszaniny APG/SDBS mogą stanowić interesującą, ekologiczną alternatywę dla klasycznych surfaktantów strukturotwórczych, umożliwiającą kontrolę właściwości reologicznych formulacji kosmetycznych, farmaceutycznych . Dalsze badania w tym kierunku mogą pozwolić na opracowanie nowych, zrównoważonych układów o regulowanej strukturze i funkcjonalności.

Badania zostały sfinansowane z przez Ministerstwo Nauki i Szkolnictwa Wyższego.

Literatura:

[1] M. J. Rosen, J. T. Kunjappu Surfactants and Interfacial Phenomena, John Wiley & Sons (2012).
[2] D. Wieczorek, D. Kwaśniewska, Novel Trends in Technology of Surfactants, Chem. Technol. Process. (2020) 23–250.
[3] A. Veeramanoharan, „A comprehensive review on sustainable surfactants from CNSL (Cashew Nut Shell Liquid)”, RSC Adv. (2024).
[4] E. Liwarska-Bizukojc, K. Miksch, A. Malachowska-Jutsz, J. Kalka, Acute Toxicity and Genotoxicity of Five Selected Anionic and Nonionic Surfactants, Chemosphere (2005) 58(9), 1249–1253.
[5] M. J. Castro, C. Ojeda, A. F. Cirelli, Advances in Surfactants for Agrochemicals, Environ. Chem. Lett. (2014) 12, 85–95.
[6] Y. Feng, Z. Chu, C. A. Dreiss, Smart Wormlike Micelles: Design, Characteristics and Applications, Springer (2015).
[7] C. A. Dreiss, Y. Feng (Eds.), Wormlike Micelles: Advances in Systems, Characterisation and Applications, R. Soc. Chem. (2017).

STAN FIZJOLOGICZNY KOMÓREK *P. AERUGINOSA* EKSPONOWANYCH NA NANORURKI WĘGLOWE

Karolina Widoniak[1,2], Natalia Gurgacz [1,2], Rafał Rakoczy[2,3], Adrian Augustyniak[*2,3]

[1]*Wydział Nauk Ścisłych i Przyrodniczych, Uniwersytet Szczeciński, Wielkopolska 15, 70-450 Szczecin*
[2]*Wydział Technologii i Inżynierii Chemicznej, Zachodniopomorski Uniwersytet Technologiczny w Szczecinie, al. Piastów 42, 71-065 Szczecin*
[3]*Centrum Zaawansowanych Materiałów i Inżynierii Procesów Wytwarzania (MATPRO), Zachodniopomorski Uniwersytet Technologiczny w Szczecinie, al. Piastów 42, 71-065 Szczecin*
[*]*adrian.augustyniak@zut.edu.pl*

Pseudomonas aeruginosa jest Gram-ujemną pałeczką, która wykazuje liczne przystosowania do środowiska [1]. Ta taksonomicznie stara bakteria w ostatnim czasie stała się dogodnym modelem do badań ekspozycji na nanomateriały. Dotychczasowe badania wykazały, że nanostruktury, które mają znane właściwości przeciwbakteryjne, w przypadku *P. aeruginosa* mogą nawet stymulować cechy fizjologiczne, takie jak szybkość przyrostu biomasy, czy wytwarzanie barwników [2]. Dlatego celem niniejszej pracy było sprawdzenie zmian w fizjologii populacji *P. aeruginosa* w kontakcie z wielościennymi nanorurkami węglowymi.

Badania były prowadzone z wykorzystaniem szczepu *P. aeruginosa* ATCC 27853. Nanomateriałem wykorzystywanym w eksperymentach były wielościenne nanorurki węglowe pozyskane komercyjnie. Bakterie były kontaktowane z nanomateriałem i inkubowane do 72h. Następnie dokonywano pomiarów żywotności populacji, jej zdolności do formowania biofilmu bakteryjnego, a także pomiaru parametrów związanych odpowiedzią na stres oksydacyjny. Wykorzystywano metody spektrofotometryczne oraz mikroskopię konfokalną.

Otrzymane wyniki sugerują, że wielościenne nanorurki węglowe w zastosowanych stężeniach nie tylko nie wykazywały znaczącej toksyczności wobec komórek bakterii, ale służyły jako rusztowania do efektywniejszej budowy biofilmu bakteryjnego. Ponadto, badany nanomateriał był efektywnym stymulatorem wytwarzania piocyjaniny, fenazyny bakteryjnej o właściwościach bakteriobójczych, która może znaleźć zastosowanie w medycynie, rolnictwie i elektrotechnice [3].

