

Książka abstraktów



XII Polska Konferencja Chemii Analitycznej (PoKoChA 2025)

1-4 lipca 2025 roku

Patronat honorowy



PATRONAT HONOROWY

**Prezydent
Miasta Gdańska**

Prezydent Miasta Gdańska Aleksandra Dulkiewicz



Rektor Politechniki Gdańskiej
prof. dr hab. inż. Krzysztof Wilde, czł. koresp. PAN



Rektor Uniwersytetu Gdańskiego
prof. dr hab. Piotr Stepnowski, czł. koresp. PAN



**Komitet
Chemii Analitycznej**

Przewodnicząca Komitetu Chemii Analitycznej PAN
prof. dr hab. inż. Małgorzata Iwona Szyrkowska-Jóźwik



Dyrektor Związku Uczelni w Gdańsku im. Daniela Fahrenheita
prof. dr hab. inż. Adriana Zaleska-Medynska



Prezes Polskiego Towarzystwa Chemicznego
prof. dr hab. Robert Pietrzak

Sponsor Diamentowy



HYDROLAB[®]

SYSTEMY UZDATNIANIA WODY

Sponsorzy Platynowi



Altium



bioanalytic



shim-pol®

Sponsorzy Perłowi

air2gas®
INSTALLATION



ancChem
SPEKTROMETRIA MAS | CHROMATOGRFIA

Sponsorzy Bursztynowi

POLYGEN



topserw
Pracuj bezpiecznie



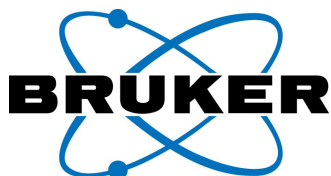
Anton Paar

phenomenex™

ekotechLAB



Labsolution



BRUKER

avantor™



diag-med®



BRUKER



BRUKER

Diag-Med - autoryzowany dystrybutor firmy Bruker Daltonics

SPEKTROMETRIA
Authorized Distributor

Komitet naukowy

prof. dr hab. inż. Iwona M. Szyrkowska-Jóźwik, Przewodnicząca Komitetu

prof. dr hab. Danuta Barańkiewicz

prof. dr hab. inż. Bogusław Baś

dr hab. inż. Anna Białk-Bielińska, prof. UG

prof. dr hab. inż. Zbigniew Brzózka

prof. dr hab. Ewa Bulska

prof. dr hab. Bogusław Buszewski, czł. rzecz. PAN

dr hab. Magda Caban, prof. UG

prof. dr hab. Emilia Fornal

prof. dr hab. Renata Gadzała-Kopciuch

prof. dr hab. Rafał Głowacki

prof. dr hab. Beata Godlewska-Żyłkiewicz

dr hab. Beata Grobelna, prof. UG

prof. dr hab. inż. Piotr Konieczka

prof. dr hab. inż. Agata Kot-Wasik

prof. dr hab. Michał Markuszewski

dr hab. Paweł Niedziałkowski, prof. UG

dr hab. Monika Paszkiewicz, prof. UG

prof. dr hab. inż. Żaneta Polkowska

prof. dr hab. inż. Magdalena Prokopowicz

prof. dr hab. Irena Staneczko-Baranowska

prof. dr hab. Piotr Stepnowski, czł. koresp. PAN

prof. dr hab. inż. Andrzej Wasik

prof. dr hab. inż. Piotr Wieczorek

prof. dr hab. inż. Bożena Zabiegała

Spis treści

Wykłady plenarne	7
Wykłady sesyjne	14
Sesja S1 Bioanalityka i Analityka w Naukach Omicznych	15
Sesja S2 Analityka Środowiskowa	43
Sesja S3 Analityka Przemysłowa i Procesowa	57
Sesja S4 Analityka w Kryminalistyce	75
Sesja S5 Elektroanalityka	84
Laureaci Nagród Komitetu Chemii Analitycznej PAN	94
Postery	102

Wykłady plenarne

Rozważania na temat roli fazy stacjonarnej w technikach separacyjnych

Bogusław Buszewski

*Kujawsko-Pomorskie Centrum Naukowo-Technologiczne im. Jana Czochralskiego,
Krasińskiego 4, 87 100 Toruń, Polska;
bbusz@umk.pl*

Wśród nauk przyrodniczych centralne miejsce zajmuje chemia (synteza i biosynteza), a zwłaszcza chemia analityczna. Wynika to z jej wyjątkowego udziału w eko- i bioanalizie, a w szczególności w interpretacji przemian i procesów zachodzących w ekosystemie i w układach biologicznych na poziomie komórkowym (-omika). Współczesna chemia analityczna, oprócz badań podstawowych (mechanizmy), obejmuje również opracowywanie nowych, selektywnych, dedykowanych materiałów eksploatacyjnych oraz budowę urządzeń jak też oprogramowania.

Techniki separacyjne (chromatografia i metody pokrewne) są stosowane w rozdzielaniu i oznaczaniu analitów (układy „klasyczne”, preparatywne i zminiaturyzowane) występujących w złożonych mieszaninach na poziomie śladowym i ultraśladowym. Dotyczy to w szczególności oznaczania związków o różnej strukturze, właściwościach fizykochemicznych, masie cząsteczkowej (Mw) i/lub zawierających różne grupy funkcyjne. Dlatego w celu poprawy selektywności układów chromatograficznych poza operowaniem rodzajem i kompozycją fazy ruchomej aletnatywą jest typ i charakter fazy stacjonarnej. Czynniki te mają decydujący wpływ na opracowywanie metod i procedur analitycznych, zwłaszcza z wykorzystaniem specyficznych detektorów i układów sprzężonych (np. chromatografia i spektrometria mas połączona z odpowiednią metodą przygotowania próbek). Gwarantuje to przewidywanie warunków oznaczania analitu w różnych trybach procesu chromatograficznego (np. RP HPLC, HILIC). Zagadnienia te będą przedmiotem rozważań i dyskusji z uwzględnieniem aspektów praktycznych. Przedstawione zostaną nowej generacji wypełnienia i fazy stacjonarne do chromatografii zawierające różne grupy funkcyjne (np. hydrofobowe, cholesterolowe, aminokwasy, peptydy, białka i inne). Szczególna uwaga zwrócona zostanie na fizykochemiczną charakterystykę opracowanych materiałów (niskotemperaturowa adsorpcja-desorpcja azotu), obrazowanie mikroskopowe (SEM, TEM, AFM), charakterystykę architektury powierzchni metodami spektralnymi i spektroskopowymi (FTIR, CP MAS NMR, XRD, ICP-MS), Ramman) oraz chromatograficznymi. Dzięki temu możliwe będzie poszukiwanie korelacji pomiędzy selektywnością chromatograficzną, sprawnością i podobieństwem analitu względem fazy stacjonarnej (zależność „3S”), w oparciu o metodologię QSRR (in silico).

Trudności i wyzwania w analizie nowych zanieczyszczeń środowiska.

