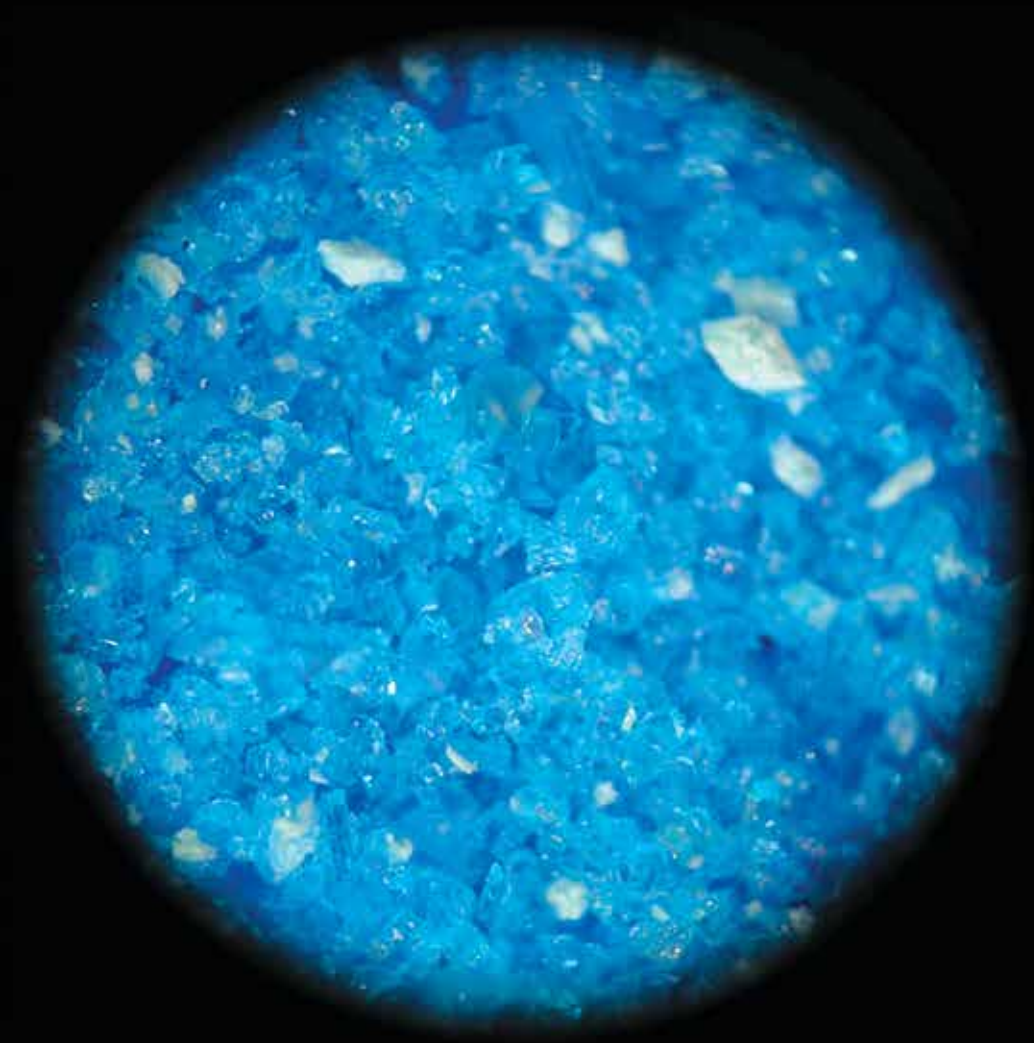


Eliksir

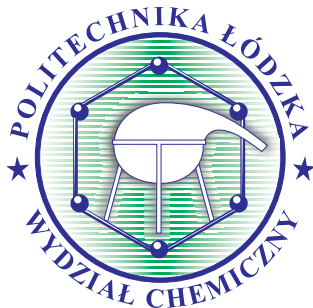
ISSN 2449-5476

czasopismo naukowo-dydaktyczne Wydziału Chemicznego PŁ



1(3)/2016

Na okładce zdjęcie związku $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ wykonane na mikroskopie OLYMPUS SZ61 (fot. dr inż. Andrzej Olczak)



Drodzy Czytelnicy,

wiosna w pełni, a my rozpoczynamy drugi rok działalności. Nazwa zobowiązuje, więc jak przystało na eliksir, w nowym numerze pisma znajdziecie „mieszankę” tematyczną od artykułu o przyczynach katastrofy ekologicznej, przez wieści ze świata technologii, do serii publikacji o „aminach życia”. W ubiegłym roku na Wydziale Chemicznym powstało nowe studenckie koło naukowe. O działalności i swoich fascynacjach materiałami polimerowymi opowiadają Członkowie koła. Tradycyjnie zapraszamy do zapoznania się z życiorysami naukowców związanych z naszym Wydziałem. W tym roku pożegnaliśmy twórcę łódzkiej szkoły chemii radiacyjnej, prof. dr hab. Jerzego Kroh. Wspomnienie o Profesorze zamieszczamy w bieżącym numerze Elikiru. Przedstawiamy również życiorys kolejnego współzałożyciela naszego Wydziału, prof. dr hab. Edwarda Józefowicza.

W chwili, gdy ukaże się ten numer czasopisma, będziemy już po corocznej Ścieżce Edukacyjnej – imprezie, która jest „znakiem firmowym” naszego Wydziału. Nie oznacza to jednak, że nie mamy już nic do zaproponowania. Jak co roku, pracownicy Wydziału są organizatorami konferencji naukowych, których zapowiedzi znajdą Czytelnicy w „Elikirze”. Nie ograniczamy się wyłącznie do „czystej” chemii. W czerwcu odbędzie się Konferencja Meteorytowa, współorganizowana przez znawców materii pozaziemskiej, reprezentujących łódzkie środowisko naukowe, na którą w imieniu Organizatorów serdecznie zapraszamy.

Komitet Redakcyjny

Elikir

czasopismo naukowo-dydaktyczne
Wydziału Chemicznego Politechniki Łódzkiej

Komitet Naukowy

prof. dr hab. inż. Marek Główka
prof. dr hab. inż. Tomasz Janecki
dr hab. inż. Piotr Ulański, prof. PŁ
dr hab. inż. Krzysztof Strzelec, prof. PŁ
dr hab. Piotr Polanowski

Komitet Redakcyjny

Redaktor naczelny
dr hab. inż. Agnieszka Czyłkowska
Zespół redakcyjny
dr inż. Dorota Adamczyk-Szabela
dr inż. Anna Turek

Wydawca: Wydział Chemiczny, Politechnika Łódzka

Projekt okładki: Komitet Redakcyjny „Elikir”

Redakcja zastrzega sobie prawo do wprowadzania zmian, skracania i adiustacji tekstów

Łamanie i druk: Drukarnia WIST Antoni Wierzbowski, 95-100 Zgierz, ul. Barona 8 B, tel. 42 716 45 63, 42 715 14 37,

e-mail: drukarnia@wist.lodz.pl

Nr 1(3)/2016

Wszystkie artykuły zostały zrecenzowane przez promotorów/opiekunów prac



Spis treści:

HISTORIA WYDZIAŁU CHEMICZNEGO 5

ARTYKUŁY 9

- Kwasy chlorooctowe jako interesujące ligandy 9
- Wyciek ropy naftowej do wód Zatoki Meksykańskiej w 2010 r. – analiza katastrofy
w zakresie bezpieczeństwa technicznego i zagrożenia środowiska naturalnego 10
- Nanonurki węglowe – materiał przyszłości 16
- Antywitaminy – wrogowie czy przyjaciele? 19
- Antywitaminy K i B9 w zastosowaniach medycznych 27
- Dekstran i jego pochodne w inżynierii tkanek miękkich – opatrunki do leczenia
ran trudno gojących się 32
- Fotodynamiczna terapia antynowotworowa – nowe możliwości
w leczeniu chorób nowotworowych 37
- Wykorzystanie białek w charakterze napełniaczy materiałów elastomerowych 42
- Kauczuk naturalny oraz jego alternatywne źródła 44
- Słów kilka o lateksie naturalnym i otrzymywanym z niego kauczuku 49
- Kalkulator biogazowy jako użyteczne narzędzie do obliczeń
wskaźników pracy biogazowni 52

KOŁO NAUKOWE 56

KONFERENCJE 58



Profesor dr hab. Edward Józefowicz 1900-1975 – wspomnienia

prof. dr hab. inż. Tadeusz Paryjczak



19 stycznia 2016 roku minęła 41 rocznica śmierci współzałożyciela Wydziału Chemicznego Politechniki Łódzkiej prof. Edwarda Józefowicza. Cała Jego działalność powojenna była związana z rozwojem tego Wydziału (prodziekan 1945-1947, a następnie kilkakrotnie dziekan 1947-1948; 1951-1952; 1958-1960). Był twórcą Katedry Chemii Nieorganicznej, którą organizował od podstaw i kierował nią przez cały okres jej istnienia. Była to największa katedra na Wydziale Chemicznym.

Profesor, pomimo przejścia na emeryturę w 1970 roku, pozostawał czynnym naukowo do ostatnich chwil życia, prowadząc i konsultując badania naukowe w powołanym w 1970 roku Instytucie Chemii Ogólnej. Wykładał także podstawowy kurs chemii nieorganicznej dla studentów Wydziału Chemicznego PŁ.

Edward Józefowicz urodził się w 1900 r. w Żytomierzu, jako najmłodszy z czworga dzieci Ludwika i Julii z Wiercińskich. Wzrastał w rodzinie polskiej inteligencji twórczej. Klasyczne gimnazjum w Petersburgu ukończył ze złotym medalem w 1918 r. już po wybuchu rewolucji październikowej. Następnie udało mu się przedostać do wyzwolającej się Polski i zapisać się na chemię na Uniwersytecie Warszawskim, gdzie ukończył studia w 1925 r. W 1920 roku zgłosił się jako ochotnik do wojska polskiego i został saperem, mimo poważnej wady wzroku (astygmatyzm). Już jako student rozpoczął działalność naukową i dydaktyczną w Politechnice Warszawskiej u twórcy polskiej kinetyki chemicznej prof. Jana Witolda Tomasza Zawidzkiego, a po jego śmierci u wybitnego fizykochemika o światowej sławie prof. Wojciecha Świątosławskiego. Stopień doktora chemii otrzymał w 1931 r. na Uniwersytecie Warszawskim. Po rocznym stażu w laboratorium prof. Nielsa Bjerruma w Kopenhadze habilitował się w 1933 r. na Wydziale Chemicznym Politechniki Warszawskiej. Od 1934 r. aż do wybuchu wojny w 1939 r. Edward Józefowicz pracował w Politechnice Warszawskiej, jako docent chemii fizycznej. Zastępował często na wykładach prof. W. Świątosławskiego, gdy ten został senatorem, a później ministrem Wyznań Religijnych i Oświecenia Publicznego.

W ciągu całego okresu okupacji prof. E. Józefowicz prowadził zajęcia na tajnych kompletach Uniwersytetu Warszawskiego w Wyższej Szkole Technicznej i innych ośrodkach tajnego nauczania, wychowując liczną kadrę przyszłych chemików. Koniec wojny spędził w Częstochowie, gdzie również wykładał na tajnych kompletach akademickich. Od lipca 1945 r. związał się z Łodzią i stał się jednym z współtwórców Wydziału Chemicznego Politechniki Łódzkiej i twórcą oraz kierownikiem Katedry Chemii Nieorganicznej przez cały okres jej trwania (1945-1970). Tak charakteryzowała pierwszy okres jego działalności prof. Alicja Dorabalska „Nie był to profesor przeciętny. Jego racją bytu – jak każdego uczzonego, była twórcza praca badawcza. Toteż w Łodzi



zorganizował od razu załóżki zakładów, najpierw w lokalu fabrycznym na Widzewie, następnie w szkole włókienniczej przy ul. Żeromskiego, a wreszcie w przebudowanym już gmachu chemii Politechniki Łódzkiej, na własnym terenie przy ul. Żeromskiego.

Prof. E. Józefowicz kierował zespołem w katedrze niezwykle umiejętnie, rozwijał nie tylko własny kierunek badań – kinetykę chemiczną, ale popierał każdą nową inicjatywę w działalności naukowej młodych pracowników, stanowiąc dla nich mocne oparcie. Szanował każdą dobrą inicjatywę badawczą bez formalnych przymusów.

Katedra Chemii Nieorganicznej pod kierownictwem prof. E. Józefowicza w ciągu 25 lat istnienia bardzo się rozwinęła naukowo i dydaktycznie. W katedrze prowadzono badania w zakresie: kinetyki chemicznej, rentgenografii strukturalnej, chemii związków koordynacyjnych, chemii analitycznej. Mówiło się o utworzeniu przez Profesora szkoły naukowej szeroko rozumianej, nie z jednej tematyki badawczej, ale wszechstronnych ujęć problematyki i zastosowań różnych metod badawczych, dających dobre, wielostronne naświetlenie wielu istotnych problemów naukowych.

Prof. E. Józefowicz był osobowością o wyjątkowych zaletach serca i umysłu, o kryształowym charakterze, o licznych zainteresowaniach nie tylko chemicznych, ale interesował się również historią i literaturą.

Szczególnie zamiłowany był w pracy dydaktycznej. Wykłady jego cechowała niezwykła rzeczowość i umiejętność prostego przedstawiania zagadnień nawet najbardziej złożonych. Wynikało to z głębokiej wiedzy, doskonałej pamięci i logiki, jaka zawsze pojawiała się w Jego postępowaniu. Znakomita pamięć profesora Józefowicza często zaskakiwała studentów, zapamiętywał po immatrykulacji studenta na cały okres studiów. Dużą wagę przywiązywał profesor do pokazów chemicznych na wykładach, a miałem przyjemność takie pokazy też wykonywać przez pewien okres.

Często wizytował prowadzone zajęcia. Wizyty te nie wywoływały paniki ani wśród studentów, ani wśród asystentów prowadzących te zajęcia. Zwykle uprzejmie wyjaśniał po wizytacji, jak należy je prowadzić i dlaczego to, co zauważył nie było właściwe. Jest rzeczą zadziwiającą, że taki ufny i łagodny stosunek do podwładnych nie powodował rozprężenia, czy lekceważenia obowiązków, a właśnie zobowiązywał do coraz lepszej pracy.

Wielką pomocą w okresie powojennym dla studentów były skrypty z chemii nieorganicznej (1947 r. i 1950 r.). Podręcznik z Chemii Nieorganicznej prof. E. Józefowicza został uznany za jeden z najlepszych podręczników chemii nieorganicznej i został wydany trzykrotnie (1957 r., 1962 r., 1968 r.).

Profesor znał doskonale kilka języków obcych (angielski, niemiecki, rosyjski, duński, holenderski oraz języki skandynawskie). To pozwoliło Profesorowi na przetłumaczenie na język polski kilku wartościowych podręczników zagranicznych i utrzymywanie licznych kontaktów naukowych. Jako poliglota uczestniczył w Komisjach nomenklaturowych i był przewodniczącym komisji słownictwa nieorganicznego PTCh. Pracował też w wielu zespołach wydawniczych czasopism.

Dzięki dużej pomocy prof. E. Józefowicza powstał i rozwinął się w Instytucie Chemii Ogólnej i Ekologicznej nowy kierunek badawczy w zakresie adsorpcji i katalizy, który ma już znaczne osiągnięcia również na arenie międzynarodowej.

Tak pisze prof. A. Dorabalska o prof. E. Józefowiczu „Był zawsze cichy i spokojny, zapatrzony w swoją ponad intelektualną prawdę, wpleciony w nurt społeczny. Z taką postawą życiową można się było godzić lub nie, ale każdy ją musiał szanować”.

Prof. Edward Józefowicz to Wielki Profesor, Wybitny Uczony, zamiłowany pedagog, postać szlachetna i dobra, pozostanie dla nas wzorem.



Profesor Jerzy Kroh – wspomnienia

dr hab. inż. Magdalena Szadkowska-Nicze, prof. PŁ
dr hab. inż. Jerzy L. Gębicki, prof. PŁ

15 lutego 2016 r. odszedł od nas prof. dr hab. inż. Jerzy Kroh, wybitny uczony, twórca łódzkiej szkoły chemii radiacyjnej, założyciel i wieloletni dyrektor Międzyresortowego Instytutu Techniki Radiacyjnej Politechniki Łódzkiej.

Profesor Kroh urodził się 28.08.1924 r. w Warszawie. W czasie okupacji, na tajnych kompletach zdał maturę i w 1942 r. rozpoczął studia matematyczne na tajnym Uniwersytecie Warszawskim. Po upadku Powstania Warszawskiego, w styczniu 1945 r. znalazł się w Łodzi i w październiku rozpoczął studia na Wydziale Chemicznym Politechniki Łódzkiej.

W grudniu 1947 r. uzyskał dyplom magistra inżyniera i rozpoczął badania zjawisk związanych z absorpcją i emisją promieniowania widzialnego w ramach swojej pracy doktorskiej. Jednocześnie podjął pracę w Katedrze Chemii Fizycznej Uniwersytetu Łódzkiego, gdzie prowadził wykłady z chemii fizycznej na Wydziale Farmacji.

W 1950 r. Jerzy Kroh obronił pracę doktorską w zakresie chemiluminescencji.

Promotorem jego pracy była uczennica Marii Skłodowskiej-Curie, profesor Alicja Dorabialska, która w drugiej połowie lat 20. ubiegłego wieku, po doktoracie w zakresie termochemii odbyła dwa staże naukowe (w latach 1925/1926 i 1929/1930) w Instytucie Radowym w Paryżu, gdzie badała efekty cieplne promieniotwórczego rozpadu naturalnych radionuklidów. Profesor Dorabialska kierowała Katedrą Chemii Fizycznej na Politechnice Łódzkiej, prowadziła badania radiochemiczne i zainteresowała swojego doktoranta problemami związanymi z oddziaływaniem promieniowania jonizującego z materią. Profesor Kroh zawsze podkreślał, że jego mistrzynią naukową była prof. Dorabialska, a on sam czuł się naukowym wnukiem Marii Skłodowskiej-Curie.

Równoległe z doktoratem na Politechnice Łódzkiej Jerzy Kroh podjął studia fizyczne na Uniwersytecie Łódzkim, które ukończył w 1950 r. dyplomem magistra filozofii w zakresie fizyki.

Po doktoracie, Jerzy Kroh zakończył pracę na Uniwersytecie Łódzkim i został zatrudniony przez prof. Dorabialską w Katedrze Chemii Fizycznej PŁ na stanowisku adiunkta. W dalszym ciągu kontynuował badania chemiluminescencji w fazie ciekłej, które zakończyły się rozprawą habilitacyjną obronioną we wrześniu 1958 r.

Po habilitacji, w latach 1958 – 1961 profesor Kroh odbył staże naukowe w laboratoriach chemii radiacyjnej w Anglii i Kanadzie. Na Uniwersytecie w Leeds, pod opieką prof. F. S. Daintona, prowadził badania radiolizy wody pod wpływem cząstek α polonu – 210, promieniowania β trytu i promieniowania γ kobaltu 60. Dwuletni pobyt w Leeds zakończył się w 1960 r. drugim, tym razem angielskim, doktoratem.

Pomimo bardzo atrakcyjnych warunków pracy naukowej i propozycji pozostania na stałe w Kanadzie lub w Wielkiej Brytanii Jerzy Kroh zdecydował, że zdobyte na zagranicznych stażach doświadczenie naukowe i wiedzę w zakresie chemii radiacyjnej wykorzysta w kraju. Z własnych prywatnych funduszy zakupił w Kanadzie źródło promieniowania ($\text{Sr } 90$ o aktywności 40 mCi), które przemycił wracając do Polski transatlantykem „Batory”.

W 1962 r. Jerzy Kroh objął kierownictwo nowo powołanej na Wydziale Chemicznym PŁ, Katedry Chemii Radiacyjnej, którą w krótkim czasie przekształcił w ośrodek chemii radiacyjnej o światowej renomie.

Profesor Kroh posiadał wyjątkowe umiejętności organizacyjne. Dzięki jego zabiegom i staraniom, w kwietniu 1966 r., w nowo wybudowanym pawilonie Chemii Radiacyjnej przy ul. Wróblewskiego 15, została uruchomiona, największa w kraju, komora radiacyjna



o mocy 20 kCi Co-60, a katedra Chemii Radiacyjnej została przekształcona w Instytut Techniki Radiacyjnej, który w 1970 r. stał się Międzyresortowym Instytutem Techniki Radiacyjnej. Z inicjatywy Profesora, na początku lat osiemdziesiątych ubiegłego wieku, w MITR uruchomiono liniowy akcelerator elektronów ELU-6E, który umożliwił badania bardzo szybkich procesów chemoradiacyjnych i śledzenie pierwotnych produktów radiolizy.

Naukowe osiągnięcia i działalność organizacyjna Jerzego Kroh zaowocowały nominacjami na profesora nadzwyczajnego w 1963 r. i zwyczajnego w 1968 r. oraz wyborem na członka korespondenta w 1976 r. oraz członka rzeczywistego PAN w 1986 r.

Z nazwiskiem Jerzy Kroh wiążą się fundamentalne prace dotyczące pułapkowania i solwatacji elektronów, a także efektów tunelowych w chemii radiacyjnej. Profesor jest autorem lub współautorem blisko 400 oryginalnych publikacji, podręczników i monografii związanych z chemią fizyczną i radiacyjną. Swoje doświadczenie i wiedzę przekazywał studentom na wykładach i seminariach z chemii radiacyjnej. Był znakomitym mówcą, wykładowcą, prelegentem i wychowawcą kadry naukowej. Wypromował 33 doktorów, spośród których wielu uzyskało habilitację oraz tytuł naukowy.

Jerzy Kroh posiadał nie tylko wybitne zdolności organizacyjne, ale również wielki talent i zamiłowanie do integrowania środowiska chemików radiacyjnych w Polsce i na całym świecie. Już w latach 60. ubiegłego wieku Katedrę Chemii Radiacyjnej odwiedzili liczni goście z kraju i z zagranicy. Byli wśród nich: Jack W. Boag – odkrywca elektronu uwodnionego, pionier w dziedzinie radiolizy impulsowej; G. Adams – światowej sławy radiolog; jeden z najwybitniejszych chemików radiacyjnych, fizykochemik angielski Sir Frederick S. Dainton; chemicy radiacyjni: Hugo Fricke z Danii, Michel Magat z Francji, Natalia Bach i Aleksiej Pikaev z ZSRR, Jaroslav Bednar i Jiry Teply z Czech, Hiroshi Yoshida z Japonii.

Profesor miał niespożytą energię, ciekawość świata i wyjątkową umiejętność błyskawicznego dostrzegania istoty problemów naukowych. Przez całe swoje życie był bardzo aktywny, uczestniczył w wielu międzynarodowych konferencjach i prowadził badania naukowe w laboratoriach chemii radiacyjnej na całym świecie. Swoje wrażenia z naukowych wojaży opisał we wspo-

mnieniach „Moje Naukowe Podróże” wydanych przez MITR w 2005 r. Dzięki kontaktom nawiązanym przez Profesora, pracownicy naukowcy Instytutu mogli prowadzić badania, odbywać staże naukowe i korzystać z najnowszych osiągnięć technik eksperymentalnych w wiodących ośrodkach chemii radiacyjnej.

W latach 80. z inicjatywy prof. Kroh rozpoczęto organizowanie cyklicznych międzynarodowych konferencji Trilateral Meeting: Pavia-Glasgow-Łódź oraz International Conference on Pulse Investigation in Chemistry, Biology and Physics „PULS”. Konferencje PULS odbywały się co 3 lata w różnych zakątkach Polski (Łódź, Czarniejewo, Pułtusk, Zakopane, Szczyrk, Łeba, Białowieża, Kraków) i ściągały do naszego kraju wybitnych naukowców z Europy, Azji, Ameryki i Australii.

Profesor Jerzy Kroh pełnił szereg ważnych funkcji w łódzkim oraz ogólnopolskim środowisku naukowym: był dziekanem Wydziału Chemii Spożywczej (1962-1966), rektorem Politechniki Łódzkiej (1981-1987), przewodniczącym Konferencji Rektorów Uczelni Łódzkich (1981-1984), członkiem Prezydium PAN (1990-1992), prezesem Klubu Akademickiego PAN w Łodzi (1987-2007). Był współzałożycielem i pierwszym Prezesem Polskiego Towarzystwa Badań Radiacyjnych im. Marii Skłodowskiej-Curie. Po przejściu na emeryturę, w latach 1996-1998 był wiceprezydentem Łodzi ds. edukacji i nauki.

Był członkiem wielu międzynarodowych korporacji naukowych: International Association of Radiation Research, Miller Trust for Radiation Chemistry, honorowym członkiem Royal Society of Edinburgh, regionalnym edytorem czasopism: Radiation Physics and Chemistry oraz Radiochemical and Radioanalytical Letters.

Jego działalność i osiągnięcia naukowe zostały uhonorowane czterema doktoratami honoris causa przyznanymi przez Uniwersytety Strathclyde w Glasgow (1983), w Leeds (1987), w Pawii (1988) i Politechnikę Łódzką (1995). Był laureatem wielu nagród i odznaczeń m.in. Krzyża Komandorskiego Orderu Odrodzenia Polski, Orderu Srebrnej i Złotej Gwiazdy, nadanego mu przez Cesarza Japonii; Medali Komisji Edukacji Narodowej, Polskiego Towarzystwa Badań Radiacyjnych oraz Polskiego Towarzystwa Chemicznego im. Jędrzeja Śniadeckiego.

Maria Staniaszek, Anna Stępień

<175050@edu.p.lodz.pl>, <201060@edu.p.lodz.pl>

Instytut Chemii Ogólnej i Ekologicznej, Wydział Chemiczny, Politechnika Łódzka

Kwasy chlorooctowe jako interesujące ligandy

Jak doskonale wiemy kwasy chlorooctowe są to pochodne kwasu octowego, których grupa metylowa podstawiona jest jednym, dwoma lub trzema atomami chloru. Czy jednak zdajemy sobie sprawę, jak obecność chloru wpływa na właściwości tych kwasów? Czym się one różnią i jakie posiadają cechy wspólne? Co sprawia, że są tak atrakcyjnymi ligandami? Na te i wiele innych pytań postaramy się odpowiedzieć w niniejszej pracy.

Chlor jako wyznacznik właściwości kwasów chlorooctowych

Obecność chloru w cząsteczce kwasów chlorooctowych sprawia, że są kwasami mocniejszymi od kwasu octowego. Wzrost liczby atomów chloru powoduje zwiększenie elektroujemności, co z kolei wpływa znacząco na właściwości fizyczne i chemiczne tych kwasów. Jak widać z Tabeli 1, posiadają one odmienne temperatury topnienia, wrzenia, a przede wszystkim różnią się swoją mocą.

metycy, rolnictwie, czy też w innych gałęziach gospodarki człowieka.

Kwas monochlorooctowy wykorzystywany jest do produkcji leków przeciwbólowych oraz witaminy B6. Ponadto ma on zastosowanie do produkcji płynów zwalczających brodawki oraz inne narośle i znamiona na skórze [3].

Kwas dichlorooctowy w formie buforowej nie posiada właściwości żrących i kwasowych [4], dlatego może być jednym ze składników leków przyjmowanych doustnie, m.in. w leczeniu chorób mitochondrialnych (zespół MELAS) [5]. Kwas ten znalazł również zastosowanie w produkcji chloramfenikolu, antybiotyku o działaniu bakteriostatycznym, który stosowany jest m.in. w wybranych przypadkach duru brzuszego, dżumy, gruźlicy czy tyfusu plamistego [6]. Wykorzystywany jest zamiast chemioterapii przez osoby walczące z nowotworami piersi czy płuc [7]. Ze względu na dobrą rozpuszczalność w rozpuszczalnikach organicznych stosowany jest w chemii organicznej m.in. do zakwaszania środowiska reakcji oraz do usuwania kwasolabilnych grup

Tabela 1. Porównanie właściwości kwasów chlorooctowych i kwasu octowego [1].

Kwas	Temp. topnienia [°C]	Temp. wrzenia [°C]	Gęstość [g/cm ³]	pK _a
kwas octowy	16,5	118,1	1,05	4,76
kwas chlorooctowy	61–63	189	1,58	2,87
kwas dichlorooctowy	9,5	194	1,57	1,25
kwas trichlorooctowy	57	196	1,63	0,77

Wszystkie działają żrąco na skórę, powodując silne oparzenia. Są bardzo toksyczne dla organizmów wodnych. Kwasy: monochlorooctowy i trichlorooctowy w temperaturze pokojowej występują w formie rozpylających się kryształów, natomiast kwas dichlorooctowy w postaci bezbarwnej cieczy [2].

Kwasy chlorooctowe i ich pochodne – zastosowanie

Nie spodziewalibyśmy się jak bardzo szerokie zastosowanie mają kwasy chlorooctowe, m.in. w medycynie, kos-

ochronnych [8].

Kwas trichlorooctowy posiada zastosowanie w medycynie jako środek ściągający i antyseptyczny. W kosmetyce używany jest jako składnik peelingów przeciwzmarszczkowych, przy usuwaniu blizn potrądzikowych, a także do niwelowania przebarwień naskórka [9]. Wykorzystywany jest również w analityce medycznej, preparatyce biochemicznej, biologii molekularnej i genetyce [10, 11].

Wszystkie opisane kwasy mogą pełnić rolę ligandów. Podczas tworzenia związków kompleksowych można wyróżnić następujące rodzaje koordynacji grupy karboksylanowej z jonem centralnym [12]:



- a) jednopozycyjną (monodentatną),
- b) dwupozycyjną (bidentatną): chelatującą i mostkującą,
- c) trójpozycyjną (tridentatną) chelatująco-mostkującą i mostkująco-mostkującą,
- d) czteropozycyjną (tetradentatną) chelatująco-mostkującą i mostkująco-mostkującą.

Reasumując wszystkie opisane kwasy chlorooctowe mają szerokie zastosowanie w rolnictwie, przemyśle kosmetycznym, a przede wszystkim w medycynie. Ich właściwości sprawiają, iż są aktualnym obiektem badań i zainteresowania wielu uczonych.

Literatura:

- [1] Białecka-Florjańczyk E., Włostowska J., *Chemia organiczna*, WNT Warszawa 2003.
- [2] Karty charakterystyk: kwas monochlorooctowy, dichlorooctowy, trichlorooctowy, P.O.Ch Gliwice.
- [3] <http://www.plastech.pl/wiadomosci/Zaklad-produkujacy-kwas-monochlorooctowy-powstanie-w-8145>, 11.2015.
- [4] Jankowska A., Bystry K., Czerczak S., 2003, Dokumentacja dopuszczalnych wielkości narażenia zawodowego, Podstawy i Metody

Oceny Środowiska Pracy, 4(78), 83–118.

[5] Bonnet S., Archer S. L., Allalunis-Turner J., 2006, Mitochondria-K⁺ Channel Axis Is Suppressed in Cancer and Its Normalization Promotes Apoptosis and Inhibits Cancer Growth, *Cancer Cell*, 11, 37-51.

[6] Othmer D. F., Krik R. E., Krik-Othmer encyclopedia of chemical technology, John Wiley & Sons, New York 2001.

[7] Biuletyn informacyjny Okręgowej Izby Lekarskiej w Zielnej Górze, 24(2014)1426.

[8] Resse C. B., 2005, Oligo- and poly-nucleotides: 50 years of chemical synthesis, *Organic and Biomolecular Chemistry*, 3, 3851-3868.

[9] Perenack J., Biggerstaff T., 2012, Metody modyfikacji warg stosowane w celu poprawienia estetyki uśmiechu i uzębieni, *Stomatologia estetyczna*, 1, 8-32.

[10] Jeżewska A., 2012, Podstawy i Metody Oceny Środowiska Pracy, 1(71), 105-109.

[11] Wiley D., Douglas J., Beutner K., 2002, External genital warts: Diagnosis, treatment, and prevention, *Clinical Infectious Diseases*, 35, 210-224.

[12] Brzyska W., Wstęp do chemii koordynacyjnej, Wydawnictwo UMCS, Lublin 1996.

Bartłomiej Biegarczyk, Andrzej Żarczyński, Marcin Zaborowski

„Bartłomiej Biegarczyk” <bartlomiej.biegarczyk@op.pl>; „Andrzej Żarczyński” <andrzej.zarczyński@p.lodz.pl>;
Instytut Chemii Ogólnej i Ekologicznej, Wydział Chemiczny, Politechnika Łódzka

Wyciek ropy naftowej do wód Zatoki Meksykańskiej w 2010 r. – analiza katastrofy w zakresie bezpieczeństwa technicznego i zagrożenia środowiska naturalnego

Wstęp

Problematyka zanieczyszczenia mórz i oceanów produktami ropopochodnymi jest aktualna od dziesięcioleci, istnieje bowiem szereg przyczyn zatrutowania ich powyższą grupą substancji. Aktualnie maleje znaczenie odprowadzania ich wraz ze ściekami miejskimi i nieoczyszczonymi odpływami pochodzącymi z przemysłu. Innymi, zasadniczymi przyczynami wciąż pozostają: płukanie ładowni statków przez przepływ wody zaburtowej, eksploatacja podwodnych złóż ropy naftowej i gazu ziemnego, a także dokonywanie nowych odwiertów. Ponadto zanieczyszcze-

niu wód morskich sprzyja użytkowanie zbiorników dennych i pływających, podwodnych rurociągów ropy naftowej i gazu, a także katastrofy przemysłowe mieszczące się w definicji poważnej awarii [1-10]. Uwzględniając skalę wydobycia i codziennego transportu ropy naftowej drogą morską wynoszącą ponad 120 mld litrów surowca i jego produktów [7], nie dziwi, że mimo procedur bezpieczeństwa zdarzają się rozlewy węglowodorów różnej objętości, o czym świadczą doniesienia literaturowe [1, 3, 4, 6, 8-10]. Rozlewy prowadzą do długotrwałego zanieczyszczenia środowiska morskiego, plaż, skał nadbrzeżnych, ogromnych szkód we florze i faunie morskiej oraz ptactwie żerującym na morzu



[4, 9]. Wyniki analiz przebiegu tych zdarzeń wskazują, że większości katastrof zbiornikowców i platform morskich można było uniknąć. Oprócz niekorzystnych warunków atmosferycznych i zawodności urządzeń technicznych, najczęstszą przyczyną poważnych awarii na morzu były następstwa błędów ludzkich, zarówno wynikające z błędnych decyzji, jak i zaniedbań, np. braku ostrożności podczas rejsu tankowców czy użytkowania platform wiertniczych [1, 2, 4, 9, 10]. W ostatnich dziesięciu latach najbardziej znaną poważną awarią z udziałem surowej ropy naftowej był jej ogromny rozlew w Zatoce Meksykańskiej, powstały wskutek katastrofy platformy wiertniczej Deepwater Horizon. Celami niniejszej pracy były: analiza przebiegu zdarzenia w oparciu o klasyczny mechanizm powstawania poważnych awarii w przemyśle chemicznym, zestawienie kalendarium ważniejszych faktów, a także określenie przyczyn i zgrubna ocena skutków dla środowiska naturalnego oraz gospodarki.

Charakterystyka platformy Deepwater Horizon i kalendarium jej katastrofy

Platforma wiertnicza Deepwater Horizon (BP) była dynamicznie pozycjonowaną, półzanurzalną jednostką górnictwa naftowego, zbudowaną w 2001 r. w Korei Południowej, zarejestrowaną w mieście Majuro na Wyspach Marshalla jako własność przedsiębiorstwa Transocean, która na złożu Macondo realizowała we współpracy z koncernem Halliburton Energy Services Inc. odwiert Mississippi Canyon 252, zlecony przez koncern British Petroleum (BP) [11, 12]. W dniu 20 kwietnia 2010 r. o godzinie 22.00 czasu miejscowego w Zatoce Meksykańskiej doszło do eksplozji na pokładzie wiertniczym, pożaru i po niespełna dwóch dniach zatonięcia opisywanej platformy wiertniczej, co zapoczątkowało jedną z największych katastrof ekologicznych w czasach nowożytnych [13-21].

Kalendarium zdarzeń dotyczących katastrofy platformy Deepwater Horizon [9, 11, 19]:

- 20 kwietnia 2010 – powstanie gwałtownego pożaru na platformie wiertniczej Deepwater Horizon ze 126 osobami na pokładzie, wskutek eksplozji metanu i zapłonu surowej ropy naftowej, w wyniku którego 11 pracowników obiektu zostało zabitych (zaginionych), 17 rannych, a pozostałych ewakuowano;
- 22 kwietnia 2010 – zatonięcie platformy wiertniczej w Zatoce Meksykańskiej (głębokość morza 1650 m) w odległości około 80 km od wybrzeży Luizjany (USA);
- 24 kwietnia 2010 – stwierdzenie podwodnego wycieku ropy naftowej z rur wiertniczych szacowanego wówczas na 150 m³/d;
- 27 kwietnia 2010 – przemieszczanie się plamy wycieku ropy w kierunku wybrzeża Luizjany, straż przybrzeżna oraz kilka tysięcy ochotników zbudowało sztuczne tamy, które miały za zadanie powstrzymać dalszy rozlew surowca naftowego;
- 28 kwietnia 2010 – skierowanie przez amerykańską marynarkę wojenną samolotów przystosowanych do rozpylania środków chemicznych dyspergujących ropę naftową w wodzie;
- 30 kwietnia 2010 – dotarcie rozprzestrzeniającej się po morzu plamy ropy naftowej do wybrzeży Luizjany (USA), skutkujące stratami ekologicznymi wśród ptactwa wodnego, ryb i ssaków nie tylko w tym regionie (fot.1);
- 2 maja 2010 – podjęcie nieudanej próby zatamowania wycieku poprzez zamknięcie głowicy przeciwerupcyjnej, a także rozpoczęcie prac nad wykonaniem dodatkowego odwiertu, który mógłby obniżyć ciśnienie złożowe;
- 7-8 maja 2010 – nieudana próba zatamowania wycieku poprzez opuszczenie stalowej kopuły, umożliwiającej zbieranie i odprowadzanie ropy do tankowca znajdującego się na powierzchni morza, wkrótce zatłkanej i uniesionej ku górze przez rozkładające się hydraty metanu (klatraty metanu) [11];
- 16 maja 2010 – wiercenie szybu ratunkowego w sąsiedztwie otworu z wciąż trwającym wyciekem;
- 16-17 maja 2010 – zamontowanie rury do odsysania ropy z otoczenia uszkodzonego szybu o długości 1,6 km transportującego ropę i gaz do statku wiertniczego Discoverer Enterprise;
- 19 maja 2010 – stwierdzenie, że instalacja odsysająca przesyła dziennie na powierzchnię około 5000 bbl* (795 m³/d);
- 21 maja 2010 – ogłoszenie przez Baracka Obamę – prezydenta Stanów Zjednoczonych zamiaru powołania komisji śledczej w celu ustalenia przyczyn katastrofy;
- 26 maja 2010 – próba ograniczenia wycieku polegająca na wstrzykiwaniu do odwiertu gęstego płynu płuczkowego w celu zacementowania go, zakończona niepowodzeniem ze względu na zbyt wysokie ciśnienie wypływającego surowca;
- 27 maja 2010 – próba ograniczenia wycieku polegająca na tłoczeniu do odwiertu fragmentów pociętej gumy i plastiku w celu zaczopowania otworu wiertniczego, także zakończona niepowodzeniem;
- 1 czerwca 2010 – wykonanie pierwszego podsumowania kosztów akcji ratowniczej, z którego wynikało, że nakłady na jej realizację przekroczyły już 1 mld dolarów;
- 3 czerwca 2010 – zainstalowanie kopuły odsysającej ropę



naftową u podstawy odwiertu z systemem tłoczenia jej do zbiorników tankowców;

- 4 czerwca 2010 skażenie przez ropę fragmentów wybrzeża dwóch kolejnych amerykańskich stanów, tj. Missisipi i Alabamy;
- 17 czerwca 2010 – montaż systemu odciągającego ropę naftową z otworu erupcyjnego, pozwalającego ograniczyć jej wypływ do wód morskich o 12 720 m³/d;
- 21 czerwca 2010 – oszacowanie kosztów dotychczasowej akcji ratunkowej na 2 mld dolarów;
- 29 czerwca 2010 – kolejny etap tamowania wycieku polegający na finalizowaniu wiercenia dwóch bocznych szybów ratunkowych, w celu obniżenia ciśnienia złożowego w otworze erupcyjnym do poziomu umożliwiającego zatkanie go samozestalającą się płuczką wiertniczą, co nastąpiło 15 lipca;
- 5 lipca 2010 – włączenie w zespół ratowniczy statku A Whale (Wieloryb), supertankowca przystosowanego do zbierania ropy naftowej z powierzchni wody;
- 12 lipca 2010 opuszczenie na dno Zatoki Meksykańskiej kopuły ważącej 75 ton, której zamontowanie pozwoliło na zabezpieczenie otworu erupcyjnego po przerwaniu wycieku w dniu 15 lipca;
- 19 lipca wykryto nowy wyciek ropy z dna morskiego w okolicy uszkodzonego odwiertu, utrzymujący się do września 2010, jednak niekoniecznie związany z opisywaną katastrofą, bowiem przydenne wypływy surowca naftowego są zjawiskiem dość częstym, zachodzącym w tym regionie także w sposób naturalny;
- 27 lipca 2010 – ogłoszenie przez koncern BP, że w październiku 2010 r. ze stanowiska dyrektora generalnego

firmy ustąpi Tony Hayward, powszechnie krytykowany za błędne decyzje podjęte bezpośrednio po katastrofie platformy;

- Wrzesień 2010 – zakończenie procesu tamowania wypływu ropy naftowej oraz kontynuacja oczyszczania powierzchni morza i wybrzeży z substancji ropopochodnych. /*1 baryłka ropy naftowej (skrót: 1 bbl) = 42 galony amerykańskie = 158,987 (~159 l), to standardowa jednostka objętości w przemyśle naftowym/.