Nanomateriały mogą efektywnie modulować fizjologię bakterii, co może znaleźć zastosowanie w projektowaniu nowoczesnych procesów biotechnologicznych mających na celu wytwarzanie biomasy bakteryjnej lub metabolitów wtórnych.

Badania zostały sfinansowane w ramach projektu LIDER (LIDER14/0169/2023) finansowanego ze środków Narodowego Centrum Badań i Rozwoju. W badaniach wykorzystano sprzęt Centrum Zaawansowanych Materiałów i Inżynierii Procesów Wytwarzania (MATPRO)

Literatura:

[1] Palleroni. *BMSAB* (2015)
[2] Augustyniak i wsp. *Appl. Nanosci.* (2022) 14:1917–1927
[3] Honselmann i wsp. *Appl. Microbiol. Biotechnol.* (2025) 109:167

ZASTOSOWANIE SUBSTRATÓW ORGANICZNYCH RÓŻNEGO POCHODZENIA JAKO NOŚNIKÓW PROMUJĄCYCH WZROST ROŚLIN SZCZEPÓW *TRICHODERMA* SP.

Agnieszka Wolna-Maruwka [*1], Adrianna Kubiak[1], Jakub Maternowski[1], Alicja Niewiadomska[1], Agnieszka A. Pilarska[2]

[1]Katedra Gleboznawstwa i Mikrobiologii, Uniwersytet Przyrodniczy w Poznaniu, ul. Szydłowska 50, 60-656 Poznań
[2]Katedry Inżynierii Wodnej i Sanitarnej, Uniwersytet Przyrodniczy w Poznaniu, ul. Piątkowska 94 A, 60-649 Poznań
** amaruwka@up.poznan.pl*

Wprowadzenie

Nowoczesne rolnictwo balansuje między potrzebą redukcji pestycydów i nawozów mineralnych a wymogiem zwiększania produkcji roślinnej, co jest kluczowe dla zapewnienia bezpieczeństwa żywnościowego na świecie [1]. Grzyby z rodzaju *Trichoderma* spp. stanowią obiecujące narzędzie w tym zakresie, ze względu na udokumentowane właściwości biostymulujące wzrost roślin oraz zdolności do biokontroli szerokiego spektrum patogenów roślinnych. Kluczowym wyzwaniem pozostaje jednak opracowanie technologii ich efektywnego namnażania, przy jednoczesnym zapewnieniu wysokiej przeżywalności i skuteczności działania w warunkach polowych. W literaturze naukowej podkreśla się potencjał wykorzystania organicznych materiałów odpadowych, takich jak słoma, obornik czy frakcje warzywno-owocowe, jako nośników dla *Trichoderma* spp. Proces przeżywalności i namnażania tych grzybów jest jednak determinowany przez szereg czynników środowiskowych, w tym temperaturę, dostęp światła, odczyn i wilgotność podłoża, zawartość mikro- i makroelementów oraz interakcje z autochtonicznym mikrobiomem danego materiału organicznego [2, 3].

Właściwie dobrane podłoże organiczne stwarza warunki sprzyjające intensywnemu namnażaniu pożytecznych mikroorganizmów, co w konsekwencji zwiększa ich zdolność do przeżycia oraz skuteczność działania po aplikacji w środowisku glebowym.

Zastosowanie rożnego pochodzenia substratów w praktyce rolniczej może nie tylko zwiększać zawartość materii organicznej w glebie i poprawiać jej właściwości

fizykochemiczne, lecz także sprzyjać podnoszeniu plonów i zdrowotności roślin. Ma to szczególne znaczenie w kontekście globalnych wyzwań związanych ze wzrastającym zapotrzebowaniem na żywność oraz koniecznością wdrażania gospodarki o obiegu zamkniętym [4, 5].

Cel i hipoteza badawcza

Celem pracy była ocena właściwości adaptacyjnych trzech izolatów *Trichoderma asperellum* na podłożach z organicznych materiałów odpadowych o zróżnicowanym składzie fizykochemicznym, który stanowił główny czynnik różnicujący tempo ich namnażania.

Założono, że granulowany obornik kurzy, pulpa ziemniaczana oraz wywar gorzelniczy, mimo że mogą działać jako selektywne środowiska ujawniające różnice w strategiach adaptacyjnych badanych szczepów *Trichoderma* sp. będą odpowiednie do ich namnażania.