Tadeusz Górecki

Department of Chemistry, University of Waterloo, Waterloo, ON, N2L 3G1 Canada.

tgorecki@uwaterloo.ca

Nowo pojawiające się zanieczyszczenia to syntetyczne lub naturalnie występujące substancje chemiczne, które nie są powszechnie monitorowane w środowisku, ale mogą być w nim obecne i powodować znane lub podejrzewane, niekorzystne skutki ekologiczne i zdrowotne dla ludzi. Należą do nich farmaceutyki, produkty higieny osobistej, związki zaburzające funkcjonowanie układu hormonalnego, mikroplastiki i wybrane chemikalia przemysłowe. Wraz z rozwojem technologii oznaczania związków chemicznych na super niskich poziomach zawartości, substancje te coraz częściej są wykrywane w wodzie, glebie, a nawet powietrzu, co budzi uzasadnione obawy o ich długoterminowe skutki oddziaływania na środowisko i na zdrowie człowieka. Wymusza to potrzebę zaktualizowania przepisów prawnych regulujących poziomy zawartości nowo pojawiających się zanieczyszczeń w środowisku jak również opracowania strategii ich usuwania ze środowiska.

Analiza nowo pojawiających się zanieczyszczeń środowiska jest bardzo złożonym zadaniem. Znane są przypadki, gdy próbki zanieczyszczone w sposób wręcz oczywisty klasyfikowane są, jako spełniające wymogi przepisów sanitarnych. Związane jest to głównie z rutynowym podejściem do opracowywania norm sanitarnych/regulacji prawnych. W uproszczeniu, po zidentyfikowaniu problemu (np. skupisko chorób lub problem środowiskowy) rozpoczyna się poszukiwanie jego źródła. Po zidentyfikowaniu substancji chemicznych odpowiedzialnych za ten problem i ustaleniu ich działania, rozpoczyna się opracowywanie stosownej metody analitycznej. Jednym z najważniejszych kryteriów walidacji metody jest jej selektywność – im lepsza, tym mniejsza szansa na fałszywy wynik pozytywny. Ceną, którą płacimy za selektywność, jest ignorowanie wszystkich składników próbki poza docelowymi analizami. W rezultacie, wiele zanieczyszczeń środowiska zostało odkrytych niemal przypadkiem (np. PCB w analizie DDT, PFAS w analizie PCB, itd.).

Analiza nowo pojawiających się zanieczyszczeń napotyka na wiele trudności, od ustawodawców poczynając poprzez instytucje odpowiedzialne za zanieczyszczanie, (które z oczywistych względów nie są zainteresowane ich oznaczaniem) do samej procedury analitycznej. W wystąpieniu zaprezentowane będą główne źródła problemów analitycznych, od przygotowania próbki poprzez sposoby detekcji do interpretacji wyników. Wybrane przykłady obejmą analizę PFAS, mikro- i nanoplastików, oraz produktów higieny osobistej.

Metalomika: jak spektrometria mas zmieniła podejście do analizy śladowej metali

Ryszard Łobiński

CNRS, Instytut Chemii Analitycznej i Fizycznej Środowiska oraz Materiałów (IPREM), Pau, Francja;

Katedra Chemii Analitycznej, Politechnika Warszawska, Warszawa;

ryszard.lobinski@cnrs.fr

Postęp w spektrometrii mas w ostatnich dekadach zrewolucjonizował sposób postrzegania analizy pierwiastków śladowych. Dzięki technikom takim jak spektrometria mas z plazmą wzbudzaną indukcyjnie (ICP-MS) możliwe stało się wykrywanie i oznaczanie zawartości pierwiastków na poziomie ultra- i subśladow, sięgającym nawet pojedynczych atomów w komórce. Dziedzina, która wyrosła z tej technologicznej rewolucji – metalomika – integruje analizę specjacyjną, metabolomikę oraz proteomikę w celu zrozumienia roli metali w systemach biologicznych i środowiskowych.

W odróżnieniu od klasycznego podejścia, które skupiało się na całkowitej zawartości pierwiastka, współczesna analiza uwzględnia również jego formy chemiczne – jony, kompleksy z ligandami organicznymi czy metaloenzymy. Sprzężenie technik chromatograficznych (HPLC) z ICP-MS umożliwiło mapowanie metaloproteomów i metalometabolomów. Z kolei zastosowanie spektrometrów o wysokiej rozdzielczości (FT-ICR MS, Orbitrap) umożliwia precyzyjną identyfikację molekularną specjacji metali dzięki analizie struktury izotopowej.

Przykłady zastosowań obejmują m.in. charakterystykę nowych selenozwiązków w drożdżach czy kompleksów mikroelementów w sokach roślinnych. Metalomika wspiera również rozwój terapii opartych na metalach oraz badania toksykologiczne związane z obecnością pierwiastków antropogenicznych. Pomimo ogromnej czułości współczesnych narzędzi, interpretacja wyników wymaga ostrożności – poziomy wykrywalności są nierzadko znacznie niższe niż progi biologicznego działania.

Metalomika łączy dwa podejścia: redukcjonistyczne – skupione na identyfikacji składników układu (gatunków metali), oraz holistyczne – badające ich funkcjonalność w systemach biologicznych. Zintegrowane spojrzenie umożliwia poznanie mechanizmów transportu, wiązania oraz działania metali w żywych organizmach i środowisku. Wymaga to jednak nie tylko zaawansowanej aparatury, ale także ścisłej współpracy interdyscyplinarnej oraz rozwoju metod analitycznych zapewniających selektywność, czułość i niezawodność identyfikacji.

1. S. Mounicou, J. Szpunar, R. Łobiński (2009). Metallomics: The Concept and Methodology. *Chemical Society Reviews*, 38(4), 1119–1138

Farmakometabolomika jako nowy kierunek w bioanalityce. Aktualne trendy i wyzwania.

Michał J. Markuszewski

*Zakład Biofarmacji i Farmakokinetyki, Katedra Biofarmacji i Farmakodynamiki,
Wydział Farmaceutyczny, Gdański Uniwersytet Medyczny;
michal.markuszewski@gumed.edu.pl*

Farmakometabolomika jest dziedziną wykorzystywaną głównie do oznaczania poziomów metabolitów po podaniu określonego leku, w celu monitorowania jego wpływu na konkretne szlaki metaboliczne [1]. Podejście to umożliwia holistyczną ocenę mechanizmu działania substancji leczniczej poprzez analizę jej oddziaływania na procesy biochemiczne. Może również przyczynić się do identyfikacji przyczyn zróżnicowanej odpowiedzi terapeutycznej oraz poznania mechanizmów leżących u podstaw działań niepożądanych wielu leków stosowanych we współczesnej farmakoterapii [2].

W ramach wykładu zostaną przedstawione podstawowe założenia farmakometabolomiki, wykorzystywane strategie badawcze oraz nowoczesne techniki bioanalityczne stosowane w tej dziedzinie. Zaprezentowane zostaną także przykłady zastosowania podejścia farmakometabolomicznego, obejmujące integrację komplementarnych metod analitycznych oraz zaawansowanych narzędzi statystycznych.

Omówione zostaną badania dotyczące identyfikacji mechanizmów oporności na leczenie przeciwnowotworowe na przykładzie imatynibu, z wykorzystaniem modelu mysiego ksenograftu ludzkiego nowotworu podścieliskowego przewodu pokarmowego. Dodatkowo przedstawione zostaną również badania mechanizmów kardiotoxyczności inhibitorów kinaz tyrozynowych nowej generacji, analizowanych na przykładzie ponatynibu i ascymynibu.

1. Beger RD., Schmidt MA., Kaddurah-Daouk R. Current Concepts in Pharmacometabolomics, Biomarker Discovery, and Precision Medicine. *Metabolites*. 2020, 10: 129.
2. Kaddurah-Daouk R, Weinshilboum RM. Pharmacometabolomics: Implications for Clinical Pharmacology and Systems Pharmacology. *Clinical Pharmacology and Therapeutics*. 2014, 95: 154 167.