Zakres i metodyka analizy katastrofy Deepwater Horizon

Fizycznym wyrazem zagrożeń w toku działalności przemysłowej (wydobycie surowców, transport ich do miejsc przetwarzania, produkcja użytecznych wyrobów zaliczanych do materiałów niebezpiecznych, magazynowanie oraz dystrybucja do odbiorców) są pożary, wybuchy, skażenia toksyczne i rzadziej emisje promieniowania radioaktywnego. Warunki powstawania zagrożeń w przemyśle chemicznym zwykle są bardzo złożone i wymagają indywidualnej oceny w stosunku do każdego procesu [3, 10, 22-26]. Można jednak zaproponować następujący ogólny mechanizm powstawania zagrożeń przyjmując, że zagrożenie jest elementem ciągu wydarzeń oraz warunków opisujących powstawanie wypadków w procesie chemicznym. W tym ciągu można wskazać cztery charakterystyczne stadia obejmujące: wydarzenia (czynniki) inicjujące, wydarzenie szczytowe, zagrożenie i katastrofę. Klasyczny schemat przedstawiony przez Markowskiego [22, 23] umożliwia analizę zdarzenia typu poważnej awarii w przemyśle chemicznym, magazynowaniu lub transporcie materiałów niebezpiecznych, który przyjmuje postać drzewa wydarzeń. W pracy podjęto próbę zastosowania powyższego diagramu do analizy przebiegu katastrofy platformy Deepwater Horizon oraz modelu uproszczonej realizacji akcji ratunkowej. Uzyskano schemat przedstawiony na rys. 1, z zamieszczonymi opisami bloków diagramu.

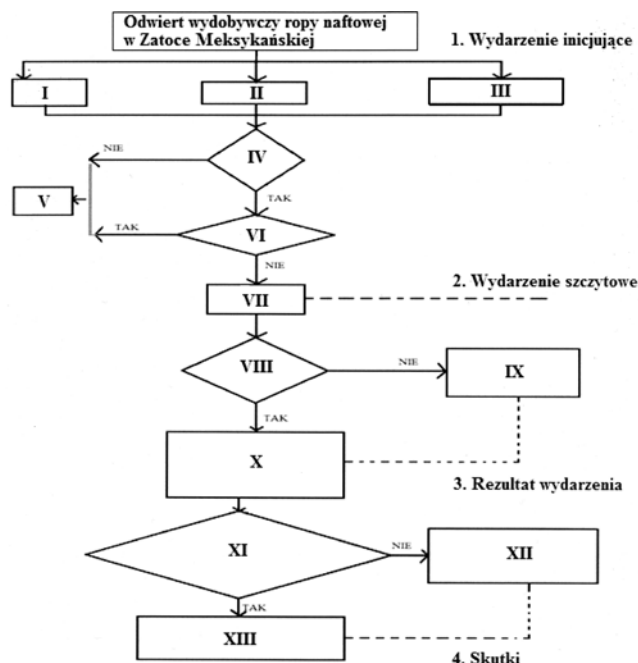
I – substancje niebezpieczne, tj. gaz ziemny, ropa naftowa i prawdopodobnie hydraty metanu;

II – ekstremalne warunki: praca na morzu, zmienna pogoda (okresowo sztormowa), operacja zaczopowania cementem otworu wywierconego w dnie morskim do złoża ropy naftowej, w celu zamknięcia go aż do czasu podjęcia eksploatacji;

III – zagrożenia procesowe, a zwłaszcza użycie sześciu zamiast 21 centralizatorów w otworze wiertniczym, wybór niewłaściwego rodzaju cementu dla zabezpieczenia odwier-



Fot. 1. Blok Poczty Republiki Mozambiku z listopada 2010 r. nawiązujący do katastrofy platformy wiertniczej BP i strat ekologicznych (własność Autorów)



Rys. 1. Schemat analizy poważnej awarii platformy wiertniczej Deepwater Horizon

tu; błędne odczyty urządzeń mierzących ciśnienie złożowe, rutynowe podejście do pracy;

IV – źródła zapłonu, np. maszynownia i punkty oświetlenia w strefie rozprzestrzeniania się gazu ziemnego na poziomie wiertniczym i w jego otoczeniu – wypływającego wraz z ropą naftową i nieorganicznymi materiałami złożowymi, niewystarczające wyszkolenie załogi, uchybienia w procedurach postępowania załogi na wypadek zaistnienia poważnej awarii o tej intensywności jej rozwoju;

V – przywrócenie bezpieczeństwa pracy platformy;

VI – podjęcie akcji gaśniczej na platformie, ewakuacja załogi platformy, poszukiwanie osób poszkodowanych oraz udzielanie im pomocy medycznej;

VII – zapłon i wybuch gazu ziemnego, niekontrolowane spalanie gazu ziemnego i ropy naftowej, wysoka temperatura w strefie pożaru na platformie;

VIII – sztormowa pogoda, ciągły dopływ palnych i wybuchowych mediów do strefy pożaru;

IX – rosnące wokół platformy skażenie morza ropą naftową bez możliwości przerwania jej dopływu;

X – rozszerzenie się pożaru na całą platformę bez możliwości jego ugaszenia, obecność ropy naftowej wokół platformy i w strefie realizacji akcji gaśniczej;

XI – działanie sekcji własnej ratownictwa platformy Deepwater Horizon, użycie morskich i lotniczych jednostek gaśniczych, postawienie zapór redukujących rozprzestrzenianie się ropy naftowej po powierzchni morza, oczyszczanie morza i wybrzeży Stanów Zjednoczonych z produktów naf-

towych, udzielanie pomocy skażonym ptakom i zwierzętom morskim, stopniowe ograniczanie skali skażenia, a w lipcu 2010 r. przerwanie wypływu ropy naftowej ze złoża podwodnego Macondo;

XII – wyżej wymienione liczby ofiar śmiertelnych i osób rannych, a także zatonięcie platformy wiertniczej, jednakże w przypadku niepodjęcia akcji ratowniczej straty byłyby znacząco większe;

XIII – wielkoobszarowe skażenie morza ropą naftową w okresie pięciu miesięcy mimo jej usuwania z powierzchni wody i unieszkodliwiania, olbrzymie koszty finansowe akcji ratowniczej, masowe skażenie fauny i flory, zaprzestanie połowu ryb na znacznej części Zatoki Meksykańskiej, utrata dochodów z turystyki w skażonych rejonach wybrzeża Stanów Zjednoczonych; użycie środków powierzchniowo-czynnych szkodliwych dla środowiska.

Próba analizy zdarzenia i interpretacja faktów

Analiza akcji ratowniczej

Straty w ludziach (ofiary śmiertelne i ranni) nastąpiły w pierwszym okresie rozwoju katastrofy, kiedy to ewakuowano także pozostałych członków załogi platformy. Z czasem oszacowano ilość surowej ropy naftowej wprowadzonej do morza na 698 tys. m³, wskutek wycieku surowca z różnym natężeniem w okresie od 20 kwietnia do 17 września 2010 r. [11].

Obliczono, że w akcji ratowniczej kosztującej do września 2010 r. łącznie 4 mld dolarów zaangażowanych było okresowo 40 tys. ludzi, prawie 7 tys. różnych jednostek pływających oraz około 100 śmigłowców i samolotów [9, 19]. W tym czasie plamy ropy wciąż skażały znaczne fragmenty wybrzeża Stanów Zjednoczonych, tj. Luizjany, Alabamy, Teksasu, Missisipi i Florydy [9, 11]. Główna część akcji ratowniczej trwała cztery miesiące, będąc realizowaną na ogromnej powierzchni morskiej i brzegowej, wielokrotnie w ekstremalnie trudnych warunkach atmosferycznych. Mimo wielu nieudanych prób wyciek został w końcu zatamowany poprzez zrównoważenie ciśnienia złożowego szybko wiążącą płuczką wiertniczą i zacementowanie odwiertu [27, 28]. Opisująca poważną awarię była największą katastrofą ekologiczną w historii Stanów Zjednoczonych związaną z wypływem surowej ropy naftowej do środowiska morskiego. W celu usuwania zanieczyszczenia z powierzchni wody zbierano je stosując tamy izolujące i urządzenia do odsysania emulsji, sporadycznie wypalano, bądź poddawało procesom fizyko-chemicznej dyspersji z wodą morską, preparatami chemicznymi obniżającymi napięcie powierzchniowe wody, ale nieoobojętymi dla organizmów żywych [14, 28]. Akcja



ratownicza, oprócz wód Zatoki Meksykańskiej, objęła również wybrzeża kilku powyżej wymienionych stanów USA.

W ramach akcji ratowniczej podejmowano – chociaż początkowo bez powodzenia – pionierskie działania zmierzające do przerwania wypływu, jak przykrycie otworu erupcyjnego stalową kopułą z rurą odprowadzającą ropę do tankowca oraz próba zatknięcia go lekkimi materiałami z tworzyw sztucznych, jak pocięta guma i piłki golfowe, tłoczonymi impulsowo pod ciśnieniem [11]. Powodzeniem zakończyło się wykonanie dwóch odwiertów w dnie morskim i wtłoczenie nimi odpowiedniej ilości tzw. płuczki wiertniczej o dużym ciężarze właściwym. Mieszanina ta umożliwiała wytworzenie ciśnienia hydrostatycznego, równoważącego napór złoża ropy i zaczopowanie otworu wiertniczego [9, 11].

Identyfikacja przyczyn katastrofy

Przyczyny katastrofy Deepwater Horizon można podzielić na pośrednie i bezpośrednie. Bezpośredni powód to erupcja produktów złożowych – ropy naftowej i gazu ziemnego, ich wybuch na platformie wiertniczej, a następnie pożar niemożliwy do ugaszenia. Pośrednie, to przesadne oszczędności koncernu BP na zabezpieczeniach, zwłaszcza brak dodatkowej głowicy przeciwerupcyjnej ujęcia ropy ze złoża, błędy aparatury w odczycie ciśnienia produktów złożowych, użycie cementu o składzie niezapewniającym odporności na rzeczywiste ciśnienie surowca, użycie sześciu tzw. centralizatorów odwiertu zamiast zalecanych 21 [9, 17, 29].

Wykonując analizę przyczyn i przebiegu katastrofy w czasie, zastosowano schemat powstawania poważnych awarii w przemyśle i starano się określić odpowiednie działania, które mogą w przyszłości zapobiec podobnemu zdarzeniu. Przed wszystkim w inwestycji o tak wysokim potencjalnym oddziaływaniu na środowisko nie można oszczędzać na systemach bezpieczeństwa, należy wprowadzać najnowocześniejsze technologie zabezpieczające otoczenie oraz doskonalić wyszkolenie załogi [9]. Do prawidłowego współdziałania wszystkich powyższych czynników ludzkich i technicznych potrzebna jest wyszkolona kadra zarządzająca, przygotowana do realizacji różnych, także nietypowych scenariuszy awarii.

Skutki dla środowiska naturalnego i gospodarki narodowej

Stwierdzono, że już rok po katastrofie ekologicznej w Zatoce Meksykańskiej życie w tym regionie stopniowo normalizowało się, a po pięciu latach na plażach Alabamy i Luizjany podobnie jak dawniej wypoczywali turyści, delta

Missisipi nie wyglądała na skażoną, a lokalna gospodarka osiągnęła już obroty zbliżone do poziomu sprzed katastrofy. Naukowcy ostrzegają jednak, że znaczna część surowca węglowodorowego spoczęła na dnie akwenu i skutki tego zdarzenia mogą być odczuwalne nawet szereg lat po wycieku [14, 20]. Efektem wypływu ropy naftowej były ogromne straty ekologiczne w ptactwie wodnym i ssakach morskich, zwłaszcza populacjach delfinów oraz żółwi, mimo, iż wielu specjalistów i ratowników zajmowało się udzielaniem im pomocy [15]. Straty gospodarcze w połowach i turystyce były spowodowane rozprzestrzenieniem się plamy ropy naftowej, która wydostając się z uszkodzonego otworu wiertniczego objęła olbrzymi obszar morski. W prasie i w literaturze popularno-naukowej wciąż odnotowywane są doniesienia rybaków o wysokiej liczbie zwierząt z różnymi defektami genetycznymi. Odnajdywane są martwe małe delfiny i żółwie, których śmierci nie można tłumaczyć typowymi chorobami. Stwierdzono, że koralowce żyjące dookoła odwiertu Macondo zostały także poważnie uszkodzone. Badania potwierdzają tezę, że ropa wchłonięta przez fito- i zooplankton w części powędrowała w górę łańcucha troficznego. Im wyżej w hierarchii biologicznej jest dany organizm, tym większe jest stężenie w jego organizmie niektórych składników i metabolitów ropy [14, 18, 20, 21, 27]. Mimo licznych badań – wiedza o długofalowych skutkach takich katastrof, jak zaistniała w Zatoce Meksykańskiej, jest wciąż ograniczona [14].

Standardową metodą pozbywania się ropy z powierzchni akwenu oprócz jej zbierania, jest użycie środków dyspersyjnych, które wiążąc ropę, rozbijają jej plamę na mniejsze fragmenty, a następnie rozpraszają ją w wodzie, minimalizując osadzanie jej na plażach. Stosowane chemikalia nie są jednak obojętne dla flory i fauny środowiska morskiego. Podczas akcji ratowniczej decydenci akceptowali zasadę mniejszego zła: rozlewano preparaty na powierzchni morza i w ten sposób chroniono plaże przed zanieczyszczeniem produktami ropopochodnymi [9, 14, 27, 28].

Koncern BP sporządzając raport za 2010 r. stwierdził, że wydał bądź jest zobowiązany do rychłej zapłaty łącznie 40 mld dolarów, głównie w formie odszkodowań [12, 13].

Wnioski

Z powodu coraz większej konkurencji na rynku paliw i stopniowego wyczerpywania się złóż ropy naftowej, koncerny paliwowe sięgają po zasoby surowca coraz trudniej dostępne, w tym zlokalizowane pod dnem morskim. Budowane są wysoce skomplikowane urządzenia instalowane na platformach wiertniczych, którym stawia się ekstremalne

wymagania dotyczące warunków pracy i zapewnienia bezpiecznej eksploatacji złóż. Obserwacje i wnioski pozwalające na uniknięcie w przyszłości poważnych awarii, porównywalnych do zaistniałej w Zatoce Meksykańskiej, zamieszczono poniżej.

Jedną z głównych przyczyn była oszczędność koncernu BP na wyposażeniu platformy wiertniczej w stosowne zabezpieczenia. Według wielu ekspertów katastrofy można było uniknąć, instalując dodatkowy zawór bezpieczeństwa, tj. drugą głowicę przeciwerupcyjną. Koszty tej inwestycji to około 500 tys. dolarów, kwota spora, ale faktycznie niewielka w porównaniu z około 40 mld dolarów koniecznych na realizację akcji ratunkowej i stopniową zapłatę odszkodowań.

Kolejną z możliwych przyczyn wycieku było niezgodne ze sztuką realizacji poszukiwań ropy naftowej przygotowanie odwiertu, poprzez użycie w nim zbyt małej liczby centralizatorów, błędne odczyty ciśnienia złożowego w odwiercie przez aparaturę kontrolną, a także nieskuteczne zabezpieczenie go przed możliwością erupcji produktów złożowych wskutek użycia cementu o niewłaściwym składzie. Do tak trudnych przedsięwzięć jak prace wiertnicze na morzu należy zatrudniać osoby kompetentne, zwłaszcza w pionie decyzyjnym i nadzorze technicznym.

Odpowiednie wyszkolenie załogi i jej czujność według części specjalistów mogło zadecydować o wcześniejszym zdiagnozowaniu zagrożenia erupcją produktów złożowych. Prawdopodobnie, gdyby na platformie Deepwater Horizon załoga uświadomiła sobie wcześniej niebezpieczeństwo i odpowiednio profesjonalnie zareagowała, do katastrofy by nie doszło. Z doniesień medialnych wynika, że technologie i aparatura są ciągle udoskonalane, jednak dużo ludzi pracujących na platformach wiertniczych faktycznie jest niewystarczająco przygotowanych do ich bezpiecznej obsługi.

Konieczne jest ciągłe doskonalenie technologii poszukiwania ropy naftowej, opracowywanie skutecznych technik zabezpieczania odkrytych złóż, przygotowywania ich do eksploatacji i przesyłania surowca, nawet wzajemnie dublujących się.

Literatura

- [1] Surygała J., Śliwka E., 1999, Wycieki ropy naftowej. *Przem. Chem.*, 78(9), 323-325.
- [2] Pezeshki S. R., Hester M. W., Lin Q., Nzman J. A., 2000, The effects of oil spill and clean-up on dominant US Gulf coast marsh macrophytes: a review, *Environ. Pollut.*, 108, 129-139.
- [3] Makles Z., 2004, Bezpieczeństwo pracy przy magazynowaniu i transporcie ropy naftowej oraz produktów ropopochodnych. *Bezp. Pracy*, 1, 15-17.
- [4] Bzdon S., Żarczyński A., 2004, Dwie katastrofy morskie, *Aura*, 2, 23-25.

- [5] Bonenberg K., 2004, Przewlekły stan ropny, *Aura*, 3, 23-24.
- [6] Bonenberg K., Bonenberg Ł., 2004, Przewlekły stan ropny (2), *Aura*, 4, 28-29.
- [7] Surygała J., 2006, Wpływ użytkowania paliw naftowych na środowisko, *Ekol. Technika*, 14(4), 135-142.
- [8] Rutkowski G., 2011, Problemy bezpieczeństwa w przemyśle off-shore. Część 1. Rozlewy olejowe oraz inne rodzaje zagrożeń rejestrowane w sektorze off-shore, *Prace Wydziału Nawigacyjnego Akademii Morskiej w Gdyni*, 26, 61-77.
- [9] Biegarczyk B., Praca inżynierska pt. Wyciek ropy naftowej do wód Zatoki Meksykańskiej w 2010 r. – analiza przyczyn zdarzenia, akcja ratownicza oraz wpływ na środowisko naturalne. *ICHOiE, Politechnika Łódzka, Łódź* 2012.
- [10] Mihailidou E. K., Antoniadis K. D., Assael M. J., 2012, The 319, major industrial accidents since 1917, *Inter. Rev. Chem. Engineering (I.RE.CH.E.)*, 4(6), 529-540.
- [11] Deepwater Horizon oil spill, http://en.wikipedia.org/wiki/Deepwater_Horizon_oil_spill, dostęp: 14.02.2016.
- [12] BP 2010. Deepwater Horizon Accident Investigation Report. Houston, TX, BP. http://www.bp.com/liveassets/bp_internet/globalbp/globalbp_uk_english/incident_response/STAGING/local_assets/downloads_pdfs/Deepwater_Horizon_Accident_Investigation_Report.pdf, dostęp: 14.02.2016.
- [13] Paszkowski M., 2010, BP po katastrofie, *Przem. Chem.*, 89(9), 1173.
- [14] Belter Ch., 2014, Deepwater Horizon: A Preliminary Bibliography of Published Research and Expert Commentary, NOAA Central Library Current References Series No. 2011-01, USA, February 2011- 13 May 2014; http://www.lib.noaa.gov/researchtools/subjectguides/dwh_bibliography.pdf, dostęp: 24.02.2016.
- [15] Zbyryt A., 2012, Ile ptaków zginie w Zatoce Meksykańskiej, *Aura*, 4, 16-18.
- [16] Dupuis A., Ucan-Marín F., 2015, A literature review on the aquatic toxicology of petroleum oil: An overview of oil properties and effects to aquatic biota, Fisheries and Oceans Canada, Ottawa, dostęp: http://www.dfo-mpo.gc.ca/csas-sccs/Publications/ResDocs-DocRech/2015/2015_007-eng.pdf, dostęp: 04.03.2016.
- [17] Finneran S.R., Thompson N.G., Padgett B.N., Rollins B.C., 2013, Forensic Investigation of the Deepwater Horizon Blowout Preventer. *Materials Performance* 52(12), 30-35. <http://mp.epubxp.com/i/214911-dec-2013>, dostęp: 04.03.2016.
- [18] Barron M. G., 2012, Ecological Impacts of the Deepwater Horizon Oil Spill: Implications for Immunotoxicity, *Toxicol. Pathol.*, 40(2), 315-320.
- [19] Belanger M., Tan L., Askin N., Wittnich C., 2010, Chronological effects of the Deepwater Horizon Gulf of Mexico oil spill on regional seabird casualties. *Journal of Marine Animals and Their Ecology*, 3(2), 10-14.
- [20] Lamendella R., Strutt S., Borglin S., Chakraborty R., Tas N., Mason O.U., Hultman J., Prestat E., Hazen T.C., Jansson J.K., 2014, Assessment of the Deepwater Horizon oil spill impact on Gulf coast microbial communities, *Frontiers in Microbiol.*, 5, 130.
- [21] 2012. Deepwater Horizon Oil Spill Principal Investigator Workshop: Final Report. Washington, DC: National Science and Technology Council, Subcommittee on Ocean Science and Technology. <http://www.marine.usf.edu/conferences/fio/NSTC-SOST->



-PI-2011/documents/SOST_2011_DWH_Workshop_Final_Report.pdf, dostęp: 04.03.2016.

[22] Markowski A. S. (red.), Materiały Seminarium nt. „Identyfikacja i ocena zagrożeń chemicznych”, Politechnika Łódzka, CSzOŚ, Świecie 1993.

[23] Markowski A. S., (red.), Zarządzanie ryzykiem w przemyśle chemicznym i procesowym, Wydawnictwo Politechniki Łódzkiej, Łódź 2001.

[24] Borysiewicz M., 2003, Zapobieganie poważnym awariom w przemyśle chemicznym, *Przem. Chem.*, 82(1), 5-8.

[25] Rak J., Babiarczyk B., Tchórzewska-Cieślak B., Studziński A., 2005, O podstawowych uwarunkowaniach analiz i ocen ryzyka, *Gaz, Woda Techn. Sanit.*, 11, 42-45.

[26] Myszyńska K., 2015, Emisje amoniaku i innych związków

azotu jako grupa poważnych awarii na terenie Polski, *Eliksir*, 1, 17-20.

[27] Dobrosz D., Znamy przyczyny katastrofy ekologicznej w Zatoce Meksykańskiej

<http://paliwa.inzynieria.com/cat/19/art/25489/znamy-przyczyny-katastrofy-ekologicznej-w-zatoce-meksykanskiej#ixzz41uS2W2IA>, dostęp: 14.02.2016.

[28] Kujawski E. B., Kido Soule M. C., Valentine D. L., Boysen A. K., Longnecker K., Redmond M. C., 2011, Fate of Dispersants Associated with the Deepwater Horizon Oil Spill. *Environ. Sci. Technol.*, 45(4), 1298-1306.

[29] Smith P., Kincannon H., Lehnert R., Wang Q., Larrañaga M., 2013, Human error analysis of the macondo well blowout. *Proc. Safety Progr.*, 32(2), 217-221.

Bolesław Szadkowski, Martyna Pingot

bolekszadkowski92@gmail.com

Instytut Technologii Polimerów i Barwników, Wydział Chemiczny, Politechnika Łódzka

Nanorurki węglowe – materiał przyszłości

Budowa nanorurek węglowych

Nanometrycznej wielkości rurki węglowe, niewidoczne gołym okiem mają zdaniem naukowców zmienić nasz świat w taki sam sposób, jak zmieniły go komputery, internet, lasery, czy też inne wynalazki i odkrycia naukowe. Od roku 1991 historia odkrycia i badań nanorurek węglowych trwale wpisana jest w najnowszą historię nauki na świecie, a za odkrywców uznaje się naukowców z laboratorium NEC w Japonii (Prof. Sumio Iijima).

Nanorurki węglowe jako jedna z odmian alotropowych węgla są materiałami, które swoją budową przypominają walec. Możemy je zaliczyć do nanonapełniaczy wykazujących strukturę 2D. Średnica nanorurek osiąga wartości od 2 do 20 nm, natomiast sama ich długość może sięgać 2 cm. Nanorurki węglowe zostają utworzone poprzez zwinięcie jednoatomowej płaszczyzny grafitowej, lecz sposób zwijania płaszczyzn nie jest jednakowy dla każdej nanostruktury. Nanorurki różnią się między sobą długością, średnicą, a także kątem skrętności. Wyróżnia się następujące rodzaje nanorurek węglowych [1-5]:

- jednowarstwowe,
- wielowarstwowe,
- nanocewki,
- nanotorusy,
- fuleryty.

Parametrem, który określa sposób, w jaki warstwa grafenowa jest owinięta wokół osi nanorurek, jest chiralność. Związki chiralne są optycznie czynne, co oznacza, że mogą one skręcać w lewo lub w prawo światło spolaryzowane, które rozchodzi się wzdłuż osi. Chiralność opisywana jest przez takie czynniki, jak: wskaźniki chiralności (oznaczają współrzędne sześciokąta na płaszczyźnie grafenowej), wektor chiralny (opisany przez wskaźniki chiralności), kąt chiralny (kąt zawarty pomiędzy osią symetrii a wektorem chiralnym) [6]. W zależności od wielkości kąta chiralnego mamy do czynienia z różnymi strukturami nanorurek:

- struktura fotelowa ($\theta = 30^\circ$ – struktura ta jest optycznie nieczynna)
- struktura zygzak ($\theta = 0^\circ$ – struktura nie jest chiralna, nanorurki zachowują się jak metale)
- struktura skrętna ($0 < \theta < 30^\circ$ – nanorurki są chiralne).

Otrzymywanie nanorurek

Otrzymywanie nanorurek węglowych opiera się na powolnej kondensacji gorących par atomów węgla. Podczas łączenia się poszczególnych atomów węgla utworzone płaskie konfiguracje są niestabilne, co związane jest z wysoką energią nienasyconych wiązań na brzegach płaszczyzn. Prowadzi to do utworzenia struktury zamkniętej typu fulerenów bądź nanorurek, ponieważ zmniejsza się w taki sposób



energia całego układu. Istnieje kilka metod wytwarzania nanorurek węglowych, a podczas ich produkcji otrzymuje się zazwyczaj mieszaninę różnorodnych struktur takich, jak nanorurki jedno- i wielościennie o różnych konfiguracjach ścianek, nanotorusy, spirale czy fulereny. Do najbardziej popularnych technik wytwarzania nanorurek węglowych zaliczamy:

- metodę elektrołukową
- katalityczną syntezę laserową
- różne typy technik chemicznego osadzania par (CVD).

We wszystkich tych technikach stosuje się różnego rodzaju katalizatory, którymi są zazwyczaj takie metale, jak: Co, Fe, Ni, czy Pt [8-10], związki o charakterze półprzewodnikowym, np.: SiC [11], czy porowate tlenki metali, np.: Al_2O_3 [12]. Podczas otrzymywania tego typu materiału należy zwrócić szczególną uwagę na takie parametry procesu, jak rodzaj źródła węgla, temperatura, czy ciśnienie [13].

Właściwości

Nanorurki węglowe odznaczają się doskonałymi właściwościami mechanicznymi, a także elektrycznymi. Wykazują bardzo dużą wartość modułu Younga rzędu 10^{12} Pa, dzięki czemu ich deformacje są sprężyste, a nanorurki charakteryzują się dobrą wytrzymałością przy rozciąganiu oraz zginaniu. Ich dobre właściwości wynikają głównie z występowania silnych wiązań pomiędzy atomami węgla, które znajdują się w płaszczyźnie grafitowej. Ponadto odznaczają się one dużą powierzchnią właściwą, która w przypadku nanorurek wielościennych osiąga wartości w przedziale 10-20 m^2/g , natomiast jednościennych aż 100-200 m^2/g . Materiały te odznaczają się około 100-krotnie większą wytrzymałością na rozciąganie od stali oraz 1000 razy większą gęstością prądu niż miedź. Charakteryzują się również dużą elastycznością oraz sprężystością, dzięki czemu możliwe jest ich skręcanie, czy też zginanie. Dzięki tej możliwości zdeformowana nanorurka odznacza się innymi właściwościami elektrycznymi, co spowodowane jest zmienioną chiralnością. W zależności od wartości ich średnicy oraz stopnia skręcania mogą pełnić rolę przewodników lub półprzewodników, dlatego też wartości tych parametrów są niezwykle ważne. Oprócz tych właściwości nanorurki charakteryzują się również bardzo dobrą odpornością na działanie podwyższonej temperatury sięgającej nawet 2800°C. Są bardzo dobrymi przewodnikami ciepła. Mogą wykazywać nadprzewodnictwo poniżej temperatury -253°C ze względu na silne wiązania C-C grafenu. Ze względu na dobre przewodnictwo cieplne nanorurki węglowe mogą znacznie poprawiać właściwości termiczne kompozytów

polimerowych, w których są dyspergowane. Nanorurki węglowe wykazują również silne właściwości absorpcyjne, co związane jest głównie z ich lekkością, wysoką elastycznością oraz dobrymi właściwościami mechanicznymi. Mogą być wykorzystywane zarówno jako absorbenty gazów, powietrza, jak i do filtrowania wody. Nanorurki węglowe możemy zaliczyć do diamagnetyków [6]. Podatność diamagnetyczna tych materiałów rośnie wraz ze spadkiem temperatury [1]. Jednakże właściwości magnetyczne nanorurek węglowych mogą być modyfikowane poprzez wprowadzenie do wolnych sfer innych cząsteczek o odmiennych właściwościach magnetycznych. Nanorurki węglowe wykazują również dobre właściwości chemiczne. Są one bowiem bardzo odporne na działanie różnorodnych chemikaliów [1,6,7,14,15].

Zastosowanie

Ze względu na ich wyjątkowe właściwości chemiczne, mechaniczne, elektryczne, a także magnetyczne nanorurki węglowe znalazły szerokie zastosowanie w wielu gałęziach gospodarki i są obiecującym materiałem w celu wykorzystania ich do wielu innowacyjnych rozwiązań. Nanorurki węglowe potencjalnie mogą być wykorzystywane między innymi jako materiały elektrodowe w ogniwach elektrochemicznych nowej generacji czy w technologiach elektronowych w komputerach nowej generacji [7]. Mogą być one korzystnie wykorzystywane w ochronie środowiska ze względu na ich zdolność do usuwania dioksyn, które obecne są w odpadach chemicznych, medycznych, czy komunalnych [7]. Inny obszarem zastosowań nanorurek węglowych może być medycyna. Przy użyciu nanorurek węglowych można będzie kontrolować reakcje organizmu ludzkiego na różnego rodzaju bodźce zewnętrzne, a także pobudzać pracę mięśnia sercowego, dzięki czemu materiał ten może przyczynić się do uratowania nie jednego ludzkiego życia. Ponadto jednościenne nanorurki, które wypełnione są odpowiednimi cieczami, stosowane są jako dozowniki leków [6]. Nanorurki węglowe stosuje się coraz częściej również jako napełniacze kompozytów polimerowych. Wpływ na to mają przede wszystkim ich dobre właściwości mechaniczne, mała gęstość, a także dobre przewodnictwo cieplne. Wprowadzenie nanorurek węglowych do kompozytu polimerowego powoduje znaczną poprawę jego właściwości. Kompozyty takie charakteryzują się poprawionymi właściwościami mechanicznymi, wysoką przewodnością elektryczną oraz odpornością na różnego rodzaju odkształcenia. Ciekawym wykorzystaniem nanorurek węglowych może być zastosowanie ich jako „nanokontenerów”. Liczne wolne pre-



strzenie umożliwiają wypełnianie nanorurek węglowych różnymi związkami chemicznymi. Z tym natomiast wiąże się możliwość wykorzystania ich w technice kosmicznej, ponieważ 1 gram nanorurek węglowych umożliwia zmagazynowanie aż 20 dm³ wodoru. Najważniejszym i zarazem badanym na największą skalę zastosowaniem nanorurek węglowych jest jednak wykorzystanie ich w elektronice. W komputerach nowej generacji mogą spełniać bardzo ważną rolę pamięci magnetycznej, co przyczyni się do znacznie większej szybkości przetwarzania i zapisywania danych niż w przypadku wykorzystania ostrzy krzemowych. Ponadto stosując nanorurki węglowe jesteśmy w stanie skonstruować płaskościenny wyświetlacz, w którym materiał ten wypiera molibdenowe końcówki. Taki wyświetlacz jest w stanie zastąpić ciekłokrystaliczne oraz plazmowe ekrany, co związane będzie z uzyskaniem obrazu o około tysiąc razy lepszej rozdzielczości. Ze względu na obecność mikro- i makroporów możemy je również wykorzystywać do produkcji superkondensatorów. Stwierdzono, iż w nanorurkach węglowych występuje zjawisko tzw. blokady kulombowskiej [16,17]. Oddziaływanie odpychające, które występuje pomiędzy elektronami uniemożliwia dostarczenie do nanorurki więcej niż jednego dodatkowego elektronu w tej samej chwili. Dzięki temu efektowi istnieje możliwość skonstruowania tranzystorów jednoelektrodowych, które charakteryzują się bardzo wysoką czułością. Z powodzeniem zbudowano już tranzystor z nanorurki węglowej działający w temperaturze pokojowej, w którym to jeden elektron powoduje przejście w stan przewodzenia. Sprzyja to znacznemu zmniejszeniu wypromieniowanego ciepła, co natomiast umożliwia skonstruowanie w przyszłości procesorów znacznie szybszych niż obecne. Innymi przykładami szerokiego wykorzystania nanorurek węglowych w elektronice są między innymi: mikrokatody, hiperłącza złożone z dwóch połączonych nanorurek, urządzenia oświetlające, czy oporniki kwantowe [2,5,6,15,18-22].

Podsumowanie

Podsumowując, można dojść do wniosku, że unikalna struktura oraz topologia nanorurek węglowych, a także ich wymiary i niezwykle właściwości sprawiają, iż mamy do czynienia ze wspaniałym materiałem zbudowanym wyłącznie z atomów węgla. Możemy je uznać jako jeden z najdoskonalszych materiałów, jakie udało się otrzymać do dnia dzisiejszego. Niezwykłe właściwości fizyczne nanorurek stwarzają wiele możliwości ich zastosowania, przy czym niektóre z nich stanowią rozszerzenie tradycyjnych zastosowań, a pozostałe są zupełnie nowe i bazują

na innowacyjnych elektrycznych oraz mechanicznych właściwościach nanorurek węglowych. Istotną zaletą jest również ich uniwersalność oraz możliwość przewidywania ich właściwości na podstawie dobrze zdefiniowanej idealnej sieci krystalicznej. Nanorurki węglowe ze względu na swoje niezwykle właściwości oraz ogromny obszar zastosowań są bardzo cennym materiałem, któremu przeznaczone jest być „gwiazdą” przyszłej technologii.

Literatura

- [1] Iijima S., 2002, Carbon nanotubes: past, present, and future, *Physica B*, 323, 3.
- [2] Rabek J., *Polimer*, PWN, Warszawa 2013.
- [3] http://grafit.mech.pw.edu.pl/~sloma/open/NIN_elka_110603_final.pdf. (08.03.16).
- [4] Rabek J., *Współczesna wiedza o polimerach*, PWN, Warszawa 2013.
- [5] Kaushik B., Kumar Majumader, Kumar M., *Carbon Nanotube Based VLSI Interconnects*, Springer, India, New Delhi 2015.
- [6] Przygocki W., Włochowicz A., *Fulereny i nanorurki – Właściwości i zastosowanie*, Wydawnictwo Naukowo-Techniczne, Warszawa 2001.
- [7] Huczko A., *Nanorurki Węglowe. Czarne diamenty XXI wieku*, Wydawnictwo BEL, Warszawa 2004.
- [8] Lee T. Y., Han J. H., Choi S. H., Yoo J. B., Park C. Y., Jung T., Kim J. M., 2003, Effects of source gases on the growth of carbon nanotubes, *Diamond and related materials*, 12(3), 851-855.
- [9] Gan B., Ahn J., Zhang Q., Yoon S. F., Yu J., Huang Q. F., Li W. Z., 2001, Y-junction carbon nanotubes grown by in situ evaporated copper catalyst, *Chemical Physics Letters*, 333(1), 23-28.
- [10] Tans S. J., Verschueren A. R., Dekker C., 1998, Room-temperature transistor based on a single carbon nanotube, *Nature*, 393(6680), 49-52.
- [11] Jarillo-Herrero P., Sapmaz S., Dekker C., Kouwenhoven L. P., van der Zant H. S., 2004, Electron-hole symmetry in a semiconducting carbon nanotube quantum dot., *Nature*, 429(6990), 389-392.
- [12] Takagi D., Hibino H., Suzuki S., Kobayashi Y., Homma Y., 2007, Carbon nanotube growth from semiconductor nanoparticles, *Nano letters*, 7(8), 2272-2275.
- [13] Bachmatiuk A., Borowiak-Palen E., Rummeli M. H., Kramberger C., Hübers H. W., Gemming T., Kalenczuk R. J., 2007, Facilitating the CVD synthesis of seamless double-walled carbon nanotubes, *Nanotechnology*, 18(27), 275610.
- [14] Borowiak-Palen E., Mendoza E., Bachmatiuk A., Rummeli M. H., Gemming T., Nogues J., Silva S. R. P., 2006, Iron filled single-wall carbon nanotubes—a novel ferromagnetic medium, *Chemical physics letters*, 421(1), 129-133.
- [15] Jorio A., Dresselhaus G., Dresselhaus M.S., *Carbon Nanotubes – Advanced Topics in the synthesis, structure, properties and applications*, Springer-Verlag, Berlin Heidelberg, Berlin 2008.
- [16] Yoshikawa N., Asari T., Kishi N., Hayashi S., Sugai T., Shinohara H., 2008, An efficient fabrication of vertically aligned carbon nanotubes on flexible aluminum foils by catalyst-supported chemical vapor deposition, *Nanotechnology*, 19(24), 245607.