Materiał i metody

Hipotezę badawczą zweryfikowano w dwuetapowym eksperymencie badawczym. W pierwszym etapie z próbek środowiskowych (gleby rolnicze, komposty i obornik) wyizolowano 45 szczepów *Trichoderma* sp. Spośród nich wybrano trzy izolaty, które wykazywały najwyższy poziom właściwości biochemicznych, sprzyjający wzrostowi roślin oraz posiadały cechy fitosanitarne ograniczające rozwój wybranych patogenów roślinnych.

W drugim etapie badań trwającym 63 dni testowane substraty organiczne (granulowany obornik kurzy, pulpa ziemniaczana, wywar gorzelniczy) oraz ich kombinacje (łącznie 15 wariantów doświadczalnych) poddano sterylizacji, a następnie zainokulowano trzema izolatami *T. asperellum* (T1, Teko, AK43) w ilości 5ml inokulatu na 1000g nośnika. Mikroorganizmy wprowadzano w postaci zarodników o zagęszczeniu 10^7 na ml inokulatu. Doświadczenie prowadzono w warunkach kontrolowanych w temperaturze 21–22°C.

Badania obejmowały analizę przeżywalności grzybów z rodzaju *Trichoderma* [3], aktywności dehydrogenaz [6], zawartości azotu [7], fosforu [8], potasu [9], węgla organicznego [10], wartości pH [11] oraz zawartości suchej masy substratów organicznych [12].

Dane poddano konwencjonalnej analizie wariancji z wykorzystaniem oprogramowania STATISTICA® 13.3 (StatSoft, Kraków, Polska). Różnice między badanymi grupami analizowano testem Tukeya ($p \leq 0,05$).

Wyniki i dyskusja

Przeprowadzone badania wykazały, że substraty organiczne, takie jak wywar gorzelniczy, pulpa ziemniaczana oraz zgranulowany obornik kurzy istotnie różnicują potencjał reprodukcyjny szczepów *Trichoderma* sp., przy czym efektywność ich rozwoju jest determinowana zarówno właściwościami fizykochemicznymi podłoża, jak i cechami adaptacyjnymi poszczególnych izolatów. Analiza składu chemicznego wykazała, że obornik charakteryzował się najwyższą zawartością makroelementów, zasadowym odczynem (pH > 8) oraz największą zawartością suchej masy, sięgającą powyżej 80%. Pomimo wysokiej koncentracji składników pokarmowych, tak wysoka wartość pH oraz ograniczona dostępność wody mogły działać limitująco na rozwój *Trichoderma* sp. Najbardziej sprzyjające warunki wzrostu i reprodukcji izolatów zapewniał wywar gorzelniczy, natomiast pulpa ziemniaczana, cechująca się kwaśnym odczynem i niską zawartością suchej masy, przy nieco niższej zawartości makroelementów, również umożliwiała efektywny rozwój grzybów. Wykazano, że przeżywalność izolatów *Trichoderma* sp. w testowanych podłożach była w większym stopniu uzależniona od wrażliwości szczepów na pH i wilgotność niż ogólnej zasobności w makroelementy. Podobne obserwacje przedstawiają Daryaei et al. [13], którzy podkreślają kluczowe znaczenie wilgotności i pH podłoża dla reprodukcji i aktywności metabolicznej *Trichoderma* spp.

Z badań Simona [14] wynika, że różnice w efektywności namnażania szczepów *Trichoderma* spp. zależą od pochodzenia materiału użytego do namnażania. Nośniki o pochodzeniu roślinnym (skórki bananów, liście szpinaku, kapusty, odpady z przetwarzania marchwi i ziemniaków) zapewniały bowiem lepsze warunki wzrostu i sporulacji szczepów *T. viride* i *T. harzianum* niż nośnik o pochodzeniu odzwierzęcym (obornik drobiowy).

W przeprowadzonych badaniach własnych stwierdzono ponadto, że liczebność testowanych izolatów *T. asperellum* uległa obniżeniu po dwóch miesiącach inkubacji, przy jednoczesnym wzroście wartości pH podłoży oraz obniżeniu zawartości suchej masy. Natomiast w kontekście potencjału adaptacyjnego najwyżej oceniono szczep AK43, następnie T1, a najniżej Teko.

Przeprowadzony pomiar aktywności dehydrogenaz w testowanych substratach organicznych wykazał z kolei, że niniejszy parametr nie odzwierciedlał poziomu aktywności metabolicznej *Trichoderma* sp., ponieważ wartości aktywności

dehydrogenaz w próbkach kontrolnych były zbliżone do tych uzyskanych w obiektach inokulowanych.