Metabolity organizmów wodnych – strukturalna różnorodność i aplikacyjny charakter

Hanna Mazur-Marzec

*Pracownia Biotechnologii Morskiej, Katedra Biologii Morza i Biotechnologii, Wydział Oceanografii i Geografii, Uniwersytet Gdański, al. Marsz. J. Piłsudskiego 46, 81-378 Gdynia
hanna.mazur-marzec@ug.edu.pl*

Konsekwencją dużej bioróżnorodności organizmów wodnych, zwłaszcza żyjących w morzach i oceanach, oraz specyficznych warunków tych środowisk, jest duża różnorodność i unikalność produkowanych metabolitów. Szczególnie interesującą grupę są metabolity wtórne, których rola w życiu produkujących je organizmów często nie jest poznana. Natomiast, ze względu na szerokie możliwości zastosowania, stanowią przedmiot wielu badań.

W ramach wystąpienia omówione zostaną przykłady metabolitów z grupy peptydów nierybosomowych oraz poliketydów produkowanych przez cyjanobakterie i inne mikroglony. Mechanizm biosyntezy tych biomolekuł determinuje dużą różnorodność ich struktur, a co za tym idzie również ich różną biologiczną aktywność. Niektóre z nich (np. dolastatyna) były podstawą do opracowania nowych leków [1]. W przypadku cyjanobakterii z Morza Bałtyckiego szczególnie interesujące cechy wykazują cykliczne peptydy z grupy cyjanopeptolin, anabaenopeptyn i nostocyklopeptydów oraz liniowe spumiginy, aeruginozyny i aeruginozamidy. Charakteryzuje je szerokie spektrum aktywności biologicznej, a ich działanie cytotoksyczne, antywirusowe czy jako inhibitory enzymów, ściśle zależy od określonych elementów struktury [2]. W ramach prezentacji omówione zostaną też prymnezyny – jako przykład związków z grupy poliketydów. Ichtiotoksyczne działanie prymnezyn było powodem katastrofy ekologicznej w polskich wodach w 2022r [3]. Udział w biosyntezie tych związków mają *PKZILLE*, największe białka jakie dotychczas zostały zidentyfikowane.

Ponieważ profil omawianych związków jest cechą charakterystyczną dla danego organizmu, stanowi on ważny element klasyfikacji taksonomicznej. Pozwala również na lepsze poznanie różnorodności metabolicznej organizmów należących do tego samego gatunku. Ponadto, związki te pełnią rolę markerów, przydatnych w badaniach środowiskowych, w tym służą do odtworzeniu historii danego ekosystemu.

1. D.J. Newmann & G.M. Cragg, J. Nat. Prod. 2020, 83, 3
2. R. Konkel et al., Antiviral Res. 2023, 219, 105731
3. H. Mazur-Marzec et al., Water Res. 2025, 282, 123744

Facilitating High Throughput and On-site Food Contaminants Residue Determinations with Thin Film SPME Technologies

Janusz Pawliszyn

*Canada Research Chair in New Analytical Methods and Technologies, University of Waterloo, Canada
janusz@uwaterloo.ca*

The current sample preparation techniques used in multiclass multiresidue analysis of pesticides in fruits and vegetables as well as veterinary drugs and environmental contaminants such as PFAS in animal tissue involve time-consuming procedures that are not always effective at minimizing matrix interferences. These methods often involve the use of large amounts of organic solvents which lead to hazardous waste. Moreover, they lack automation, on-site sampling and high-throughput capabilities. Screening of contaminants present in food and origin of food is an important task. New developments in high throughput and on-site determinations facilitated by SPME have been demonstrated not only with GC/MS and LC/MS, but direct couplings to MS. These are critical advances which will impact effectiveness of public protection. In this presentation we will describe two alternative approaches for multiclass multiresidue analysis based on solid phase microextraction. The first approach is based on conventional liquid chromatography- tandem mass spectrometry methods (LC-MS/MS). The second approach is based on the emerging direct analysis MS techniques. In both approaches, the main goal is aimed at minimizing matrix effects and organic solvent use, while maximizing sample throughput. The fully automated sample preparation workflow allows for total extraction time of less than 1 min per sample when 96 extractions are simultaneously conducted, while the direct to MS workflow allows for total analysis time of less than 1 min per sample with screening in both negative and positive ionization modes in the Coated Blade Spray (CBS) method. The absence of a separation step can lead to false positives because of presence of the isomers or isobars. To address this deficiency sequential analysis strategy which combines ambient MS with LC-MS was developed based on the non-exhaustive microdesorption. In the first step non-exhaustive desorption characterized by high enrichment factor inherent in direct SPME-MS were used to facilitate high sensitivity determination of all extracted compounds. Only for the suspicious samples, the remaining analytes on the SPME coating were exhaustively desorbed followed by LC-MS confirmation. All methods were able to achieve excellent accuracy and precision results.

Wykłady sesyjne

Sesja S1

Bioanalityka i Analityka w Naukach Omicznych

S1_1

Czy kształt sorbentu naprawdę ma znaczenie? Drukowane metodą DLP materiały sorpcyjne do ekstrakcji substancji leczniczychBartosz Marciniak, Dagmara Kroll, Khir Tamari, Tomasz Bączek, Mariusz Belka*Katedra i Zakład Chemii Farmaceutycznej, Gdański Uniwersytet Medyczny,
mariusz.belka@gumed.edu.pl*

Technologie druku 3D, w tym Digital Light Processing (DLP), umożliwiają wytwarzanie materiałów sorpcyjnych o złożonej, precyzyjnie kontrolowanej geometrii. W niniejszej pracy przeprowadzono analizę wpływu kształtu oraz struktury wewnętrznej elementów sorpcyjnych drukowanych metodą DLP na ich efektywność ekstrakcji substancji leczniczych z grupy benzodiazepin (BZD). Do druku zastosowano kompozyt oparty na żywicy fotoutwardzalnej z rozproszonymi cząstkami krzemionki modyfikowanej grupami oktadecylowymi. Porównano efektywność ekstrakcji urządzeń o geometrii cylindrycznej z zaawansowanymi strukturami przestrzennymi typu gyroid oraz x-cell [1]. Wykazano, że geometria znacząco wpływa na efektywność sorpcji – szczególnie układy przestrzenne (gyroid i x-cell) charakteryzowały się istotnie wyższymi odzyskami BZD niż proste cylindry. Analiza uzyskanych wyników wskazała również, że mimo iż większe elementy sorpcyjne pozwalały uzyskać większe bezwzględne odzyski, standaryzacja wyników względem powierzchni wykazała wyższą efektywność urządzeń o mniejszych rozmiarach. Rezultaty te wskazują, że drukowane metodą DLP sorbenty o złożonej geometrii nie tylko mogą być skutecznymi materiałami ekstrakcyjnymi, ale wręcz oferują potencjał do ich znacznego zoptymalizowania, co stanowi istotny krok w rozwoju nowoczesnych metod ekstrakcji do analiz farmaceutycznych.



Rys. 1. Schemat budowy oraz przykłady różnych geometrii sorbentów drukowanych metodą DLP zastosowanych do ekstrakcji substancji leczniczych.