[17] Takagi D., Homma Y., Hibino H., Suzuki S., Kobayashi Y., 2006, Single-walled carbon nanotube growth from highly activated metal nanoparticles, *Nano Letters*, 6(12), 2642.

[18] Guo T., Nikolaev P., Thess A., Colbert D. T., Smalley R. E., 1995, Catalytic growth of single-walled nanotubes by laser vaporization, *Chemical physics letters*, 243(1), 49-54.

[19] Saito Y., Uemura S., Hamaguchi K., 1998, Cathode ray tube lighting elements with carbon nanotube field emitters, *Japanese Journal of Applied Physics*, 37(3B), 398-399.

[20] Dillon A. C., Jones K. M., 1997, TA; Bekkedahl, CH Kiang, DS Bethune, MJ Hehen, *Nature*, 386-377.

[21] Chen P., Wu X., Lin J., Tan K. L., 1999, High H₂ uptake by alkali-doped carbon nanotubes under ambient pressure and moderate temperatures, *Science*, 285(5424), 91-93.

[22] Liu C., Fan Y. Y., Liu M., Cong H. T., Cheng H. M., Dresselhaus, M. S., 1999, Hydrogen storage in single-walled carbon nanotubes at room temperature, *Science*, 286(5442), 1127-1129.

Joanna Katarzyńska

joanna.katarzynska@p.lodz.pl

Instytut Chemii Organicznej, Wydział Chemiczny, Politechnika Łódzka

Antywitaminy – wrogowie czy przyjaciele?

Historia witamin – źródło inspiracji dla antywitamin

Witaminy to związki organiczne, uczestniczące w przemianach metabolicznych białek, węglowodanów i tłuszczów, konieczne do prawidłowego funkcjonowania organizmów żywych. Dla zdrowia człowieka niezbędne są niewielkie ilości witamin (maksymalnie do 100 mg dziennie), które z reguły muszą być dostarczane wraz z pokarmem, ponieważ tylko nieliczne są syntezowane w ustroju (A, D), bądź przez bakterie jelitowe (grupa B, K).

Od odkrycia witamin minęło 100 lat, w tym czasie ustalono ich budowę chemiczną oraz poznano funkcję biologiczną. Pionierem badań nad witaminami był holenderski lekarz Eijkman, który w 1897 r. udowodnił zbawienne działanie otrąb ryżowych dla ludzi i zwierząt karmionych polerowanym ryżem, czyli ziarnem pozbawionym osłonek. Taki sposób odżywiania był charakterystyczny dla biednej ludności zamieszkującej tereny Azji, przyczyniając się do zwiększonej zapadalności na beri-beri – chorobę cechującą się zaburzeniami układu krążenia i obrzękami obwodowymi, w tym także obrzękiem płuc. Eijkman zaobserwował, że otręby ryżowe zawierają substancję przeciwdziałającą beri-beri. Za swoje odkrycie otrzymał w 1929 r. Nagrodę Nobla [1]. Badania nad przyczynami choroby beri-beri prowadził też polski biochemik Kazimierz Funk, który zdołał wyodrębnić z otrąb ryżowych ten nieznany składnik, znoszący chorobotwórcze objawy, nazywając go witaminą (od łac. *vita* – życie i *amina* – związek posiadający grupę aminową), co w wolnym tłumaczeniu daje nazwę „amina życia”. Ostatecznie, strukturę związku wyizolowanego z otrąb, określanego pierwotnie

jako aneuryna, ustalił w 1936 r. Williams, który opracował też sposób jego otrzymywania oraz nadał mu nową nazwę tiamina (witamina B₁).

Obecnie wiadomo, że nie wszystkie znane witaminy posiadają funkcję aminową, jednak zaproponowana przez Funka nazwa „witamina” dla substancji zawartych w pożywieniu, niezbędnych w niewielkich ilościach dla zdrowia ludzi i zwierząt, utrzymała się z powodów historycznych. Odkrycie witaminy B₁ stało się bowiem bodźcem do dalszych poszukiwań innych czynników, których brak w diecie był przyczyną takich schorzeń, jak znany już Hipokratesowi szkorbut (witamina C), krzywica (witamina D), kurza ślepota (witamina A), krwawienia i krwotoki (witamina K), czy pewne typy niedokrwistości (witamina B₉, B₁₂).

Biologiczna funkcja witamin nierozdzielnie związana jest z ich specyficzną rolą jako koenzymów (głównie witaminy grupy B) lub biosyntetycznych prekursorów dla kofaktorów enzymów. Należy przy tym podkreślić, że witaminy nie są ani źródłem energii, ani materiałem budulcowym. Poza tym nazwa konkretnej „witaminy” nie jest już odnoszona do pojedynczego związku, ale często do grupy pokrewnych struktur, które charakteryzują się podobnym efektem metabolicznym na poziomie komórkowym (np. witamina B₁₂ występuje w 6 różnych postaciach, C i D – w czterech formach, zaś witamina E – nawet w dwunastu). Ze względu na ogromną różnorodność strukturalną podział witamin dokonywany jest jedynie w oparciu o ich właściwości fizykochemiczne na: witaminy rozpuszczalne w tłuszczach (A, D, E, K, Q-10) oraz rozpuszczalne w wodzie (B₁, B₂, B₆, B₉, B₁₂, C, H, PP). O ile witaminy rozpuszczalne w tłuszczach mogą być magazynowane w wątrobie, o tyle witaminy



rozpuszczalne w wodzie są wydalone z organizmu i muszą być ciągle uzupełniane z zewnątrz.

Niedobór witamin prowadzi do zaburzeń fizjologicznych w funkcjonowaniu organizmu, zwanych awitaminozą, z kolei nadmiar jakiejś witaminy powoduje hiperwitaminozę. Natomiast stany częściowego niedoboru witamin, niepowodujące wyraźnych zmian chorobowych, są określone jako hipowitaminioza.

Wiele czynników wpływa na stopień, w jakim witamina jest przyswajana z pożywienia, a następnie przekształcana w postać aktywną, spełniającą określoną rolę w organizmie. Wymienić wśród nich należy obecność substancji działających synergistycznie lub antagonistycznie, a także sprzężenia i zaburzenia metaboliczne związane z chorobami i przyjmowanymi lekami.

Antywitaminy – definicja

Substancjami działającymi antagonistycznie w stosunku do witamin są antywitaminy, które, jak sama nazwa wskazu-

je, zmniejszają lub znoszą specyficzne funkcje witamin [2]. Koncepcja antywitamin narodziła się na początku XX wieku. Wraz z odkrywaniem kolejnych witamin i poznawaniem ich roli w procesach fizjologicznych organizmów żywych, rozpoczęto równocześnie syntezę ich analogów. Wiele z takich syntetycznych pochodnych witamin wykazywało się działaniem biologicznym przeciwnym do aktywności macierzystych cząsteczek. Dzięki temu badacze nauczyli się wywoływać określony proces chorobotwórczy, będący następstwem niedożywienia, po to, by go dogłębnie przeanalizować i zrozumieć, a następnie znaleźć środek zaradczy. W dalszych latach, kiedy odkryto, że substancje o charakterze antywitamin obecne są także w produktach żywnościowych pochodzenia roślinnego i zwierzęcego, definicję rozszerzono do każdego czynnika, który byłby w stanie zablokować działanie witaminy. W tym ujęciu antywitaminy zostały zaliczone do składników antyżywnościowych (ANFs – *antinutritional factors*) [3]. Wśród naturalnych antywitamin wymienić należy zwłaszcza enzymy, które jako składniki pokarmów też są zdolne do inaktywacji witamin (tabela 1).

Tabela 1. Najważniejsze witaminy i odpowiadające im antywitaminy, występujące w produktach pochodzenia roślinnego i zwierzęcego.

Rodzaj witaminy	Wpływ witaminy na organizm ludzki	Odpowiednie antywitaminy	Rodzaj schorzenia jako wynik niedoboru witaminy (także następstwo działania antywitaminy)
Witaminy rozpuszczalne w tłuszczach			
A – retinol (źródło – β -karoten, masło, mleko, jaja, wątroba)	wpływ na proces widzenia, rozwój komórek rozrodczych; czynnik wzrostowy	lipooksygenazy – utleniają β -karoten, niszcząc źródło witaminy A (soja, groch, jęczmień, ziemniaki)	kurza ślepota, zmniejszenie odporności na infekcję, uszkodzenia nabłonka
D – kalcyferol (olej rybi, żółtko jaj, wątroba)	regulacja przemian wapnia i fosforu, wpływ na mineralizację kości	kwasy fitowe (fitynowe) – chelatuje jony wapnia, uniemożliwiając ich przyswajanie (sezam, rzepak, rośliny strączkowe, zboże) saponiny – glikozydy roślinne	krzywica, osteoporoza
E – tokoferol (kieszoń pszenicy, oleje roślinne, z nasion słonecznika, orzechy, migdały)	przeciwutleniacz, wpływ na wchłanianie tłuszczów	oksydaza α-tokoferolu – utlenia witaminę E, unieczynniając ją	anemia hemolityczna, zanik mięśni szkieletowych
K – menadion (brokuły, brukselka, rzepa, ogórek, sałata, awokado, olej sojowy)	wpływ na proces krzepnięcia krwi, udział w syntezie białek kości (osteokalcyny)	dikumarol (zgniła słodka koniczyna)	krwotoki, trudności w mineralizacji kości

Witaminy rozpuszczalne w wodzie

B1 – tiamina (nierafinowane ziarna zbóż)	wpływ na układ nerwowy, mięśnie szkieletowe, mięsień sercowy	neopirytiamina – konkuruje z witaminą B1 (skrzyp polny, ryż) tiaminaza – rozkłada witaminę B1 (surowe mięso ryb słodkowodnych, ostrygi)	beri-beri (zapalenie wielonerwowe)
B2 – ryboflawina (drożdże, wątroba, nerki)	wpływ na skórę, układ nerwowy, wchłanianie jelitowe	chlororyboflawina, galaktoflawina	stany zapalne skóry i błon śluzowych, światłowstręt, zahamowanie wzrostu
B5 – kwas pantotenowy (niepolerowane ziarna zbóż, rośliny strączkowe, otręby pszenne, drożdże)	wspomaganie pracy serca, zdolności do koncentracji, poprawianie stanu skóry	kwas tiopanowy – kwas pantotenosulfonowy	zmęczenie, ospałość, podatność na infekcje, nadciśnienie; hamowanie wzrostu bakterii,
B6 – pirydoksyna (wątroba, makrela, jaja, awokado, mięso)	wpływ na stan skóry, układ nerwowy i krwionośny	linatyna – tworzenie nieprzyswajalnych kompleksów (niedojrzałe nasiona lnu), hydrazyd kwasu izonikotynowego 4-deoksypirydoksyna	ryzyko chorób sercowo- naczyniowych (np. zawału)
C – kwas askorbinowy (owoce jagodowe i cytrusowe, czerwona papryka, natka pietruszki, ziemniaki)	przeciwutleniacz, wpływ na syntezę kolagenu, stan naczyń krwionośnych	oksydaza askorbinowa (surowe ogórki) kwas glukaskorbinowy	szkorbut, krwotoki podskórne
H (B7) – biotyna (mleko, warzywa, drożdże, wątroba)	wpływ na stan skóry, układ nerwowy	awidyna – wiąże witaminę H (surowe białko jaj) streptawidyna	choroby skórne, układu nerwowego (depresja), pokarmowego, ból mięśni
PP (B3) – niacyna (źródło – tryptofan, mięso, orzechy, ziarna zbóż)	wspomaganie układu krwionośnego, pokarmowego, nerwowego, wpływ na stan skóry	3-acetylopirydyna, kwas β-pirydyno-3-sulfonowy i jego amid	pelagra (pękanie i łuszczenie skóry)

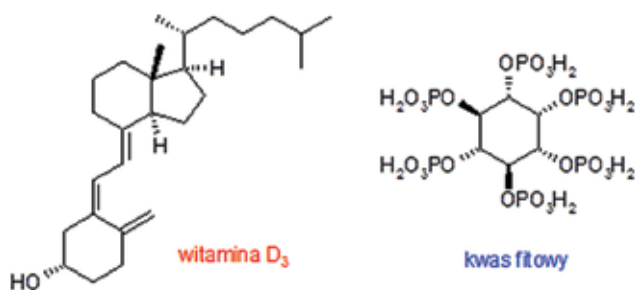
Historia antywitamin

Historia badań nad antyvitaminami ściśle powiązana jest z ustalaniem przyczyn chorób wynikających z awitaminozy, które stały się bodźcem do syntezy analogów witamin. W takim też ujęciu antyvitaminy zostaną w niniejszym artykule przedstawione. Zanim jednak syntetyczne antyvitaminy otrzymano, pierwszą substancję o właściwościach antywi-

taminowych wyodrębniono ze źródeł naturalnych. W latach 20-tych XX wieku Mellanby zaobserwował, że karmienie szceniąt płatkami zbożowymi pogarsza stan uwapnienia ich kości [4]. Substancję o działaniu antagonistycznym w stosunku do witaminy D angielski badacz i lekarz nazwał toksaminą. Dopiero dekadę później ustalono, że składnikiem zboża o działaniu przeciwnym do witaminy D był kwas fitowy, chelatujący jony wapnia, a więc uniemożliwiający ich

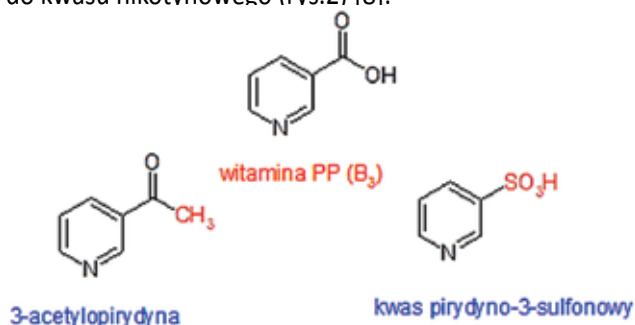


przyswajanie, a co za tym idzie, pogarszający mineralizację kości (rys.1) [5, 6].



Rys. 1. Witamina D₃ i jej antywitamina (kwas folowy)

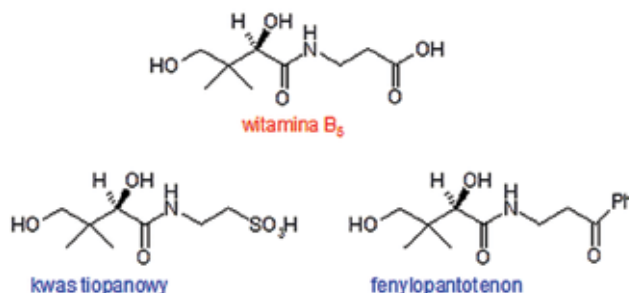
Elvehjem et al. w 1937 roku dowiedli, że pelagra jest wynikiem niedoboru kwasu nikotynowego, zaś prowadząc badania nad analogami kwasu nikotynowego, odkryli 3-acetylopirydynę – związek znoszący działanie witaminy PP, czyli antywitaminę kwasu nikotynowego [7]. Podążając ich tropem McIlwain otrzymał sulfonowe analogi kwasu nikotynowego: kwas pirydyno-3-sulfonowy i jego amid, które również posiadały aktywność antywitaminową w stosunku do kwasu nikotynowego (rys.2) [8].



Rys. 2. Witamina PP i jej antywitaminy (3-acetylopirydyna, kwas pirydyno-3-sulfonowy)

Z kolei Snell zainspirowany badaniami McIlwaina grupę sulfonową wprowadził do cząsteczki kwasu pantotenowego – tak powstała pierwsza antywitamina B₅, czyli kwas tiopanowy [9]. Poprzez żmudne i systematyczne prace syntetyczne nad analogami witamin, zwłaszcza PP, B₅, B₉ amerykańscy badacze szybko dowiedli pewnej zależności, dotyczącej podstawienia grupy karboksylowej (COOH) sulfonową (SO₃H), która to wymiana za każdym razem prowadziła do odwrócenia właściwości biologicznych nowych analogów w stosunku do aktywności cząsteczek macierzystych. Podobne przeciwstawne działanie uzyskano również, zastępując grupę karboksylową (COOH) funkcją ketonową (COR) tak, jak to zostało pierwotnie osiągnięte dla 3-ace-

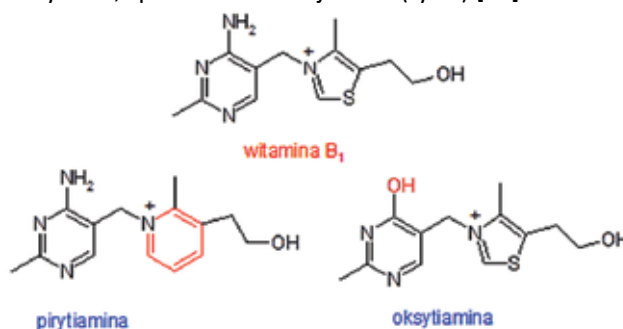
tylopirydyny, a następnie w przypadku aminoacetofenonu (antywitamina B₉), jak i fenylopantotenonu (antywitamina B₅) (rys.3) [10, 11].



Rys. 3. Witamina B₅ i jej antywitaminy (kwas tiopanowy, fenylopantotenon)

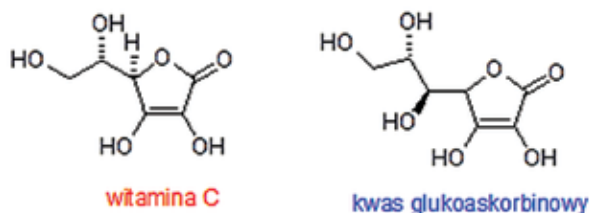
Pierwotne zastosowania antywitamin

Antywitaminy, jak już to było wspomniane, służyły początkowo do wywoływania świadomych niedoborów witamin, których skutki badano u bakterii, zwierząt, ludzi w celu zrozumienia zachodzących przemian metabolicznych, jak i poznania towarzyszących im zmian patofizjologicznych. Woolley and White w 1943 r. podając pirytyaminę (antywitaminę B₁) myszom, zaobserwowali, że zwierzęta już po kilku dniach nie były w stanie stanąć na tylnych łapach i przewracali się, gdy próbowały to zrobić. Szybko stały się też drażliwe, straciły apetyt, a na koniec wpadały w konwulsje i umierały (rys.4) [12]. Podanie tiaminy odwracało skutki wywołane przez pirytyaminę, nawet w zaawansowanym stadium choroby. Autorzy odnotowali również, że pirytyamina posiada aktywność antibakteryjną, która też jest znoszona po podaniu tiaminy. Nieco później ustalono, że pirytyamina jest jedną z najsilniejszych antywitamin B₁ [13], podobnie jak i oksytiamina, która podawana zwierzętom wywołuje u nich szereg toksycznych objawów, m. in. ospałość, utratę masy ciała, spowolnienie akcji serca (rys.4) [14].



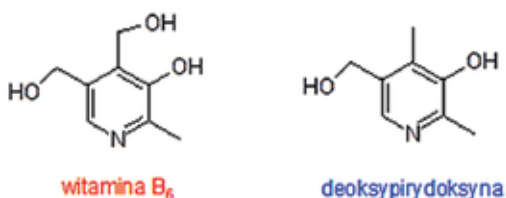
Rys. 4. Witamina B₁ i jej antywitaminy (pirytyamina i oksytiamina)

W przypadku kwasu glukoaskorbinowego będącego antywitaminą C, jego oddziaływanie na myszy nie było takie oczywiste. Myszy bowiem nie zapadały na szkorbut, bo zaspokajały zapotrzebowanie na witaminę C z własnych zasobów. Jednakże podanie myszom kwasu glukoaskorbinowego wywoływało u tych zwierząt doświadczalnych skutki niedoboru witaminy C, objawiające się w postaci skorbutu (rys.5) [15]. Suplementacja witaminy C była w stanie odwrócić niekorzystne zmiany.



Rys. 5. Witamina C i jej antywitamina (kwas glukoaskorbinowy)

Wpływ niedoboru witaminy B6 na organizm ludzki badano w latach 50-tych XX wieku z udziałem deoksypirydoksyny – antagonisty B6, dzięki czemu ustalono, że indukowany deficyt tej witaminy wywołuje zmiany skórne, ale też zaburza działanie układu nerwowego (rys.6) [16].



Rys. 6. Witamina B6 i jej antywitamina (kwas deoksypirydoksyna)

Klasyfikacja antywitamin

Z biegiem czasu, w miarę rozwoju nowych technik i metod poznawczych, wyjaśniano mechanizm działania witamin i antywitamin, jak również odkryto nowe możliwości ich zastosowań. Próba uporządkowania istniejących antywitamin została podjęta w latach 70-tych ubiegłego wieku przez Somogyi'ego i Trautner'a [2]. Nie była to sprawa łatwa, jako że znane antywitamina, z powodu swojej strukturalnej i mechanistycznej złożoności, wymykały się jakiegokolwiek klasyfikacji. Ostatecznie, zostały podzielone na dwie grupy w oparciu o sposób działania. Taki podział antywitamin funkcjonuje skądinąd do dnia dzisiejszego (tabela 2) [17]. Być może przeżywany obecnie renesans zainteresowania

antywitaminami, po blisko 30-letniej przerwie, przyniesie w tej kwestii jakieś zmiany.

Klasyfikacja antywitamin wg Somogyi'ego, jak już to było wspomniane, wyróżnia dwa typy antywitamin, a mianowicie typ I – klasa A, czyli inhibitory (pierwotnie wg Somogyi'ego analogi strukturalne) oraz typ II – klasa B, czyli modyfikatory strukturalne. Inhibitory klasy A to w istocie analogi strukturalne witamin, które hamują funkcje białek, uczestniczących w szlakach metabolicznych witamin poprzez kompetycyjne wiązanie się z nimi. To głównie antywitamina należące do klasy A wg Somogyi, dają one, jak do tej pory, najciekawsze możliwości zastosowań praktycznych. Z kolei modyfikatory strukturalne klasy B posiadają różnorodną strukturę i rolę fizjologiczną. Nie współzawodniczą bezpośrednio z odpowiadającymi im witaminami, ale mogą np. ograniczać efektywność ich działania poprzez destrukcję lub zablokowanie możliwości utworzenia formy aktywnej, czy też uniemożliwiać wychwyt lub transport witamin przez błonę komórkową.

Co więcej, klasa A to cząsteczki pomocnicze białek zaangażowanych w biosyntezę, komórkowe dostarczanie czy enzymatyczne transformacje witamin (jak np. pirytyamina – syntetyczny, niefunkcjonalny analog tiaminy – witaminy B1). W przeciwieństwie do klasy A, cząsteczki klasy B nie są bezpośrednio zaangażowane w szlak przemian enzymatycznych witamin, tylko odpowiadają za przekształcenie cząsteczki danej witaminy w jej niefunkcjonalny odpowiednik. Przekształcenie prowadzące do nieaktywnej formy witaminy można osiągnąć na różne sposoby, albo w wyniku strukturalnej modyfikacji samej witaminy, bądź poprzez zablokowanie wymaganych do jej aktywności dodatkowych kofaktorów takich, jak jony metali. Przykładami modyfikatorów strukturalnych są zarówno małe cząsteczki (kwas fitowy), jak i duże białka (tiaminaza – enzym obecny w niektórych rybach i roślinach, który indukuje nieodwracalną degradację B12). W podobny sposób streptawidyna, działając bezpośrednio na strukturę docelowej witaminy, indukuje tworzenie kompleksów supramolekularnych antywitamina-witamina, jakie obserwuje się dla dimeru streptawidyna-biotyna. Taki typ modyfikacji strukturalnej przeszkadza dalszemu rozpoznaniu cząsteczkowemu i wychwytowi komórkowemu witaminy.



Tabela 2. Klasyfikacja antywitamin wraz z przykładami komercyjnie dostępnych substancji o aktywności antyvitaminowej.

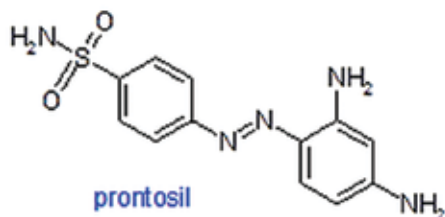
	Sposób działania	Przykłady	Cel terapeutyczny		Zastosowanie
Klasa A inhibitory	A1 inhibitory biosyntezy witamin	prontosil sulfanilamid	B9	syntetaza dihydropteroilowa (DHPS)	lek bakteriostatyczny
	A2 inhibitory wchłaniania i transportu	amprolium	B1	defosforylacja pirofosforanu tiaminy	kokcydiostatyk (weterynaria)
	A3 inhibitory enzymów uczestniczących w szlaku metabolicznym witaminy	warfaryna acenokumarol	K	reduktaza epoksydu witaminy K (VKOR)	lek antykoagulacyjny (pierwotnie pestycyd)
		metotreksat aminopteryna	B9	reduktaza dihydrofolianowa (DHFR)	lek antyproliferacyjny i antybakteryjny nowotwory, transplantologia, reumatoidalne zapalenie stawów, łuszczyca
		metronidazol	B1	pirofosfokinaza tiaminy	lek przeciwpasożytniczy i przeciwbakteryjny
		metsulfuron metylu	B1	syntaza kwasu hydroksoctowego zależna od pirofosforanu tiaminy	herbicyd
Klasa B modyfikatory	modyfikatory strukturalne	klomazon	B1	synteza 5-fosforanu deoksyceulozy	herbicyd
		kwas fitowy	D	kofaktor jonów metali Ca^{2+} , Zn^{2+} , Fe^{2+}	środek antyodżywczy
		streptawidyna	H	biotyna	analiza biochemiczna; biotechnologia
		izoniazyd	B6	nieaktywny kompleks z pirydoksyną	lek antybakteryjny (mykobakterie – gruźlica)

Antyvitaminy o komercyjnym potencjale

Antyvitaminy stały się niezwykle użyteczne w odślanianiu skomplikowanych łamigłówek Natury. To dzięki nim poznano szlaki metaboliczne witamin, ale znacząca rola antyvitamin wynika przede wszystkim z ich zastosowań medycznych bądź agrarnych. Antyvitaminy dają przede wszystkim wiele możliwości terapeutycznego wykorzystania w leczeniu chorób powiązanych ze szlakami metabolicznymi witamin, co zaowocowało otrzymaniem szerokiej

gamy leków, od antykoagulantów, poprzez antybiotyki, po środki przeciwnowotworowe. Wart wspomnienia jest chociażby prontosil – lek z grupy sulfonamidów o aktywności antyvitaminowej. Odkryty przez Domagka w 1935 r. prontosil – barwnik azowy – był pierwszym dostępnym w handlu środkiem przeciwbakteryjnym dla ludzi, a także źródłem inspiracji do poszukiwania innych leków sulfonamidowych o właściwościach przeciwbakteryjnych (rys.7) [18]. Domagk, skądinąd urodzony w Łagowie (woj. lubuskie), otrzymał za to odkrycie Nagrodę Nobla w 1939 r. Prontosil

zainicjował nie tylko erę sulfonamidów, ale zintensyfikował szeroko zakrojone badania nad analogami witamin, które wkrótce doprowadziły do wprowadzenia na rynek leków przeciwnowotworowych (metotreksat i aminopteryna – antywitaminy B9).



Rys. 7. Struktura prontosilu

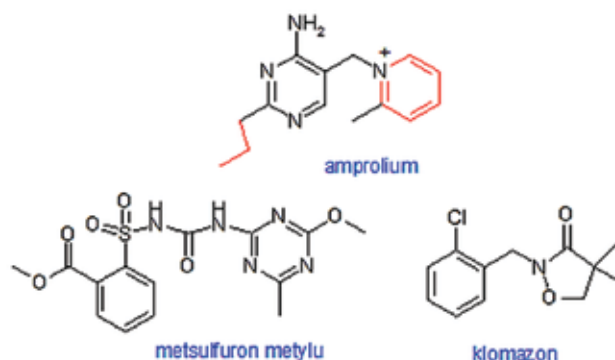
Od czasu odkrycia prontosilu wiele antyvitamin zostało klinicznie przetestowanych, ale w zasadzie tylko nieliczne zostały zatwierdzone jako leki, głównie te, wpływające na szlak metaboliczny witaminy K i B9 [17], co nie znaczy, że skutecznych środków terapeutycznych nie poszukiwano i wśród innych antyvitamin. Już np. w latach 40-tych obserwowano, że kwas tiopanowy (antywitamina B5) chroni szczury przed infekcjami bakteryjnymi wywołanymi przez paciorkowce (*Streptococcus*), ale działanie to było zbyt słabe, aby mogło znaleźć terapeutyczne zastosowanie [19]. Z kolei fenylopantotenon (antywitamina B5) wykazywał aktywność antymalaryczną porównywalną z aktywnością chininy [20], jak również posiadał działanie przeciwpasożytnicze. Natomiast 2,3-dichloronaftochinon (antywitamina K), w odróżnieniu od znanych antykoagulantów warfaryny i acenokumarolu, okazał się dobrym środkiem przeciwgrzybiczym [21]. Sama warfaryna, zanim została zarejestrowana jako środek leczniczy, była trutką na szczury i pestycydem (rys.8) [22].



Rys. 8. Witamina K i jej antywitaminy (2,3-dichloronaftochinon, warfaryna)

Stosowany od lat 50-tych XX wieku w leczeniu gruźlicy izoniazyd (hydrazyd kwasu izonikotynowego) to antywi-

mina B6, ponieważ tworzy z pirydoksyną nieaktywne połączenia, unieczynniając ją. Wśród antyvitamin B1 znajduje się metronidazol, chemioterapeutyk do zwalczania infekcji pasożytniczych, hamujący aktywność pirofosfokinazy tiaminy [23] oraz amprolium, który utrudnia wchłanianie i transport witaminy B1 [24]. Amprolium jest kokcydiostatkiem dodawanym do pasz, zapobiegającym chorobie pasożytniczej zwierząt, wywołanej przez pierwotniaki z rodzaju *Eimeria*. Poza tym do antyvitamin B1 zalicza się herbicydy takie, jak metsulfuron metylu, inhibujący zależną od tiaminy syntezę kwasu hydroksyoctowego [25] oraz kłomazon wpływający na biosyntezę roślinnych terpenów (rys.9) [26].



Rys. 9. Handlowo dostępne antywitaminy B1 (amprolium, metsulfuron metylu, kłomazon)

Antagonistami witamin są również antybiotyki strukturalnie niepowiązane z witaminami, które je dezaktywują, np. działanie witaminy K zmniejszają tetracykliny, a neomycyna powoduje jej hipowitaminozę. Antyvitaminą C jest penicylina. Z kolei chloramfenikol i tetracykliny wykazują działanie antagonistyczne w stosunku do witamin grupy B. Poza tym erytromycyna, nowobiocyna i wankomycyna utrudniają przyswajanie witamin B i C [3].

Najmniej szczęścia z punktu widzenia komercyjnych zastosowań, zwłaszcza mając na uwadze wysiłek włożony w syntezę tak dużej liczby analogów, mieli jak dotąd, kandydaci z rodziny antyvitamin B12, ponieważ mimo wielu starań, żaden z nich nie został jeszcze wprowadzony na rynek. Obserwowane obecnie odrodzenie zainteresowania badaniami nad witaminą B12, może wkrótce tę sytuację zmienić [27].

Posumowanie

Antywitaminy łączono początkowo z groźnymi, a nawet śmiertelnymi chorobami. Jednak pomimo tej pierwszej, nieatrakcyjnej skądinąd oceny, badania nad antyvitaminami doprowadziły do znaczących, często wręcz ekscytujących



odkryć, koniecznych do poznania i zrozumienia wielu szlaków metabolicznych ważnych dla życia i zdrowia człowieka. Antyvitaminy stały się inspiracją do opracowywania leków przeciwnowotworowych, przeciwzkrzepowych i antybiotyków, a także środków stosowanych w rolnictwie i weterynarii.

Dający się aktualnie zauważyć trend powrotu do koncepcji antyitamin ściśle wiąże się z odkryciem roli rybo-przełączników w regulacji szlaków metabolicznych [28-31]. Ryboprzełączniki (*riboswitches*) to fragmenty sekwencji mRNA, które kontrolują ekspresję określonych genów w odpowiedzi na różne stężenia metabolitów, którymi mogą być właśnie witaminy. Znany jest ryboprzełącznik wiążący tiaminę (B1), ryboprzełącznik zależny od mononukleotydu flawinowego – koenzymu B2, czy ryboprzełącznik powiązany z adenozylokobalaminą – aktywną formą B12. Ryboprzełączniki popularne są przede wszystkim wśród bakterii, ale też grzybów i roślin, które w ten sposób regulują syntezę i transport witamin (u człowieka zidentyfikowano dotąd tylko dwa rodzaje ryboprzełączników). Najbardziej rozpowszechniony ryboprzełącznik bakteryjny, oznaczony jako THI-BOX, zależny jest od pirofosforanu tiaminy. THI-BOX występuje również u innych organizmów eukariotycznych. Wzrost stężenia pirofosforanu tiaminy prowadzi do obniżenia ekspresji genów odpowiedzialnych za syntezę tiaminy. Sekwencja części wiążącej THI-BOX jest bardzo zachowawcza u różnych organizmów: bakterii, grzybów, roślin. Z tego względu ryboprzełączniki wydają się być interesującym celem terapeutycznym, ponieważ ewentualne leki nakierowane na nie, nie powinny wykazywać znaczących efektów ubocznych u ludzi. Poza tym z powodu swej wysokiej specyficzności ryboprzełączniki mogą służyć jako narzędzia diagnostyczne (sensory). Duże nadzieje związane są również z projektowaniem sztucznych ryboprzełączników, które rozpoznawałyby różne cząsteczki, niekoniecznie naturalne metabolity, bo to pozwoliłoby ingerować w ekspresję określonego genu, bez zaburzenia pozostałych szlaków metabolicznych w organizmie.

Biorąc to wszystko pod uwagę trzeba stwierdzić, że dla witamin i ich antyitamin powstały nowe, interesujące obszary twórczych eksploatacji, których finał może przynieść nowe, zaskakujące odkrycia.

Literatura

- [1] Wuest H. M., 1962, The history of thiamine, *Ann. N.Y. Acad. Sci.*, 98, 385-400.
- [2] Somogyi J. C., Trautner K., Vitamine, Vol. 3 (eds.: R. Ammon, W. Dirscherl), Thieme, Stuttgart 1974, 10-138.
- [3] Truchliński J., 1997, Antyvitaminy jako substancje naturalne pożywienia oraz jako ksenobiotyki, *Medycyna Weterynaryjna*, 53, 490-493.
- [4] Mellanby E., 1926, The presence in foodstuffs of substances having specific harmful effects under certain conditions, *J. Physiol.*, 61, XXIV-XXV.
- [5] Bruce H. M., Callow R. K., 1934, Cereals and rickets. The role of inositolhexaphosphoric acid, *Biochem. J.*, 28, 517-528.
- [6] Harrison D. C., Mellanby E., 1939, Phytic acid and the rickets-producing action of cereals, *Biochem. J.*, 33, 1660-1680.
- [7] Woolley D. W., Strong F. M., Madden R. J., Elvehjem C. A., 1938, Anti-blacktongue activity of various pyridine derivatives, *J. Biol. Chem.*, 124, 715-723.
- [8] McIlwain H., 1940, Pyridine-3-sulphonic acid and its amide as inhibitors of bacterial growth, *Brit J. Exp. Path.*, 21, 136-147.
- [9] Snell E. E., 1941, A specific growth inhibition reversed by pantothenic acid., *J. Biol. Chem.*, 139, 975-976.
- [10] Woolley D. W., 1945, Production of nicotinic acid deficiency with 3-acetylpyridine, the ketone analogue of nicotinic acid, *J. Biol. Chem.*, 157, 455-459.
- [11] Woods R., 1947, Antivitamins, *Am. J. Dig. Dis.*, 14, 40-44.
- [12] Woolley D. W., White A. G., 1943, Production of a thiamine deficiency disease by the feeding of a pyridine analogue of thiamine, *J. Biol. Chem.*, 149, 285-289.
- [13] Woolley D. W., White A. G., 1943, Selective reversible inhibition of microbial growth with pyrithiamine, *J. Exp. Med.*, 78, 489-497.
- [14] Boros L. G., Puigjaner J., Cascante M., Lee W. N., Brandes J. L., Bassilian S., Yusuf F. I., Williams R. D., Muscarella P., Melvin W. S., Schirmer W. J., 1997, Oxythiamine and dehydroepiandrosterone inhibit the nonoxidative synthesis of ribose and tumor cell proliferation, *Cancer Res.*, 57, 4242-4248.
- [15] Woolley D. W., Krampitz L. O., 1943, Production of a scurvy-like condition by feeding of a compound structurally related to ascorbic acid, *J. Exp. Med.*, 78, 333-339.
- [16] Mueller J. F., Vilter R. W., 1950, Pyridoxine deficiency in human beings induced with desoxypyridoxine, *J. Clin. Invest.*, 29, 193-201.
- [17] Zelder F., Sonnay M., Prieto L., 2015, Antivitamins for medicinal applications, *ChemBioChem*, 16, 1264-1278.
- [18] Domagk G., 1935, Ein Beitrag zur Chemotherapie der Bakteriellen Infektionen, *Angew. Chem.*, 48, 657-667.
- [19] McIlwain, H., Hawking F., 1943, Chemotherapy by blocking bacterial nutrients, Anti-streptococcal activity of pantoilaurine, *Lancet*, 1, 449-451.
- [20] Woolley D. W., Collyer M. L., 1945, Phenyl pantothenone, an antagonist of pantothenic acid, *J. Biol. Chem.*, 159, 263-271.
- [21] Tee Horst W. P., Felix E. L., 1943, 2,3-Dichloro-1,4-naphthoquinone, *Ind. and Eng. Chem.*, 35, 1255-1259.
- [22] Drews J., 2000, Drug discovery: a historical perspective, *Science*, 287, 1960-1964.
- [23] Agyei-Owusu K., Leeper F. J., 2009, Thiamin diphosphate in biological chemistry: analogues of thiamin diphosphate in studies of enzymes and riboswitches, *FEBS J.*, 276, 2905-2916.
- [24] Ruff M. D., Garcia R., Chute M. B., Tamas T., 1993, Effect of amprolium on production, sporulation, and infectivity of *Eimeria* oocysts, *Avian Dis.*, 37, 988-992.
- [25] McCourt J. A., Pang S. S., King-Scott J., Guddat L. W., Duggleby



R. G., 2006, Herbicide-binding sites revealed in the structure of plant acetohydroxyacid synthase, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA*, 103, 569-573.

[26] Mueller C., Schwender J., Zeidler J., Lichtenthaler H. K., 2000, Properties and inhibition of the first two enzymes of the non-mevalonate pathway of isoprenoid biosynthesis, *Biochem. Soc. Trans.*, 28, 792-793.