Podsumowanie

Substraty organiczne, takie jak wywar gorzelniczy, pulpa ziemniaczana i zgranulowany obornik kurzy różnicują potencjał reprodukcyjny szczepów *T. asperellum*. Efektywność ich wzrostu i rozwoju zależy zarówno od rodzaju podłoża, jak również od cech adaptacyjnych izolatów. Substraty te, w szczególności wywar gorzelniczy wykazują wysoką przydatność jako podłoża do efektywnego namnażania testowanych szczepów.

Literatura

[1] European Commission (2020) Communication from the Commission to the European Parliament, the Council, the European Economic and Social Committee and the Committee of the Regions, EU Biodiversity Strategy for 2030, Bringing Nature Back into Our Lives; European Commission: Brussels, Belgium.
[2] U. Smolińska, B. Kowalska, W. Kowalczyk, M. Szczech, A. Murgrabia *J. Hortic. Res.* (2016) 24(1), 101-110.
[3] A. Wolna-Maruwka, J. Dach, C. Rafaela, W. Czekała, A. Niewiadomska, D. Janczak, A. Budka *Sci. Total Environ.* (2019) 671, 795-804.
[4] N.A. Zin, N.A. Badaluddin. *Ann. Agric. Sci.* (2020) 65(2), 168-178.
[5] S. Siddiqui, N. Sultan, A. Khatoon, A. Kamal *Biochem. Cell. Arch.* (2025) 25(1).
[6] D. Czerwińska-Kayzer, T. Kleiber, A. Wolna-Maruwka, P. Frankowski, R. Staniszewski, D. Kayzer *Energies* (2023) 16(5), 2223.
[7] PB 240-wyd. III-04.05.2020
[8] PB 234-wyd. II-24.02.2020
[9] PB 209-wyd. IV-24.02.2020
[10] PB 221-wyd. III-28.08.2020
[11] PB 037-wyd. II-06.02.2017
[12] PB 035-wyd. II-06.02.2017
[13] A. Daryaei, E.E. Jones, T.R. Glare, R.E. Falloon *Biol. Control* (2016) 92, 24-30.
[14] S. Simon J. *Agri Sci* (2011) 3(4), 168.

WPŁYW ZŁOŻONOŚCI MATRYCY NA ANALIZĘ ZAWARTOŚCI MIKROPLASTIKU W PRÓBKACH ŚRODOWISKOWYCH

Agata Zdarta[*], Aleksandra Rybak, Ewa Kaczorek, Teofil Jesionowski

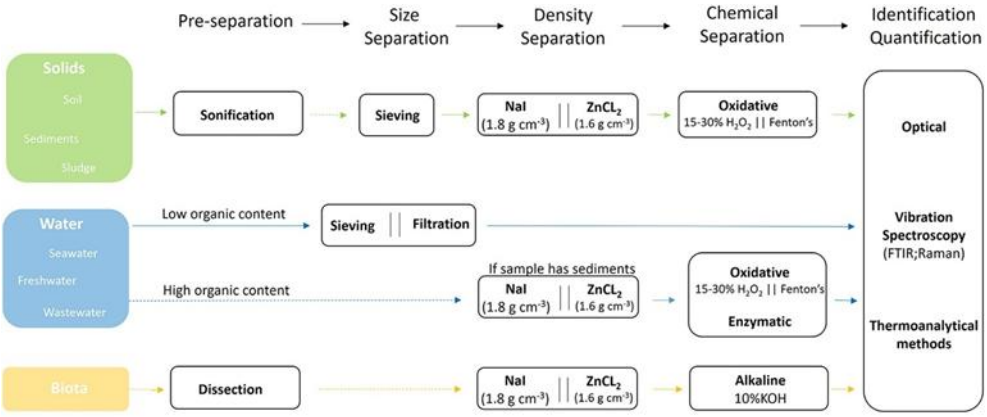
[1]*Wydział Technologii Chemicznej, Politechnika Poznańska, Berdychowo 4, 60-965 Poznań*
[*]*agata.zdarta@put.poznan.pl*