1. B. Marciniak, P. Georgiev, D. Kroll, S. Ulenberg, T. Bączek, M. Belka, Talanta Open 2025, 11, 100410.

Badania finansowane częściowo przez NCBiR w ramach projektu V4 – KOREA/2/9/ATBG/2024

S1_2

**Toksykolipidomika celowana w metabolicznych zawiłościach
patologii tarczycy o różnym podłożu**

Anna Błażewicz¹, Julia Wojnicka¹, Michał Kiełbus², Karol Wróblewski³, Agnieszka Szmagara⁴,
Alicja Trzpił⁵, Anna Kozub-Pędrak⁶, Katarzyna Skórzyńska-Dzidusko⁶

¹*Zakład Patobiochemii i Interdyscyplinarnych Zastosowań Chromatografii Jonowej Katedry Nauk
Biomedycznych, Uniwersytet Medyczny w Lublinie (UML), Chodźki 1, 20-093 Lublin.*

²*Zakład Biochemii i Biologii Molekularnej, UML, Chodźki 1, 20-093 Lublin.*

³*Pracownia Badań Klinicznych Komercyjnych i Niekomercyjnych, Uniwersytet Rzeszowski,
Kopisto 2a, 35-959, Rzeszów.*

⁴*Katedra Chemii, Instytut Nauk Biologicznych, Katolicki Uniwersytet Lubelski Jana Pawła II,
ul. Konstantynów 1J, 20-708 Lublin.*

⁵*Zakład Bioanalitiky UML, ul. Jaczewskiego 8b, 20-090 Lublin.*

⁶*Zakład Fizjologii Człowieka, UML, ul. Radziwiłłowska 11, 20-080 Lublin.
anna.blazewicz@umlub.pl*

Wykorzystanie technologii omicznych do badania wpływu substancji toksycznych na układy biologiczne wymaga integracji wiedzy i umiejętności z obszarów chemii analitycznej, bioinformatyki, toksykologii i biologii molekularnej ze względu na wieloaspektowy charakter danych i złożoność reakcji biologicznych na działanie toksyn. Nasze badania wpisują się w toksykolipidomikę, która łączy lipidomikę z toksykologią w celu zbadania, w jaki sposób narażenie na powszechne w środowisku substancje toksyczne wpływa na metabolizm i skład lipidów. W badaniach m.in. z udziałem osób z chorobą Hashimoto oraz niedoczynnością tarczycy o nieautoimmunologicznym podłożu wykorzystaliśmy podejście celowanej lipidomiki skupiając się na wybranych gatunkach lipidów o ważnych rolach biologicznych. Analizy z użyciem UHPLC ExionLC AC system (SCIEX, USA), wyposażony w hybrydowy spektrometr masowy z potrójnym kwadrupolem (QQQ) i liniową pułapką jonową QTRAP 5500+ (SCIEX, USA) do oznaczenia pestycydów, spektrometrię mas z plazmą sprzężoną indukcyjnie (XSeries 2 ICP-MS, Thermo Fisher Scientific) do oznaczenia toksycznych pierwiastków, a także celowaną lipidomikę w oparciu o LC-MS/MS (Agilent 6470 QQQ LC/MS) poprzedziliśmy odpowiednim przygotowaniem próbek pozyskanych od pacjentów (techniki ekstrakcyjne oraz mineralizacją wspomaganą energią mikrofal). Uproszczenie danych przy jednoczesnym zachowaniu informacyjnych cech osiągnięto za pomocą metody Monte Carlo Feature Selection and Interdependency Discovery (MCFS-ID) używając pakietu *rmcfs* (3). Analizy sieci aktywności ścieżek klas lipidów i sieci reakcji lipidowych przeprowadzono przy użyciu platformy LipidSig 2.0. (4). Zarówno nasze wyniki pilotażowe (1), jak i późniejsze na rozszerzonej grupie pacjentów (2) oraz rosnąca liczba diagnozowanych przypadków opisywanych schorzeń skłoniły nas do poszerzenia badań nad wpływem większej grupy substancji toksycznych na składniki lipidomu, struktury i funkcje komórkowe. Uważamy, że takie badania torują drogę do lepszego poznania roli zaburzeń lipidowych w patobiochemii nieodczynności tarczycy oraz kompleksowej oceny ryzyka patologii związanych z narażeniem na toksyny środowiskowe.

1. A. Błażewicz, J. Wojnicka et al., *Sci. Rep.* 2024, 14, 29140.
2. A. Błażewicz, M. Kiełbus et al., *Molecules* 2024, 29, 5169.
3. M. Draminski, J. Koronacki, *J. Stat. Softw.* 2018, 85(12).
4. C-H. Liu, P-Ch. Shen et al., *Nucleic Acids Res.* 2024, 52, W390.

S1_3**Od pomiarów do diagnozy: multiomika jako fundament medycyny przyszłości**Ewa Bulska

*Uniwersytet Warszawski, Wydział Chemii, Centrum Nauk Biologiczno-Chemicznych,
ul. Żwirki i Wigury 101, 02-089 Warszawa, Polska*

Współczesna medycyna dynamicznie ewoluuje dzięki rozwojowi nauk omicznych, takich jak genomika, proteomika, metabolomika czy metallomika. Integracja danych z różnych poziomów organizacji biologicznej umożliwia całościowe spojrzenie na mechanizmy chorobowe i pozwala na głębsze zrozumienie procesów molekularnych związanych ze zdrowiem i chorobą. Technologie omiczne, wspierane zaawansowaną bioinformatyką oraz narzędziami obliczeniowymi, stają się fundamentem nowoczesnych metod diagnostycznych i terapeutycznych. Wielkoskalowa analiza danych biologicznych, wsparta algorytmami sztucznej inteligencji, umożliwia identyfikację biomarkerów, modelowanie ryzyka oraz tworzenie strategii terapeutycznych dopasowanych do indywidualnych potrzeb pacjenta.

W wystąpieniu zostaną przedstawione wybrane przykłady wykorzystania podejścia omicznego w badaniach nad istotnymi zagadnieniami biomedycznymi. Jednym z nich jest analiza bezpieczeństwa stosowania leków fluorowanych, których metabolity mogą wywoływać niepożądane reakcje biologiczne. Zastosowanie proteomiki i metabolomiki pozwala na identyfikację wczesnych biomarkerów toksyczności oraz ocenę ryzyka związanego z przewlekłą ekspozycją na tego typu związki.

Kolejnym obszarem badawczym jest wpływ diety wzbogaconej w selen – pierwiastek śladowy o właściwościach przeciwutleniających i immunomodulujących – na funkcjonowanie organizmu. Dzięki integracji analiz multiomicznych możliwe jest śledzenie zmian metabolicznych oraz identyfikacja interakcji selenu z innymi pierwiastkami i biomolekułami, co pozwala lepiej ocenić jego rolę w regulacji procesów biologicznych.

Trzeci omawiany przykład dotyczyć będzie łuszczycy – przewlekłej, zapalnej choroby skóry o złożonym podłożu genetyczno-immunologicznym. Połączenie danych z zakresu proteomiki i analizy sygnatur pierwiastkowych umożliwia szczegółową charakterystykę molekularną zmian chorobowych, identyfikację potencjalnych celów terapeutycznych oraz ocenę skuteczności leczenia.

Prezentowane przykłady ilustrują, jak integracja zaawansowanych technologii omicznych wspiera odkrycia w zakresie mechanizmów chorób, przyczynia się do lepszego zrozumienia wpływu czynników środowiskowych i terapeutycznych oraz otwiera drogę do skuteczniejszej, spersonalizowanej opieki medycznej.