[27] Zelder F., 2015, Recent trends in the development of vitamin B12 derivatives for medicinal applications, *Chem. Commun.* 51, 14004-14017.

[28] Bocobza S. E., Aharoni A., 2008, Switching the light on plant riboswitches, *Trends Plant Sci.*, 13, 526-533.

[29] Pieczyński M., Bielewicz D., Dolata J., Szwejkowska-Kulińska Z., 2010, Zastosowanie cząsteczek RNA w modelowaniu ekspresji wybranych genów, *Biotechnologia*, 3, 7-28.

[30] Bugała K., Żywicki M., Wyszko E., Barciszewska M. Z., Barciszewski J., 2005, Przełączniki RNA, *Postępy Biochemii*, 51, 111-119.

[31] Klug G., 2014, Beyond catalysis: vitamin B12 as a cofactor in gene regulation, *Mol. Microbiol.*, 91, 635-640. ●

Joanna Katarzyńska

joanna.katarzynska@p.lodz.pl

Instytut Chemii Organicznej, Wydział Chemiczny, Politechnika Łódzka

Antywitaminy K i B9 w zastosowaniach medycznych

Witaminy i antywitaminy z powodu swych wzajemnych relacji, uzupełniają się. Podawanie antyvitamin prowadzi do specyficznych transformacji metabolicznych i oferuje wiele istotnych terapeutycznych możliwości. Większość witamin wchodzi w skład koenzymów, stąd też antywitaminy mogą blokować cały koenzym, ale i katalizowany proces. Antywitaminy mogą mieć różne mechanizmy działania, które prowadzą do niszczenia witamin lub ich unieczynnienia w wyniku tworzenia nierozpuszczalnych kompleksów, ale też zakłócają wchłanianie bądź szlaki metaboliczne, w których witaminy uczestniczą. Często antywitaminy są po prostu inhibitorami kompetycyjnymi, wpływającymi na przebieg reakcji enzymatycznych w sposób odwracalny, co oznacza, że dostarczenie dużej ilości witaminy znosi to działanie. Antyvitaminami dla jednej witaminy mogą być związki o różnej budowie [1].

Z punktu widzenia medycznych zastosowań najbardziej interesujące są antywitaminy K i B9. Wybrane przykłady zatwierdzonych leków o charakterze antyvitamin K i B9 zostały zebrane w tabeli 1 (na podst. kanadyjskiej bazy danych www.drugbank.ca) [1]. Dlatego też to właśnie antywitaminy K oraz B9 zostaną pokrótce omówione poniżej z uwzględnieniem opisu szlaków metabolicznych macierzystych cząsteczek.

Antywitaminy K

Antywitaminy K przeciwdziałają skutkom fizjologicznym wywoływanym w organizmie za pośrednictwem witaminy K, która określana jest mianem czynnika przeciwkrwotocznego. Sama witamina K została odkryta na początku 20-tego wieku przez Dam'a [2]. Wkrótce, dzięki intensywnym bada-

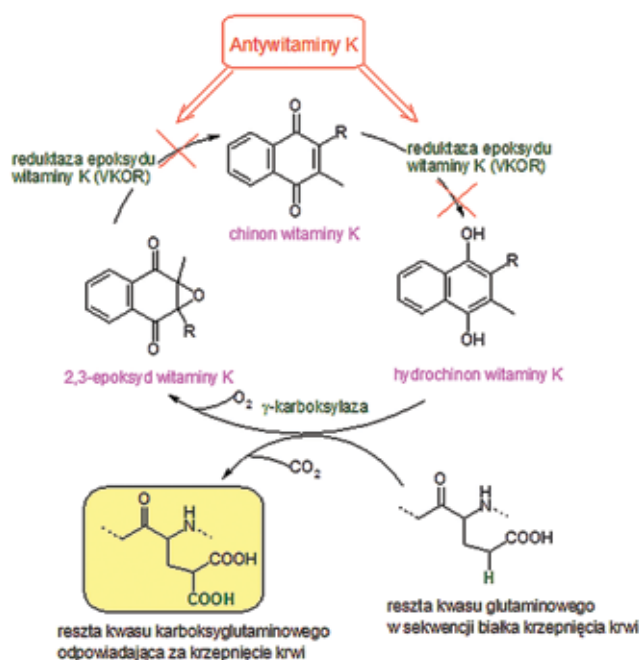
Tabela 1. Przykłady zarejestrowanych leków o aktywności antyvitaminowej (www.drugbank.ca.)

Nazwa substancji aktywnej	Cel terapeutyczny	Typ klasyfikacji uwzględniający sposób działania
metotreksat	witamina B9	A3
trimetreksat	witamina B9	A3
permetreksed	witamina B9	A3
dapson	witamina B9	A1
sulfanilamid	witamina B9	A1
sulfametoksazol	witamina B9	A1
warfaryna	witamina K	A3
dicumarol	witamina K	A3
fenindion	witamina K	A3
acenokumarol	witamina K	A3

niom wykazano, że bierze ona udział w metabolizmie kości (w syntezie białek kości, np. osteoklacy) oraz kaskadzie warunkującej zjawisko krzepnięcia krwi. Jednak dopiero począwszy od lat 70-tych, po odkryciu protrombiny (czynnik krzepnięcia II), dokładnie wyjaśniano i ustalano rolę oraz specyficzny mechanizm działania witaminy K [3]. Okazało się, że witamina K jest kofaktorem dla białek krzepnięcia krwi (czynniki II, VII, IX, X), odpowiedzialnym za potranslacyjną karboksylację obecnych w ich strukturze reszt kwasu glutaminowego do kwasu γ -karboksylglutaminowego. Ta specyficzna modyfikacja ma zasadnicze znaczenie w pro-



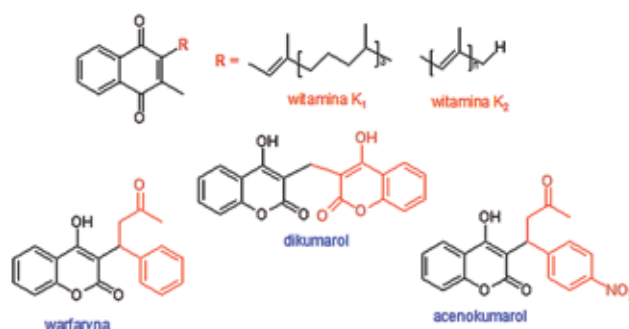
cesie krzepnięcia krwi z powodu promowania interakcji białek krzepnięcia z jonami wapnia Ca^{2+} [4]. Chelatowanie jonów wapniowych umożliwia wiązanie białek krzepnięcia z fosfolipidami na powierzchni błony. W następstwie mogą one być wydzielone z wątroby do krwi krążącej, dzięki czemu dochodzi do koagulacji. Reakcja karboksylacji reszt kwasu glutaminowego, katalizowana przez enzym γ -karboksylazę, wymaga obecności tlenu, dwutlenku węgla oraz współdziałania kofaktora, czyli witaminy K o strukturze hydrochinonu (zredukowanej) (rys. 1). Postuluje się, że w procesie tym istotną rolę odgrywa zasadowa forma hydrochinonu witaminy K, która jako reaktywny produkt pośredni deprotonuje cząsteczkę kwasu glutaminowego, umożliwiając jej reakcję z CO_2 , a tym samym utworzenie dikarboksylowej pochodnej. Z kolei sam hydrochinon ulega 4-elektronowemu utlenieniu, prowadzącemu do powstania 2,3-epoksydu witaminy K. Zaś utworzony epoksyd, w wyniku działania enzymu – reduktazy epoksydu witaminy K (VKOR), zostaje zredukowany do postaci chinonowej. Struktura chinonu zredukowana jest w dalszej kolejności do wyjściowej formy witaminy K (hydrochinonu) przez NADH i ta reakcja zamyka cykl witaminy K (rys.1). Dla krzepnięcia krwi, opisany cykl katalityczny ma ogromne znaczenie, albowiem aktywność kilku czynników krzepnięcia jest zależna od opisanej potranslacyjnej modyfikacji, prowadzącej do powstania kwasu γ -karboksylglutaminowego. Dlatego zaburzenia we wspomnianym mechanizmie mogą doprowadzić do istotnych problemów krzepnięcia i być przyczyną śmiertelnych krwotoków.



Rys. 1. Szlak metaboliczny witaminy K z uwzględnieniem miejsc działania znanych antywitamin K – inhibitorów VKOR

W 1920 r. doszło do śmierci bydła na skutek wykrwawienia, spowodowanego spożyciem zgniłego siana z nostrzyka (należącego do tej samej rodziny bobowatych, co koniczyna) [5]. Po 20 latach badań Link ustalił, że związkiem obecnym w zgniłej koniczynie, odpowiedzialnym za wykrwawienie bydła, był dikumarol (rys.2) [6]. Dikumarol okazał się więc substancją charakteryzującą się właściwościami przeciwnymi w stosunku do tych, którymi cechuje się witamina K. Uzyskał miano antywitamins K. Znalazł też szybko zastosowanie w lecznictwie jako środek przeciwkrzepliwy. Odkrycie dikumarolu zintensyfikowało prace badawcze nad poszukiwaniem innych struktur o podobnym działaniu. W ten sposób otrzymano jeszcze kilka innych cząstek o aktywności antykoagulacyjnej, wśród których wymienić należy m.in. warfarynę i acenokumarol o charakterystycznej strukturze kumaryny (rys.2) [7]. Omawiając antywitamins K, nie można też zapomnieć o fungicydzie 2,4-dichloronaftochinonie, odkrytym w latach 40-tych ubiegłego wieku [8].

Mechanizm działania antyvitamin K zakłada inhibowanie enzymu VKOR, odpowiedzialnego za redukcję utlenionej formy witaminy K, w wyniku czego zostaje zablokowana ścieżka odtwarzania tej witaminy (recyklingu). Antyvitaminy K nie są więc antagonistami naturalnej witaminy, tylko blokują enzym, który odpowiada za przywracanie wyjściowej struktury witaminy K, aby ta mogła współuczestniczyć w szlaku aktywującym czynniki krzepnięcia (rys. 1) [9]. Co więcej, suplementacja witaminy K jest w stanie przywrócić naturalny proces krzepnięcia [10].



Rys. 2. Witamina K i jej antywitaminy
(dikumarol, warfaryna, acenokumarol)

Wspomniana już warfaryna, odkryta w latach 40-tych, jest najlepiej znanym i dawniej najczęściej przepisywanym antykoagulantem (rys. 2) [11]. Została wprowadzona pierwotnie na rynek w 1948 r. jako trucizna dla szczurów. W kolejnych latach przeciwwązrowe właściwości warfaryny stały się przedmiotem badań na ludziach, a to z powodu próby samobójczej pewnego rekruta, który przyjął zbyt dużą ilość warfaryny. Udało się go uratować poprzez

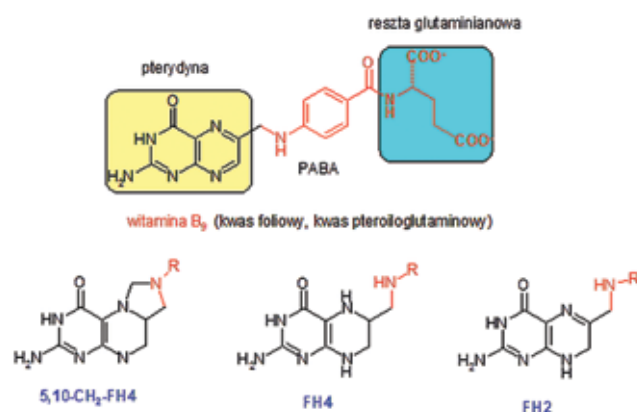
zastosowanie terapii standardowo stosowanej w tamtych czasach w przypadku choroby odnostrzykowej, polegającej na przetoczeniu krwi oraz podaniu znacznych ilości witaminy K jako antidotum. Dzięki temu niedoszły rekrut – samobójca całkowicie powrócił do zdrowia, a warfaryna została zarejestrowana w 1954 r. jako lek do zastosowań u ludzi [6]. Warfaryna, podobnie jak i inne antyvitaminy o strukturze kumarynowej, produkowana jest w postaci mieszaniny racemicznej. Wiadomo jednakże, że izomer S jest około pięć razy aktywniejszy niż izomer R. Oprócz tego warfaryna tym przewyższa dikumarol odkryty w zgniłej koniczynie, że jako pierwszy antykoagulant może być podawana doustnie, dożylnie, domięśniowo, doodbytniczo, a każdy z tych sposobów podania cechuje się podobnym stopniem wchłaniania substancji czynnej [12]. Dzięki temu warfaryna stała się naczelnym lekiem przeciwzakrzepowym, stosowanym w terapii zaburzeń zakrzepowo-zatorowych, w zapobieganiu migotania przedsionków serca oraz przeciwdziałaniu zawałom i udarom [13].

Antyvitaminy K mają jednak też swoje wady. Stosowane przez dłuższy okres czasu mogą wywoływać niepożądane krwawienia, zwłaszcza że wykazują istotne różnice dla zależności: „dawka – odpowiedź biologiczna”. Poza tym wiele czynników, takich jak masa ciała, dieta i alkohol, również wpływa na aktywność antykoagulantów, a szereg leków wchodzi z nimi w interakcję, co ogranicza ich administrację do stosunkowo wąskiego przedziału terapeutycznego [14]. Stąd wzięta się konieczność dalszych poszukiwań skuteczniejszych środków przeciwzakrzepowych o zminimalizowanych działaniach ubocznych. Tak powstała klasa inhibitorów bezpośrednio wiążących się do miejsca aktywnego czynnika krzepnięcia. Wśród nich jest m.in. dabigatran – doustny inhibitor trombiny, który nie wymaga monitorowania i cechuje się ograniczonymi możliwościami wchodzenia w interakcje z innymi lekami [15], jak również rywaroksaban – inhibitor czynnika krzepnięcia Xa [16]. Nowe środki przeciwzakrzepowe nie zdołały jednak wyeliminować antyvitamin K z terapii, które do dziś są z powodzeniem stosowane w leczeniu udarów.

Antyvitaminy B₉

Antyvitaminy B₉ zmniejszają biodostępność kwasu foliowego i są obecnie stosowane w terapii szerokiego spektrum chorób, począwszy od nowotworów aż do zakażeń bakteryjnych i grzybiczych. Witamina B₉ – kwas foliowy – została wyizolowana po raz pierwszy ze szpinaku (łac. *folium* – liść), ale już nieco wcześniej zauważono, że dodatek drożdży, otrąb, lucerny do pożywienia zwierząt korzystnie wpływa na ich wzrost oraz może zahamować niedokrwistość makrocytową (megaloblastyczną). Kwas

foliowy pod względem chemicznym to kwas pteroioglutaminowy, który składa się z fragmentu pterydyny, kwasu p-aminobenzoowego oraz reszty kwasu glutaminowego (rys.3) [17]. Zredukowana forma witaminy B₉ – kwas N⁵,N¹⁰-metylenotetrahydrofoliowy (5,10-CH₂-FH₄) jest biologicznym źródłem aktywnych grup jednowęglowych o różnym stopniu utlenienia (np. metylowej, formylowej), istotnym z punktu widzenia syntezy nukleotydów i aminokwasów, więc ma duże znaczenie dla wzrostu komórek i replikacji [18]. Ze względu na różnorodność celów terapeutycznych, jak również szerokie spektrum działania, antyvitaminy B₉ mają duży potencjał do stosowania w medycynie: od nowotworów poprzez infekcje bakteryjne i grzybicze [19, 20].

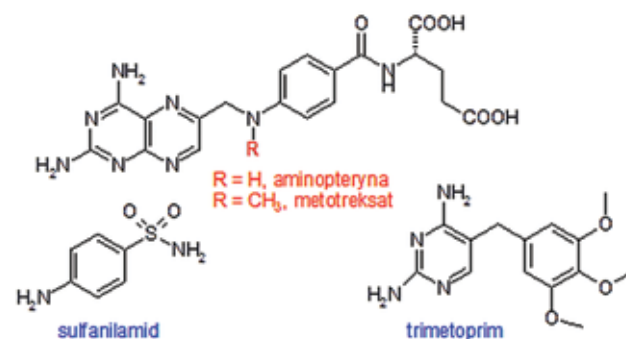


Rys. 3. Kwas foliowy i jego metabolity

Antyvitaminy B₉ wykazują efekt terapeutyczny na różne sposoby [1]:

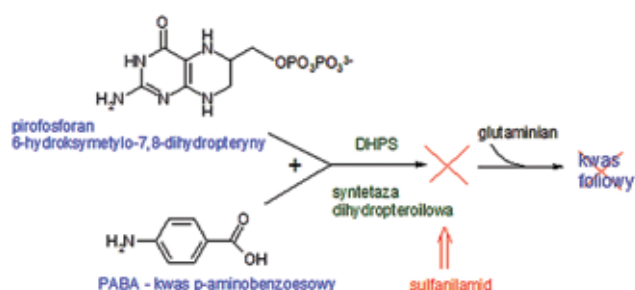
- 1) poprzez zahamowanie biosyntezy kwasu foliowego
- 2) poprzez utrudniony wychwyt komórkowy witaminy B₉
- 3) poprzez blokowanie innych procesów enzymatycznych zależnych od kwasu foliowego.

Sztandarowymi przykładami leków należących do antyvitamin B₉ są: pionierski antybiotyk – sulfanilamid oraz chemioterapeutyk – metotreksat (MTX), które zrewolucjonizowały chemię medyczną (rys.4).



Rys.4. Struktury antyvitamin B₉ stosowanych w terapii przeciwbakteryjnej (sulfanilamid, trimetoprim) i przeciwnowotworowej (metotreksat, aminopteryna)

W 1935 roku (5 Schemat 3E) ustalono, że terapeutycznie aktywnym metabolitem prontosilu – pierwszego leku bakteriobójczego – jest para-aminobenzenosulfonamid (rys.4) [21]. To odkrycie było inspiracją poszukiwania innych leków przeciwbakteryjnych o polepszonej aktywności, należących do rodziny sulfonamidów. Punktem wyjścia była koncepcja związana z różnicami metabolicznymi ssaków i bakterii. Okazało się, że p-aminobenzenosulfonamid jest strukturalnym mimetykiem kwasu p-aminobenzoowego (PABA), określanego mianem „bakteryjnej witaminy” i w związku z tym może z nim konkurować o miejsce aktywne enzymu. PABA potrzebny jest bakteriom do wytwarzania kwasu foliowego, który powstaje w reakcji sprzęgania pirofosforanu 6-hydroksymetylo-7,8-dihydropteryny z kwasem p-aminobenzoowym (PABA), katalizowanej przez enzym – syntetazę dihydropteroilową (DHPS). W komórkach ssaków nie dochodzi do ekspresji DHPS, stąd ssaki nie potrafią wytwarzać kwasu foliowego i muszą go pobierać z pożywienia, jeśli bakterie jelitowe nie produkują go w wystarczającej ilości. Synteza bakteryjnego kwasu foliowego dokonuje się w miejscu, gdzie jest on w danej chwili potrzebny, gdyż bakterie nie mają z kolei rozwiniętego systemu transportu, jaki występuje u ssaków. Właściwości biologiczne sulfonamidów są w takim razie wynikiem kompetycyjnej inhibicji DHPS (rys.5). W konsekwencji zablokowania enzymu komórki bakteryjne nie mogą dłużej wzrastać ani dzielić się. Jednakże bakterie, które potrafią same wytwarzać PABA nie są wrażliwe na sulfonamidy, rozmnażać nie mogą się jedynie te, które korzystają z egzogenego PABA [22].



Rys. 5. Inhibowanie bakteryjnego enzymu DHPS przez sulfanilamid, blokujące syntezę kwasu foliowego (witaminy B9), niezbędnego bakteriom do namnażania

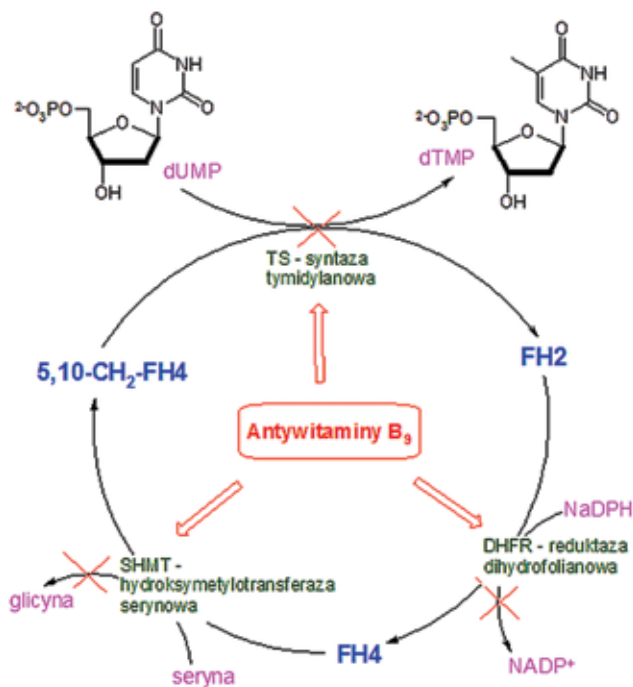
Z biegiem czasu, wiele bakterii nabyło oporności w stosunku do sulfonamidów, więc konieczne było znalezienie innych antybiotyków, jak również zastosowanie preparatów złożonych z substancji o synergistycznym działaniu. Dobrym rozwiązaniem okazało się połączenie sulfonamidów z trimetoprimem (w wyniku zmieszania trimetoprimu z sulfametoksazolem powstał np. *Biseptol*, znany też obec-

nie jako *Bactrim*) (rys.4). Trimetoprim hamuje reduktazę dihydrofolianową bakterii Gram-ujemnych, jednocześnie posiada 10-krotnie słabsze powinowactwo do odpowiedniego enzymu DHFR występującego u ssaków i ludzi, co czyni z niego stosunkowo bezpieczny środek przeciwbakteryjny. Zastosowanie terapii skojarzonej w formie leku dwuskładnikowego (tripetoprim + odpowiedni sulfonamid) wydłuża zarówno czas jego działania, jak i zwiększa skuteczność, ponieważ metabolizm kwasu foliowego blokowany jest jednocześnie w dwóch miejscach cyklu. Dodatkowo opóźniony zostaje też rozwój oporności bakterii na taki lek [23, 24].

Innym przedstawicielem antyvitamin B9 jest metotrexat (MTX) o działaniu cytotoksycznym na komórki ulegające szybkim podziałom (rys.4). Został otrzymany pod koniec lat 40-tych podczas badań nad leczeniem ostrej białaczki [25]. Inhibuje on zależną od kwasu foliowego enzymatyczną transformację, która występuje także w komórkach ssaków, dlatego też oddziałuje również na organizm ludzki.

Aby zrozumieć sposób działania antyvitamin B9, należy przybliżyć rolę witaminy B9 i jej udział we wzroście i funkcjonowaniu komórki (rys. 6). Okazuje się, że tylko zredukowana postać kwasu foliowego jest odpowiedzialna za katalityczną transformację przeniesienia grupy metylowej, która ma miejsce podczas syntezy monofosforanu 2-deoksytymidyny (dTMP) z monofosforanu 2-deoksyurydyny (dUMP). Reakcja prowadząca do powstania dTMP katalizowana jest przez enzym – syntetazę tymidylanową (TS) i wymaga obecności kwasu N⁵,N¹⁰-metylenotetrahydrofoliowego (5,10-CH₂-FH₄). Podczas reakcji przeniesienia grupy metylowej forma 5,10-CH₂-FH₄ zostaje utleniona do dihydrofolianu FH₂, ten zaś zostaje szybko zredukowany do tetrahydrofolianu FH₄, dzięki czemu cykl katalityczny ulega odtworzeniu. Redukcja FH₂ do FH₄ odbywa się z udziałem enzymu – reduktazy dihydrofolianowej (DHFR) oraz fosforanu dinukleotydu nikotynamidoadeninowego (NADPH) jako koenzymu będącego donorem elektronów. FH₄ jest następnie przekształcany do katalitycznie aktywnej formy 5,10-CH₂-FH₄ za pomocą enzymu – hydroksymetylotransferazy serynowej (SHMT) w reakcji przekształcania seryny w glicynę (**seryna + FH₄ = glicyna + 5,10-CH₂-FH₄ + H₂O**).

Prawidłowe współdziałanie wszystkich trzech, powyżej wymienionych enzymów, uczestniczących w przemianie dUMP do dTMP, czyli syntazy tymidylanowej, reduktazy dihydrofolianowej i hydroksymetylotransferazy serynowej, jest warunkiem koniecznym dla prawidłowego przebiegu procesów, związanych ze wzrostem komórki oraz przekazywaniem wewnątrzkomórkowych informacji. Zaburzenia na którymś z etapów cyklu upośledzają biosyntezę DNA i RNA, dlatego też stały się podstawą do racjonalnego projekto-



Rys. 6. Cykl przemian kwasu foliowego z uwzględnieniem miejsc działania antywitamin B₉ (inhibicja enzymów TS, DHFR, SHMT).

wania leków przeciwnowotworowych. Tak powstał m.in. 5-fluorouracyl hamujący aktywność syntazy tymidylanowej [26], czy też aminopteryna hamująca aktywność reduktazy dihydrofolianowej.

Aminopteryna jest strukturalnym analogiem metotrekstatu, charakteryzującym się bezpieczniejszym profilem działania (rys.4). Została odkryta w roku 1948 [27]. Zarówno MTX, jak i aminopteryna różnią się strukturalnie od kwasu foliowego zastąpieniem grupy karbonylowej w pozycji 4 pierścienia pterydyny funkcją aminową. MTX posiada także dodatkowo grupę metylową na atomie azotu N¹⁰ części donorowej natywnej cząsteczki. Te, wydawałoby się niewielkie modyfikacje, 1000-krotnie zwiększają powinowactwo omawianych analogów do enzymu DHFR, prawdopodobnie na skutek tworzenia bardziej efektywnych wiązań wodorowych z białkiem [28]. W konsekwencji obserwuje się efekt cytotoksyczny dla fazy S cyklu komórkowego, który zaburza syntezę zarówno kwasów nukleinowych, jak i aminokwasów. Poważną wadą metotrekstatu i aminopteryny jest fakt, że upośledzony zostaje wzrost nie tylko komórek nowotworowych, ale i komórek zdrowych. Ze względu na toksyczność stosuje się je w ostrej białaczce limfatycznej, czy ostrej białaczce szpikowej. Skuteczność stosowania metotrekstatu została też potwierdzona w terapii niektórych chorób o podłożu autoimmunologicznym (reumatoidalne zapalenie stawów, łuszczyca). Działania niepożądane obserwuje się w przypadku komórek włosów, szpiku kostnego czy błony śluzowej, czyli wszystkich szybko dzielących się – o wy-

sokiej aktywności mitotycznej. Poza tym występuje również zjawisko oporności na lek, związane z mutacjami białek transportujących [23, 24]. Udało się je zredukować dopiero po 40 latach intensywnych badań poprzez wprowadzenie na rynek perimeteksedu – antagonisty kwasu foliowego, oddziałującego z różnymi enzymami: syntazą tymidylanową (TS), reduktazą dihydrofolianową (DHFR) i formylotransferazą rybonukleotydu glicynamidowego (GARFT) [29]. Obecnie stosowana terapia antynowotworowa zakłada też użycie biokonjugatów folianów, które są selektywnie dostarczane do komórek nowotworowych, odznaczających się wysoką ekspresją receptorów białek folianowych na powierzchni [30,31]. Wciąż trwają jednak badania nad nieopornymi antywitaminami B₉ w celu przezwyciężenia istniejących ograniczeń, ponieważ enzymy występujące w szlaku metabolicznym kwasu foliowego nadal są bardzo atrakcyjnym obiektem w poszukiwaniu nowych substancji o działaniu antyproliferacyjnym [29, 30, 32].

Podsumowując, należy jeszcze raz podkreślić, że najczęstszymi celami terapeutycznymi zarejestrowanych środków leczniczych o działaniu antywitaminowym są nadal szlaki metaboliczne witamin K oraz B₉. W ostatnim czasie obserwuje się jednakże wzmożone wysiłki mające na celu opracowanie skutecznych antywitamin B₁₂, które mogłyby także znaleźć zastosowanie w lecznictwie, jako że szlak metaboliczny witaminy B₁₂ jest ściśle powiązany z cyklem przemian B₉.

Literatura:

- [1] Zelder F., Sonnay M., Prieto L., 2015, Antivitamins for medicinal applications, *ChemBioChem*, 16, 1264-1278.
- [2] Dam H., 1935, The antihemorrhagic vitamin of the chick.: occurrence and chemical nature, *Nature*, 135, 652-653.
- [3] Cranenburg E. C. M., Schurgers L. J., Vermeer C., 2007, Vitamin K: the coagulation vitamin that became omnipotent, *Thromb. Haemostasis*, 98, 120-125.
- [4] Hauschka P. V., Lian J. B., Gallop P. M., 1975, Direct identification of the calcium-binding amino acid, gamma-carboxyglutamate, in mineralized tissue, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA*, 72, 3925-3929.
- [5] Schofield F. W., 1922, A brief account of a disease in cattle simulating hemorrhagic septicemia due to feeding sweet clover, *Can. Vet. Record*, 3, 74-78.
- [6] Link K. P., 1959, The discovery of dicumarol and its sequels, *Circulation*, 19, 97-107.
- [7] Griminger P., 1987, Vitamin K Antagonists: The First 50 Years, *J. Nutr.*, 117, 1325-1329.
- [8] Tee Horst W. P., Felix E. L., 1943, 2,3-Dichloro-1,4-naphthoquinone, *Ind. and Eng. Chem.*, 35, 1255-1259.
- [9] Matthews D. A., Alden R. A., Bolin J. T., Freer S. T., Hamlin R., Xuong N., Kraut J., Poe M., Williams M., Hoogsteen K., 1977, Dihydrofolate reductase: x-ray structure of the binary complex with methotrexate, *Science*, 197, 452-455.



- [10] Hanley J. P., 2004, Warfarin reversal, *J. Clin. Pathol.*, 57, 1132-1139.
- [11] Ikawa M., Stahmann M. A., Link K. P., 1944, Studies on 4-hydroxycoumarins. V. The condensation of α,β -unsaturated ketones with 4-hydroxycoumarin, *J. Am. Chem. Soc.*, 66, 902-906.
- [12] Shapiro S., Ciferri F. E., 1957, Intramuscular administration of the anticoagulant warfarin (Coumadin) sodium, *JAMA J. Am. Med. Assoc.*, 165, 1377-1380.
- [13] Ansell J., Hirsh J., Poller L., Bussey H., Jacobson A., Hylek E., 2004, The pharmacology and management of the vitamin K antagonists: the Seventh ACCP Conference on Antithrombotic and Thrombolytic Therapy, *Chest*, 126, 204S-233S.
- [14] Ansell J., Hirsh J., Hylek E., Jacobson A., Crowther M., Paley G., 2008, Pharmacology and management of the vitamin K antagonists: American College of Chest Physicians Evidence-Based Clinical Practice Guidelines (8th Edition), *Chest*, 133, 160S-198S.
- [15] Hankey G. J., Eikelboom J. W., 2011, Dabigatran etexilate: a new oral thrombin inhibitor, *Circulation*, 123, 1436-1450.
- [16] Perzborn E., Roehrig S., Straub A., Kubitz D., Misselwitz F., 2011, The discovery and development of rivaroxaban, an oral, direct factor Xa inhibitor, *Nat. Rev. Drug Discovery*, 10, 61-75.
- [17] Angier R. B., Boothe J. H., Hutchings B. L., Mowat J. H., Semb J., Stokstad E. L. R., Subbarow Y., Waller C. W., Cosulich D. B., Fahrenbach M. J., Hultquist M. E., Kuh E., Seeger N. D., Sickels J. P., Smith J. M. jr., 1946, The structure and synthesis of the liver L. casei, *FactorScience*, 103, 667-669.
- [18] Shive W., Ackermann W. W., Gordon M., Getzendaner M. E., Eakin R. E., 1947, 5(4)-Amino-4(5)-imidazolecarboxamide, a precursor of purines, *J. Am. Chem. Soc.*, 69, 725-726.
- [19] Pereira M. P., Kelley S. O., 2011, Maximizing the therapeutic window of an antimicrobial drug by imparting mitochondrial sequestration in human cells, *J. Am. Chem. Soc.*, 133, 3260-3263.
- [20] G-Dayananandan N., Paulsen J. L., Viswanathan K., Keshipeddy S., Lombardo M. N., Zhou W., Lamb K. M., Sochia A. E., Alverson J. B., Priestley N. D., Wright D. L., Anderson A. C., 2014, Propargyl-linked antifolates are dual inhibitors of *Candida albicans* and *Candida glabrata*, *J. Med. Chem.*, 57, 2643-2656.
- [21] Trefouel J., Trefouel J., Nitti F., Bovet D., 1935, Activite du p-aminophenylsulfamide sur les infections streptococciques experimentales de la souris et du lapin, *CR Soc. Biol.*, 120, 756-758.
- [22] Stokstad E. L. R., Jukes T. H., 1987, Sulfonamides and folic acid antagonists: a historical review, *J. Nutr.*, 117, 1335-1341.
- [23] Zejca A., Gorczyca M., *Chemia leków*, Wydawnictwo Lekarskie PZWL, wyd. II, Warszawa 2004.
- [24] Murray R. K., Granner D. K., Mayes P. A., Rodwell V. W., *Biochemia Harpera*, Wydawnictwo Lekarskie PZWL, Warszawa 2002.
- [25] Smith J. M., Cosulich D. B., Hultquist M. E., Seeger D. R., 1948, The chemistry of certain pteroylglutamic acid antagonists, *Trans. N. Y. Acad. Sci.*, 10, 82-83.
- [26] Heidelberger C., Chaudhuri N. K., Danneberg P., Mooren D., Griesbach L., Duschinsky R., Schnitzer R. J., Plevin E., Scheiner J., 1957, Fluorinated pyrimidines, a new class of tumour-inhibitory compounds, *Nature*, 179, 663-666.
- [27] Farber S., Diamond L. K., Mercer R. D., Sylvester R. F., Wolff J. A., 1948, Temporary remissions in acute leukemia in children produced by folic acid antagonist, 4-aminopteroyl-glutamic acid (Aminopterin), *N. Engl. J. Med.*, 238, 787-793.
- [28] Rajagopalan P. T. R., Zhang Z. Q., McCourt L., Dwyer M., Benkovic S. J., Hammes G. G., 2002, Interaction of dihydrofolate reductase with methotrexate: Ensemble and single-molecule kinetics, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA*, 99, 13481-13486.
- [29] Visentin M., Zhao R., Goldman I. D., 2012, Antifolates, *Hematol. Oncol. Clin. North Am.*, 26, 629-648.
- [30] Golani L. K., George C., Zhao S., Raghavan S., Orr S., Wallace A., Wilson M. R., Hou Z., Matherly L. H., Gangjee A., 2014, Structure-activity profiles of novel 6-substituted pyrrolo[2,3-*d*]pyrimidine thienoyl antifolates with modified amino acids for cellular uptake by folate receptors α and β and the proton-coupled folate transporter, *J. Med. Chem.*, 57, 8152-8166.
- [31] Muller C., 2013, Folate-based radiotracers for PET imaging – update and perspectives, *Molecules*, 18, 5005-5031.
- [32] Pereira M. P., Kelley S. O., 2011, Maximizing the therapeutic window of an antimicrobial drug by imparting mitochondrial sequestration in human cells, *J. Am. Chem. Soc.*, 133, 3260-3263.

Kamila Szafulera

kszafulera@mitr.p.lodz.pl

Międzyresortowy Instytut Techniki Radiacyjnej, Wydział Chemiczny, Politechnika Łódzka

Dekstran i jego pochodne w inżynierii tkanek miękkich – opatrunki do leczenia ran trudno gojących się

Wstęp

Zagadnienie trudno gojących się ran jest globalnym problemem medycznym, z którym zmagają się coraz więcej pacjentów z uwagi na wzrastającą częstotliwość występowania

u ludzi otyłości oraz cukrzycy typu II, ale także związanym ze zjawiskiem ciągłego starzenia się społeczeństwa. Leczenie ran takich jak odleżyny, poparzenia czy rany powstałe w wyniku powikłań w zespole stopy cukrzycowej wymaga stosowania nowoczesnych opatrunków, które nie tylko



osłaniają ranę przed czynnikami zewnętrznymi, takimi jak zanieczyszczenia, czy nadmierne promieniowanie słoneczne, ale aktywnie wspomagają proces jej regeneracji [1,2]. Problem trudno gojących się ran, których leczenie ma przebieg długotrwały i często bolesny, dotyka milionów ludzi na całym świecie negatywnie wpływając na jakość ich życia [3].

Proces rekonstrukcji skóry jest powolny i rzadko prowadzi do całkowitej odbudowy i odzyskania jej funkcji. Inżynieria tkankowa skupiająca się na leczeniu chronicznych ran skóry wciąż stanowi wielkie wyzwanie dla medycyny. Swoje działania skupia na procesie regeneracji uszkodzonej tkanki poprzez zasiedlanie rusztowań komórkowych komórkami (zwykle pochodzącymi od pacjenta), a następnie implantację. Mniej typowym podejściem jest inżynieria tkankowa *in situ*, która może wykorzystywać zastosowanie innowacyjnych opatrunków, które będąc nośnikami substancji aktywnych lub same wykazując pewną aktywność biologiczną, mogą wspomagać procesy odnowy.

W przeszłości, do opatrywania uszkodzonych tkanek miękkich szeroko stosowane były tradycyjne formy opatrunków takie, jak: bandaże, gazy czy opaski. Charakteryzowały się one ograniczonym stopniem zdolności absorpcji wody. Ich nadrzędną funkcją było utrzymanie rany w stanie suchym umożliwiając parowanie wysięków przez opatrunek oraz stanowienie bariery ochronnej przed przedostaniem się drobnoustrojów do gojącego się obszaru. Po latach udowodniono, że utrzymanie rany w środowisku lekko wilgotnym przyczynia się do znacznego przyspieszenia procesu gojenia, a sama zmiana zastosowanych opatrunków jest znacznie mniej bolesna dla pacjenta, ponieważ materiał opatrunkowy nie jest przyklejony do gojącego się obszaru [1]. Współczesne materiały opatrunkowe wykorzystują polimery, zarówno syntetyczne jak i naturalne, a szczególnie grupę stanowią hydrogele polimerowe. Opatrunki wykonane z hydrożelu mogą stanowić idealne środowisko do regeneracji tkanki, gdyż zapewniają odpowiednią wilgotność, prawidłową termoregulację i wymianę gazową w obszarze gojenia rany. Ponadto, zdolne są do absorbowania wysięków i wydzielin, zapobiegają utracie płynów ustrojowych oraz tworzą fizyczną barierę przed czynnikami zewnętrznymi. Dodatkowo, dobierając właściwości fizyczne opatrunków tak, by były one podobne do tych charakteryzujących zdrową tkankę (np. właściwości mechaniczne), możliwe jest zaprojektowanie materiału, który zapewni efektywniejsze gojenie.