Niewłaściwa utylizacja i zagospodarowanie odpadów pochodzenia antropogenicznego przyczyniają się do pogorszenia stanu środowiska i postępujących zmian klimatycznych. Jednym z najwidoczniejszych przykładów takiego postępowania jest mikroplastik. Są to drobne fragmenty polimerów różnego pochodzenia, które w sposób niekontrolowany dostają się do środowiska. Tworzywa sztuczne i polimery zrewolucjonizowały gospodarkę pod koniec II wojny światowej, i dziś nie potrafimy wyobrazić sobie bez nich życia ze względu na wiele korzystnych cech użytkowych. Jednak masowa produkcja, brak wytycznych do postępowania z odpadami oraz niewiedza na temat trwałości tych cząstek w środowisku spowodowały, że stały się one problemem dotyczącym całego społeczeństwa. Cząsteczki mikroplastiku można znaleźć wszędzie, od lodowców arktycznych po najgłębsze partie oceanu. Pomimo licznych kampanii edukacyjnych dotyczących skutków nieodpowiedniego składowania odpadów z tworzyw sztucznych, nadal trafiają one do środowiska naturalnego i nie pozostają w miejscu pierwotnego składowania, ale są wypłukiwane do rzek i oceanów, gdzie drobne cząsteczki plastiku, zwane mikroplastikami, przedostają się do łańcuchów pokarmowych [1]. Tak powszechna obecność tych zanieczyszczeń powoduje konieczność coraz dokładniejszego monitorowania ich występowania w środowisku.

Mimo że prace nad bardziej zaawansowanymi metodami analizy mikroplastiku dają pozwalają na coraz dokładniejsze badanie tych cząstek, nadal brakuje ujednoliconej procedury przygotowywania próbek środowiskowych, co sprawia, że etap ten stanowi czynnik ograniczający, uniemożliwiający uzyskanie powtarzalnych rezultatów i utrudniający porównanie próbek między różnymi laboratoriami. W literaturze opisano kilka podejść do przygotowywania próbek mikroplastiku ze środowiska, w zależności od złożoności matrycy wyjściowej. Ogólny przegląd

różnych metod został przedstawiony przez Monteiro i Pinto da Costa [2] i zaprezentowany na Rys. 1.

Autorzy wyróżniają kilka etapów procedury przygotowania próbek, które opierają się na fizycznej (filtracja, sonikacja), chemicznej (NaI, $ZnCl_2$, alkalia, środki utleniające) i biologicznej (obróbka enzymatyczna) obróbce próbek, jednak problemem jest wpływ poszczególnych etapów na badane zanieczyszczenia oraz straty badanego materiału generowane podczas wielokrotnych filtracji.



Rys. 1. Porównanie metod przygotowania próbek środowiskowych mikroplastiku do analiz, według rodzaju matrycy środowiskowej. Na podstawie Monteiro i Pinto da Costa [2] na podstawie licencji nr 5684151281297 (Elsevier).

W ramach przeprowadzonych badań przeanalizowano wpływ wybranych procedur obróbki próbek na najbardziej złożone matryce (odpady biologiczne i osad czynny), aby zwrócić uwagę na znaczenie właściwego doboru środków chemicznych i kontrolę procesu przygotowywania próbek.

Materiał badawczy stanowiły próbki osadu czynnego poddanego fermentacji beztlenowej z oczyszczalni ścieków Lundtofte (Lundtofte, Dania) oraz komunalne odpady biologiczne po wstępnej obróbce, które miały być wykorzystane jako surowiec dla biogazowni, zebrane w Glostrup w Danii przez firmę HCS. Badany materiał poddano oksydacji przy użyciu 50% roztworu nadtlenku wodoru w różnych proporcjach w stosunku do masy mokrej próbki. Przeanalizowano również wpływ dodatku surfaktantu na agregację cząstek w próbkach (Tween 80). Następnie oceniono wpływ obróbki enzymatycznej na próbki MP, koncentrując się głównie na czasie obróbki enzymatycznej. Wszystkie próbki zostały przefiltrowane

przez membranę stalową o średnicy porów 10 µm podczas procedury przygotowania próbek.

Oczyszczone próbki przeprowadzono do roztworów etanolowych, z których pobrano próbki analityczne, które umieszczono na szkiełkach mikroskopowych MirrIR w trzech powtórzeniach dla każdej analizowanej próbki, pozostawiono pod dygestorium w temperaturze pokojowej do wyschnięcia i przeanalizowano z wykorzystaniem aparatu do obrazowania chemicznego LDIR.