1. A. Gawor, A. Rusczyńska, A. Konopka, G. Wryk, M. Czauderna, E. Bulska, *Animals* 2022, 12, 1428.
2. A. Gawor, Z. Gajewski, L. Paczek, B. Czarkowska-Paczek, A. Konopka, G. Wryk, E. Bulska, *Int. J. Mol. Sci.* 2022, 23, 4202.

Wpływ choroby Hashimoto na poziom kwasów tłuszczowych biorących udział w procesach zapalnych w tkance tarczycy

Monika Czapiewska^a, Andrzej Hellmann^b, Justyna Korczyńska^a, Agata Zwara^c, Alicja Sztendel^a, Oliwia Weryszko^a, Tomasz Śledziński^b, Adriana Mika^{a,b,c}

^a*Katedra Biochemii Farmaceutycznej, Gdański Uniwersytet Medyczny, ul. Dębinki 1, 80-211 Gdańsk, Polska*

^b*Katedra Onkologii Chirurgicznej, Chirurgii Transplantacyjnej i Chirurgii Ogólnej, Wydział Lekarski, Gdański Uniwersytet Medyczny, ul. Smoluchowskiego 17, 80-214 Gdańsk, Polska*

^c*Katedra Analityki Środowiskowej, Wydział Chemii, Uniwersytet Gdański, ul. Wita Stwosza 63, 80-308 Gdańsk, Polska*

Zapalenie tarczycy typu Hashimoto (HT) jest jedną z najczęstszych chorób autoimmunologicznych związanych z zapaleniem gruczołu tarczowego [1]. Niektóre kwasy tłuszczowe (FA) biorą udział w procesach zapalnych [2]. Celem badania było określenie, w jaki sposób HT wpływa na metabolizm FA w tkance tarczycy.

Zbadano prawidłową tkankę tarczycy pochodzącą od 92 pacjentów z HT i bez HT. Oznaczono całkowity profil FA, stężenia prozapalnych FA i wyspecjalizowanych mediatorów proresolucyjnych (SPMs), a także poziomy ekspresji genów kodujących enzymy biorące udział w metabolizmie FA i syntezie mediatorów.

W tkance z HT zaobserwowano zwiększone całkowite poziomy lipidów ($p < 0,05$), obniżony poziom palmitoilotransferazy karnitynowej I ($p < 0,05$) oraz zwiększony poziom czynnika martwicy nowotworów alfa (TNF- α) ($p < 0,001$) w porównaniu do zdrowej tkanki. Jednocześnie stwierdzono nadekspresję enzymów odpowiedzialnych za syntezę wielonienasyconych kwasów tłuszczowych (PUFAs) oraz ich wyższe poziomy w tkance HT. Mimo nadekspresji fosfolipazy A ($p < 0,001$), translokazy FA CD36 ($p < 0,05$) i wyższych poziomów wolnego kwasu arachidonowego w tkance HT ($p < 0,05$), nie zaobserwowano różnic w ekspresji COX-2 pomiędzy tkankami oraz – co ciekawe – obniżoną ekspresję 15-LOX ($p = 0,001$) i niższe stężenia SPMs. Przeciwny wpływ HT na enzymy odpowiedzialne za syntezę przeciwzapalnych BCFAs w mitochondriach i cytosolu może wskazywać na mechanizm kompensacyjny.

Podsumowując, mechanizm wpływu HT na metabolizm FA jest z pewnością złożony. Tyreocyty są zaburzone przez efekt zapalny związany z HT, co prowadzi do dysfunkcji mitochondrialnej, a w konsekwencji do zmniejszonej β -oksydacji i metabolizmu BCFAs w mitochondriach. Co więcej, pomimo znacznej syntezy PUFAs, SPMs nie są produkowane.

1. Klubo-Gwiedzinska J., Wartofsky L., Hashimoto thyroiditis: an evidence-based guide, Pol. Arch. Intern. Med. 132 (2022), [2] Brouwers H. i in., Anti-inflammatory and proresolving effects of adrenic acid, J. Immunol. 205 (2020) 2840–2849.

S1_5

**Mleko A2 – unikalny skład, bioaktywne związki
i potencjalne korzyści zdrowotne**

Renata Gadzała-Kopciuch¹, Anna Kiełbasa¹, Ilona Naperalska²

¹ *Katedra Chemii Środowiska i Bioanalitik, Wydział Chemii, Uniwersytet Mikołaja Kopernika
w Toruniu, ul. Gagarina 7, 87-100 Toruń, rgadz@umk.pl*

² *AGROCOMEX Sp. z o.o. | ul. gen. W. Sikorskiego 9 | 87-330 Jabłonowo Pomorskie
rgadz@umk.pl*

Mleko A2 jest odmianą mleka krowiego, które zawiera wyłącznie beta-kazeinę typu A2. Mleko to pochodzi od krów o czystym genotypie A2A2. Niewielka zmiana w strukturze białka może znacząco wpływać na alergie i nietolerancje pokarmowe u ludzi, ponieważ beta-kazeina w mleku A2 ma budowę bardzo zbliżoną do beta-kazeiny mleka kobiecego. Dzięki temu może być lepiej tolerowane przez osoby z nadwrażliwością na tradycyjne mleko krowie zawierające beta-kazeinę A1. Ponadto mleko A2 zawiera inne bioaktywne białka, takie jak laktoferyna i immunoglobuliny, które wspomagają układ odpornościowy oraz mają właściwości przeciwbakteryjne i przeciwwirusowe.

W badaniach nad mlekiem A2 stwierdzono istotne różnice w profilu lotnych związków organicznych w porównaniu z mlekiem A1. Zidentyfikowane związki, należące do grupy aldehydów, estrów kwasów tłuszczowych oraz fenylopropanów, charakteryzują się szerokimi właściwościami antybakteryjnymi i przeciwutleniającymi. Ekstrakcję tych związków przeprowadzono za pomocą techniki SPME z użyciem włókna DVB/CAR/PDMS, wspomaganą ultradźwiękami i temperaturą. Analizę ilościową wykonano metodą chromatografii gazowej ze spektrometrią mas. Dla każdego ze zidentyfikowanych związków opracowano krzywą wzorcową, uzyskując współczynniki korelacji liniowej w zakresie od $R^2 = 0,9933$ dla 1-heptanal do $R^2 = 0,9978$ dla heksanianu allilu. Granice oznaczalności mieściły się w przedziale od LOQ = 2,10 µg/ml mleka dla oktanalu do LOQ = 3,22 µg/ml dla heptanal.

Różnice w profilu lotnych związków organicznych wskazują na potencjalne korzyści sensoryczne i funkcjonalne, które mogą mieć znaczenie zarówno dla konsumentów, jak i przemysłu spożywczego. Dalsze badania nad mlekiem A2 mogą dostarczyć dodatkowych informacji na temat jego wpływu na zdrowie oraz możliwości zastosowania w dietoterapii.