Hydrogele wytworzone z polimerów naturalnych są powszechnie stosowane jako opatrunki z uwagi na wiele zalet, jakie posiadają nad tymi wykonanymi z polimerów syntetycznych. Polimery naturalne znane są ze znakomitej

biokompatybilności oraz zdolności do biodegradacji [4]. Warto zaznaczyć, że wiele z nich zdolnych jest do aktywnego wspierania i intensyfikowania procesów biologicznych. Cecha ta jest niezwykle ważna z punktu widzenia leczenia regeneracyjnego [5]. Polimery te można również modyfikować chemicznie przy jednoczesnym zachowaniu ich nietoksycznego charakteru. Na drodze wprowadzenia do struktury chemicznej odpowiednich grup funkcyjnych można otrzymać pochodne o różnorodnych właściwościach fizykochemicznych. Wśród polimerów naturalnych, które stosuje się w leczeniu trudno gojących się ran, swoje zastosowanie znalazły polisacharydy takie, jak: chitozan, alginian, kolagen, kwas hialuronowy, czy dekstran [1,2,6]. Związki te, jak i ich chemiczne modyfikacje mają szerokie zastosowanie biomedyczne ze względu na ich wysoką biokompatybilność, ale przede wszystkim ich aktywność biologiczną wspomagającą efektywne leczenie [5, 7]. Niniejszy artykuł przedstawia krótki rys zastosowań dekstranu i jego pochodnych w leczeniu chronicznych, trudno gojących się ran.

Rana – proces gojenia

Ranę definiuje się jako przerwanie lub uszkodzenie anatomicznej struktury powierzchni naskórka i skóry właściwej, które może prowadzić do defektów w warstwach podskórnych (mięśni, ścięgien, nerwów, naczyń, a nawet kości). Gojenie się rany jest procesem wieloetapowym, o bardzo złożonym przebiegu. Interakcje pomiędzy aktywnie działającymi biomolekułami matrycy zewnątrzkomórkowej takimi, jak czynniki wzrostu (ang. *growth factors*, GF), a obecnymi w pobliżu uszkodzenia komórkami takimi, jak fibroblasty czy keratynocyty oraz gromadzącymi się leukocytami, wspólnie przyczyniają się do przywrócenia ciągłości tkanki w miejscu jej przerwania i prowadzą do jej odbudowania [1]. Ze wszystkich tkanek w organizmie człowieka to właśnie tkanki miękkie powłoki skórnej są najbardziej narażone na uszkodzenia, urazy, oparzenia, zmiany chorobowe, czy naruszenia ciągłości wynikające z interwencji chirurgicznej. Tylko szybkie przywrócenie homeostazy w obszarze rany prowadzić będzie do prawidłowej rekonstrukcji tkanki i przywrócenia wszystkich jej funkcji. Powolne gojenie oraz brak optymalnych warunków dla tego procesu sprzyja natomiast nieprawidłowemu odbudowaniu struktury tkanki, co w konsekwencji prowadzić może do poważnych jej dysfunkcji takich, jak ubytek skóry, zanik czucia, utrata włosów czy gruczołów, pojawienie się infekcji oraz chorób skóry, a w niektórych przypadkach może prowadzić również do śmierci tkanek [2].

Zwyczajowo rany dzieli się na te o ostrym przebiegu



procesu gojenia oraz chroniczne. Te pierwsze powstają w wyniku mechanicznych urazów – tarcia lub rozerwania. Mogą być wynikiem zabiegu chirurgicznego lub mniejszego oparzenia termicznego czy chemicznego. W wyniku prawidłowo przebiegającego gojenia zwykle są kompletnie uleczone, z minimalnym zabliźnieniem w czasie wynoszącym od 8 do 12 tygodni.

Prawidłowo funkcjonujący organizm człowieka proces gojenia rany rozpoczyna bezpośrednio po jej powstaniu. Mechanizm ten można podzielić na kilka etapów, które opisano poniżej oraz schematycznie przedstawiono na rysunku 1.

- **Etap I powstanie rany** – dochodzi do uszkodzenia ciągłości tkanek i przerwania naczyń krwionośnych. Znajdujące się w krwi płytki aglomerują tworząc czop płytkowy, a aktywacja enzymów odpowiedzialnych za krzepnięcie krwi powoduje polimeryzację fibrynogenu i powstanie skrzepu.
- **Etap II stan zapalny** – miejscowe zapalenie powoduje rumień w miejscu uszkodzenia skóry. Rana zostaje oddzielona od środowiska zewnętrznym strupem, pod którym jest oczyszczana przez działanie komórek zapalnych tj.: neutrofilów, monocytów i limfocytów, w późniejszym etapie także przez makrofagi. Możliwa jest wzmożona produkcja wysięków. Uszkodzenie nadal jest głębokie i bolesne.
- **Etap III przebudowa** – następuje intensywne namnażanie fibroblastów, które formują trójwymiarową strukturę tkanki w miejscu jej uszkodzenia. Fibroblasty tworzą kolagen, który umożliwia wytworzenie blizny.
- **Etap IV obkurczenie i zabliźnienie** – zarówno skóra właściwa jak i naskórek są świeżo wygojone. Następuje powolna przebudowa kolagenu, która ma na celu zwiększenie wytrzymałości mechanicznej zabliźnionego obszaru [1, 8].



Rysunek 1 Schemat prawidłowo przebiegającego procesu gojenia rany

Rany chroniczne są ranami trudno gojącymi się, gdzie czas leczenia przekracza zakładane 12 tygodni. Niejednokrotnie rany te odnawiają się. Często są zanieczyszczone i charakteryzują się znacznym ubytkiem tkanki, dodatkowo prowadząc do uszkodzenia głębszych struktur ciała takich, jak mięśnie i ścięgna, czy naczynia krwionośne i nerwy. Rany te nie ulegają gojeniu, co w rezultacie prowadzi do zakłócenia normalnego procesu rekonstrukcji. Istnieje kilka istotnych czynników, które prowadzą do powstania rany chronicznej. Są to między innymi:

- **zwiększony poziom białek odpowiedzialnych za występowanie stanu zapalnego**, który prowadzi do znacznego spadku aktywności czynników wzrostu i macierzy zewnątrzkomórkowej niezbędnych do prawidłowej regeneracji,
- **infekcje bakteryjne**, które wzmagają odpowiedź zapalną w miejscu występowania rany oraz uwalniają enzymy, które mogą redukować aktywność czynników wzrostu oraz degradować fibrynę uniemożliwiając gojenie,
- **niedotlenienie**, które zmniejsza efektywność rekonstrukcji, ponieważ fibroblasty nie mogą w takich warunkach proliferować, tym samym zostaje zmniejszona produkcja kolagenu, dodatkowo może powodować namnażanie się niektórych bakterii,
- **nieodpowiednia dieta**, jeżeli jest uboga w białko, nie opóźnia proces gojenia powodując, że rany pozostają w stanie ciągłego zapalenia [9].

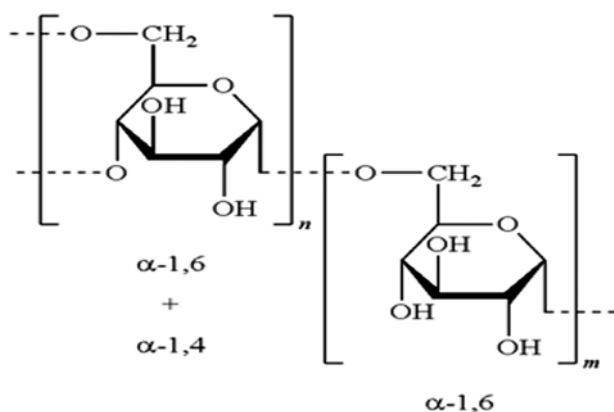
Upośledzenie procesu regeneracji może skutkować wzmożoną produkcją wysięków, co w konsekwencji może powodować macerację (obumieranie) zdrowej tkanki wokół rany [1,2]. Leczenie tych ran jest niezwykle skomplikowane, długotrwałe i wymaga stosowania nowoczesnych, często skomplikowanych rozwiązań. Opatrunki nie tylko izolują ranę przed czynnikami zewnętrznymi i zapewniają odpowiednie środowisko do regeneracji, ale także mogą dostarczać substancje stymulujące odbudowę tkanki skóry (np. czynniki wzrostu), czy same są biologicznie aktywne i wspomagają proces tworzenia nowych i odbudowanie uszkodzonych naczyń krwionośnych. Opatrywanie tych obszarów opatrunkami pozwala na efektywniejszą odbudowę tkanek. Istotne znaczenie dla procesu gojenia głębokich ran ma proces neowaskularyzacji, czyli tworzenia nowych naczyń krwionośnych, który inicjuje procesy naprawcze w głębokich warstwach tkanek skóry [10,11]. Tylko sprawna cyrkulacja krwi zapewnia optymalne warunki odnowy w obrębie rany.

We wstępie artykułu wymieniono polimery naturalne wykorzystywane w medycynie regeneracyjnej tkanek miękkich. Jednym z nich jest polisacharyd, który zdolny jest do aktywnego wspierania procesów gojenia – dekstran. Poniżej

zostanie przedstawiona jego przybliżona charakterystyka oraz zostaną omówione przykładowe materiały opatrunkowe wykonane na bazie dekstranu i jego pochodnych, które mogą mieć potencjalne zastosowanie w leczeniu regeneracyjnym tkanek trudno gojących się ran.

Dekstran i jego modyfikacje

Dekstran jest naturalnym homopolisacharydem glukozy, którego strukturę chemiczną przedstawiono na rysunku 2. Jest syntetyzowany przez bakterie z rodzaju *Leuconostoc*, *Streptococcus* i *Lactobacillus* [12].



Rysunek 2 Struktura chemiczna dekstranu uwzględniająca występowanie wiązań α -1,6- oraz α -1,4- glikozydowych

Łańcuch główny dekstranów zawiera pierścienie anhydroglukozy, które połączone są wiązaniami α -1,6-glikozydowymi (od 50 do 70%) z mniejszym udziałem procentowym wiązań α -1,2-, α -1,3- i α -1,4-. Obecność wiązań innych niż wiązania α -1,6-glikozydowe jest zależna od szczepu bakterii biorących udział w fermentacji sacharozy podczas syntezy. Każdy pierścień glukozowy posiada trzy grupy hydroksylowe. Wodór w każdej z tych grup można poddać podstawieniu chemicznemu, co sprawia, że poprzez modyfikacje innymi grupami funkcyjnymi, możliwe jest uzyskanie pochodnej dekstranu o nowych, pożądanych właściwościach [13].

Dekstran jest polimerem o szerokim zastosowaniu biomedycznym ze względu na jego biokompatybilny charakter oraz biodegradowalność. Dodatkowo ulega on bioresorpcji w organizmie człowieka. Jednym z pierwszych zastosowań biomedycznych tego polimeru było wykorzystanie jego roztworów jako preparatu krwiozastępczego w przypadku wstrząsu hipowolemicznego (zbyt mała objętość krwi w krwioobiegu) [14]. Jego duża zdolność do wiązania wody powoduje zwiększenie objętości osocza i poprawienie właściwości reologicznych krwi, usprawniając tym samym jej przepływ w naczyniach. Siarczan dekstranu, z uwagi na

duże podobieństwo w strukturze chemicznej może zastępować heparynę stosowaną jako lek przeciwzakrzepowy, która podawana jest pacjentom poddawanych zabiegom chirurgicznym. Dekstran może zapobiegać zakrzepicy naczyniowej, gdyż przyczynia się do ograniczenia aglomeracji czerwonych krwinek oraz zmniejsza lepkość płytek krwi [15].

Jedną z unikalnych cech dekstranu jest jego zdolność do przyspieszenia procesu gojenia się ran i wspomaganie waskularyzacji, czyli procesu tworzenia się nowych naczyń krwionośnych. Sprawnie działający mechanizm tworzenia naczyń krwionośnych jest niezwykle ważny wszędzie tam, gdzie mamy do czynienia z regeneracją tkanek. To właśnie naczynia krwionośne odpowiedzialne są za transport niezbędnych substancji odżywczych i tlenu do namnażających się komórek w obrębie gojącej się rany, oraz za odbieranie produktów metabolizmu komórkowego [16,17,18].

Potencjalne zastosowania biomedyczne tego polisacharydu nie ograniczają się do jego wykorzystania w czystej formie. Dostępne piśmiennictwo donosi bowiem o szeregu chemicznych modyfikacjach dekstranu i możliwych aplikacjach tych pochodnych. Otrzymane materiały w postaci rusztowań do rekonstrukcji tkanek (ang. *scaffolds*) oparte na chemicznie formowanych mikrosferach, tubulach czy hydrożelach mogą być w przyszłości wykorzystane jako opatrunki stosowane w inżynierii tkankowej skóry [1,2,9,11]

Hydrożele dekstranowe w leczeniu trudno gojących się ran

Medycyna regeneracyjna od lat posługuje się opatrunkami hydrożelowymi. Możliwym jest bowiem otrzymanie hydrożelu, którego trójwymiarowa struktura będzie odpowiadała macierzy pozakomórkowej. Hydrożel posiadając właściwości fizyczne i mechaniczne podobne do zdrowej tkanki może posłużyć jako matryca dla nowotworzonych struktur komórkowych – tzw. rusztowania komórkowe.

Właściwości fizykochemiczne dekstranu (np. hydrofilowość), biodegradowalność oraz angiogeny charakter czyni go wysoce atrakcyjnym materiałem do zastosowań w regeneracji tkanek miękkich. Modyfikacje chemiczne, jakim można poddać dekstran sprawiają, że łatwo można wykorzystać te pochodne do otrzymania hydrożeli dekstranowych. Dostępna literatura donosi o szeregu grup funkcyjnych wprowadzanych do dekstranu w celu zmiany jego właściwości. Poniżej zostaną przedstawione przykładowe modyfikacje tego polisacharydu umożliwiające sieciowanie chemiczne otrzymanych pochodnych w celu otrzymania hydrożeli chemicznych o potencjalnym zastosowaniu w medycynie regeneracyjnej skóry. Przedstawione pochodne



łączy szereg wspólnych cech takich, jak: biokompatybilność, biodegradowalność, zdolność do tworzenia hydrożeli oraz aktywność biologiczna wspomagająca procesy naprawcze tkanek [4,7,10,11].

Do modyfikacji chemicznej dekstranu powszechnie stosowane są podstawniki posiadające nienasycone wiązania węglowe takie, jak grupy metakrylowe, które umożliwiają rodnikowe sieciowanie dekstranu. Pierwsze prace, gdzie poddano dekstran funkcjonalizacji grupami metakrylowymi z wykorzystaniem metakrylanu glicydyłu (GMA), datuje się na rok 1995 [19]. W rezultacie otrzymano pochodną – metakrylan dekstranu (Dex-MA), jednak badania te miały na celu tylko optymalizację procesu modyfikacji tego polisacharydu. Przeprowadzenie dalszych prac wykazało, że Dex-MA zdolny jest do tworzenia hydrożeli chemicznych i może mieć potencjalne zastosowanie biomedyczne [20]. Ta pochodna przez ostatnie lata była intensywnie badana pod kątem jej zastosowania medycznego.

Również Lévesque i inni przeprowadzili modyfikację dekstranu z wykorzystaniem GMA [6], a następnie wykorzystali Dex-MA do wytworzenia skafoldów o kontrolowanym rozmiarze porów, które mogłyby znaleźć zastosowanie w inżynierii tkankowej. Wykorzystując glikol polietylenowy oraz metakrylową pochodną dekstranu, które w roztworze wodnym nie mieszają się, na drodze separacji faz otrzymano matryce do regeneracji tkanek miękkich o wielkości porów zależnej od stosunku objętościowego faz. Podobnej modyfikacji dokonał Möller i inni wykazując w badaniach biologicznych *in vitro* i pierwszych badaniach na zwierzętach dobrą biokompatybilność, stabilność oraz biodegradowalność otrzymanych rusztowań hydrożelowych z Dex-MA (badania *in vivo* przeprowadzono na królikach) [4]. W obu tych pracach wykorzystano środek sieciujący N,N,N',N'-tetrametylenoamina (TEMED), który umożliwił w rodnikowe sieciowanie grup metakrylowych w dekstranie.

Corrente i inni w swoich badaniach również wykorzystali metakrylowany dekstran, jednak o stopniu podstawienia na tyle wysokim, by umożliwić sieciowanie z wykorzystaniem promieniowania UV [7]. Produktem końcowym był elastyczny hydrożel, który charakteryzował się właściwościami podobnymi do ludzkiej tkanki.

Bardzo ciekawa w kontekście leczenia ran pooperacyjnych jest modyfikacja dekstranu, którą przedstawili Sun i inni [11]. W tych badaniach syntezowano pochodną dekstranu podstawioną izocyjanianem allilu i etyloaminą (Dex-AE), która następnie została poddana chemicznemu sieciowaniu z wykorzystaniem diakrylanu poli(glikolu etylenowego) (PEGDA). Wykazano, że otrzymane żele z Dex-AE pozytywnie wpływają na proces neowaskularyzacji. Badania

in vivo (model zwierzęcy – myszy) jednoznacznie wskazują na całkowitą rekonstrukcję nabłonka i tkanki łącznej w ciągu 21 dni od nakrycia rany takim opatrunkiem. Po 5 tygodniach zaobserwowano dojrzałą skórę.

Inną pochodną, z której wytworzono żele dekstranowe dodatkowo wzbogacone mikrocząstkami chitozanowymi z enkapsulowanym czynnikiem wzrostu przedstawił Ribeiro wraz ze współpracownikami [10]. Otrzymał on bowiem oksydowany dekstran (Dex-Ox), który następnie został wykorzystany jako podstawa opatrunku. Przeprowadzone badania *in vivo* wykazały, że zaprojektowane opatrunki wzbogacone o cząstki uwalniające czynnik wzrostu są nietoksyczne i korzystanie wpływa na przebieg leczenia rany (model zwierzęcy – szczury). Nie zaobserwowano zaostrzenia stanu zapalnego u zwierząt. Regeneracja zachodziła znacznie szybciej – po 21 dniach powierzchnia, jaką zajmowała rana leczona opatrunkiem, była o połowę mniejsza w porównaniu z kontrolną.

Kiedy rozważane jest potencjalne zastosowanie biomedyczne danego materiału, bardzo ważny jest świadomy i staranny dobór jego poszczególnych składników. Naukowcy w swoich badaniach starają się ograniczyć stosowanie związków takich, jak środki sieciujące i inicjatory sieciowania, po to by uniknąć obecności substancji, które mogą wywoływać odpowiedź immunologiczną organizmu chorego. Najważniejsze jednak są właściwości materiału bazowego. Dzięki unikalnym właściwościom fizykochemicznym oraz aktywności biologicznej wspomagającej waskularyzację, dekstran jest idealnym materiałem bazowym do projektowania opatrunków hydrożelowych wykorzystywanych do rekonstrukcji tkanek w ranach chronicznych.

Podsumowanie

Proces leczenia przewlekłych, trudno gojących się ran niesie za sobą negatywne skutki zdrowotne, społeczne i ekonomiczne zarówno dla pacjentów dotkniętych tym problemem, jak również dla społeczeństwa. Nieustannie podejmowane są próby, mające na celu poprawę jakości życia pacjentów. W powyższym artykule przedstawiono przykłady wykorzystania w tym obszarze dekstranu – polimeru pochodzenia naturalnego, relatywnie niedrogiego, biokompatybilnego, który wspomaga proces rekonstrukcji tkanki. Dodatkowo, praktycznie niekończące się możliwości jego modyfikacji chemicznych, tworzenia form i struktur opatrunków czy wprowadzania stopniowo uwalniających się składników aktywnych wspomagających proces odnowy (czynniki wzrostu) powoduje, że zastosowanie tego polisacharydu w inżynierii tkanek miękkich może skutkować wytworzeniem doskonałego materiału opatrunkowego do



leczenia ran chronicznych. Taki polimerowy okład na ranę, o odpowiednio dobranych właściwościach może wspomagać namnażanie nowych komórek, ostatecznie prowadząc do tworzenia naczyń krwionośnych, całkowitej rekonstrukcji tkanki i odzyskania pełnej sprawności chorego. Należy więc podjąć wszelkie wysiłki, by otrzymane innowacyjne materiały na bazie dekstranu mogły być używane klinicznie, tak by w rezultacie możliwym było skrócenie czasu gojenia ran chronicznych oraz zwiększenie komfortu życia pacjenta podczas leczenia, a także po jego zakończeniu zapewniając odzyskanie przez tkankę pierwotnych funkcji.

Literatura

- [1] Boateng J.S., Matthews K.H., Stevens H.N.E., Eccleston G.M., 2008, Wound healing dressings and drug delivery systems: a review, *Journal of Pharmaceutical Sciences*, 97(80), 2892-2923.
- [2] Boateng J., Catanzano O., 2015, Advanced therapeutic dressings for effective healing – a review, *Journal of Pharmaceutical Sciences*, 104, 3653-3680.
- [3] Balasubramani M., Kumar T.R., Babu M., 2001, Skin substitutes: a review, *Burns*, 27(5), 534-544.
- [4] Möller S., Weisser J., Bischoff S., Schanebelrauch M., 2007, Dextran and hyaluronan methacrylate based hydrogels as matrices for soft tissue reconstruction, *Biomolecular Engineering*, 24, 496-504.
- [5] Liu J., Willför S., Xu Ch., 2015, A review of bioactive plant polysaccharides: Biological activities, functionalization, and biomedical applications, *Bioactive Carbohydrates and Dietary Fibre*, 5, 31-61.
- [6] Lévesque S.G., Lim R.M., Shoichet M.S., 2005, Macroporous interconnected dextran scaffolds of controlled porosity for tissue-engineering applications, *Biomaterials*, 26, 7436-7446.
- [7] Corrente F., Abu Amara H.M., Pacelli S., Paolicelli P., Casadei M.A., 2013, Novel injectable and in situ cross-linkable hydrogels of dextran methacrylate and scleroglucan derivatives: Preparation and characterization, *Carbohydrate Polymer*, 92, 1033-1039.
- [8] Noszczyk W., Chirurgia, Wydawnictwo Lekarskie PZML, Warszawa 2007.

[9] Spear, M., 2013, Acute or chronic? What's the difference?, *Plastic Surgical Nursing*, 33(2), 98-100.

[10] Ribeiro M.P., Morgado P.I., Miguel S.P., Correia I.J., 2013, Dextran-based hydrogels containing chitosan microparticles loaded with growth factors to be used in wound healing, *Materials Science and Engineering C*, 33, 2958-2966.

[11] Sun G., Shen Y.-I., Kusuma S., Fox-Talbot K., Steenbergen Ch.J., 2011, Functional neovascularization of biodegradable dextran hydrogels with multiple angiogenic growth factors, *Biomaterials*, 32, 95-106.

[12] Caligur V., 2008, Dextran and related polysaccharides, *BioFiles*, 3(10).

[13] Maia J., Evangelista M.B., Gil H., Ferreira L., 2014, Dextran-based materials for biomedical applications, *Carbohydrate Applications in Medicine*, 31-53.

[14] Harrison J.H., 1954, Dextran as a plasma substitute with plasma volume and excretion studies on control patients, *Annals of Surgery*, 139, 137-142.

[15] Askari M., Fisher C., Weniger F.G., Bidic S., Lee W.P., 2006, Anticoagulation therapy in microsurgery: a review, *Journal of Hand Surgery (American Volume)*, 31, 836-846.

[16] Sun G., Mao J.J., 2012, Engineering dextran-based scaffolds for drug delivery and tissue repair, *Nanomedicine*, 7(11), 1771-1784.

[17] Ferreira L.S., Gerecht S., Fuller J., Shieh H.F., Vunjak-Novakovic G., Langer R., 2007, Bioactive hydrogel scaffolds for controllable vascular differentiation of human embryonic stem cells, *Biomaterials*, 28(17), 2706-2717.

[18] Moura L.I., Dias A.M., Carvalho E. de Sousa H.C., 2013, Recent advances on the development of wound dressing for diabetic foot ulcer treatment – a review, *Acta Biomaterialia* 9, 7093-7114.

[19] van Dijk-Wolthuis W.N.E., Franssen O., Talsma H., van Steenbergen M.J., Kettense-van den Bosch J.J., Hennink W.E., 1995, Synthesis, characterization, and polymerization of glycidyl methacrylate derivatized dextran, *Macromolecules*, 28, 6317-6322.

[20] Henning W.E., Talsma H., Borchert J.C.H., Smedt S.C., Demester J., 1996, Controlled release of proteins from dextran hydrogels, *Journal of Controlled Release*, 39, 47-55.

Karolina Radomska

kajaa1991@gmail.com

Międzyresortowy Instytut Techniki Radiacyjnej, Wydział Chemiczny, Politechnika Łódzka

Fotodynamiczna terapia antynowotworowa – nowe możliwości w leczeniu chorób nowotworowych

Wstęp

Nowotwory to jeden z najpoważniejszych problemów zdrowotnych XXI wieku. Choroby nowotworowe stanowią w chwili obecnej obok chorób serca i układu krążenia największe zagrożenie dla zdrowia i życia ludzi na całym

świecie. Szacuje się, że w 2012 roku w Europie zachorowało na nowotwór złośliwy 3,45 mln osób, a zmarło 1,75 mln [1]. Statystycznie umieralność na nowotwory złośliwe w krajach europejskich wynosi 50 %. Dotychczas stosowane w onkologii metody leczenia nowotworów, takie jak chemioterapia czy radioterapia prowadzą do licznych powikłań związanych



z uszkodzeniem zdrowych tkanek, chorzy często doznają miejscowego nawrotu choroby lub rozwoju guzów wtórnych tzw. przerzutów. Brak możliwości selektywnego działania na tkankę nowotworową motywuje do poszukiwaniu nowych, bardziej skutecznych metod leczenia tej groźnej choroby.

Fotodynamiczna metoda terapeutyczna jest mało inwazyjną techniką wykrywania (PDD) i leczenia chorób nowotworowych (PDT). Podstawą PDT jest podanie odpowiedniego fotouczulacza, który akumuluje się w tkance nowotworowej, a następnie naświetlenie go światłem o optymalnej długości fali. Istotą PDT jest utlenienie komórek nowotworowych przez tlen singletowy lub rodniki, które powstają w wyniku reakcji fotochemicznej. Wprowadzenie PDT do leczenia nowotworów i stanów przednowotworowych stanowi alternatywę dla tradycyjnych metod leczenia. Terapia fotodynamiczna jest formą światłoterapii i wymaga obecności trzech podstawowych składników:

- fotouczulacza, czyli związku wrażliwego na działanie światła, który lokalizuje się głównie w tkance nowotworowej,
- tlenu rozpuszczonego w tkankach,
- źródła światła o długości fali dostosowanej do widma absorpcyjnego danego fotouczulacza (zakres niskoenergetyczny pasm absorpcyjnych).

Istotne jest, że zarówno fotouczulacz, jak i zastosowane światło, oddzielnie nie powodują cytotoksyczności. Obecność obu składników prowadzi do martwicy nowotworu. Terapia fotodynamiczna jest najbardziej skuteczna przy leczeniu takich chorób nowotworowych jak: rak pęcherza, skóry, płuc, przełyku, języka, gardła, żołądka czy jelit. Prowadzi się także badania nad zastosowaniem PDT do leczenia raka piersi. Fototerapię stosuje się również w innych dziedzinach medycyny takich jak:

- dermatologia – leczenie atopowego zapalenia skóry, łuszczycy, trądziku czy rógowacenia słonecznego,
- stomatologia – leczenie chorób przyzębia, paradontozy,
- działanie przeciwbakteryjne,
- okulistyka – leczenie zwyrodnienia starczego plamki, a także w urologii, gastrologii, pulmonologii, neurochirurgii czy ginekologii.

Trwają również badania nad zastosowaniem terapii fotodynamicznej w leczeniu chorób naczyń wieńcowych, AIDS, białaczki oraz w przeciwdziałaniu odrzucania przeszczepów.

Na przestrzeni lat przebadano wiele związków posiadających właściwości fotouczulające. Do dziś poszukuje się nowych rozwiązań, aby idealny fotouczulacz selektywnie gromadził się w tkankach nowotworowych oraz nie wywoływał efektów fototoksycznych po zakończeniu terapii np. cytotoksyczności czy mutagenności. Chemicy syntezują

nowe fotosensybilizatory o lepszych właściwościach biologicznych i fotochemicznych absorbujących światło w zakresie bliskiej podczerwieni (optymalny zakres spektralny wnikania światła do tkanki), aby selektywnie gromadziły się w tkankach nowotworowych czy generowały z dużą wydajnością tlen singletowy. W 1905 r. została przeprowadzona pierwsza skuteczna próba leczenia raka skóry przy zastosowaniu eozyny. Wkrótce potem rozpoczęto próby nad zastosowaniem hematoporfiryny jako fotouczulacza, który dał początek I generacji związków stosowanych w PDT. Obecnie stosowane są również związki II generacji, do których należą syntetyczne fotouczulacze (związki porfiryne i porfiryne pochodne). Leki III generacji łączą w sobie wysoką skuteczność związków II generacji z większym powinowactwem do guzów, czego efektem jest zmniejszenie uszkodzenia otaczających tkanek.

Terapia fotodynamiczna – rys historyczny

Przed naszą erą ludzie znali zarówno dobroczynny jak i szkodliwy wpływ promieniowania słonecznego na zdrowie człowieka. Za ojca światłoterapii uznaje się greckiego lekarza Herodota, który zauważył, że promienie słoneczne mogą być zastosowane w leczeniu wielu schorzeń [2]. Stosując światło leczono różnego rodzaju dolegliwości, między innymi bielactwo, łuszczycę, gruźlicę, krzywicę czy paraliż. W czasach nowożytnych, w 1903 roku Duńczyk Niels Finsen otrzymał Nagrodę Nobla za rozwój fototerapii gruźlicy skóry z wykorzystaniem UV. W tym samym roku von Tappeiner i Jesionek wykorzystali terapię fotodynamiczną w leczeniu raka skóry (fotouczulacz: eozyna 21).

W 1912 r. Friedrich Meyer-Betz, naczelnny lekarz kliniki w Królewcu, wstrzyknął sobie dożylnie 200 mg hematoporfiryny i poddał się działaniu promieni słonecznych. Niemal natychmiast pojawiły się na odkrytych częściach ciała zmiany podobne do występujących po oparzeniach [3].

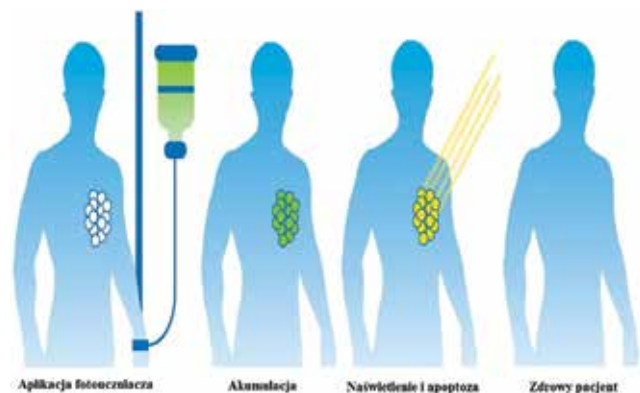
W 1978 r. Thomas Dougherty wraz ze współpracownikami z Uniwersytetu Stanowego Nowego Jorku w Buffalo przeprowadzili pierwszą kompleksową terapię fotodynamiczną u ludzi ze stwierdzoną chorobą nowotworową [4].

Reakcje fotochemiczne w PDT

Jak wspomniałam we wstępie, fotodynamiczna terapia wymaga obecności trzech składników: fotouczulacza, światła o odpowiedniej długości fali i tlenu. Lek zawierający substancję czynną, zostaje wprowadzony do organizmu pacjenta (np. dożylnie lub miejscowo np. na skórę) i akumuluje się w komórkach nowotworowych. Fotouczulacz



po upływie określonego czasu osiąga maksymalne stężenie w nowotworze w stosunku do otaczającej go tkanki zdrowej. Po tym czasie obszar, w którym zlokalizowana jest tkanka nowotworowa z fotouczulaczem, zostaje naświetlony światłem o długości fali odpowiadającej maksimum widma absorpcyjnego fotouczulacza w obszarze spektralnym powyżej 500 nm. Wzbudzające źródło światła musi być tak dobrane, aby pasmo emisji źródła światła pokrywało się z pasmem absorpcji barwnika, co jest konieczne, aby zaszła reakcja fotochemiczna.

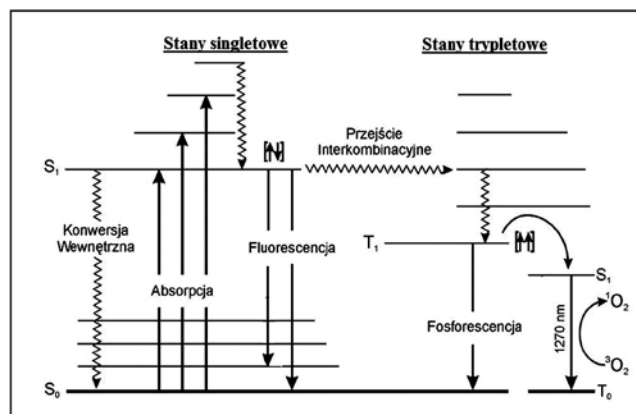


Rys 1. Etapy terapii fotodynamicznej [5]

W wyniku absorpcji fotonu, cząsteczka fotouczulacza z singletowego, podstawowego stanu energetycznego przechodzi do wzbudzonego stanu singletowego. Z punktu widzenia PDT najbardziej istotne są dwie możliwości dezaktywacji stanu wzbudzonego cząsteczki do stanu podstawowego:

1. Wzbudzona elektronowo cząsteczka fotouczulacza może powrócić do stanu podstawowego, przekazując otoczeniu nadmiar energii w procesie promienistym (fluorescencja). Detekcja fluorescencji leku skumulowanego w tkance nowotworowej pozwala na precyzyjną diagnozę z określeniem kształtu, wielkości i położenia zmiany nowotworowej.
2. W wyniku przejścia międzysystemowego, cząsteczka fotouczulacza wzbudzona do stanu singletowego ulega konwersji do stanu trypletowego. Czas życia cząsteczki fotouczulacza w stanie trypletowym (zabroniony ze względu na spin) jest długi (setki mikrosekund) i oddziałuje z tlenem. Tlen molekularny w stanie podstawowym jest trypletem i w procesie wychwytu energii efektywnie dezaktywuje stan trypletowy leku generując silny utleniacz – tlen singletowy.

Przejścia energetyczne, jakimi ulega cząsteczka fotouczulacza po absorpcji fotonu, można przedstawić na diagramie Jabłońskiego:



Rys. 2. Diagram Jabłońskiego. Diagram ilustrujący procesy wewnątrzcząsteczkowej redystrybucji i dyssypacji energii następujące po absorpcji światła przez luminofor. Procesy te prowadzą do fluorescencji, fosforescencji lub wygaszania stanu trypletowego fotouczulacza przez cząsteczki tlenu

Szczegółowy mechanizm efektu fotodynamicznego nie jest do końca znany. W literaturze opisywane są najczęściej dwa, które zachodzą w zależności od tego, czy w środowisku reakcji jest małe czy duże stężenie tlenu.

Mechanizm I typu

Mechanizm typu I zachodzi w przypadku, kiedy w środowisku reakcji jest małe stężenie tlenu. Reakcja fotoutleniania prowadzi do powstania form wolnorodnikowych substratu, czyli w tkance nowotworowej. W mechanizmie typu I ma miejsce przeniesienie elektronu lub atomu wodoru między cząsteczką wzbudzonego barwnika a tkanką nowotworową, w której zachodzi reakcja fotochemiczna. W wyniku tych reakcji powstaje rodnikoanion lub rodnik substratu, czyli komórki nowotworowej. Następnie w reakcji z tlenem cząsteczkowym ulegają one dalszej destrukcji.

Mechanizm II typu

Mechanizm typu II jest dominującym mechanizmem destrukcji tkanki nowotworowej, gdy stężenie tlenu zbliżone jest do fizjologicznego (ok. 30 μM) [6]. Tlen w stanie wzbudzonym powstaje w wyniku przekazania energii od trypletowej formy cząsteczki fotouczulacza do cząsteczki tlenu. Transfer energii jest dozwolony i efektywny, a cząsteczka barwnika powraca do swego stanu podstawowego. U wielokomórkowych organizmów obserwuje się dwa rodzaje śmierci komórek: śmierć fizjologiczną i nefizjologiczną. Pierwsza ma miejsce podczas rozwoju i morfogenezy, natomiast druga podczas toksycznego uszkodzenia komórek, spowodowanego m.in. niedotlenowaniem, bakteryjnymi toksynami lub cytostatykami. Śmierć komórek



nowotworowych w wyniku reakcji fotodynamicznych może następować na skutek dwóch procesów, w zależności od stężenia zastosowanego fotouczulacza oraz czasu inkubacji [7]. W przypadku dużego stężenia fotouczulacza oraz krótkiego czasu inkubacji, do martwicy nowotworu dochodzi na drodze nekrozy. Nekrozę można zdefiniować jako nieodwracalne uszkodzenie komórki i jej funkcji pod działaniem zewnętrznych czynników. Kiedy stężenie fotouczulacza jest mniejsze oraz występuje dłuższy czas inkubacji, śmierć komórki nowotworowej zachodzi w wyniku procesu apoptozy, czyli tzw. zaplanowanego samobójstwa komórki. Apoptoza bierze udział w usuwaniu zbędnych komórek podczas rozwoju i morfogenezy oraz eliminuje te, w których powstające błędy i defekty (np. uszkodzenia DNA, wadliwa proliferacja, niewłaściwa adhezja do macierzy pozakomórkowej) nie mogą być naprawione.

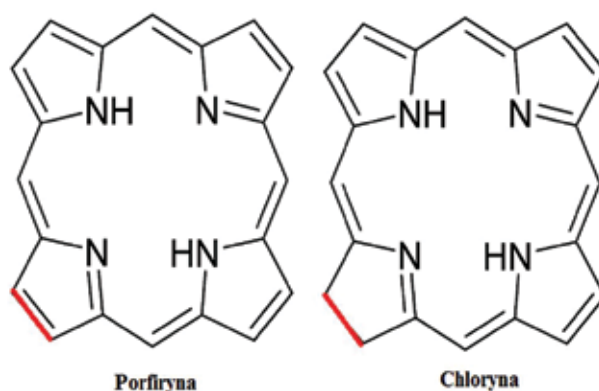
Fotouczulacze

Istotną rolę w terapii fotodynamicznej odgrywają barwniki, zwane fotouczulaczami, które gromadzą się w komórkach nowotworowych i mniej intensywnie w tkankach zdrowych. Skuteczność PDT w głównej mierze zależy od właściwości zastosowanego fotouczulacza, dlatego prowadzi się wiele badań, które mają na celu syntezę oraz optymalizację właściwości fizykochemicznych związków fotoaktywnych. Aby fotouczulacz mógł być wykorzystany w diagnostyce czy leczeniu chorób nowotworowych, musi spełniać kilka warunków:

- powinien selektywnie akumulować się w tkance nowotworowej
- nie powinien dawać efektów fototoksycznych w zdrowych tkankach
- pasma absorpcji fotouczulacza nie mogą pokrywać się z pasmami absorpcji barwników endogennych, takich jak melanina czy hemoglobina oraz z pasmami absorpcji wody w obszarze bliskiej podczerwieni
- powinien w reakcji ze światłem wydajnie generować tlen singletowy oraz rodnikowe formy utleniające
- powinien stanowić jak najmniejsze źródło efektów ubocznych
- powinien charakteryzować się niską toksycznością i łatwo wydalać z organizmu.