Uzyskane wyniki potwierdzają konieczność przeprowadzenia efektywnego procesu degradacji współistniejących zanieczyszczeń, w szczególności zanieczyszczeń organicznych dla uzyskania wiarygodnych i powtarzalnych rezultatów z obrazowania chemicznego. Jednocześnie procedura optymalizacji procesu przygotowania próbki wymaga pewnej standaryzacji, co może również wpływać na uzyskiwane wyniki. Rezultaty przeprowadzonych badań pokazują konieczność kontynuowania badań nad procedurami przygotowania próbek mikroplastiku do analiz w celu poprawy jakości i powtarzalności wyników badań.

Badania zostały sfinansowane ze środków Ministra Nauki i Szkolnictwa Wyższego

Literatura:

[1] Lehel J, Murphy S. Microplastics in the Food Chain: Food Safety and Environmental Aspects, *Rev Environ Contam Toxicol.* (2021) 59, 1-49.

[2] Monteiro, S.S., Pinto da Costa, J. Methods for the extraction of microplastics in complex solid, water and biota samples. *Trends Environ. Anal. Chem*. (2022) 33, e00151.

OPTYMALIZACJA WARUNKÓW OZNACZANIA SIŁY MUKOADHEZJI PRZY UŻYCIU PIONOWEGO SIŁOMIERZA

Monika Zielińska[*1], Maria Zielińska[1], Maja Wilczyńska[1], Monika Rojewska[1], Mariusz Sandomierski[1]

[1]*Wydział Technologii Chemicznej, Politechnika Poznańska, Berdychowo 4, 60-965 Poznań*

Mukoadhezja odgrywa istotną rolę w projektowaniu systemów dostarczania leków, zwłaszcza w przypadku form doustnych, gdzie kluczowe znaczenie ma wydłużenie czasu kontaktu nośnika z błoną śluzową przewodu pokarmowego. Pomimo rosnącego zainteresowania, wciąż brak jest uniwersalnych, wystandaryzowanych metod oceny tego zjawiska, co utrudnia porównywanie wyników pomiędzy różnymi laboratoriami[1–4].

Celem badań była optymalizacja warunków pomiaru siły mukoadhezji z wykorzystaniem pionowego siłomierza wyposażonego w czujnik siły odrywania. Oceniano wpływ parametrów eksperymentalnych, takich jak stężenie roztworu mucyny, siła docisku, czas kontaktu próbki z powierzchnią oraz prędkość odrywania. Testy przeprowadzono w warunkach symulujących środowisko żołądkowe (pH 2) oraz jelitowe (pH 6,8).

Uzyskane wyniki pozwoliły na wytypowanie warunków zapewniających powtarzalność i wysoką czułość metody: roztwór mucyny 1% (m/v), siła docisku 1 N, czas kontaktu 60 s oraz prędkość odrywania 10 mm/min [1]. Optymalizowana metodyka została zweryfikowana na różnych materiałach polimerowych i kapsułkach dojelitowych, co potwierdziło jej uniwersalność i możliwość praktycznego zastosowania.

Optymalizacja metodyki pomiaru mukoadhezji ma istotne znaczenie praktyczne, ponieważ pozwala nie tylko na porównywanie właściwości różnych polimerów i materiałów biomedycznych, ale także na ocenę wpływu parametrów środowiskowych (pH, obecność mucyny) na ich zachowanie. Dzięki standaryzacji możliwe jest prowadzenie systematycznych badań nad projektowaniem nośników leków, które łączą kontrolowane uwalnianie substancji czynnej z wydłużonym czasem retencji w miejscu wchłaniania. Zastosowana aparatura umożliwia także analizę materiałów komercyjnych, co pozwala na bezpośrednie odniesienie wyników do dostępnych na rynku rozwiązań farmaceutycznych.

Opracowany protokół stanowi podstawę do porównywania właściwości mukoadhezyjnych różnych układów i może znaleźć szerokie zastosowanie w badaniach nad nowymi nośnikami leków.

Praca została finansowana przez Ministerstwo Nauki i Szkolnictwa Wyższego.

Literatura

[1] M. Zielińska, M. Zielińska, M. Wilczyńska, M. Rojewska, A. Voelkel, M. Sandomierski, *Int. J. Biol. Macromol.* **2025**, *323*, 147145.
[2] D. Ivarsson, M. Wahlgren, *Colloids Surf. B Biointerfaces* **2012**, *92*, 353.
[3] J. Bassi Da Silva, S. Ferreira, A. Reis, M. Cook, M. Bruschi, *Polymers* **2018**, *10*, 254.
[4] M. Rojewska, M. Olejniczak-Rabinek, A. Bartkowiak, A. Snela, K. Prochaska, J. Lulek, *Colloids Surf. B Biointerfaces* **2017**, *156*, 366.