Mleko A2 jest także bogatym źródłem zarówno nasyconych, jak i nienasyconych kwasów tłuszczowych. Z perspektywy zdrowia człowieka szczególnie cenne są długołańcuchowe wielonienasycone kwasy tłuszczowe, takie jak kwas eikozapentaenowy (EPA), kwas dokozaheksaenowy (DHA), kwas dokozaheksaenowy (DPA) oraz kwas α -linolenowy (ALA). W wyniku przeprowadzonych badań ustalono, że mleko A2 jest bogatym źródłem kwasu α -linolenowego (ALA), który jest egzogennym prekursorem kwasów z rodziny omega-3. Kwasy te odgrywają kluczową rolę w funkcjonowaniu układu sercowo-naczyniowego, nerwowego oraz odpornościowego, co dodatkowo podkreśla prozdrowotny potencjał mleka A2. Dodatkowo, mleko A2 dostarcza witamin z grupy B (B2 i B12), które odgrywają istotną rolę w metabolizmie energetycznym oraz produkcji czerwonych krwinek. Podsumowując, mleko A2 charakteryzuje się unikalnym składem białkowym, lipidowym oraz bogactwem witamin i minerałów, które mogą wpływać na jego lepszą tolerancję oraz korzystne właściwości zdrowotne.

S1_6

**Poszukiwanie nowych metod identyfikacji bakterii kwasu mlekowego –
podejście oparte na fluorescencyjnych „odciskach palca”**

Klaudia Głowacz^a, Joanna Żylińska-Urban^b, Rasmus Bro^c, Jolanta Mierzejewska^b, Patrycja Ciosek-Skibińska^a

^a Katedra Biotechnologii Medycznej, Wydział Chemiczny, Politechnika Warszawska, Warszawa, Polska

^b Katedra Biotechnologii Środków Leczniczych i Kosmetyków, Wydział Chemiczny, Politechnika Warszawska, Warszawa, Polska

^c Department of Food Science, University of Copenhagen, Frederiksberg, Denmark
klaudia.glowacz@pw.edu.pl

Bakterie kwasu mlekowego (LAB, ang. *lactic acid bacteria*) to grupa niejednorodnych morfologicznie mikroorganizmów, których wspólną, charakterystyczną cechą jest zdolność do przeprowadzenia procesu fermentacji mlekowej. Ta unikalna właściwość sprawia, że LAB są szeroko wykorzystywane w biotechnologii, zwłaszcza w przemyśle spożywczym i farmaceutycznym. Ich zastosowanie w produkcji żywności pozwala na wytwarzanie fermentowanych produktów mlecznych i kiszonek, poprawiając ich smak, teksturę i wartość odżywczą. Ponadto, właściwości probiotyczne bakterii kwasu mlekowego wspierają zdrową mikroflorę jelitową, poprawiają trawienie i wzmacniają odporność organizmu. Niektóre ze szczepów bakteryjnych są również wykorzystywane do produkcji różnych substancji bioaktywnych, takich jak enzymy, witaminy czy bakteriocyny [1, 2].

Szeroki potencjał biotechnologiczny LAB sprawia, że bakterie te nadal stanowią ważny przedmiot badań mikrobiologów, izolujących i charakteryzujących dzikie szczepy występujące w przyrodzie pod kątem ich wykorzystania w różnych gałęziach przemysłu. W związku z tym istnieje potrzeba projektowania narzędzi analitycznych, które pozwolą na przyspieszenie i częściową automatyzację tego procesu.

Ponieważ komórki bakteryjne zawierają wiele endogennych fluoroforów, których skład i wzajemna proporcja mogą być zróżnicowane i charakterystyczne dla konkretnych szczepów, spektroskopia fluorescencyjna ma potencjał jako technika detekcyjna do projektowania nowych narzędzi do identyfikacji LAB. Niniejsze wystąpienie dotyczyć będzie omówienia wyników badań, koncentrujących się na wykorzystaniu widm wzbudzenia-emisji hodowli bakteryjnych jako ich fluorescencyjnych „odcisków palca”, służących do stworzenia metody pozwalającej na określenie rodziny, rodzaju i gatunku badanych szczepów bakteryjnych.

1. T. Bintsis, J. Bacteriol. Mycol. 2018, 6(2), 89-94.
2. F. George, C. Daniel, M. Thomas, E. Singer, A. Guilbaud, F. J. Tessier, A. M. Revol-Junelles, F. Borges, B. Foligné, Front. Microbiol. 2018, 9, 2899.

Praca została wykonana w ramach projektu PRELUDIUM 22 nr UMO-2023/49/N/ST4/00758 finansowanego przez Narodowe Centrum Nauki oraz projektu projektu POSTDOC PW V nr 504/04496/1020/45.010049, finansowanego ze środków Politechniki Warszawskiej uzyskanych w ramach programu „Inicjatywa Doskonałości – Uczelnia Badawcza” (IDUB-PW).

S1_7**Matrycowa technika SPRI w badaniach klinicznych**Ewa Gorodkiewicz*Pracownia Bioanalizy, Wydział Chemii, Uniwersytet w Białymstoku,
ul. Ciołkowskiego 1K, 15-245 Białystok*

Istotnym elementem badań klinicznych jest oznaczanie biomarkerów molekularnych w płynach ustrojowych takich jak osocze lub surowica krwi, moczu, ślina, płyn mózgowo-rdzeniowy czy otrzewnowy, etc. Matrycowa technika powierzchniowego rezonansu plazmonów w wersji obrazowej (SPRI) jest wersją SPR ukierunkowaną na takie oznaczanie. W wyniku postępu dokonanego w zakresie aparaturowym, obróbki wyników, konstrukcji chipów dostosowano tę technikę do oznaczania biomarkerów w dużej liczbie próbek, co jest charakterystyczne w badaniach klinicznych. Istotną zaletą techniki jest możliwość pomiarów z małej próbki płynu ustrojowego. Obok wcześniej opracowanych i zwalidowanych około 30 biosensorów, opracowano serię nowych przeznaczonych do oznaczania biomarkerów: VEGF-A, VEGF-R2, FGF-2, PARP-1, FGF-23, Cad 12, FSH, neuropilina, Fosfo-tau 181, HIF -1alfa, angiopoetyna -2, interleukina- 1beta, osteopontyna, mezotelina.

Specyfiką badań klinicznych jest konieczność zgromadzenia znacznej liczby próbek dobrze opisanych pod względem medycznym a także próbek zdrowych osób stanowiących poziom referencyjny danego biomarkera. W celu zebrania wystarczającej liczby próbek grupy badawcze tworzą konsorcja. Uczestniczymy w takich badaniach dotyczących endometriozy. Kontynuujemy udział w badaniach klinicznych dotyczących chorób nowotworowych. Są to badania kliniczne dotyczące glejaka, białaczek oraz raka nerki. Rozszerzyliśmy nasz udział w badaniach klinicznych na obszar chorób neurodegeneracyjnych. Uczestniczymy w oznaczeniach biomarkerów w osoczu choroby Alzheimera a także stwardnienia rozsianego. Coraz szerszy zakres badań przy użyciu techniki matrycowej SPRI jest ważnym etapem jej wprowadzenia do badań diagnostycznych.

Badania *ex vivo* pierwiastków śladowych w próbkach klinicznych z wykorzystaniem technik analitycznej spektrometrii

Anetta Hanć¹, Julia Frąckowiak¹, Filip Wojewódzki¹, Tomasz Urbanowicz²

¹*Zakład Analizy Śladowej, Wydział Chemii, ul. Uniwersytetu Poznańskiego 8, 61-614 Poznań*

²*Klinika Kardiologii i Transplantologii, Uniwersytet Medyczny w Poznaniu, 61-848 Poznań*
anettak@amu.edu.pl

Rola pierwiastków śladowych w badaniach klinicznych ma istotne znaczenie w kontekście diagnostyki i zdrowia. Rozwój metod analitycznych otwiera nowe perspektywy w badaniach nad biomarkerami, co jest istotne w prewencji chorób cywilizacyjnych oraz w medycynie spersonalizowanej.