Pod kątem użyteczności w terapii fotodynamicznej przebadano już wiele barwników, zarówno tych znanych i zbadanych, jak i nowo zsyntezowanych. Wymagania, jakie muszą spełniać fotouczulacze, są duże i dlatego nie odkryto do tej pory barwnika, który spełniałby powyższe kryteria. Obiektem moich badań są porfiryny oraz chloryny, związki stosowane w fotodynamicznej terapii antynowotworowej oraz jako potencjalne leki. Większość fotouczulaczy stoso-

wanych w fotodynamicznej terapii antynowotworowej to związki porfiryne, których struktury tworzą cztery cząsteczki pirołu połączone mostkami metinowymi. Chloryny pod względem budowy chemicznej należą do pochodnych związków porfiryne, które powstają w wyniku redukcji wiązania podwójnego w jednym z czterech pierścieni pirolowych (rys. 3). Taka modyfikacja powoduje, że chloryny silniej absorbują światło w długofalowym zakresie widma, co jest istotne w fotodynamicznej terapii antynowotworowej. Chloryny można wzbudzać światłem o większej długości fali niż porfiryny, co pozwala na głębszą penetrację światła do tkanek w porównaniu z fotouczulaczami porfiryne. Światło o długości fali 630 nm wnika w tkankę na głębokość około 0,5 cm, natomiast o długości fali 700 nm na ok. 1,5 cm [7]. Chloryny osiągają maksimum stężenia w nowotworze po kilku godzinach np. chloryna e6 po ok. 3 godzinach i stosunkowo szybko są usuwane z organizmu 24-48 h [8]. Ciekawym przykładem leku stosowanego w PDT jest kwas 5-aminolewulinowy (ALA). Stosowany jest on do leczenia nowotworów skóry i aplikowany jest miejscowo, bezpośrednio do guza w postaci maści. Po kilku godzinach w skórze w wyniku endogennych procesów generowana jest protoporfiryna, która pełni rolę fotouczulacza. ALA jest związkiem wyjściowym do syntezy hematoporfiryny w organizmie i powstała porfiryne nie jest toksyczna dla organizmu w nieobecności światła.



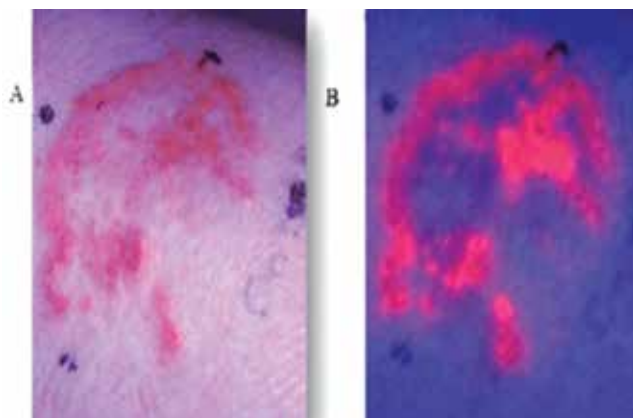
Rys. 3. Wzór strukturalny porfiryne oraz chloryne

W celu uzyskania najlepszego efektu terapeutycznego należy używać takich fotouczulaczy, których widmo absorpcji mieści się w przedziale światła o długości fali głęboko wnikającego w tkankę. Obecnie w PDT jako źródło światła stosowane są lasery, lampy halogenowe czy ksenonowe. Coraz powszechniej w procesie leczenia stosowane są lasery diodowe o długości fali dostosowanej bardzo precyzyjnie do maksimum niskoenergetycznej części widma absorpcyjnego leku.

Diagnostyka fotodynamiczna

Choroby nowotworowe stanowią jedno z największych zagrożeń współczesnego świata, dlatego oprócz leczenia bardzo ważna jest diagnostyka nowotworowa. Dzięki niej można ustrzec się przed zachorowaniem lub rozpocząć leczenie w pierwszym stadium choroby. W terapii fotodynamicznej i diagnostyce wykorzystuje się ten sam fotouczulacz najpierw w małym stężeniu (około 0,1 mg/kg pacjenta) dla potrzeb diagnostyki, a później w terapii w większym stężeniu (1-2 mg leku/kg masy pacjenta).

Diagnostyka fotodynamiczna polega na naświetleniu tkanek zawierających naturalne fluorochromy lub wprowadzone fotouczulacze. Istotą PDD jest emisja światła czerwonego przez tkankę nowotworową, które różni się od emitowanej fluorescencji przez tkanki zdrowe. Przyczyną jest różne stężenie fluorochromów znajdujących się w tkance zdrowej i nowotworowej. Wprowadzenie fotouczulacza do organizmu pacjenta odbywa się w analogiczny sposób, jak w przypadku terapii fotodynamicznej. Lek zgromadzony głównie w tkance nowotworowej poddaje się naświetlaniu. Fotouczulacz osiąga wyższe stężenie w tkance nowotworowej, niż w tkankach zdrowych, co wynika z jej bogatszego unaczynienia i uboższego drenażu limfatycznego. Lek po rozmieszczeniu w chorej tkance fluoryzuje.



Rys 4. A – Zmiana nowotworowa po nałożeniu fotouczulacza, widziana w dziennym świetle. B – Zmiana nowotworowa po nałożeniu fotouczulacza, widziana w świetle niebieskim (dł. fali 410nm) [10]

Zastosowanie czułych detektorów, np. kamer CCD w diagnostyce fotodynamicznej umożliwia wykrycie niewidocznych nawet na tomografie komputerowym zmian nowotworowych czy zdegenerowanych komórek, które mogą być źródłem przerzutów. Jest to możliwe dzięki emitowanej intensywnej fluorescencji na obrzeżach tkanki nowotworowej. Obserwacja fluorescencji umożliwia chirurgowi dokładne zaplanowanie zabiegu wycięcia zmiany nowotworowej.

Duże zainteresowanie diagnostyką fotodynamiczną wynika z faktu, że jest to metoda nieinwazyjna, charakteryzująca się większą czułością w porównaniu z powszechnie stosowanymi metodami diagnostycznymi: magnetycznym rezonansem jądrowym, tomografią komputerową czy ultrasonografią. PDD w przeciwieństwie do badań histopatologicznych i biochemicznych nie wymaga pobierania tkanki do analizy, a te same obszary można wielokrotnie badać.

Podsumowanie

Terapia fotodynamiczna, ze względu na swoje zalety, budzi zainteresowanie zarówno jako metoda leczenia i diagnozowania zmian nowotworowych, ale także jako metoda uzupełniająca, stosowana równolegle z konwencjonalnymi metodami. Ważną cechą terapii PDT jest to, że komórki nowotworowe nie mogą uodpornić się na działanie tlenu singletowego. Przewaga terapii fotodynamicznej nad chemioterapią, radioterapią czy metodami chirurgicznymi polega na selektywnym gromadzeniu się fotouczulacza w wybranej tkance oraz na ograniczonej aktywności do miejsca naświetlenia. Istotną zaletą tej metody jest to, że nie powstają blizny w przeciwieństwie do tradycyjnych metod chirurgicznych. Dzięki zastosowaniu PDT u pacjentów chorujących na choroby nowotworowe, można uniknąć trudnych, wieloetapowych i bardzo kosztownych operacji. Jednym z najważniejszych skutków ubocznych fototerapii jest światłowstręt, nieunikniony przy tego rodzaju terapii oraz możliwość modyfikacji struktury DNA przy długotrwałym podawaniu leków światłoczułych. PDT staje się coraz bardziej popularną metodą terapeutyczną, która gwarantuje nie tylko skuteczne leczenie, ale i bezbłędną diagnozę.

Literatura

- [1] Ferlay J., Steliarova-Foucher E., 2013, European Journal of Cancer, 49, 1374-1403.
- [2] Allison R.R., Mota H.C., Sibata C.H., 2004, Photodiagnosis and Photodynamic Therapy, 1, 263-277.
- [3] Daniel M.D., Hill J.S., 1961, A History of Photodynamic Therapy, Austr. NZJ Surgery, 61, 340-348.
- [4] Dougherty T. J., 1985, Photodynamic Therapy, Clinics in Chest Medicine, 6, 219-236.
- [5] Żak I., Chemia Medyczna. Rozdz.17 Porfiryny i pochodne, Śląska Akademia Medyczna, Katowice 2001, 17-18.
- [6] Brown G. C., Cooper C. E., 1994, FEBS Letters, 356, 295 – 298.
- [7] Graczykowska A., 1999, Fotodynamiczna metoda rozpoznawania i leczenia nowotworów.
- [8] Kübler A.C., 2005, Medical Laser Application, 20 (1), 37-45.
- [9] Gerber-Leschczyn H., Ziółkowski P., 2003, Terapia fotodynamiczna nowotworów głowy i szyi, Dent. Med. Probl., 40, 217-219.
- [10] <http://klinikakolasinski.pl/dermatologia-inwazyjna/terapia-fotodynamiczna.html>.



Michał Kurczewski¹, Monika Żygo², Mirosława Prochoń³

michal.kurczewski@dokt.p.lodz.pl

¹ Instytut Podstaw Chemii Żywności, Wydział Biotechnologii i Nauk o Żywności, Politechnika Łódzka

² Instytut Biochemii Technicznej, Wydział Biotechnologii i Nauk o Żywności, Politechnika Łódzka

³ Instytut Technologii Polimerów i Barwników, Wydział Chemiczny, Politechnika Łódzka

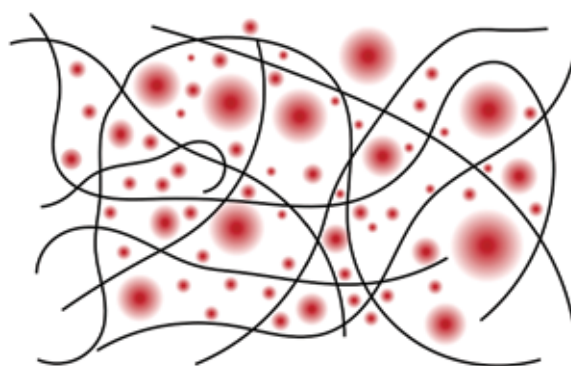
Wykorzystanie białek w charakterze napełniaczy materiałów elastomerowych

Wstęp

Białka to biopolimery o ściśle określonej strukturze i funkcji. Zbudowane są z aminokwasów połączonych wiązaniami peptydowymi. Elementy składowe ich budowy zawierają grupy funkcyjne o różnorodnym charakterze chemicznym. Wszystko to sprawia, że zastosowanie białek lub ich hydrolizatów w produkcji materiałów polimerowych niesie ze sobą potencjalne korzyści. Dodatkowo w większości przypadków, polipeptydy wchodzi w skład różnego rodzaju odpadowej biomasy wytwarzanej w różnych gałęziach przemysłu. W większości przypadków nie jest ona przetwarzana, co w efekcie przekłada się bezpośrednio na wzrost obciążenia środowiska naturalnego. Tradycyjnie tego typu odpady można wykorzystać w charakterze paliw lub surowców do produkcji m. in. biogazu. Jednakże od kilku lat obserwuje się rosnące zainteresowanie materiałami kompozytowymi, w których skład wchodzi dodatki pochodzące np. z przemysłu skórzanego, tekstylnego czy spożywczego. Uzyskane w ten sposób kompozyty mogą wykazywać unikatowe właściwości przy jednoczesnym zwiększeniu ich podatności na biodegradację. Zaletą jest także to, że ich zastosowanie nie wiąże się z dodatkową emisją CO₂ do atmosfery, co ma miejsce w przypadku wykorzystania sadzy jako napełniacza.

Napełniacze białkowe

Materiał elastomerowy pod względem składu chemicznego, nie jest produktem jednorodnym. Na ogół składa się on z matrycy elastomerowej (kauczuku), układu sieciującego, rozmaitych dodatków funkcjonalnych (barwniki, dodatki przeciwstarzeniowe, antypireny, porofory itp.) oraz napełniacza (Rys. 1). Zadaniem tego ostatniego może być obniżenie ceny produktu końcowego poprzez zmniejszenie procentowego udziału zwykle drogiego kauczuku. Jednakże napełniacze stosuje się zazwyczaj w celu polepszenia właściwości użytkowych produktu.



Rys.1. Wizualizacja cząsteczek napełniacza rozproszonych w matrycy polimerowej

Polipeptydy z racji obecności dużej liczby rozmaitych grup funkcyjnych stanowią atrakcyjne źródło nowych napełniaczy. Przykładowo z powodu dużej ilości atomów azotu w cząsteczce polipeptydu obserwuje się wzrost odporności termicznej kompozytów [1]. Dodatkowo obecność odpowiednich ugrupowań chemicznych (aminowych, diaminowych, fenolowych itp.) powoduje, że napełniacze białkowe wykazują działanie przeciwutleniające wskutek wiązania aktywnych form tlenu i/lub tworzenia silnych oddziaływań z łańcuchami polimeru [2]. W przypadku dodatku do kauczuków białek zawierających znaczne ilości aminokwasów siarkowych, zaobserwowano zwiększenie wydajności procesu sieciowania [3]. Z kolei wzmocnienie właściwości mechanicznych spowodowane jest m.in. obecnością licznych oddziaływań międzycząsteczkowych między matrycą polimerową i grupami funkcyjnymi dodawanych białek. Ich wpływ na ogół tłumaczy się z wykorzystaniem pojęć tzw. efektu hydrodynamicznego oraz efektu międzyfazowego. Dodatek napełniacza do elastomeru i uzyskanie homogenego kompozytu powoduje, że parametry kompozytu wyrażają się poprzez średnią ważoną właściwości napełniacza i matrycy. Opisane wyżej zachowanie określa się mianem efektu hydrodynamicznego. Efekt międzyfazowy polega natomiast na wywołaniu zmian konformacyjnych łańcuchów

polimeru powstałych w wyniku wzajemnych oddziaływań polimer-napełniacz, prowadząc do usztywnienia struktury wewnętrznej materiału [4]. Natomiast obecność materii organicznej ułatwia transport wody, co z kolei sprzyja rozwojowi mikroorganizmów, a w konsekwencji powoduje, że materiał łatwiej ulega procesom biodegradacji [5].

Potencjalnym źródłem atrakcyjnych z punktu widzenia omawianych zastosowań odpadowych białek jest przemysł garbarski. W trakcie przetwarzania surowych skór zwierzęcych na każdą tonę gotowego produktu powstaje około 225 kg odpadów stałych (ścinki, strużyny, dwoiny, sierść, itp.), z których większość jest składowana na wysypiskach. Odpady te, zazwyczaj zawierają sole chromu(III), które same w sobie nie są uznawane za szkodliwe dla środowiska, jednakże w warunkach naturalnych mogą przekształcić się w toksyczne związki chromu(VI) [6,7]. Tak więc pozostałości gromadzone na składowiskach stanowią potencjalne zagrożenie dla środowiska naturalnego [8]. **Kolagen**, będący białkiem utrzymującym integralność strukturalną tkanek i narządów, jest głównym składnikiem odpadów skórzanych. Biopolimer ten charakteryzuje konformacja prawoskrętnej rozciągniętej superhelisy (tropokolagenu), zbudowanej z trzech lewoskrętnych łańcuchów polipeptydowych (Rys. 2) [9]. Wykazuje on bardzo dużą wytrzymałość na rozciąganie przy jednocześnie dużej stabilności termicznej [10].

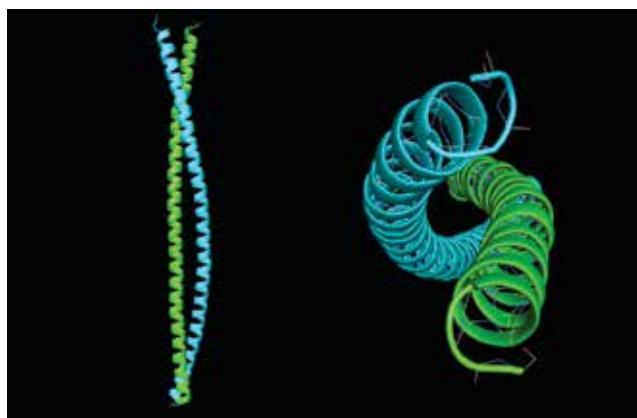


Rys. 2. Struktura przestrzenna tropokolagenu.
Wykonana na podstawie danych bazy PDB nr.ref. 1CAG

Dodatkowo, odpady przemysłu garbarskiego zawierają pewną ilość siarki w postaci grup -SH aminokwasu – cysteiny, która jak wspomniano wcześniej wywiera korzystny wpływ na proces sieciowania kauczuku [1,7]. Jednocześnie liczne badania wykazały, że odpady skórzane mogą być z sukcesem stosowane w charakterze napełniaczy materiałów elastomerowych opartych o różnego rodzaju kauczuki (nitrylowe, chloroprenowe, terpolimerowe etylenowo-propylenowo-dienowe, czy też chlorowane kauczuki butylowe). Kolejną zaletą opisywanego podejścia jest związanie potencjalnie szkodliwych soli chromu [6]. Tak więc wykorzystanie odpadów garbarskich nie ogranicza się jedynie do zagospo-

darowania odpadów, ale także pozwala zminimalizować ryzyko skażenia środowiska toksycznymi związkami chromu wykorzystywanymi w procesie garbowania.

Kolejnym białkiem o dużym potencjale aplikacyjnym jest **keratyna** (Rys. 3). Podobnie jak kolagen, keratyna to białko włókniste zawierające od 7 do 20 % cysteiny. Występuje w tkance nabłonkowej, rogach, piórach, wełnie, sierści itp. Odpady zawierające keratynę mogą pochodzić z przemysłu garbarskiego, spożywczego lub tekstylnego. Z racji dużej zawartości aminokwasów siarkowych dodatek tego białka wpływa korzystnie na proces sieciowania kauczuku, skracając czas konieczny do jego zwulkanizowania. Obecność licznych mostków disiarczkowych sprawia, że polipeptydy z tej grupy charakteryzują się dużą stabilnością chemiczną. Z kolei dzięki właściwościom hydrofilowo – hydrofobowym keratyna dobrze oddziałuje z matrycą polimerową, powodując wzrost wytrzymałości mechanicznej, odporności na starzenie i twardości otrzymywanych materiałów, przy jednoczesnej redukcji ich gęstości. Hydrolizaty keratyny zmniejszają także palność uzyskanych kompozytów poprzez podwyższenie temperatury zapłonu wulkanizatów [1,3,11].



Rys. 3. Struktura przestrzenna ludzkiej keratyny – 14.
Wykonana na podstawie danych bazy PDB nr.ref. 3TNU

Gluten wchodzi w skład m.in. ziaren pszenicy i soi, jest powszechnie dostępnym białkiem, które można wykorzystać w charakterze napełniacza mieszanek elastomerowych. Związek ten, mający masę cząsteczkową około 10 milionów Da, w warunkach naturalnych tworzy silnie rozgałęzioną sieć przestrzenną o wysokiej wytrzymałości mechanicznej, której wartość modułu Young'a osiąga poziom ~1 GPa. Z racji wspomnianego dużego rozmiaru cząsteczki, przed wykorzystaniem glutenu jako napełniacza, konieczne jest jego rozdrobnienie przeprowadzane zazwyczaj na drodze chemicznej – hydrolizy. Uzyskany produkt o rozmiarach nanometrycznych może być wykorzystany do produkcji materiałów kompozytowych. Badania wykazały, że hydrolizat



glutenu dobrze dysperguje w matrycy polimerowej, np. kauczuku naturalnego, powodując około 6 – krotny wzrost modułu Young’a. Należy jednak zaznaczyć, że na końcowe właściwości materiału wpływa w dużym stopniu metoda obróbki napelnacza. O wyborze metody modyfikacji glutenu decyduje m.in. procentowy udział tego dodatku w materiale. W przypadku małej ilości napelnacza (do 20%) większy wpływ na właściwości mechaniczne wykazuje hydrolizat otrzymany metodą hydrolizy kwasowej. Z kolei, gdy zawartość dodatku przekracza 30%, lepsze właściwości ma kompozyt z napelnaczem hydrolizowanym w warunkach alkalicznych [12].

Podsumowanie

Materiał odpadowy zawierający duże ilości białek może stanowić bogate źródło nowych napelnaczy mieszanek elastomerowych. Co istotne, ich zastosowanie nie polega tylko na wprowadzeniu do mieszanki w charakterze biernego dodatku. Udowodniono wielokrotnie, że polipeptydy, czy to w formie natywnej lub po obróbce, wywierają korzystny wpływ na właściwości użytkowe uzyskiwanych materiałów. Jednocześnie są one na ogół tańsze od tradycyjnych napelnaczy takich, jak sadza czy krzemionka. Tak więc wykorzystanie „odpadów” niesie za sobą wiele korzyści: od najbardziej prozaicznego zmniejszenia ilości zalegających odpadów, po zmniejszenie emisji CO₂, kończąc na uzyskaniu nowych materiałów kompozytowych. Bogactwo świata przyrody stoi przed nami otworem, ilość potencjalnie atrakcyjnych dodatków pochodzenia roślinnego tzw. biomasy i zwierzęcego powoduje, że prowadzenie dalszych badań w tej tematyce jest konieczne.

Literatura

[1] Prochoń M., Janowska G., Przepiórkowska A., Kucharska-Jastrzębek A., 2013, Stabilność termiczna i palność biorozkładalnych materiałów elastomerowych, *Polimery*, 58, 413–420.

[2] Andrea C., Cibulkova Z., Lehocky P., 2011, Stabilization effect of potential antioxidants on the thermooxidative stability of styrene – butadiene rubber, *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 105, 607–613.

[3] Prochoń M., Ntumba Y. H. T., 2015, Effects of Biopolymer Keratin Waste Sources in XNBR Compounds, *Rubber Chemistry Technology*, 88, 258–275.

[4] Goudarzi T., Spring D. W., Paulino G. H., Lopez-Pamies O., 2015, Filled elastomers: A theory of filler reinforcement based on hydrodynamic and interphasial effects, *Journal of the Mechanics and Physics of Solids*, 80, 37–67.

[5] Janowska G., Kucharska-Jastrzębek A., Rybiński P., 2011, Thermal stability, flammability and fire hazard of butadiene-acrylonitrile rubber nanocomposites, *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 103, 1039–1046.

[6] Santos R. J., Agostini D. L. S., Cabrera F. C., Budenberg E. R., Job A. E., 2015, Recycling leather waste: Preparing and studying on the microstructure, mechanical, and rheological properties of leather waste/rubber composite, *Polymer Composites*, 36, 2275–2281.

[7] El-Sabbagh S. H., Mohamed O. A., 2011, Recycling of chrome-tanned leather waste in acrylonitrile butadiene rubber, *Journal of Applied Polymer Science*, 121, 979–988.

[8] Famielec S., Wieczorek-Ciurowa K., 2011, Waste from leather industry. Threats to the environment, *Technical Transactions*, 8, 43–48.

[9] Gelse K., Pöschl E., Aigner T., 2003, Collagens – Structure, function, and biosynthesis, *Advanced Drug Delivery Reviews*, 55, 1531–1546.

[10] He L., Theato P., 2013, Collagen and collagen mimetic peptide conjugates in polymer science, *European Polymer Journal*, 49, 2986–2997.

[11] Aluigi A., Tonetti C., Rombaldoni F., Puglia D., Fortunati E., Armentano I., Santulli C., Torre L., Kenny M. J., 2014, Keratins extracted from Merino wool and Brown Alpaca fibres as potential fillers for PLLA-based biocomposites, *Journal of Materials Science*, 49, 6257–6266.

[12] Jong L., 2015, Toughness of Natural Rubber Composites Reinforced with Hydrolyzed and Modified Wheat Gluten Aggregates, *Journal of Polymers and the Environment*, 23, 541–550.

Justyna Miedzianowska, Anna Strąkowska

justyna.miedzianowska@gmail.com

Instytut Technologii Polimerów i Barwników, Wydział Chemiczny, Politechnika Łódzka

Kauczuk naturalny oraz jego alternatywne źródła

Wprowadzenie

Jedną z podstawowych grup polimerów, biorąc pod uwagę podział technologiczny i właściwości reologiczne, są elastomery. Są to tworzywa, które znajdują się w stanie

dużej elastyczności w zakresie temperatury przechowywania i eksploatacji, czyli przy małych naprężeniach wykazują wysoki stopień odkształcenia elastycznego [1]. Najbardziej typowym przedstawicielem tej grupy jest polimer pochodzenia roślinnego – kauczuk naturalny.



Historia

Historia związana z produktami gumowymi sięga czasów starożytnych, już bowiem ludy mezoamerykańskie wytwarzały je na bazie soku pochodzącego z drzewa figowego. Kauczuk znali również Indianie zamieszkujący Środkową i Południową Amerykę. To właśnie oni zapoznali pierwszych Europejczyków z tą niezwykle substancją wydzielaną przez różne gatunki roślin. Krzysztof Kolumb podczas swojej wyprawy (1493-1496) na wyspie Haiti miał okazję przypatrywać się grze w piłkę, która wykonana była z elastycznego materiału. Zasługa opisu, rozpoznania i sprowadzenia do Europy próbek substancji nazywanej *cahuch* (nazwa ta pochodzi od wyrazów *caa* – drzewo i *o-chu* – ciec, płakać) należy do Charles de la Condamine, który to podczas swojej naukowej wyprawy do Ekwadoru i dorzecza Amazonii poznał ten surowiec. Pierwszy uporządkowany opis zawierający informację dotyczącą pochodzenia lateksu z drzewa kauczukowego, metod wytwarzania kauczuku z mleczka lateksowego i jego przygotowywania opublikował Francois Fresneau [2]. Sprowadzenie tego materiału do Europy oraz liczne publikacje na jego temat wywołały ogromne zainteresowanie środowisk naukowych i przedsiębiorców. Rozpoczęto wiele badań nad wykorzystaniem kauczuku naturalnego. Jednak znaczące komercyjne zastosowanie nastąpiło dopiero w 1818 r., kiedy to James Syme odkrył, że kauczuk rozpuszcza się w solwent nafcie (*white spirit*), co dało możliwość użycia kauczuku do sporządzania klejów. Później Thomas Hancock odkrył mastykację kauczuku, metody jego rozdrabniania, a także mieszania. Stał się jednym z wiodących producentów w Wielkiej Brytanii, wytwarzał bowiem gumowe materace i razem z Charlesem Macintoshem produkował słynny płaszcz wodoodporny znany jako Macintosh. Kauczuk mimo całej gamy istotnych i znaczących właściwości posiadał wiele wad, wykonane z niego produkty odznaczały się ostrym zapachem, były wrażliwe na zmiany temperatury, wskutek zmniejszania temperatury stawały się twarde, podczas ogrzewania lepkie. Problemy te wyeliminował proces wulkanizacji odkryty przez Charles'a Goodyear'a w 1839 r. [3]. Zauważył on, że podczas ogrzewania w obecności siarki i związków ołowiu kauczuk przekształca się w elastyczny, zwięzły, wytrzymały materiał – gumę. Odkrycie to jest jednym z najważniejszych osiągnięć w technologii przetwórstwa elastomerów, zaowocowało ono wzrostem zużycia kauczuku do celów produkcyjnych, a także coraz to szerszym zainteresowaniem środowisk badawczych. Sukces ten stał się impulsem do dalszego udoskonalania procesu, dzięki czemu opracowano dodatki w postaci przyspieszaczy, aktywatorów, przeciwutleniaczy,

które pozwoliły wydajniej osiągać coraz to lepsze jakościowo wyroby w krótszym czasie.

Pozyskiwanie, budowa, właściwości

Kauczuk naturalny (NR) stosowany obecnie w przemyśle pochodzi głównie z przetworzonego mleczka zawierającego lateks, wydzielanego z drzew *Hevea brasiliensis*, naturalnie występujących w lasach dorzecza Amazonki. Obecnie rozległe plantacje tego gatunku istnieją również na Dalekim Wschodzie w Indiach, Malezji, Indonezji, Tajlandii, Sri Lance, Wietnamie oraz Kambodży. Lateks pozyskiwany jest z drzew poprzez nacięcie i wyłobienie ich kory za pomocą specjalnego nożyka na głębokość kilku milimetrów, które wykonuje się w godzinach porannych. Wydzielane mleczko przez kilka godzin gromadzone jest w zamontowanych na drzewach pojemnikach. Rys. 1 przedstawia sposób pozyskiwania lateksu wydzielanego przez kauczukodajne drzewo *Hevea brasiliensis*.



Rys. 1. Sposób zbierania lateksu wydzielanego przez drzewo kauczukowe [4]

Wydzielina jest układem polidispersyjnym, składającym się z kauczuku występującego w postaci cząstek gruszkowatych lub kulistych, zwanych globulami, a także protein, aminokwasów, enzymów, lipidów, substancji mineralnych, żywic oraz węglowodanów i popiołu. Zebrany lateks poddawany jest wstępnej obróbce, mającej na celu jego oczyszczenie i stabilizację oraz poddawany jest suszeniu i formowaniu w zależności od przeznaczenia [5]. Bezpośrednio, lateks naturalny stosowany jest do produkcji

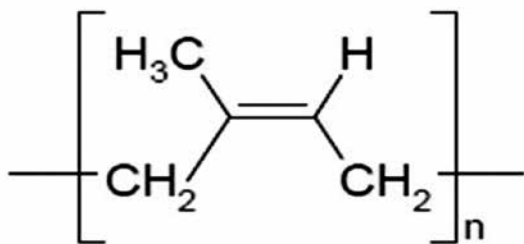


wyrobów gąbczastych, rękawiczek gumowych, zabawek, do powlekania tkanin. Udział popytu na lateks naturalny, stanowi ok. 10 % zapotrzebowania na kauczuk naturalny. Jednak przeważająca część przerabiana jest na kauczuk stanowiący produkt handlowy. Technologia wytwarzania oraz skład (stopień czystości i utlenienia) są uzależnione od wykorzystanej odmiany i gatunku, wyróżnia się bowiem osiem odmian kauczuku naturalnego, przy czym każdą z nich można podzielić jeszcze na kilka gatunków [6]. Najpopularniejszymi handlowymi odmianami NR jest Ribbed Smoked Sheets (RSS) i krepa jasna. Balot handlowego kauczuku naturalnego został przedstawiony na Rys. 2.



Rys. 2. Balot kauczuku naturalnego

Początkowa analiza elementarna pozbawionego zanieczyszczeń kauczuku pod względem chemicznym wykazała, że można przypisać mu empiryczny wzór C_5H_8 . To jednak w sposób niewystarczający charakteryzuje kauczuk, duża masa cząsteczkowa, szereg właściwości fizyko-chemicznych, w tym elastyczność, właściwości koloidalne roztworów mogą świadczyć o złożonej budowie i wielkości cząsteczki. Badania nad strukturą kauczuku naturalnego pozwalają określić go jako liniowy polimer, składający się z powtarzających się merów izoprenowych. Analiza spektroskopowa potwierdza, że grupy te są rozmieszczone w pozycji 1,4, a jedynie niewielka część jest związana w pozycji 3,4. Rozkład położenia grup metylowych zbadany za pomocą analizy rentgenowskiej wykazuje niemal wyłączną obecność struktury cis [6]. Kauczuk naturalny jest więc cis-1,4-poliizoprenem o wzorze strukturalnym przedstawionym na Rys. 3.



Rys. 3. Struktura cis-1,4-poliizoprenu

Ze względu na swoje właściwości mechaniczne, biopolimer ten jest ważnym i strategicznym surowcem do produkcji opon, obuwia i w przemyśle elektrycznym [7]. Kauczuk naturalny dzięki swojej regularnej budowie posiada zdolność do krystalizacji – już przy długotrwałym przechowywaniu w temperaturze pokojowej pojawiają się krystality, charakteryzuje się też niską temperaturą zeszklenia, która wynosi ok. -70°C . Wykazuje dobre właściwości przetwórcze, daje się łatwo kalandrować i wyłuszczać, jednak jest mało plastyczny, a więc wymaga uprzedniej mastykacji. Nienapełniony usieciowany kauczuk naturalny posiada dużą wytrzymałość na rozciąganie, co jest związane ze zjawiskiem krystalizacji przy rozciąganiu. Przemysł gumowy coraz bardziej zwiększa wymagania co do jakości i jednorodności tego surowca, co w największym stopniu zależy od zawartości substancji niekauczukowych znajdujących się w lateksie. Nie bez znaczenia pozostaje również czas przydatności, typ koagulacji, proces wytwarzania oraz pora zbioru mleczka kauczukowego, a także źródło, z którego pochodzi.

Alternatywne źródła

Kauczuk naturalny jako unikalny biopolimer o specyficznych właściwościach często nie może być zastąpiony przez alternatywne syntetyczne materiały. Z kolei ten pozyskany z drzewa *Hevea brasiliensis* niekiedy nie spełnia wymaganych kryteriów. Okazuje się, że coraz bardziej powszechne stają się alergie na białka obecne w lateksie. Liczba niepożądanych reakcji alergicznych w ostatnim czasie rośnie niepokojąco, a źródła donoszą, że może cierpieć na nie aż 6% ludności [8]. Istnieje jeszcze więcej przesłanek do poszukiwania alternatywnych źródeł kauczuku. Są to między innymi zagrożenia związane z patogenem *Microcyclus ulei* wywołującym chorobę liści, która hamuje naturalną produkcję kauczuku na skalę przemysłową w Ameryce Południowej i Środkowej, ale istnieje obawa, że może rozprzestrzenić się również na tereny plantacji azjatyckich [9]. Ponadto dodatkowe źródła kauczuku mogłyby zaspokoić potencjalne niedobory dostaw spowodowane zwiększonym popytem. Wiązało by się to z dodatkową korzyścią, jaką byłaby zmiana w użytkowaniu gruntów oraz możliwość przeniesienia uprawy roślin kauczukodajnych na tereny niezagrożone przez niosące zniszczenia sezonowe monsuny i inne ekstremalne warunki pogodowe.

Próby opracowywania alternatywnych źródeł kauczuku naturalnego trwają już od początku XX w. Idealną rośliną kauczukodajną byłby gatunek mogący rosnąć na dowolnym rodzaju gleby na całej kuli ziemskiej. Dotychczasowe badania pozwoliły stwierdzić, że ok.

2 500 gatunków roślin jest zdolnych do wytworzenia w nich kauczuku naturalnego. Tylko dwa z nich są zdolne do wytworzenia kauczuku dobrej jakości o dużej masie cząsteczkowej z zadawalającą wydajnością. Należą do nich gwajula srebrzysta (*Guayule* – *Parthenium argentatum* Gray) i mniszek

kaukaski/mniszek rosyjski (*Russian dandelion* – *Taraxacum koksaghyz*) [10]. Inną obiecującą rośliną mającą zdolność do biosyntezy kauczuku jest drzewo figowe. Podstawowe informacje dotyczące tych roślin stanowiących alternatywne źródło zostały zebrane w Tab. 1.

Tabela 1. Charakterystyka wybranych roślin kauczukodajnych.

Gatunek rośliny produkującej kauczuk	Nazwa zwyczajowa	Występowanie	Źródło kauczuku	Ciężar cząsteczkowy [kDa]	Zawartość kauczuku w wydzielonym mleczku [%]	Produkcja [t/rok]
<i>Havea brasiliensis</i>	Kauczukowiec brazylijski	Tajlandia, Indonezja, Malezja, Indie, Chiny, Wietnam, Liberia, Nigeria, Kongo, Brazylia	Kora	1,31	30-40	8 800 000
<i>Parthenium argentatum</i>	Gwajula srebrzysta	Meksyk, USA w stanie Teksas, Grecja, Maroko	Korzeń, kora	1,28	3-12	10 000
<i>Taraxacum koksaghyz</i>	Mniszek kaukaski/mniszek rosyjski	Rosja, Kazachstan, Chiny, Kirgistan	Korzeń	2,18	0-25	3 000
<i>Ficus carica</i>	Drzewo figowe	Nigeria, Australia, USA, Ekwador, niektóre kraje Europy	Kora, liście, owoce	0,19	4	—

Gwajula pokazana na Rys. 4 to krzew o srebrzystych liściach i żółtych kwiatach rosnący w suchych regionach, a kauczuk znajdujący się w korze i korzeniach nadaje się do zbioru po dwóch latach wzrostu rośliny. Główną problematyką badań nad tą rośliną są czynniki wpływające na ekstrakcję i stabilność otrzymanego kauczuku w celu osiągnięcia jak najwyższej wydajności oraz optymalizacja rozwiązań pozyskiwania i wyodrębniania produktu. Dąży się do poznania na poziomie genetycznym i biochemicznym procesu biosyntezy kauczuku w roślinie (głównie szybkości syntezy) i jego jakości (rozkład masy cząsteczkowej), ponieważ najbardziej korzystnym sposobem zwiększenia produkcji jest ukierunkowana biosynteza kauczuku z wykorzystaniem technologii rekombinacji DNA [11].



Rys. 4. Krzew gwajuli [12]

Dotychczasowo poznany i wytworzony z gwajuli kauczuk ma ciężar cząsteczkowy i właściwości ogólne zbliżone do tego wytworzonego z drzewa *Havea*. Bardzo ważną jego zaletą jest to, iż nie zawiera on białek odpowiedzialnych za pojawienie się poważnych reakcji alergicznych [13]. Wytworzony z niego materiał może więc być surowcem do produkcji hipoalergicznym produktów codziennego użytku i artykułów medycznych. Kauczuk wytworzony z gwajuli ulega nieodwracalnym indukowanym przez ciepło reakcjom rozszczepienia łańcucha, a tym samym jest mniej stabilny termicznie i łatwo ulega utlenieniu. Problem ten można rozwiązać stosując dodatki w postaci aminowych antyoksydantów i ditiokarbaminianów [14].

Korzenie dziko rosnącego mniszka kaukaskiego przedstawione na Rys. 5 zawierają od 4 do 5% kauczuku wysokiej jakości, który produkowany jest w rurek mlecznych rozmieszczonych współśrodkowo w korzeniu. Cykl życia rośliny w porównaniu z poprzednimi jest znacznie krótszy i wynosi ok. 6-8 miesięcy. Już jako roślina kauczukodajna był uprawiany na szeroką skalę w ZSRR od 1930 r. oraz po II wojnie światowej w USA, Niemczech, Szwecji i Wielkiej Brytanii. Duża część badań hodowlanych skupia się na rozwoju tego gatunku prowadzącym do wytwarzania grubszych korzeni, ponieważ z ich wzrostem zwiększa się zawartość lateksu. W tym celu, mniszek rosyjski krzyżowany jest z większymi dziko występującymi odmianami mniszka lekarskiego [15].





Rys 5. *Mniszek kaukaski* [16]

Istotnym problemem przy produkcji lateksu z mniszka jest proces oddzielenia biopolimeru od biomasy. Ze względu na szybką koagulację na powietrzu wyodrębnienie było możliwe tylko przy zastosowaniu chemikaliów, jednak wykazano, że koagulacja lateksu wynika z aktywności obecnej w lateksie oksydazy polifenolowej [17]. Naukowcy zmodyfikowali rośliny, hamując wytwarzanie tego enzymu, co pozwoliło na zwiększenie wydajności otrzymywanego lateksu od czterech do pięciu razy oraz ułatwiło jego wyodrębnianie. Ponadto uprawa ta ekonomicznie może być poparta przez wykorzystanie zawartej w korzeniach inuliny. Jest to polisacharyd, który po wyodrębnieniu z mniszka może być wykorzystany w zastosowaniach pozaspożywczych lub przekształcony na drodze fermentacji w bioetanol, natomiast pozostała biomasa może stanowić materiał do produkcji biogazu.