.



DZIĘKUJEMY

I ZAPRASZAMY W 2027 ROKU!

METTLER TOLEDO



Tu waży się przyszłość Twojego Laboratorium

Drodzy uczestnicy,

METTLER TOLEDO to globalny lider w ważeniu laboratoryjnym oraz instrumentach analitycznych, wykorzystywanych w badaniach naukowych i przemyśle, zwłaszcza kosmetycznym, spożywczym i farmaceutycznym. Nasza technologia jest wykorzystywana na każdym etapie produkcji, a nasi specjaliści wspierają firmy w instalacji, kwalifikacji, legalizacji, szkoleniach czy serwisie i certyfikacji.

Odbierz plakat na naszym stoisku



Dobra praktyka
Czyszczenia wagi



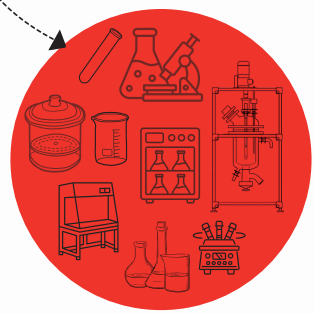
Dobra Praktyka
Ważenia

labo24.pl | Twój partner w laboratorium



Od zlewki do kompleksowych rozwiązań laboratoryjnych





Historia Labo24 rozpoczęła się w 1999 roku od dystrybucji szkła laboratoryjnego. W odpowiedzi na rosnące potrzeby klientów stopniowo poszerzaliśmy ofertę, obejmując coraz szerszy zakres wyposażenia i stosowanych technologii.
Dziś, po ponad 25 latach działalności, dzięki współpracy z renomowanymi producentami z całego świata, z dumą oferujemy jedno z najszerszych portfolio produktów dla laboratoriów – od indywidualnych instalacji procesowych, zestawów reakcyjnych i zaawansowanego sprzętu, po nowoczesne meble, produkty z zakresu Life Science, szkło oraz materiały zużywalne.
Naszych klientów wspiera zespół blisko 30 specjalistów, zapewniających doradztwo, produkcję, instalację oraz niezawodny serwis. Magazyn o powierzchni ponad 1000 m² gwarantuje sprawną kompletację i szybkie dostawy.
W Labo24 wierzymy, że nauka i przemysł zasługują na najlepsze narzędzia. Dlatego nieustannie się rozwijamy, oferując laboratoriom kompleksowe rozwiązania – od szklanej zlewki po zaawansowane technologie.

Asortyment Labo24:

- **Szkło laboratoryjne**
- **Szklana aparatura procesowa**
- **Akcesoria i materiały pomocnicze**
- **Zestawy i materiały filtracyjne**
- **Meble, sprzęt i urządzenia laboratoryjne**
- **Pipetowanie, dozowanie i miareczkowanie**

Zapraszamy do kontaktu:

+48 32 230 57 12
labo24@labo24.pl
www.labo24.pl



DWK LIFE SCIENCES DURAN WHEATON KIMBLE · AND Discover Precision · PolLab · AHLSTROM · Haier Biomedical Intelligent Protection of Life Science · Whatman
effimed · Wytwórnia Przyrządów Laboratoryjnych · ULPlast · SARSTEDT · ISOLAB · IKA · Kartell · NOEX
HTL · burkle · SIMAX · AVIDITY SCIENCE · bimos · BRAND · RWD · DLAB · Heathrow Scientific LLC
KINEMATICA · lenz · asecos · DIEHM · cowie · SKLARNY MORAVIA · TECHNOSKLO, Ltd.



Advanced Research and QA/QC Solutions based on Infrared, Near Infrared and Raman Spectroscopy.

Our selection of near, mid and far infrared and Raman spectrometers is unrivalled across the industry. Our portfolio includes compact, portable routine as well as powerful research spectrometers. Our solutions cover the entire spectral range from near infrared, mid infrared, far infrared to THz applications.

- FT-IR Spectrometers
- FT-NIR Spectrometers
- Raman Spectrometers
- Process Monitoring
- Remote Sensing
- FT-IR Research Spectrometers
- FT-IR Microscopes
- Raman Microscopes
- Dairy Analyzers
- Gas Analyzers
- Silicon Analyzers
- Software Solutions

For more information please visit www.bruker.com/optics

Bruker Polska Sp.z o.o.
Budziszyńska 69
60-179 Poznań
Tel. +48 61 868 90 08
Fax. +48 61 868 90 96
Email: bruker.polska@bruker.com

Innovation with Integrity

Inspired by nature.
Powered by science.