Przedmiotem niniejszych badań, była analiza zawartości pierwiastków oraz opracowanie procedur analitycznych umożliwiających obrazowanie *in situ* rozmieszczenia pierwiastków w próbkach stałych. Badanie zawartości cynku, miedzi, magnezu, wapnia, molibdenu, selenu i innych biopierwiastków w płynach ustrojowych, włosach oraz tkankach przeprowadzono za pomocą zaawansowanych technik analitycznych, takich jak spektrometria mas z jonizacją w plazmie wzbudzonej indukcyjnie (ICP-MS) oraz ablacja laserowa (LA) połączona z ICP-MS. Uzyskane wyniki badań wskazują na znaczące korelacje między poziomem makropierwiastków oraz pierwiastków śladowych a progresją miażdżycy, z naciskiem na ochronny efekt cynku w modulacji funkcji limfocytów. Ponadto znacznie podwyższona wartość Cu/Zn u pacjentów klinicznych wskazywała na częstość występowania procesów zapalnych wewnątrz organizmu. Korelacyjne i wieloczynnikowe analizy ujawniły zróżnicowane wzajemne relacje oraz rozmieszczenie biopierwiastków w badanych próbkach klinicznych pacjentów w porównaniu do grupy kontrolnej. W niniejszych badaniach istotnym elementem było również zapewnienie jakości uzyskanych wyników oraz oszacowanie niepewności pomiaru, co było kluczowe w użyteczności badań. Uzyskane wyniki badań wspierają diagnostykę między innymi mechanizmów patogenezы miażdżycy oraz innych chorób cywilizacyjnych.

Rosnące zastosowanie badań interdyscyplinarnych, rozwój metod analitycznych stosowanych także w diagnostyce sercowo-naczyniowej, ocenie stanu odżywienia, monitorowaniu terapii oraz badaniach epidemiologicznych przyczynia się do lepszego zrozumienia roli pierwiastków śladowych w zdrowiu człowieka.

1. T. Urbanowicz, A. Hanć, J. Frąckowiak, M. Białasik-Misiorny, A. Olasińska-Wiśniewska, B. Krasieńska, J. Tomczak, M. Kowalewski, Z. Krasieński, A. Tykarski, M. Jemielity, *Biol. Trace Elem. Res.* 2025, 203, 2122–2131.
2. J. Frąckowiak, I. Komorowicz, A. Sajnóg, J. Suliburska, A. Hanć, *Talanta* 2025, 283, 127112.
3. A. Olasińska-Wiśniewska, T. Urbanowicz, A. Hanć, J. Tomczak, B. Begier-Krasieńska, A. Tykarski, K.J. Filipiak, M. Jemielity, Z. Krasieński, *J. Clin. Med.* 2023, 12, 6794.

W kierunku nowych metod rozdzielania pęcherzyków zewnątrzkomórkowych i analizy ich lipidomu

Michał Młynarczyk, Raphael Ewonde Ewonde, Felicja Gajdowska, Mikołaj Klimczuk, Jorge Matinha-Cardoso, Paula Tamagnini, Paulo Oliveira, Mariusz Belka, Danuta Gutowska-Owsiak, Sebastiaan Eeltink, Weronika Hewelt-Belka

*Katedra Chemii Analitycznej, Wydział Chemiczny, Politechnika Gdańska
Narutowicza 11/12, 80-233, Gdańsk
weronika.belka@pg.edu.pl*

Pęcherzyki zewnątrzkomórkowe (ang. Extracellular Vesicles, EVs) to otoczone dwuwarstwą lipidową cząstki, uwalniane przez komórki do macierzy pozakomórkowej. Pełnią one kluczową rolę w komunikacji międzykomórkowej, transportując różnorodne biocząsteczki, w tym białka, lipidy i kwasy nukleinowe. Lipidy, jako główne składniki błon EV, są niezbędne dla ich struktury i funkcji biologicznych. Ich udział w procesach biologicznych, takich jak kancerogeneza, przyciąga coraz większe zainteresowanie badaczy. Mimo istotnego postępu technologicznego, nadal istnieją trudności związane z efektywnym oczyszczaniem tych cząstek oraz kompleksową analizą ich lipidomu.

W ramach prowadzonych badań, opracowaliśmy innowacyjną strategię rozdzielania populacji EVs, bazującą na chromatografii oddziaływań hydrofobowych oraz charakteryzacji ich lipidomu z wykorzystaniem techniki wysokosprawnej chromatografii cieczowej w odwróconym układzie faz sprzężonej ze spektrometrią mas (RP-LC-Q-TOF-MS).

Zastosowaliśmy chromatografię oddziaływań hydrofobowych (ang. Hydrophobic Interaction Chromatography, HIC) w celu rozdzielania natywnych EVs, wykorzystując różnice w hydrofobowości powierzchni ich błon. Opracowana metoda umożliwiła skuteczne rozdzielanie populacji EV oraz ich izolację z matrycy biologicznej z pominięciem etapu wielogodzinnego ultrawirowania. W ramach badań określono wpływ typu fazy stacjonarnej, stężenia oraz rodzaju soli w fazie ruchomej na retencję i rozdzielanie EVs. Analiza lipidomiczna pozyskanych frakcji wykazała znaczną heterogenność w populacjach EVs oraz w ich profilach lipidowych.

Opracowaliśmy również metodę profilowania lipidów EVs opartą na bezpośrednim zadozowaniu próbki EV do chromatografu cieczowego sprzężonego z wysokorozdzielczym spektrometrem mas (DI-LC-HRMS), która umożliwia pominięcie etapu ekstrakcji. Zalety tej metody w porównaniu do tradycyjnych metod analizy lipidomu EVs to znaczna redukcja objętości próbki (zaledwie 0,1 μ L) oraz rozpuszczalników organicznych, skrócenie procedury i czasu analizy przy porównywalnym odwzorowaniu lipidomu.

Podsumowując, opracowane metody analityczne oferują nowe możliwości w zakresie rozdzielania pęcherzyków zewnątrzkomórkowych i analizy ich lipidów. Każda z nich odpowiada na odmienne wyzwania badawcze, co pozwala na pełniejsze zrozumienie struktury i funkcji biologicznych EVs.

Nowoczesne podejście do oceny wpływu pestycydów na metabolizm roślin jadalnych przy użyciu LC-MS/MS

Marianna Kostina-Bednarz¹, Monika Partyka², Joanna Płonka¹, Hanna Barchańska¹

¹*Katedra Chemii Nieorganicznej, Analitycznej i Elektrochemii, Wydział Chemiczny, Politechnika Śląska, Gliwice,*

²*i2 Analytical Limited Sp. z o.o. Oddział w Polsce, Ruda Śląska.
mkostina@polsl.pl*

Intensyfikacja stosowania pestycydów w rolnictwie, wynikająca z rosnącego zapotrzebowania na żywność, budzi obawy o ich wpływ na jakość i bezpieczeństwo produktów spożywczych. Pomimo licznych badań dotyczących pozostałości pestycydów, ich oddziaływanie na szlaki metaboliczne roślin jadalnych nie jest w pełni poznane. Pestycydy mogą modyfikować procesy metaboliczne, prowadząc do zmian w zawartości związków endogennych, takich jak aminokwasy, alkaloidy, flawonoidy i hormony roślinne, co może wpływać na jakość i wartość odżywczą roślin, a także ich odporność na stresy środowiskowe oraz potencjalne ryzyko dla zdrowia konsumentów [1].