Przeprowadzone testy i badania laboratoryjne wykazały, że guma wykonana na bazie kauczuku pochodzącego z mniszka kaukaskiego posiadała znakomitą jakość. Produkty gumowe charakteryzowały się podobnymi parametrami, jak te wykonane z *H. brasiliensis* i lepszymi niż te oparte na surowcu pochodzącym z gwajuli [18]. Jedną z potencjalnych wad kauczuku otrzymanego z mniszka jest to, że jeszcze bardziej zwiększa możliwość wystąpienia alergii niż było to w przypadku kauczuku otrzymanego z drzewa kauczukowego [19].

Badania nad drzewem figowym jako alternatywną rośliną do pozyskania kauczuku naturalnego są zasadne, ze względu na dość dużą wydajność. Ponadto roślina ta charakteryzuje się długą żywotnością, szybko rośnie i rozmnaża się wegetatywnie. Drzewo figowe zawiera kauczuk naturalny porównywalny do tego biosyntezowanego przez inne gatunki roślin klimatu umiarkowanego. Kauczuk obecny jest w korze, liściach, owocach, a jego zawartość w każdej z części roślin wynosi odpowiednio 0,3%, 0,1% i 0,1%,.

Badania wykazują, że różne stany fizjologiczne, włącznie z wartością jonów metali dwuwartościowych w surowicy lateksowej, są ważnym czynnikiem w określaniu różnic aktywności biosyntezy zachodzącej w drzewie figowym i drzewie kauczukowym [20].

Podsumowanie

Niewątpliwie przegląd ten potwierdza, że kauczuk naturalny jest unikalnym surowcem, który był obecny w życiu człowieka od wielu lat, a także będzie nieodzownym materiałem wykorzystywanym w przyszłości, co potwierdzają analizy zapotrzebowania i ciągły, rosnący popyt. Zasadne więc wydają się być próby rozwoju alternatywnych źródeł jego pozyskiwania, które mogą pomóc w zapewnieniu oczekiwanych dostaw, ale również stanowić źródło hipoalergiczných produktów gumowych.

Literatura

- [1] Ciechanowicz L., Cieślak R., Guma. Poradnik inżyniera i technika, Wydawnictwo Naukowo-Techniczne, Warszawa 1973.
- [2] Schurer H., 1957, Rubber – a magic substance of ancient America, Rubber J., 132, 543-549.
- [3] Blow C. M., Hepburn C., Rubber Technology and Manufacture, Butterworth Scientific, London 1981.
- [4] Genom kauczukowca zsekwencjonowany., 2013, <http://rubber.pl/artykuly/rubber-news/11261/genom-kauczukowca-zsekwencjonowany.html>, 09.03.2016.
- [5] Niyogi U. K., Introduction to Fibre Science and Rubber Technology B. Rubber Technology, University Road, Delhi 2007.
- [6] Dogadkin B. A., Chemia elastomerów, Wydawnictwa Naukowo-Techniczne, Warszawa 1976.
- [7] Moreno R.M.B., Ferreira M., de Souza Gonçalves P., Capparell Mattoso L.H., 2005, Technological properties of latex and natural rubber of *Hevea brasiliensis* clones. Scientia Agricola 62,122-126.
- [8] Dzieża A., Chelmińska M., 2014, Alergia na lateks–reakcje krzyżowe, Alergologia Polska-Polish Journal of Allergology, 1, 144-149.
- [9] Beilen J., Alternative sources of Natural Rubber, CNAP, University of York 2006.
- [10] Perumal V., Geetha N., Pananivel S., Thulaseedharan A., 2013, Natural rubber producing plants: an overview, African Journal of Biotechnology, 12, 1297-1310.
- [11] Cornish, K., 2001, Similarities and Differences in Rubber Biochemistry among Plant Species, Phytochemistry, 57, 1123-1134.
- [12] Bridgestone przedstawia pierwsze opony wykonane w całości z naturalnej gumy z gwajuli., 2015, <http://www.bridgestone.pl/osobowe-4x4-i-dostawcze/news/2015/10/bridgestone-przedstawia-pierwsze-opony-wykonane-w-calosci-z-naturalnej-gumy-z-gwajuli/#>, 09.03.2016.
- [13] Cornish K., Siler DJ., 1996, Characterization of cis-prenyl transferase activity localized in a buoyant fraction of rubber particles from *Ficus elastica* latex, Plant Physiol Biochem., 34, 377-384.

[14] Schloman W. W., 2005, Processing guayule for latex and bulk rubber, *Ind. Crops Prod.*, 22, 41-47.

[15] van Beilen, Jan B., Yves Poirier., 2007, Guayule and Russian dandelion as alternative sources of natural rubber, *Critical reviews in biotechnology*, 27, 217-231.

[16] Engelhardt R., Dandelion Roots Enlarged to Make Rubber., 2013, <https://www.polymersolutions.com/blog/dandelion-roots-enlarged-to-make-rubber/> 09.03.2016.

[17] Wahle D. et al., 2009, Polyphenoloxidase silencing affects latex coagulation in *Taraxacum* species, *Plant Physiology*, 151, 334-346.

[18] Heim S., Kalorien, Kautschuk, Karrieren: Pflanzenzüchtung und landwirtschaftliche Forschung in Kaiser-Wilhelm-Instituten, Wallstein Verlag, Göttingen 2003.

[19] Cornish K., McMahan C. M., Pearson C. H., Ray D. T., Shintani D. K., 2005, Biotechnological development of domestic rubber producing crops, *Rubber World*, 233, 40-44.

[20] Kang H., Han K. H., 2000, Identification of natural rubber and characterization of rubber biosynthetic activity in fig tree, *Plant physiology*, 123, 1133-1142.

Monika Żygo¹, Michał Kurczewski², Mirosława Prochoń³

monika.zygo@dokt.p.lodz.pl

¹*Instytut Biochemii Technicznej, Wydział Biotechnologii i Nauk o Żywności, Politechnika Łódzka*

²*Instytut Podstaw Chemii Żywności, Wydział Biotechnologii i Nauk o Żywności, Politechnika Łódzka*

³*Instytut Technologii Polimerów i Barwników, Wydział Chemiczny, Politechnika Łódzka*

Słów kilka o lateksie naturalnym i otrzymywanym z niego kauczuku

„Cywilizacja, jaką znamy dzisiaj, jest całkowicie zależna od kauczuku. Jest to materiał o niezliczonych zastosowaniach, niepodobny do niczego co wcześniej znał świat. Jest sługą, który towarzyszy nam od kołyski aż po grób. Wkracza w nasze życie codzienne na tysiące sposobów. Jesteśmy wprowadzeni na świat za pomocą rąk lekarza pokrytych lateksowymi rękawiczkami w otoczeniu sterylności i spokoju tej wszechobecnej substancji. Odchodzimy z tego świata w uszczelnionej kauczukiem trumnie na wulkanizowanych kołach karawanu” [1]. Słowa te zostały spisane przez chemika Ralph’a Wolfa ponad 50 lat temu, ale wciąż pozostają aktualne. Lateks naturalny i pozyskiwany z niego kauczuk są materiałami, bez których życie ludzi mogłoby wyglądać zupełnie inaczej niż obecnie. Bez nich trudne by było wytwarzanie wielu przedmiotów wykorzystywanych nie tylko w przemyśle, ale także w życiu codziennym.

Lateks naturalny jest sokiem mlecznym wytwarzanym przez ponad 2000 gatunków roślin, z których większość należy do rodziny wilczomleczowatych i astrowatych, oraz przez niektóre gatunki grzybów [2]. Rośliny syntezują go w celu zasklepienia ran powstałych w ich korze na skutek uszkodzeń mechanicznych [3]. Słowo „lateks” prawdopodobnie wywodzi się od greckiego słowa „látaks”, które oznacza resztki wina w kielichu. W języku tacińskim słowo „latex” to wilgoć, płyn [4]. Poprzez koagulację lub precypitację lateksu naturalnego można uzyskać kauczuk

naturalny. Słowo „kauczuk” wywodzi się z języka Indian. Wyraz „caa” oznacza łyż, „ochu” – drzewo, a „cahuchu” to łyż drzewa [5].

Lateks znany był już starożytnym cywilizacjom Ameryki Środkowej i Ameryki Południowej, które z pozyskiwanego z niego kauczuku wytwarzały figurki używane podczas różnych rytuałów [6]. Pierwszymi Europejczykami, którzy zetknęli się z kauczukiem był Kolumb i członkowie jego II wyprawy do Nowego Świata (1493 – 1496 r.). Wyrobami, które zobaczyli były elastyczne piłki służące do gry wykonane przez mieszkańców Haiti [7].

Najważniejszym źródłem lateksu jest kauczukowiec brazylijski (*Hevea brasiliensis*), który jest uprawiany komercyjnie przez ponad stulecie [8]. Jego plantacje znajdują się na obszarze Archipelagu Malajskiego, w Indiach, na Cejlonie, czyli tam, gdzie panuje wilgotny, tropikalny klimat (rys.1). Kauczukowiec brazylijski w stanie dzikim występuje w Ameryce Południowej, w lasach dorzecza Amazonki. Jest to drzewo należące do roślin okrytonasiennych, do rodziny wilczomleczowatych. Osiąga wysokość około 15-30 m. Lateks pozyskuje się dopiero z rośliny pięcioletniej i eksploatuje się ją przez 20-23 lata od pierwszego zbioru lateksu [9]. Korę kauczukowca brazylijskiego nacina się w odpowiedni sposób, a sok roślinny, który kapie z nacięcia kory, zbiera się do specjalnego pojemnika. Z jednego nacięcia uzyskuje się od 100 do 200 ml lateksu w czasie 3 godzin. Lateks zbiera



się w porze porannej, co 2-3 dni, uzyskując z hektara upraw do 2500 kg tego produktu rocznie [5].



Rys. 1 Plantacja *Hevea brasiliensis* [10]

Skład lateksu kuczukowca brazylijskiego może się zmieniać w zależności od podgatunku rośliny, pory roku, stanu gleby i jest następujący: poliizopren (25-35 % wag.), białka (1-1,8 % wag.), węglowodany (1-2 % wag.) neutralne tłuszcze (0,4-1,1 % wag.), tłuszcze polarne (0,5-0,6 % wag.), związki nieorganiczne (0,4-0,6 % wag.), aminokwasy, amidy i inne (0,4 % wag.) oraz woda (50-70 % wag.) [11]. Poliizopren występuje w postaci cząstek kuczuku. Cząstki mają średnicę 3 – 5 μm i są otoczone błoną białkowo-lipidową, która oddziela hydrofobowy poliizopren od hydrofilowego środowiska wodnego [12]. Białka kuczukowców wykazują duży potencjał alergenny, dlatego zostały opracowane metody usuwania ich z lateksu. Jedną z metod jest wirowanie lateksu i zastosowanie enzymatycznego trawienia alkalicznymi proteazami lub papainą albo traktowanie wodorotlenkiem sodu lub potasu. Takie działania umożliwiają produkcję wyrobów lateksowych o niskiej zawartości białka (mniejszej niż 20 $\mu\text{g/g}$ poliizoprenu) [5].

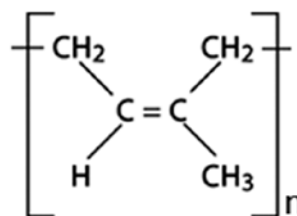
Obecność w lateksie innych substancji niż poliizopren sprawia, że jest on podatny na enzymatyczną degradację przez mikroorganizmy. Szybkość koagulacji lateksu świeżo pozyskanego z rośliny zależy od jego stabilności i od temperatury, w której jest przechowywany. W ciągu kilku godzin z lateksu wydzielają się grudki kuczuku, a jego pozostałą część stanowi płynne serum. Rozpoczynają się procesy degradacji, czemu towarzyszy nieprzyjemny zapach. Środki konserwujące lateks, zapobiegające spontanicznej koagulacji i rozkładowi, niszczą mikroorganizmy, powodują stabilizację lateksu i chronią przed szkodliwym działaniem jonów metali ciężkich obecnych w lateksie [13].

Amoniak jest najbardziej popularnym konserwantem lateksu. Ma działanie bakteriobójcze, ponadto pełni funkcję zasady i podwyższa pH lateksu [13], które naturalnie

wynosi 6,5-7 [14]. Amoniak dodaje się do lateksu od razu po dostarczeniu zawiesiny do fabryki w celu zapobieżenia autokoagulacji przed dalszą obróbką. W związku z tym, że lateks zawiera 30% suchej masy, nie nadaje się do większości zastosowań technicznych. Lateks musi zostać zakonserwowany, oczyszczony i zatężony. Większość komercyjnych koncentratów lateksu technicznego, zawiera około 60% suchej masy. Długoterminowa konserwacja wymaga większej dawki amoniaku i/lub użycia silniejszych środków konserwujących. Koncentrat lateksu jest zazwyczaj stabilizowany amoniakiem w ilości 0,7%, co w konsekwencji powoduje ustalenie się wartości pH lateksu na poziomie 10,5. Koncentrat taki znany jest pod nazwą wysokoamoniakalnego lateksu (ang. *HA latex – high ammonia latex*). Alternatywnie, można stosować niższe stężenie amoniaku (0,2%) w połączeniu z innymi konserwantami, takimi jak na przykład disiarczki tetrametylotiuramu (TMTD). Koncentrat lateksu zawierający 0,025% TMTD/ZnO oraz 0,05% laurylanu amonu znany jest jako niskoamoniakalny (ang. *LA latex – low ammonia latex*). W odniesieniu do niego często stosowany jest skrót LA-TZ lateks [13].

Prawidłowa konserwacja lateksu zapewnia dobrą jakość tego materiału, a co się z tym wiąże – zachowanie odpowiednich właściwości mechanicznych [13].

Kauczuk naturalny z *Hevea brasiliensis* jest polimerem zbudowanym z merów izoprenowych zawierających wiązanie podwójne w konfiguracji cis (rys. 1) [15]. Składa się z kilkuset do kilku tysięcy jednostek cis-izoprenu. Ciekawostką jest to, że jeden z końców polimeru utworzony jest przez 3 jednostki trans-izoprenowe [2]. Masa cząsteczkowa kuczuku naturalnego wynosi około 10^6 Da [5].



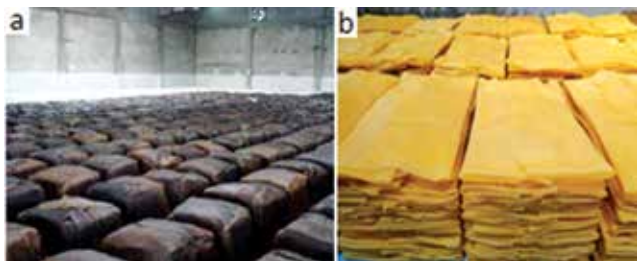
Rys. 2 Struktura chemiczna cis-1,4-poliizoprenu

Budowa kuczuku sprawia, że ma on właściwości elastyczne, jednak nie jest on produktem doskonałym, gdyż w wysokich temperaturach robi się miękki i lepki, a w niskich sztywny i twardy. Odkrycie wulkanizacji przez Goodyear'a w 1839 roku umożliwiło wytwarzanie produktów o właściwościach lepszych od właściwości, które posiada naturalny kauczuk. Wulkanizacja polega na reakcji addycji siarki do podwójnych wiązań chemicznych występujących w kuczuku i utworzeniu wiązań kowalencyjnych między

cząsteczkami polimeru [16]. Alternatywnie, wulkanizację można prowadzić także przy użyciu innych środków sieciujących, np. organicznych nadtlenków [11] lub za pomocą promieniowania jonizującego [17]. Wulkanizowany kauczuk naturalny charakteryzuje się wyższą stabilnością termiczną, co jest skutkiem sieciowania łańcuchów polimeru [15]. Odnacza się także wyższą wytrzymałością mechaniczną i twardością.

Zapotrzebowanie na kauczuk naturalny zwiększa się, dlatego jego produkcja również wzrasta [18]. Przemysł kauczukowy wytwarza z lateksu kauczuk w formie: bloków, arkuszy, krepy i kauczuków specyfikowanych technicznie. Do arkuszy kauczuku zalicza się: arkusze rowkowane wędzone (ang. *RSS – ribbed smoked sheet*) i niewędzone (ang. *USS – unsmoked sheet*), arkusze suszone gorącym powietrzem (ang. *ADS – air-dried sheets*) i różne odmiany krepy [13]. W 2000 roku światowa produkcja kauczuku naturalnego wynosiła około 6,8 mln ton, w 2010 roku – 10,4 mln ton, a w 2014 – 12,1 mln ton [18].

Mimo tego, że kauczuk naturalny wytwarzany jest przez wiele gatunków roślin, to 99% jego światowego rynku pozyskuje się z kauczukowca brazylijskiego, a pozostały 1% należy do gwajuli srebrzystej (*Parthenium argentatum*). Gwajula srebrzysta jest gatunkiem krzewu z rodziny astrowatych o liściach pokrytych białym woskiem chroniącym roślinę przed utratą wody [19].



Rys. 3 Arkusze kauczuku naturalnego: a) rowkowane wędzone (RSS); b) suszone gorącym powietrzem (ADS) [20]

Zarówno lateks naturalny, jak i pozyskiwany z niego kauczuk znalazły wiele technicznych i przemysłowych zastosowań i mimo tego, że kauczuki syntetyczne są dostępne na rynku, lateks naturalny wciąż jest bardzo ważnym surowcem przemysłu lateksowego na świecie [3]. Z lateksu naturalnego wytwarza się takie przedmioty jak np. rękawiczki, materace, kleje, nici, prezerwatywy, maski, cewniki, a nawet ubrania. Z kolei kauczuk naturalny używany jest do produkcji np. opon, taśm transporterowych, uszczeltek, mat przeciwwstrząsowych, węży, piłek, kaloszy, podeszw butów, gumek do ścierania.

Bez wątpienia lateks naturalny i otrzymywany z niego

kauczuk są materiałami bardzo ważnymi z punktu widzenia mnogości ich zastosowań. Wraz z upływem czasu maleje znaczenie lateksu i kauczuku naturalnego jako głównych składników wyrobów gumowych, jednakże niewątpliwie są one niezastąpionymi komponentami wielu obecnie produkowanych materiałów.

Literatura:

- [1]. Wolf R., 1964, Seventy-five year stretch, *Rubber World*, 10, 64-89.
- [2]. Bode H. B., Kerkhoff K., Jendrosseck D., 2001, Bacterial degradation of natural and synthetic rubber, *Biomacromolecules*, 2, 292-303.
- [3]. Seidel J., Schmitt G., Hoffmann M., Jendrosseck D., Einsl O., 2013, Structure of the processive rubber oxygenase RoxA from *Xanthomonas* sp., *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America*, 110, 13833-13838.
- [4]. Kopaliński W., Słownik wyrazów obcych i zwrotów obcojęzycznych, Wiedza Powszechna, Warszawa 1989.
- [5]. Rose K., Steinbüchel A., 2005, Biodegradation of natural rubber and related compounds: recent insights into a hardly understood catabolic capability of microorganisms, *Applied and Environmental Microbiology*, 71, 2803-2812.
- [6]. Jones K. P., Allen P.W., Historical development of the world rubber industry w: Sethuraj M.R., Mathew N. M., *Natural rubber: biology, cultivation and technology*, Elsevier, Amsterdam – Londyn – Nowy Jork – Tokio 1992, 1-25.
- [7]. Rzymiski W., 2012, Kauczuk naturalny i wybrane produkty jego chemicznej modyfikacji – zarys historyczny, *Polimery*, 47, 310-315.
- [8]. Birke J., Jendrosseck J., 2014, Rubber oxygenase and latex clearing protein cleave rubber to different products and use different cleavage mechanisms, *Applied and Environmental Microbiology*, 80, 5012-5020.
- [9]. Wycherley P. R., The genus *Hevea* – botanical aspects w: Sethuraj M.R., Mathew N. M., *Natural rubber: biology, cultivation and technology*, Elsevier, Amsterdam – Londyn – Nowy Jork – Tokio, 1992, 50-66.
- [10]. Halcyon agri announces results and articulates expansion strategy, 2013, <http://aseanequities.com/listconews/halcyon-agri-announces-results-articulates-expansion-strategy/>, 09.03.2016.]
- [11]. Subramaniam A., 1995, The chemistry of natural rubber latex, *Immunology and Allergy Clinics of North America*, 15, 1-20.
- [12]. Gomez J. B., Moir G. F. J., The ultracytology of latex vessels w: Malaysian Rubber Research and Development Board, *Hevea brasiliensis*, Rubber Research Institute Malaysia, Kuala Lumpur 1979, 1-11.
- [13]. Ho C. C., The production of natural rubber from *Hevea brasiliensis* latex: colloidal properties, preservation, purification and processing w: Sabu T., Cjhin H. C., Laly A. P., Rajisha K. R., Hanna M., *Natural rubber materials: Volume 1: Blends and IPNs*, The Royal Society of Chemistry, Cambridge 2014, 73-106.
- [14]. Blackley D. C., Natural lattices, w: *Polymer lattices: Science and technology Volume 2: Types of lattices*, Chapman & Hall, London 1997, 1-136.
- [15]. Tanaka Y., Sakdapipanich J. T., Chemical structure and oc-



currence of natural polyisoprenes w: Koyama T., Steinbuchel A., *Bio-polymers*, vol.2 Polyisoprenoids, Wiley V-CH, Weinheim 2001, 1-25.

[16]. Coran A. Y., *Vulcanization*, w: Eirich F. R., *Science and technology of rubber*, Academic Press, Nowy Jork 1978, 291-338.

[17]. Metherell C., 1992, *Compounding and vulcanization*, *Developments in Crop Science*, 23, 426-450.

[18]. Malaysian Rubber Board, 2015, *Natural Rubber Statistics 2015*, <http://www.lgm.gov.my/nrstat/nrstats.pdf>, 24.02.2016.

[19]. Tideman A. F., 1982, *Plant industry division report. The progress towards commercialization of the guayule plant (*Parthenium argentatum*) as a source of rubber in the United States of America*, Department of Agriculture, South Australia 1982, 5-6.

[20]. SSP. Rubber Thailand, 2009, http://ssprubberthailand.com/en/product2.php?category_id=10, 09.03.2016.

Tomasz Smolarek

e-mail: „Tomasz Smolarek” <176476@edu.p.lodz.pl>

Instytut Chemii Ogólnej i Ekologicznej, Wydział Chemiczny, Politechnika Łódzka

Kalkulator biogazowy jako użyteczne narzędzie do obliczeń wskaźników pracy biogazowni

Wstęp

W ostatnich latach odnotowuje się szybki rozwój energetyki biogazowej na terenie wielu krajów Azji Południowo-Wschodniej, Europy Zachodniej i Środkowej, a także Skandynawii. Jako surowce są stosowane m. in. uprawy energetyczne, odpadowa biomasa roślinna, odchody zwierzęce, odpady poubojowe i biomasa z przemysłu rolno-spożywczego [1-4]. Biogaz pozyskiwany jest w wyniku fermentacji wyżej wymienionej biomasy i osadów ściekowych w zamkniętych komorach fermentacyjnych, a także odprowadzany ze składowisk odpadów komunalnych [5-7]. Produkcja biogazu – jako paliwa ekologicznego, zaliczanego do odnawialnych źródeł energii (OZE), znajduje istotne wsparcie ekonomiczne w państwach Unii Europejskiej i niektórych innych krajach świata [6, 8, 9]. Według planów Unii Europejskiej do 2020 r., udział energii pochodzącej ze źródeł OZE w krajach członkowskich powinien osiągnąć poziom 15% lub wyższy. Biogaz oczyszczany jest z siarkowodoru w stopniu zapewniającym bezpieczeństwo urządzeń końcowych, a następnie wykorzystywany w nich do produkcji energii elektrycznej, ciepłej lub mechanicznej [6, 9-15].

W lipcu 2010 r. rząd polski przyjął dokument pt. „Kierunki rozwoju biogazowni rolniczych w Polsce w latach 2010-2020”, który chociaż celowy, okazał się w praktyce niewystarczający [16]. Mimo, iż sektor produkcji biogazu rolniczego może liczyć na życzliwą postawę rządzących w Polsce i korzystne zapisy w Ustawie o odnawialnych źródłach energii z 20 lutego 2015 r. [17], to i tak potrzebuje znacznie silniejszego wsparcia finansowego i technicznego niż to ma miejsce dotychczas [6, 8, 9].

Ciągle zwiększa się liczba biogazowni w naszym kraju, a w „Rejestrze wytwórców biogazu rolniczego” prowadzonym przez Prezesa Agencji Rynku Rolnego na dzień 19 lutego 2016 r., znajdowało się 80 obiektów łącznie umożliwiających wytwarzanie 339 666 451 m³/rok biogazu i mających zainstalowaną moc elektryczną równą 87,94 MW [18]. Ogólna liczba instalacji biogazowych w Polsce jest znacznie większa, gdy uwzględnimy obiekty przetwarzające osady ściekowe i pozyskujące biogaz z wysypisk odpadów komunalnych [11].

W składzie biogazu występuje głównie metan (CH₄) oraz ditlenek węgla (CO₂), ale obecne są także niewielkie stężenia: siarkowodoru (H₂S), azotu (N₂), wodoru (H₂), amoniaku (NH₃), pary wodnej (H₂O), tlenku węgla (CO) i tlenu (O₂). Zawartość poszczególnych składników w biogazie zarówno surowym jaki i odsiarczonym jest wysoce zmienna [6, 9, 11, 12].

Kalkulatory biogazowe – ogólna charakterystyka i przeznaczenie

Kalkulator biogazowy jest obliczeniowym narzędziem instalowanym zwykle on-line, służącym zależnie od wariantu oprogramowania, do określania skali potencjalnej produkcji biogazu, ilości wytwarzanej energii elektrycznej oraz ciepłej, kosztów realizacji projektu, a niekiedy i czasu zwrotu poniesionych nakładów inwestycyjnych. Wyniki obliczeń należy traktować jako przybliżone i przed podjęciem decyzji o ewentualnej budowie biogazowni niezbędne jest przeprowadzenie kompleksowej analizy składu substratów oraz ich faktycznej wydajności w wytwarzaniu biogazu, wraz z określeniem zawartości metanu w produkcie [3].



Dopiero na podstawie badań laboratoryjnych można realnie skalkulować wydajność biogazowni, a co za tym idzie – również jej opłacalność [13]. Kalkulator biogazowy przydatny jest także przy optymalizacji planów budowy biogazowni. Instrument w wersji podstawowej zawiera w swych ustawieniach zwykle możliwość ingerencji w koszty inwestycji i substratów, ale przed przystąpieniem do obliczeń należy dostosować go do realiów panujących w danym kraju i rozpatrywanym regionie. Każdy kalkulator posiada domyślne ustawienia danych, a ingerencja w zmianę ich powinna być prowadzona przez osoby kompetentne [19, 20]. Stosując kalkulator biogazowy można między innymi aktualizować ceny substratów zależnie od pory roku i stopniowo dodawać kolejne reagenty. Poza tym poszczególne kalkulatory zwykle mają specyficzne dla nich funkcje dodatkowe [19, 20]. Potencjalny inwestor, na wstępnym etapie decyzyjnym, może skorzystać w Internecie z kilku kalkulatorów przygotowanych do pracy w języku polskim [3, 13], w tym zmieszczonych pod adresami:

- <http://www.biogazienergia.pl/kalkulator-efektywnosci> – portal BIOGAZIENERGIA.pl [21];
- <http://www.mae.com.pl/kalkulator-biogazowy.html> – Mazowiecka Agencja Energetyczna Sp. z o.o. [22];
- <http://ioze.pl/kalkulatory/biogazowy> – Stowarzyszenie Inicjatyw OZE [23];
- <http://www.ekocde.pl/ekologia/37/kalkulator-biogazownie-rolnicze/>, Centrum Doradztwa Energetycznego Sp. z o.o. [24].

Analiza przedsięwzięcia inwestycyjnego, przeprowadzana w oparciu o kalkulatory biogazowe, powinna składać się z czterech etapów. W pierwszym z nich należy określić rodzaje i masy substratów. Drugi powinien zawierać parametry funkcjonowania biogazowni, efekty procesu fermentacji oraz wartości produkcji energii elektrycznej i ciepłej [19]. Trzeci etap ma umożliwić wprowadzenie jednostkowych cen kosztów oraz przychodów, zdefiniowanie parametrów sieci ciepłowniczej oraz wprowadzenie wartości dofinansowania zewnętrznego, zmniejszającego koszty całkowite budowy instalacji. Krok czwarty powinien być klarowną prezentacją wyników całej symulacji technologiczno-inwestycyjnej [19, 25].

Opis wybranego kalkulatora biogazowego i metodyka obliczeń

Do zasadniczej części obliczeń przyjęto kalkulator biogazowy Portalu BIOGAZIENERGIA.pl ze strony internetowej: <http://www.biogazienergia.pl/kalkulator-efektywnosci> [21], oprócz prostej struktury pozwalał on bowiem obli-

czyć wskaźniki ekologiczne inwestycji. System wykonywał obliczenia dla przykładowych substratów poddawanych fermentacji metanowej przy założonych podstawowych parametrach technicznych instalacji. Jako surowce można było wybrać odpady: z hodowli zwierzęcej, poubojowe, z produkcji rolnej, z przemysłu rolno-spożywczego, komunalne i rośliny energetyczne. Dla wybranych rodzajów substratów przyjęta została masa ładunku w wysokości po 10 000 ton wsadu/rok.

W celu porównania produkcji biogazu i metanu, które można uzyskiwać z różnych substratów, obliczono ich teoretyczne ilości dla pierwszych czterech reagentów także za pomocą kalkulatora biogazowego ze strony: <http://www.mae.com.pl/biogaz/> [22]. Jednak wobec otrzymania takich samych wyników jak przy użyciu kalkulatora [21] zaniechano dalszych obliczeń. Następnie wyznaczono objętości potencjalnie produkowanego biogazu i metanu w odniesieniu do substratów występujących w tabeli 1, przy czym kalkulator [23] umożliwiał obliczanie ilości produkowanego biogazu, a kalkulator [24] metanu.

Dzięki współczynnikom redukcji zanieczyszczeń kalkulatora oszacowano zmniejszenie emisji: ditlenku węgla, tlenków azotu, tlenków siarki, pyłów w przeliczeniu dla tony/rok.

Charakterystyka technologiczna instalacji obejmowała także wskaźniki takie jak:

- łączna masa zużytych substratów w t/rok;
- produkcja metanu i biogazu wyrażona w tysiącach m³;
- moc energetyczna i ciepła instalacji w MW;
- roczna produkcja energii elektrycznej i ciepłej w MWh/rok.

Jednak aspektów ekonomicznych inwestycji nie rozpatrywano, ze względu na ograniczony moduł kalkulatora w tym zakresie, np. brak cen surowców [21].

Wyniki obliczeń i ich interpretacja

W tabeli 1 przedstawiono wskaźniki technologiczne i ekologiczne obliczone na podstawie internetowego kalkulatora biogazowego dla założonych materiałów wsadowych, w tym produkcję (prod.) biogazu i metanu, a także możliwe redukcje (red.) emisji: ditlenku węgla, tlenków azotu, siarki i pyłów.

Obliczenia wykonano za pomocą kalkulatora biogazowego: bez gwiazdek [21], *[22], **[23], ***[24].

Stwierdzono, że w wyniku fermentacji metanowej największą ilość metanu można otrzymać z komunalnych odpadów organicznych, tj. 1316,6 tys. m³/rok, jak również odpowiadającą jej wysoką ilość biogazu na poziomie 2194,3 tys. m³/rok. Najniższa produkcja metanu i biogazu wystę-



Tabela 1. Wybrane wskaźniki technologiczne [21-24] i ekologiczne [21] biogazowni obliczone za pomocą kalkulatorów biogazowych dla 10 tys. t/rok wybranych surowców

Wsad 10 000 [t/rok]	Prod. metanu [tys. m ³] [21, 22*, 24***]	Prod. biogazu [tys. m ³] [21, 22*, 23**]	Red. emisji CO ₂ [t/rok] [21]	Red. emisji tlenków azotu [t/rok] [21]	Red. emisji tlenków siarki [t/rok] [21]	Red. emisji pyłów [t/rok] [21]
Obornik z tuczu trzody chlewnej	432,9 433,0* _** 770***	721,6 721,6* 627,8** _***	991,4	1,62	2,529	0,126
Obornik z hodowli bydła	450,6 450,6* _** 325,2***	751,1 751,1* 459,0** _***	1032,0	1,695	2,633	0,131
Mączka zwierzęca	861,3 861,3* _***	1435,5 1435,5* _**	1972,3	3,240	5,032	0,251
Osady poflotacyjne z rzeźni	899,7 899,7* _***	1499,5 1499,5* 1332,2**	2060,3	3,385	5,256	0,262
Kalafior – liście	356,6 _***	594,3 _**	816,6	1,341	2,083	0,104
Kukurydza-kiszonka	941,0 1260***	1568,4 1663,2**	2154,9	3,541	5,498	0,274
Serwatka	178,0 _***	296,7 _**	407,6	0,669	1,040	0,051
Wywar pogorzelniany piwny	855,6 _***	1426,0 _**	1959,2	3,219	4,998	0,249
Ścinki roślin (odpadowa zieleń miejska)	1000,5 1500***	1667,5 _**	2291,1	3,764	5,845	0,291
Organiczne odpady komunalne	1316,6 _***	2194,3 _**	3014,9	4,954	7,692	0,384
Razem	7292,8	12 154,9	16 700,3	27,428	42,606	1,739

powoła w przypadku fermentacji serwatki, odpowiednio: metanu – 178,0 tys. m³ a biogazu – 296,7 tys. m³. Obornik z hodowli bydła w porównaniu do obornika z tuczu trzody chlewnej pozwala wyprodukować więcej biogazu. Osady poflotacyjne z rzeźni, mączka zwierzęca i wywar pogorzelniany piwny mają zbliżone wskaźniki produkcji metanu i biogazu. Z substratu zieleni miejskiej można również wyprodukować stosunkowo dużo metanu, tj. 1000,5 m³/rok oraz biogazu 1667,5 m³/rok.

Największa redukcja emisji ditlenku węgla, tlenków azotu i siarki oraz pyłów została odnotowana podczas fermentacji organicznych odpadów komunalnych. Redukcja powyższych zanieczyszczeń podczas fermentacji serwatki jest z kolei najniższa.

Wskaźniki ekologiczne i energetyczne obliczone za pomocą stosowanego kalkulatora biogazowego dla łącznego wsadu dziesięciu reagentów o masie 100 000 t wsadu/rok [21]:

- redukcja emisji ditlenku węgla: 0,6749 t/MWh;
- redukcja emisji tlenków azotu: 0,0011 t/MWh;

- redukcja emisji ditlenku siarki: 0,0017 t/MWh;
- emisja pyłów: 0,000086 t/MWh;
- moc elektryczna: 3,093 MW;
- moc cieplna: 3,678 MW;
- produkcja energii elektrycznej: 24 744,8 MWh/rok;
- produkcja energii cieplnej: 29 426 MWh/rok;
- wartość kaloryczna metanu: 9,17 kWh/m³;
- sprawność: cieplna: > 0,44; elektryczna: > 0,37.

Dzięki kalkulatorom biogazowym możliwe jest wstępne opracowanie charakterystyki biogazowni, w tym efektów ekologicznych i ekonomicznych pracy instalacji przy założonej, różnorodnej bazie surowców [24].

Wnioski

1. Proces fermentacji metanowej jest perspektywiczną metodą otrzymywania odnawialnej energii, pozwalającą także na redukcję objętości bioodpadów i rolnicze wykorzystanie pofermentu.



2. Podczas fermentacji należy kontrolować wybrane parametry procesu w celu jego optymalizacji. Dzięki rozwojowi techniki biogazowej można stosować szeroką gamę biomateriałów do produkcji biogazu, a jakość substratów wpływa na ilość i skład produkowanego biogazu z jednostki masy surowca.
3. Aktualnie dostępnych jest on-line kilka kalkulatorów biogazowych pracujących w języku polskim. Systemy te pozwalają na dobranie odpowiedniego substratu bądź mieszaniny w celu optymalizacji procesu fermentacji.
4. W kalkulatorach biogazowych jedne systemy dają wyniki bardzo podobne dla tych samych ilości substratów, np. umieszczone w Portalu BIOGAZIENERGIA.pl oraz na stronie Mazowieckiej Agencji Energetycznej Sp. z o.o., natomiast w stosunku do innych kalkulatorów różnice w rezultatach obliczeń są znaczne. Zdaniem Autorów pracy [19] dla niektórych substratów przekraczają nawet 60%.
5. W większości kalkulatorów biogazowni pomijane są koszty pracy obsługi, przywozu i składowania substratów, a także wywozu masy pofermentacyjnej [19].
6. Kalkulatory opracowane przez firmy BIOGAZIENERGIA oraz Mazowiecką Agencję Energetyczną posiadają rozbudowane bazy substratów, dysponują jednak dość ograniczonym modulem ekonomicznym.
7. Dzięki kalkulatorom można wstępnie ocenić opłacalność inwestycji budowy biogazowni, a także wskaźniki emisji zanieczyszczeń do środowiska. Wyniki otrzymane z kalkulatora biogazowego należy jednak traktować jako dane doradcze nie decyzyjne, mogą one bowiem nie uwzględniać wszystkich rzeczywistych substratów i parametrów procesu.

Literatura

- [1] Muradin M., Foltynowicz Z., 2014, Potential for Producing Biogas from Agricultural Waste in Rural Plants in Poland, Sustainability, 6, 5065-5074.
- [2] Curkowski A., Mroczkowski P., Oniszk-Popławska A., Wiśniewski G., Biogaz rolniczy – produkcja i wykorzystanie. Mazowiecka Agencja Energetyczna Sp. z o.o., Warszawa 2009, http://www.mae.com.pl/files/poradnik_biogazowy_mae.pdf, 26.02.2016 r.
- [3] Smolarek T., Praca inżynierska pt. Wpływ rodzaju surowca poddawane fermentacji na skład biogazu i metody jego analizy, Instytut Chemii Ogólnej i Ekologicznej, Politechnika Łódzka, Łódź 2015.
- [4] Zagdański D., 2014, Realizacja i funkcjonowanie biogazowni rolniczej. Przykład wybranego obiektu, Aura, 6, 16-18.
- [5] Wilk J., 2011, Wykorzystanie osadów ściekowych do produkcji biogazu, Aura, 5, 18-20.
- [6] Cebula J., Wybrane metody oczyszczania biogazu rolniczego i wysypiskowego, Wydawnictwo Politechniki Śląskiej, Gliwice 2012.
- [7] Zajac G., Szyszlak-Bargłowicz J., Słowik T., 2013, Produkcja

i wykorzystanie biogazu w oczyszczalni ścieków „Hajdów”, Gaz, Woda, Tech. Sanit., 2, 93-95.