PPK/10/2025/2

NAUKA, NATURA I NAJNOWSZE TECHNOLOGIE

Phytopharm Klęka S.A. działa na rynku od 1949 roku.
Jej początki to uprawy i sprzedaż surowców zielarskich.

Dzisiaj jesteśmy nowoczesną firmą farmaceutyczną,
ale tworzone przez nas produkty wciąż bazują na składnikach
pochodzenia naturalnego.

ODPOWIEDZIALNE PARTNERSTWO BIZNESOWE

Opracowujemy i produkujemy najwyższej jakości produkty
pochodzenia roślinnego o udowodnionej skuteczności
i potwierdzonym bezpieczeństwie.

Specjalizujemy się w opracowywaniu i produkcji leków naturalnych,
suplementów diety, wyrobów medycznych, kosmetyków
i ekstraktów ziołowych.

www.phytopharm.pl

Phyto Pharm

PPK_B5.indd 1 23.10.2025 14:35

pikinstruments™

Rozwiązania mikroskopowe dla badań materiałowych

Phenom – mikroskopia elektronowa w kompaktowej formie

ThermoFisher SCIENTIFIC

Stołowe mikroskopy skaningowe **Thermo Fisher Scientific Phenom** łączą wysoką rozdzielczość obrazowania elektronowego z prostotą obsługi i szybkim czasem uzyskania wyników. Dzięki kompaktowej konstrukcji, intuicyjnemu oprogramowaniu i automatyzacji procesów, systemy Phenom idealnie sprawdzają się w laboratoriach badawczych, przemysłowych i edukacyjnych.



Zastosowania:

- analiza morfologii powierzchni i mikrostruktury,
- identyfikacja defektów, pęknięć i zanieczyszczeń,
- badania topografii i składu pierwiastkowego (EDS),
- kontrola jakości w produkcji i R&D,
- szybka dokumentacja obrazów SEM w wysokiej rozdzielczości.

Leica MICROSYSTEMS



Leica Microsystems — precyzja w badaniach materiałowych

Leica Microsystems od ponad 170 lat dostarcza rozwiązania mikroskopowe, które wspierają naukowców i inżynierów w analizie materiałów, badaniach powierzchni oraz kontroli procesów technologicznych. Systemy mikroskopowe Leica łączą najwyższą jakość optyki z nowoczesną automatyką i zaawansowanym oprogramowaniem do obrazowania oraz analizy danych.

Zastosowania:

- analiza mikrostruktur metali, ceramiki, kompozytów i polimerów,
- kontrola jakości powierzchni, spoin i powłok,
- dokumentacja i pomiary w badaniach i ekspertyzach technicznych,
- obrazowanie 2D i 3D w wysokiej rozdzielczości,
- mikroskopia cyfrowa i analiza chemiczna LIBS.

Zapraszamy do kontaktu:

PIK Instruments Sp. z o.o.
ul. Źródlana 9
05-090 Laszczki
+48 22 726 74 96
NIP: 123-137-79-98
kontakt@pik-instruments.pl

www.pik-instruments.pl



piany natryskowe

kleje poliuretanowe

systemy do powłok

systemy PU pianki sztywnej

systemy pianki elastycznej

pianki 1K

masy klejąco-uszczelniające

Profesjonalista w poliuretanach

+48 61 867 60 51 info@polychem-systems.com.pl www.polychem-systems.com.pl



All Masses great and small.

Size matters, and so does weight. That's why Wyatt instruments measure the absolute molar masses of polymers and biopolymers from less than a thousand to hundreds of millions of grams per mole. The DAWN™ multi-angle light scattering (MALS) instrument, with 18 photo-detectors, directly measures macromolecules without calibration routines or reference standards. With its unprecedented dynamic range, the DAWN MALS instrument enables faster sample runs and a wider range of sample concentrations. For more information visit us at www.wyatt.com. **We'll help you think big, and small.**



DAWN™ MALS instrument
Light scattering for macromolecular characterization.



Optilab™ dRI detector
The refractometer with greatest sensitivity and range.



ViscoStar™ IV detector
The viscometer with unparalleled signal-to-noise ratio.



Eclipse™ AF4 system
The ultimate system for separating molecules and particles.

Waters™ | WYATT TECHNOLOGY

© 2025 Waters Corporation