- [8] Aleksandrow S., Michalak D., 2013, Analiza potencjału regionu łódzkiego pod kątem budowy biogazowni, Acta Innov., 7, 28-44.
- [9] Żarczyński A., Rosiak K., Anielak P., Wolf W., 2014, Praktyczne metody oczyszczania biogazu z siarkowodoru. Cz. 1. Zastosowanie sorbentów stałych, Acta Innov., 12, 24-35 http://www.proakademia.eu/gfx/baza_wiedzy/255/praktyczne_metody_oczyszczania_biogazu_z_siarkowodoru.pdf, 22.02.2016 r.
- [10] Żarczyński A., Rosiak K., Anielak P., Ziemiński K., Wolf W., 2015, Praktyczne metody usuwania siarkowodoru z biogazu. II. Zastosowanie roztworów sorpcyjnych i metod biologicznych, Acta Innov., 15, 57-71, http://www.proakademia.eu/gfx/baza_wiedzy/315/15_57-71.pdf, 22.02.2016 r.
- [11] Rosiak K., Klemba K., Żarczyński A., 2016, Technologie otrzymywania biometanu z biogazu, Aura, 1, 14-17.
- [12] Klemba K., 2015, Biogazownia jako potencjalne źródło zagrożeń emisjami odorowymi oraz działania prewencyjne, Eliksir, 2, 22-27.
- [13] Kowalczyk-Juško A., Pozostałości z przetwórstwa rolno-spożywczego, <http://www.gmina.bio-gazownie.edu.pl/pozostalosci-z-przetworstwa-rolno-spozywczego>, 16.02.2016.
- [14] Aleszczyk Ł., 2015, Adsorpcyjne metody usuwania siarkowodoru z biogazu, Przem. Chem., 12, 2199-2202.
- [15] Klemba K., Żarczyński A., Wolf W. M., Anielak P., 2016, Praktyczne metody usuwania siarkowodoru z biogazu. III. Propozycja ankiety jako metody kompleksowej oceny aspektów ekonomicznych i ekologicznych technologii odsiarczania biogazu, Gaz, Woda, Tech. Sanit., 6 (w druku).
- [16] Kierunki rozwoju biogazowni rolniczych w Polsce w latach 2010–2020. Ministerstwo Gospodarki, Warszawa 2010.
- [17] Ustawa z dnia 20 lutego 2015 r. o odnawialnych źródłach energii, Dz. U. 2015, poz. 478.
- [18] Materiały Prezesa Agencji Rynku Rolnego pt. Rejestr wytwórców biogazu rolniczego, stan na dzień: 19.02.2016 r.; http://www.arr.gov.pl/data/02004/rejestr_wytworcow_biogazu_rolniczego_19022016.pdf [dostęp: 24.02.2016].
- [19] Sławiński, K., Piskier, T., Bujaczek, R., 2012, Ocena przydatności kalkulatorów biogazowni przy planowaniu budowy biogazowni rolniczej, Inż. Rolnicza, 16(4), 369-375.
- [20] Pilarska A., Pilarski K., Dach J., Boniecki P., 2013, Perspektywy i problemy rozwoju biogazowni rolniczych w Polsce. Techn. Rolnicza Ogrodnicza Leśna, 4, 2-5.
- [21] Portal BIOGAZIENERGIA.pl, <http://www.biogazienergia.pl/kalkulator-efektywnosci>, 20.02.2016.
- [22] Mazowiecka Agencja Energetyczna Sp. z o.o., <http://www.mae.com.pl/kalkulator-biogazowy.html>, 20.02.2016.
- [23] Stowarzyszenia Inicjatyw OZE, <http://ioze.pl/kalkulatory/biogazowy>, 20.02.2016.
- [24] Centrum Doradztwa Energetycznego Sp. z o.o., Kalkulator biogazowy – biogazownie rolnicze, <http://www.ekocde.pl/ekologia/37/kalkulator-biogazownie-rolnicze/>, 24.02.2016.
- [25] Myczko A. (red.), 2011, Budowa i eksploatacja biogazowni rolniczych. Poradnik dla inwestorów zainteresowanych budową biogazowni rolniczych. Instytut Technologiczno-Przyrodniczy. Warszawa-Poznań, ISBN 978-83-62416-23-3.



Ewelina Niedzielska

Studenckie Koło Naukowe POLIMER

polimer@info.p.lodz.pl

Wydział Chemiczny Politechnika Łódzka

Świat tworzą ci, którzy działają

„Obłęd: powtarzać w kółko tę samą czynność, oczekując innych rezultatów” – to słowa wielkiego naukowca Alberta Einsteina, laureata nagrody Nobla, który nieustannie szukał i rozwijał się. A więc zacznij działać, robić coś nowego, poznawaj świat i ludzi, zmieniaj swoje życie. My właśnie tak robimy! Studenckie Koło Naukowe POLIMER powstało z inicjatywy studentów, którzy chętni byli poszerzać swoją wiedzę dotyczącą technologii polimerów i ich modyfikacji. Materiały polimerowe nieustannie stawiają przed nami wiele wyzwań, dlatego mamy w planach tworzenie innowacyjnych projektów, które będą ulepszać nasze życie. Celem działalności naszego Koła jest nie tylko rozwijanie naszej pasji naukowej, ale także nabywanie nowych umiejętności praktycznych i interpersonalnych, wspólne podejmowanie wyzwań, nowych doświadczeń, nie zapominając także o dobrej zabawie:

Nasze Koło oficjalnie powstało 16 grudnia 2015 roku, kilka dni później świętowaliśmy to wydarzenie na pierwszej, wspólnej Wigili zorganizowanej jak na chemików przystało – w laboratorium:)

W lutym zorganizowaliśmy zajęcia praktyczne ze sporządzania mieszanki kauczukowej oraz wulkanizacji. Każdy z uczestników wykonał piłeczkę kauczukową i dowiedział się jak wyglądają etapy przetwórstwa elastomerów. Dla niektórych studentów była to pierwsza samodzielna praca w laboratorium. Jak widać poniżej nie tylko uczyliśmy się, ale i dobrze bawiliśmy:)

Wiemy, jak ważne są dla pracodawców cechy takie jak umiejętność pracy w grupie, dobra organizacja, łatwość nawiązywania kontaktów, czy sztuka prezentacji, dlatego dbamy o rozwój umiejętności miękkich Członków naszego Koła, uczestniczymy w imprezach edukacyjnych promujących Politechnikę Łódzką



Fot. 1. Wspólna Wigilia 2015 (fot. Andrii Aleksiejew)



Fot. 2. Odważanie składników mieszanki kauczukowej
(fot. Maja Szczechowicz)

i Wydział Chemiczny, a także organizujemy wykłady, gdzie możemy się podzielić naszą wiedzą oraz poznać wzajemnie nasze pasje. Już wkrótce wykład wygłosi Konrad Kisiel, student drugiego roku kierunku Nanotechnologia, który opowie o polimerach inteligentnych. A oto co fascynuje go w tych niezwykłych materiałach: „Wybrałem temat polimerów inteligentnych ze względu na ich wszechobecne wykorzystanie. Zdumiewające jest to, że istnieją takie polimery, które mogą ulegać na przykład zmianom kształtu czy barwy pod wpływem czynników takich jak różnica temperatury czy wilgotności. Jako przykład podam tutaj zastosowanie polimerów termoczułych do hodowli komórek skóry.” W połowie marca wzięliśmy udział w Targach Edukacyjnych, na których przedstawiliśmy pokaz „Przebu-



Fot. 3. Tutaj powstają pilleczki – formy wulkanizacyjne
(fot. Maja Szczechowicz)

dzenie Polimerów”. Kosmiczna tematyka okazała się sukcesem, wielu licealistów było zainteresowanych doświadczeniami. Mamy nadzieję, że udało nam się przekonać młodzież, że studiowanie może być ciekawe, a chemia to bardzo przyszłościowa nauka pozwalająca lepiej poznać otaczający nas świat. W kwietniu, jak co roku, na Wydziale Chemicznym odbyła się Ścieżka Edukacyjna, której tematem przewodnim była „Sztuka chemią zainspirowana”. Nasze Koło, po raz pierwszy wzięło w niej udział. Przygotowaliśmy stoisko w holu, na którym dzieci mogły pobawić się piaskiem kinetycznym i ciekawie spędzić czas. Razem z Instytutem Technologii Polimerów i Barwników przygotowaliśmy także niezwykle stoisko, gdzie opowiadaliśmy jakie materiały polimerowe wykorzystywane są w kosmosie. Jeśli chcecie zobaczyć rezultaty naszej pracy zapraszamy na nasz fanpage na facebook’u (Polimer Studenckie Koło Naukowe).

Zachęcamy aktywnych i chętnych do działania studentów by dołączyli do naszego grona! Przed nami wiele ciekawych zadań i projektów: Masz jakiś pomysł, który chciałbyś zrealizować? Wspólnie z nami jest to możliwe. Nasze Koło może dać Ci wiele możliwości i otworzyć drzwi do przyszłej kariery zawodowej. ●



Fot. 4. Olga podczas druku 3D (fot. Maja Szczechowicz)





Mój „księżycowy kamień”

Marcin Kozanecki

Katedra Fizyki Molekularnej, Wydział Chemiczny, Politechnika Łódzka, Żeromskiego 116, 90-924 Łódź

Tam sięgaj, gdzie wzrok nie sięga*

Patrzę w letnie rozgwieżdżone niebo. Patrzę na miliardy jasnych punktów nad głową. Gwiazdy – odległe, tajemnicze, choć wydają się na wyciągnięcie ręki, kuszą swym blaskiem i urodą. A wśród nich wiele innych ciał niebieskich, których nie widać gołym okiem – planet i planetoid, księżyców, dalekich galaktyk, komet, stubarwnych mgławic. Jakież siły wprawiły je w ruch? I jakaż determinacja od zarania cywilizacji towarzyszy człowiekowi w dążeniu do ich poznania. Sięgam po bardziej wyrafinowane narzędzia – lornetka, teleskop. Widzę więcej – odkrywam pierścienie Saturna, księżyc Jowisza. Kratery na księżycowej tarczy nabierają głębi i wypukłości (fot.1). Chciałbym sięgnąć i porwać „księżycowy kamień” – perłową, srebrzysto-błękitną drobinę. A dalej ... gdzie wzrok nie sięga ...

Ty nad poziomy wylatuj

Jakże ograniczona jest nasza przestrzeń – ot kilkadziesiąt kilometrów ponad powierzchnię Ziemi. To nawet nie makowe ziarno przy rozmiarach wszechświata szacowanych na wiele miliardów lat świetlnych. Tysiące lat cywilizacji potrzebne były, by oderwać się od Ziemi, wylądować na Księżycu, dotrzeć do granic naszego układu słonecznego. Dziś mówimy o misji załogowej na Marsa, lecz ileż lat upłynie nim uda nam się eksplorować choćby najbliższych sąsiadów Naszej Planety. Jak wiele tajemnic kryją przed nami inne układy planetarne, inne galaktyki? Czy starczy nam determinacji i pomysłowości by je zbadać? Przywieźliśmy próbki minerałów z Księżyca, niebawem pewnie również z innych ciał niebieskich bliskich Ziemi. „Księżycowy kamień” nie okazał się zbytnio atrakcyjny, ale ...

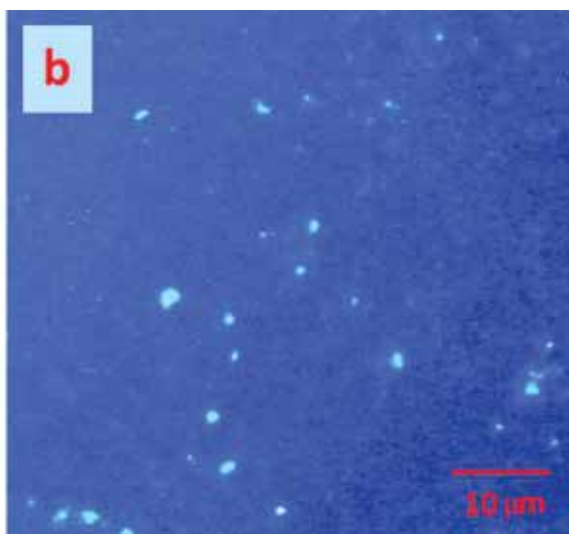
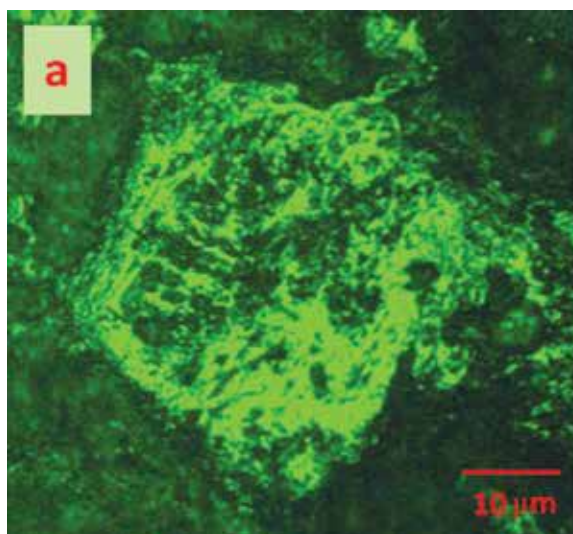


Fot. Piotr Borasa

Fot. 1. Powierzchnia księżyca, na której widać kratery po uderzeniach meteorów. Zdjęcie dzięki uprzejmości p. Piotra Borasy pracownika Specjalistycznego Ogniska Pracy Pozaszkolnej, Planetarium i Obserwatorium Astronomicznego im. Arego Sternfelda w Łodzi

Młodości! Dodaj mi skrzydła!

Patrzę w letnie rozgwieżdżone niebo. Czasem rozbłyśka jasna smuga, która według legend niesie szczęście – meteor. Dokąd poleciał ten nieziemski kamień? Skąd przybył? Z jakich zakątków kosmosu? Czy ma on swoją historię, którą chciałby nam opowiedzieć? Patrzę pod mikroskopem na świecące drobne obiekty – pozaziemskie diamenty – skarb, którego szukałem (Fot. 2).



Fot. 2. Obrazy meteorytu „Canion Diablo” uzyskane z wykorzystaniem mikroskopii fluorescencyjnej:

a) obraz uzyskany w świetle odbitym (długość fali 555 nm);

b) fluorescencja uzyskana dla wzbudzenia fali z zakresu UV (długość fali 355 nm) (fot. Marcin Kozanecki)

Jeśli chcesz poznać pasjonatów z całej Polski, ludzi zafascynowanych materią pozaziemską, zapraszamy do udziału w IX Konferencji Meteorytowej organizowanej przez Politechnikę Łódzką wraz z Polskim Towarzystwem Meteorytowym oraz we współpracy z innymi ośrodkami naukowymi Łodzi: Uniwersytetem Łódzkim, Planetarium i Obserwatorium Astronomicznym im. Arego Sternfelda

w Łodzi, Muzeum Geologicznym oraz EC1- Łódź Miasto Kultury.

Bliższe informacje : <http://www.ptmet.org.pl/konferencja-2016/>

* Podtytuły poszczególnych podrozdziałów stanowią cytaty z „Ody do młodości” Adama Mickiewicza ●



IX KONFERENCJA METEORYTOWA

Politechnika Łódzka, 3 - 5 czerwca 2016 r.



**Chcesz poznać pasjonatów z całej Polski,
ludzi zafascynowanych materią
pozaziemską?**

W programie:

- ☆ Warsztaty spektroskopii Ramana
- ☆ Pokazy nieba przez teleskop
- ☆ Pokazy w Planetarium i Obserwatorium Astronomicznym im. Arego Sternfelda w Łodzi.
- ☆ Pokazy fascynujących eksperymentów fizycznych.
- ☆ Pokaz w cyfrowym planetarium EC1
- ☆ Wycieczka do Muzeum Geologicznego w Łodzi



Fot. Piotr Borasa
SOPP Planetarium i Obserwatorium Astronomicznego w Łodzi

Serdecznie zapraszamy !

<http://www.ptmet.org.pl/konferencja-2016/>



VII Konferencja Chromatograficzna

„Zastosowanie technik chromatograficznych w analizie środowiskowej i klinicznej”

dr hab. inż. J. Kałużna-Czaplińska, prof. PŁ – *Przewodnicząca Komitetu Organizacyjnego*

Już po raz siódmy w Łodzi, w dniach 11-13 maja, odbyła się konferencja chromatograficzna **pt.: „Zastosowanie technik chromatograficznych w analizie środowiskowej i klinicznej”**. W tym roku po raz drugi pracownicy Instytutu Chemii Ogólnej i Ekologicznej na Wydziale Chemicznym Politechniki Łódzkiej podjęli się organizacji tego przedsięwzięcia wspólnie z kolegami z Wydziału Chemii Uniwersytetu Łódzkiego. Na czele Komitetu Organizacyjnego znaleźli się dr hab. inż. Joanna Kałużna-Czaplińska, prof. PŁ z Instytutu Chemii Ogólnej i Ekologicznej Wydziału Chemicznego Politechniki Łódzkiej oraz dr hab. Rafał Głowacki, prof. UŁ z Katedry Chemii Środowiska i dr hab. Robert Zakrzewski, prof. UŁ z Zakładu Analityki Chemicznej, obaj z Wydziału Chemii UŁ. Już tradycyjnie, patronatem medialnym konferencję objęło czasopismo *Analityka*, które było reprezentowane przez dr Piotra Bieńkowskiego.

Prawie **dwustu** uczestników miało możliwość wysłuchania 10 wykładów plenarnych i 18 komunikatów przedstawionych przez naukowców z różnych ośrodków z całego kraju. Zaprezentowano również 78 ciekawych komunikatów

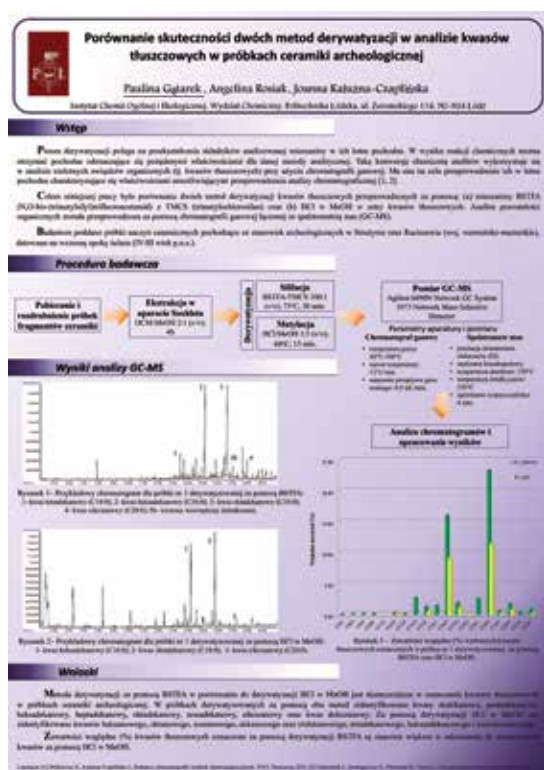
plakatowych. Program naukowy tej konferencji chromatograficznej był różnorodny tematycznie. Podczas konferencji miały miejsce interesujące dyskusje pomiędzy teoretykami i praktykami oraz młodymi i doświadczonymi specjalistami, szczególnie chętnie prowadzone w ramach dwóch Sesji Młodych Naukowców.

Dużym zainteresowaniem cieszyły się wykłady plenarne wygłoszone przez zaproszonych gości, w tym wykład inauguracyjny zatytułowany „Wykorzystanie analityki w badaniach biologicznych i medycznych”, zaprezentowany przez prof. Jacka Namieśnika z Politechniki Gdańskiej. Różne aspekty i przykłady ciekawych zastosowań technik chromatograficznych przedstawili także inni wybitni specjaliści z tej dziedziny: prof. Wiesław Wasiak, prof. Monika Waksmundzka-Hajnos, prof. Piotr Wieczorek, prof. Piotr Młynarz, prof. Michał Markuszewski, prof. Renata Gadzała-Kopciuch oraz prof. Zygfryd Witkiewicz autor jednego z najpopularniejszych na polskim rynku podręczników z zakresu technik separacyjnych.

Wierzymy, że tematyka ukierunkowana na zastosowania praktyczne opracowywanych metod analitycznych, prezentowana w trakcie trwania konferencji, może w przyszłości zaowocować transferem wiedzy oraz rozwojem współpracy pomiędzy krajowymi ośrodkami naukowymi, przedsiębiorcami i przedstawicielami przemysłu.

Najlepsze ustne wystąpienia w ramach sesji Młodych Naukowców zostały nagrodzone książkami z zakresu technik separacyjnych oraz miłymi upominkami. Pierwsze miejsce otrzymały ex aequo dwie Doktorantki z Instytutu Chemii Ogólnej i Ekologicznej: Jagoda Jóźwik-Pruska i Olga Sneka-Płatek. Najlepszy poster również przypadł nam w udziale, a prezentowany był przez naszą magistrantkę Paulinę Gątarek, której w przygotowaniu posteru pomagała współautorka mgr inż. Angelina Rosiak, także z naszego Instytutu.

W czasie konferencji był czas na wzmożony wysiłek intelektualny i dyskusje, ale także na odpoczynek i spotkania towarzyskie. Szczególnie miło uczestnicy spędzili wieczór towarzyski zorganizowany w czasie drugiego dnia konferencji. Przy smacznym jedzeniu, wyśmienitych trunkach i dobrej muzyce, można było podziwiać umiejętności taneczne i dobrą kondycję uczestników.



Jubileuszowa, dwudziesta Konferencja

„Zastosowanie metod AAS, ICP-OES i ICP-MS w analizie środowiskowej”

prof. dr hab. Andrzej Parczewski

Jubileuszowa, dwudziesta Konferencja „Zastosowanie metod AAS, ICP-OES i ICP-MS w analizie środowiskowej” odbyła się w Łodzi, w Politechnice Łódzkiej w dniach 4 – 6 listopada 2015 r. Przewodniczącym Komitetu Naukowego konferencji był prof. Tadeusz Paryczak, a w skład Komitetu Organizacyjnego wchodził: prof. Małgorzata Iwona Szynkowska (Instytut Chemii Ogólnej i Ekologicznej, Politechnika Łódzka), dr Sławomir Garboś (Narodowy Instytut Zdrowia Publicznego – PZH) oraz mgr inż. Jarosław Grodowski (Spectro-Lab).

Konferencję otworzyła prof. M. I. Szynkowska. Uczestników w imieniu władz uczelni powitali również prof. P. Paneth – prorektor ds. nauki, prof. J. Gębicki – dziekan Wydziału Chemicznego oraz dyrektor Instytut Chemii Ogólnej i Ekologicznej – prof. J. Rynkowski. Pierwszej sesji naukowej przewodniczył prof. T. Paryczak. W ramach tej sesji wygłoszono trzy wykłady. Prof. J. Namieśnik (Politechnika Gdańska, Wydział Chemiczny) *ocenił uciążliwość środowiskową procedur analitycznych*. Prof. B. Godlewska-Żytkiewicz (Uniwersytet w Białymstoku, Wydział Biologiczno-Chemiczny) zapoznała uczestników konferencji z *nowoczesnymi materiałami sorpcyjnymi do ekstrakcji pierwiastków śladowych w układzie ciecz – ciało stałe*, a prof. D. Barańkiewicz (Uniwersytet im. Adama Mickiewicza, Wydział Chemii) wyjaśniła problemy związane z *granicą wykrywalności – ważnym parametrem walidacyjnym*. Potem był lunch i pierwsza sesja posterowa. Popołudniowej sesji naukowej przewodniczyła prof. B. Godlewska-Żytkiewicz. W tej sesji prof. H. Matusiewicz (Politechnika Poznańska, Wydział Technologii Chemicznej) przedstawił *kierunki rozwoju analizy spektrochemicznej w bioorganicznej analizie śladowej i specjacyjnej*. Prof. P. Niedzielski (współautor: L. Kozak; Uniwersytet im. Adama Mickiewicza, Wydział Chemii) opowiedział o *wykorzystaniu techniki optycznej spektrometrii emisyjnej z różnymi źródłami wzbudzenia w badaniach geochemicznych*. Prof. K. Jankowski (Politechnika Warszawska, Wydział Chemiczny) w swoim wykładzie zwrócił uwagę na to, że *temperatura jest niedocenianym parametrem nebulizacji próbek ciekłych*. Pan Burkhard Stehl (Thermo Scientific, Bremen) przekonywał słuchaczy, że firma, którą reprezentuje, jest światowym liderem w zakresie usług dla nauki (*The world leader in serving science*). Na koniec, Jarosław Grodowski (Spectro-Lab, Warszawa) przedstawił *oprogramowanie – Qtegra ISDS, które jest nowym standardem w sterowaniu spektrometrów firmy Thermo Scientific*.

Po zakończeniu sesji naukowych organizatorzy konferencji zaprosili jej uczestników na koncert, którego wykonawcami byli m.in. uczniowie liceum i studenci Politechniki Łódzkiej, amatorsko uprawiający muzykę, ale pod fachowym okiem i uchem pana

Dariusza Proszaka. Wykonawcy dzielnie zmagali się z bardzo ambitnym repertuarem, a nieliczne drobne potknięcia tylko dodawały uroku występowi. Słuchacze długo nie chcieli wypuścić muzyków ze sceny, a bisom nie było końca. Po koncercie toczyły się rozmowy, w których dominował podziw dla młodzieży, która czas wolny od nauki wypełnia realizacją swoich muzycznych pasji.

W drugim dniu konferencji odbyły się trzy sesje naukowe. Podczas pierwszej („Chemia kryminalistyczna”), której przewodniczył prof. A. Parczewski, o *środkach toksycznych na przestrzeni wieków* opowiedziała prof. M. Kała (Instytut Ekspertyz Sądowych w Krakowie). Dr W. Krawczyk (Centralne Laboratorium Kryminalistyczne Policji, Warszawa) omówił problemy związane z *nowymi substancjami psychoaktywnymi (dopalaczami)*, zamykając tytuł wykładu groźnym – *chemicy kontra prawnicy*. Potem prof. J. Moszczyński (Uniwersytet Warmińsko-Mazurski, Wydział Prawa i Administracji) ujawnił swoje spojrzenie (jednak ze znakiem zapytania) na *zmianę paradygmatu kryminalistyki*. Następnie prof. D. Zuba (współautor: W. Lechowicz; Instytut Ekspertyz Sądowych w Krakowie) mówił o *wyzwaniach w pracy biegłego związanych z rozwojem metod analitycznych*. Kolejny wykład wygłosił prof. G. Zadora (Instytut Ekspertyz Sądowych w Krakowie), a jego wystąpienie dotyczyło wykorzystania *fragmentów szkła jako śladu kryminalistycznego*, co zostało zilustrowane przez *studium przypadków*. Ostatni wykład w sesji wygłosiła dr inż. A. Kunert (Spectro-Lab, Warszawa), podczas którego prelegentka przedstawiła *współczesne metody analizy narkotyków i dopalaczy*.

Po przerwie kawowej rozpoczęła się czwarta sesja naukowa („Inżynieria biomedyczna”), której przewodniczył prof. R. Dobrowolski. Prof. H. Abramczyk (współautor: M. Kopeć; Politechnika Łódzka, Wydział Chemiczny) pokazała, że *spektrometria Ramana i obrazowanie Ramana są nadzieją na przełom w diagnostyce nowotworów*. Prof. J. Sokołowski (Uniwersytet Medyczny w Łodzi, Zakład Stomatologii Ogólnej) przedstawił rolę chemii oraz innych dziedzin nauki i techniki w rozwoju stomatologii. Byłoby bardzo źle, *gdyby nie było chemii ...*, ale, na szczęście, chemia jest! W swoim brawurowym wykładzie prof. K. Jóźwik (Politechnika Łódzka, Wydział Mechaniczny) pokazał nam *jak można ujarzmić krew na drodze modelowania jej przepływu w aparatach wspomagających pracę serca*. Po lunchu i sesji posterowej odbyła się piąta sesja konferencji – sesja konkursowa doktorantów, której przewodniczyli prof. Z. Kowalewska oraz prof. H. Matusiewicz. Piętnastominutowe referaty wygłosili następujący doktoranci, prezentując swoje prace doktorskie: A. Martyna (Uniwersytet Jagielloński, Wydział Chemii) „Weryfikacja autentyczności pochodzenia kasyterytów za pomocą modeli ilorazu wiarygod-



ności”, M. Marcinkowska (Uniwersytet im. Adama Mickiewicza, Wydział Chemii) „Wielopierwiastkowa analiza specjacyjna wody zaawansowaną techniką sprzężoną HPLC/ICP-MS”, J. Dobrzyńska (Uniwersytet Marii Curie-Skłodowskiej, Wydział Chemii) „Oznaczanie platyny i palladu w próbkach środowiskowych techniką GF-AAS po wstępnym wzbogaceniu na mezoporowatych materiałach krzemionkowoorganicznych”, A. Sajnog (Uniwersytet im. Adama Mickiewicza, Wydział Chemii) „Oznaczanie Al, Ti i V techniką LA-ICP-MS w miękkich tkankach klinicznych pobranych od pacjentów leczonych implantami stomatologicznymi”, M. Cejner (Uniwersytet Marii Curie-Skłodowskiej, Wydział Chemii) „Synteza i zastosowanie modyfikowanych materiałów SBA-15 z odwzorowaniem jonowym w celu adsorpcji jonów platyny”, J. Giersz (Politechnika Warszawska, Wydział Chemiczny) „Zastosowanie MIP-OES do analizy pojedynczych cząstek o rozmiarach nano- i mikrometrycznych w postaci miniaturowego analizatora”. Na tym zakończono naukową część programu drugiego dnia konferencji.

Przed wieczornym spotkaniem towarzyskim organizatorzy konferencji zaprosili jej uczestników na wernisaż w galerii „Atlas Sztuki”. Spotkanie towarzyskie odbyło się w słynnej restauracji „u Zielińskich”, ale oficjalna nazwa lokalu, to „Piotrkowska Klub 97”, przy Piotrkowskiej 97. Ach, co to był za wieczór! Wspaniałe przyjęcie, godne naukowej wagi konferencji, zaskoczyło nawet bywalców „bogatyń” międzynarodowych sympozjów. Ciepłe i zimne dania, pyszne ciasta i ciasteczka, napoje – różne. Szczegółów nie podam, aby nie psuć humoru tym, którzy na konferencję nie przyjechali. Wspaniała atmosfera, rozmowy o książkach, muzyce, sztuce, żarty, wspomnienia i plany, a wszystko popijane, z umiarem, przednim winem. Tańce też były do nastrojowej muzyki duetu „Lady&Gentelman” z Gdańska.

Opisane wyżej spotkanie towarzyskie nie przeszkodziło w punktualnym rozpoczęciu naukowej sesji ostatniego dnia konferencji. Poranną sesję naukową poprowadziła prof. M. I. Szyrkowska. Pierwszy wykład wygłosiła prof. E. Bulska (współautorzy: L. Halicz, A. Krata, M. Wojciechowski; Uniwersytet Warszawski, Wydział Chemii), w ramach którego wyjaśniła zasadę *spektrometrii mas rozcieńczeń izotopowych* oraz wskazała *możliwości i ograniczenia* metody. Następnie, prof. A. Grochowalski (Politechnika Krakowska, Wydział Inżynierii i Technologii Chemicznej) w pięknym wykładzie opisał *badanie popiołów z palenisk domowych w zakresie pozostałości ze spalania odpadów gospodarczych*. Prof. R. Michalski (Instytut Podstaw Inżynierii Środowiska PAN, Zabrze) opisał *metodyki oparte o techniki AAS, ICP-OES i ICP-MS w polskich i międzynarodowych normach*.

Po przerwie odbyła się ostatnia sesja naukowa, której przewodniczyła prof. D. Barańkiewicz. Sesję rozpoczęła swoim wykładem prof. Z. Kowalewska (współautorzy: Ł. Gościński, J. Pilarczyk; Politechnika Warszawska i Ośrodek Badawczo-Rozwojowy Przemysłu Rafineryjnego S.A.). Tematem wykładu było *nowe spojrzenie na efekt rozpuszczalnika w płomieniowej absorpcyjnej spektrometrii atomowej*, co zostało zilustrowane przypadkiem oznaczania krzemu w produktach naftowych i biokomponentach. Następnie, prof. W. Arabczyk (współautor: J. Rogowski; Zachod-

niopomorski Uniwersytet Technologiczny, Szczecin i Politechnika Łódzka, Wydział Chemiczny) przedstawił *zastosowanie metod: TEM, SEM, AES, XPS, SIMS do charakterystyki nanomateriałów*. Prof. R. Dobrowolski (współautorzy: M. Cejner, J. Dobrzyńska; Uniwersytet Marii Curie-Skłodowskiej, Wydział Chemii) opisał w swoim wykładzie *rozdzielanie i wzbogacanie pierwiastków śladowych w metodach spektrometrii atomowej z zastosowaniem nanomateriałów*. Ostatni wykład wygłosił dr S. Garboś (współautor: D. Świąćicka; Narodowy Instytut Zdrowia Publicznego – PZH i Zakład Higieny Środowiska, Warszawa). Prelegent przedstawił i szczegółowo omówił *zastosowanie metody dekonwolucji rozkładów bimodalnych wartości stężeń metali w ocenie narażenia na metale występujące w wodzie przeznaczonej do spożycia przez ludzi*.

Zaraz po zakończeniu części naukowej konferencji odbyło się wręczenie nagród w konkursach na najciekawsze postery i najlepszy wykład wygłoszony podczas sesji konkursowej doktorantów. Trzyosobowe jury za najciekawsze wytypowało następujące postery: 1. „Charakterystyka proszku tlenku magnezu zanieczyszczonego rtęcią za pomocą plazmowego analizatora cząstek”, którego autorami byli: Jacek Giersz i Krzysztof Jankowski (Politechnika Warszawska, Wydział Chemiczny), 2. „Charakterystyka nanostruktur SiC otrzymanych z surowców roślinnych”, autorzy: Jacek Rogowski, Elżbieta Maćkiewicz, Waldemar Maniukiewicz, Andrzej Kubiak (Politechnika Łódzka, Wydział Chemiczny i Wydział Elektrotechniki, Elektroniki, Informatyki i Automatyki), 3. „Wykorzystanie metody CV AAS do oznaczania pojemności sorpcyjnej nowego materiału do wychwytywania rtęci z gazów odlotowych z bloku energetycznego”, autorzy: M.I. Szyrkowska, E. Maćkiewicz, J. Albińska, J. Góralski, E. Leśniewska, I. Kocemba, P. Kula, R. Pietrasik, R. Magiera, K. Józwiak (Politechnika Łódzka, Wydział Chemiczny i Wydział Mechaniczny).

Wykłady doktorantów oceniali niezależnie profesorowie uczestniczący w konferencji. W konkursie na najlepszy wykład zdecydowane zwycięstwo przypadło Agnieszce Martynie (Uniwersytet Jagielloński, Wydział Chemii). Wyróżniono także wykłady Adama Sajno (Uniwersytet im. Adama Mickiewicza, Wydział Chemii) oraz Marzeny Cejner (Uniwersytet Marii Curie-Skłodowskiej, Wydział Chemii).

Konferencja została zorganizowana przez Instytut Chemii Ogólnej i Ekologicznej Wydziału Chemicznego Politechniki Łódzkiej, Narodowy Instytut Zdrowia Publicznego – PZH oraz firmę Spectro-Lab. W konferencji wzięło udział ok. 100 osób, wygłoszono 28 wykładów lub referatów i przedstawiono 21 posterów.

Szczególne uznanie należy się organizatorom konferencji za interesujący dobór tematyki wykładów. Wszystkie wystąpienia charakteryzowały się bardzo wysokim poziomem naukowym. Świetnym rozwiązaniem było zgrupowanie wykładów w tematyczne sesje naukowe, a także zorganizowanie odrębnej sesji konkursowej doktorantów. Organizatorzy stworzyli idealne warunki dla integracji środowiska naukowego związanego z chemią i innymi dziedzinami wiedzy.

Dlatego organizację konferencji należy uznać za wzorową, tak pod względem naukowym, jak i każdym innym.

Kierunki studiów na Wydziale Chemicznym PŁ

Studia I stopnia – inżynierskie

Kierunek: Chemia

Specjalność:

- Analiza chemiczna w kontroli jakości i ochronie środowiska
- Chemia biologiczna
- Chemia i fizyka polimerów
- Synteza organiczna

Kierunek: Chemia budowlana

Kierunek: Nanotechnologia

Specjalność:

- Nanomateriały funkcjonalne
- Polimerowe materiały inżynierskie

Kierunek: Ochrona środowiska

Specjalność:

- Analityka środowiska
- Ekologiczne źródła energii

Kierunek: Technologia chemiczna

Specjalność:

- Inżynieria biomateriałowa i radiacyjna
- Technologia barwników i chemii gospodarczej
- Technologia chemiczna nieorganiczna
- Technologia chemiczna organiczna
- Technologia polimerów

Studia II stopnia – magisterskie

Kierunek: Chemia

Specjalność:

- Chemia analityczna i strukturalna
- Chemia i fizyka polimerów
- Chemia medyczna
- Nowoczesna synteza i analiza organiczna
- Techniki fizykochemiczne i obliczeniowe w chemii, biologii i medycynie

Kierunek: Chemia budowlana

Kierunek: Nanotechnologia

Kierunek: Ochrona środowiska

Specjalność:

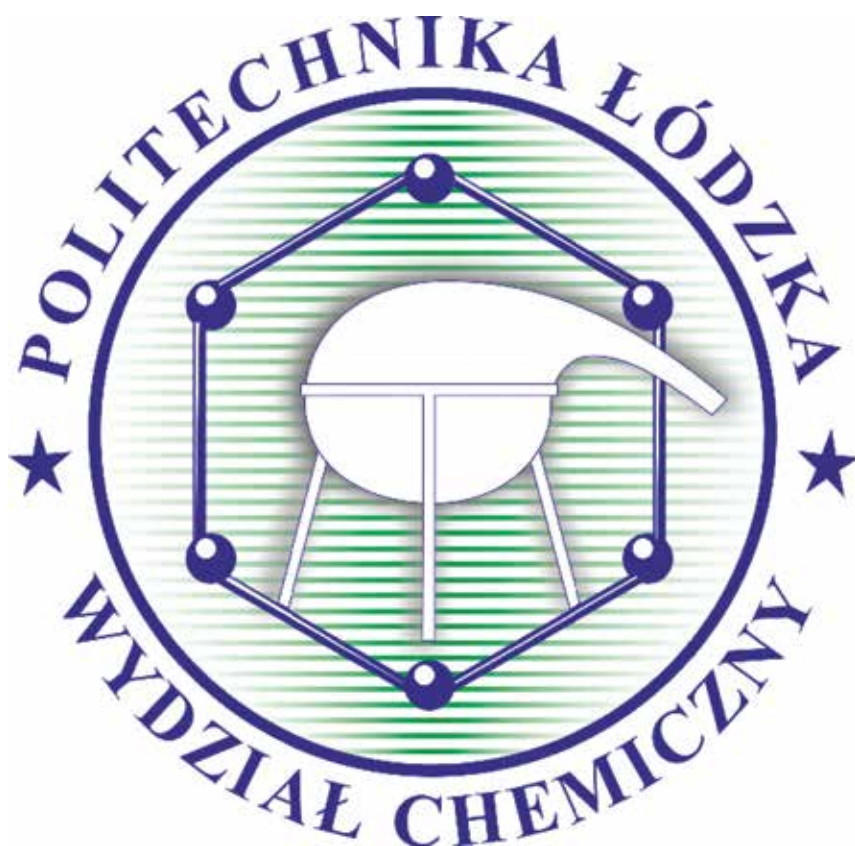
- Metody fotochemiczne i radiacyjne w ochronie środowiska
- Technologie oczyszczania ścieków i uzdatniania wody
- Zarządzanie i monitoring środowiska

Kierunek: Technologia chemiczna

Specjalność:

- Inżynieria biomedyczna i radiacyjna
- Kataliza przemysłowa
- Technologia barwników, środków pomocniczych i chemii gospodarczej
- Technologia leków i środków ochrony roślin
- Technologia polimerów

Kierunek: Chemia i inżynieria materiałów specjalnego przeznaczenia



www.chemia.p.lodz.pl

 www.facebook.com/Wydzial.Chemiczny