Celem badań było opracowanie kompleksowej metody analizy zmian metabolicznych w roślinach poddanych działaniu pestycydów oraz stworzenie innowacyjnego narzędzia umożliwiającego ocenę stopnia narażenia roślin bez konieczności identyfikacji stosowanych środków. Materiał badawczy, obejmujący próbki truskawek, jabłek, mandarynek, pomarańczy, cytryn, ogórków, pomidorów, papryki, chili oraz sałaty, został dostarczony z akredytowanego laboratorium i2 Analytical Limited Sp. z o.o. i był w pełni scharakteryzowany pod względem zawartości pozostałości środków ochrony roślin. W ramach badań opracowano optymalne warunki ekstrakcji oraz parametry analizy chromatograficznej do oznaczania amin biogennych i aminokwasów w matrycach roślinnych, wykorzystując chromatografię cieczową sprzężoną z tandemową spektrometrią mas (LC-MS/MS). Metodę zwalidowano dla dziesięciu różnych matryc owocowych i warzywnych, osiągając precyzję pomiarów poniżej 5% i odzysk w zakresie 85-103%, co umożliwiło identyfikację związków o zmienionej zawartości w wyniku ekspozycji na pestycydy. W celu uchwycenia pełnego obrazu zmian metabolicznych indukowanych przez pestycydy zastosowano strategię metabolicznego odcisku palca z wykorzystaniem wzmocnionej spektrometrii mas w trybie skanowania pułapki jonowej. Uzyskane dane poddano zaawansowanej analizie statystycznej z użyciem metod chemometrycznych, takich jak analizy post-hoc, PCA (Principal Component Analysis), PLS-DA (Partial Least Squares Discriminant Analysis) oraz mapy cieplne.

Rezultaty badań wykazały istotne zmiany w profilach metabolicznych roślin, w tym modyfikacje poziomów aminokwasów i amin biogennych, które były skorelowane z rodzajem i stężeniem pestycydów. Modele korelacyjne potwierdziły, że pestycydy bezpośrednio wpływają na inhibicję wybranych szlaków metabolicznych, prowadząc do specyficznych zmian w metabolizmie roślin. Opracowana metoda niecelowanej analizy LC-MS/MS, w połączeniu z narzędziami chemometrycznymi, otwiera nowe perspektywy w ocenie narażenia roślin na działanie pestycydów, przyczyniając się do zwiększenia bezpieczeństwa żywności oraz skuteczniejszego monitorowania skażenia środowiska rolniczego.

1. J. J. Zhang, H. Yang, Sci. Total. Environ. 2021, 790, 148034

Praca i udział w konferencji były współfinansowane z projektu nr FESL.10.25-IZ.01-07E7/23.

S1_11

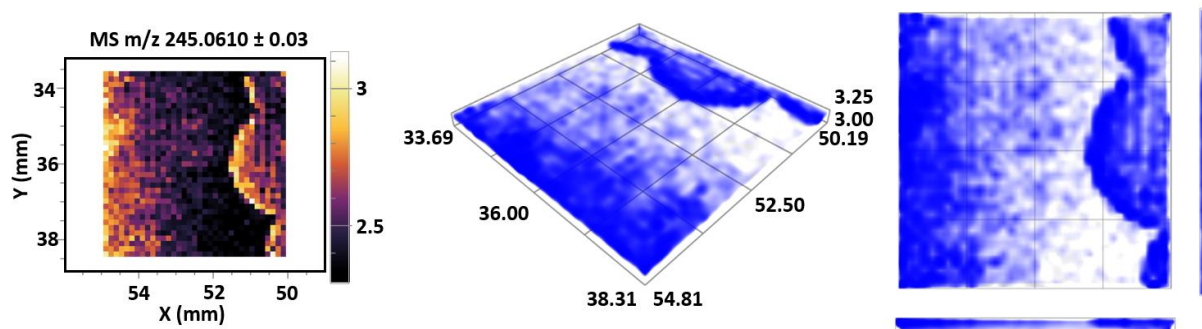
Analiza metabolomu mikroorganizmów z wykorzystaniem obrazowania spektrometrią mas w dwóch i trzech wymiarach

Sumi Krupa¹, Joanna Nizioł¹, Wiktoria Szuberla¹, Justyna Szulc², Tomasz Grzyb², Tomasz Ruman¹

¹Katedra Chemii Nieorganicznej i Analitycznej, Wydział Chemiczny, Politechnika Rzeszowska, al. Powstańców Warszawy 6, 35-959 Rzeszów

²Katedra Biotechnologii Środowiskowej, Wydział Biotechnologii i Nauk o Żywności, Politechnika Łódzka, Wólczańska 171/173, 90-057 Łódź
krupa.sumi.w@gmail.com

Obrazowanie spektrometrią mas (ang. mass spectrometry imaging, MSI) pozwala na wizualizację rozmieszczenia metabolitów w organizmie, związanych z jego szlakami metabolicznymi oraz związanych z tym zmian wynikających z wpływu interakcji ze środowiskiem. Mikroorganizmy są ważnym źródłem pierwotnych i wtórnych metabolitów wykorzystywanych w przemyśle. Produkcja związków z wykorzystaniem mikroorganizmów wiąże się z mniejszą ilością zanieczyszczeń niż w tradycyjnej syntezie chemicznej, co jest szczególnie cenne przy rosnącym zapotrzebowaniu na zrównoważone metody produkcji¹. Przy pomocy systemu LARAPPI/CI (Laser Ablation Remote Atmospheric Pressure Photoionization/Chemical Ionization; pl. laserowa ablacja z fotojonizacją i jonizacją chemiczną pod ciśnieniem atmosferycznym)² wykonano analizę 2D i 3D MSI podłoża wzrostowego z kulturami grzybów *Fusarium graminearum* i bakterii *Paenibacillus amylolyticus* w celu zbadania interakcji zachodzących pomiędzy nimi. 3D MSI umożliwia uzyskanie informacji nie tylko o rozmieszczeniu metabolitów na powierzchni hodowli, ale także w jej głębszych warstwach. Badanie zmian metabolomicznych mikroorganizmów pod wpływem różnych czynników może pozwolić na tworzenie nowych metod kontroli procesów biotechnologicznych.



Rys.1. Obraz jonowy 2D i wizualizacja 3D jonu [glutamina-H]⁻ otrzymane za pomocą metody LARAPPI/CI-MSI.

1. J. Szulc et al., *Molecules* 2025, 30, 1317.
2. T. Ruman, Z. Krupa, J. Nizioł, *Anal. Chem.* 2024, 96.

Finansowanie: projekt badawczy Sonata Bis nr 2022/46/E/ST4/00016, Narodowe Centrum Nauki oraz grant nr 00077.DDD.6509.000167.2022.05, Agencja Restrukturyzacji i Modernizacji Rolnictwa.

Analiza specjacyjna miedzi i cynku w ekstraktach ziół z zastosowaniem technik łączonych HPLC-ICP-MS i LC-ESI-MS/MS

Barbara Leśniewska¹, Sylwia Sajkowska², Marta Hryniewicka¹, Ilona Kiszkiel-Taudul¹

¹ *Uniwersytet w Białymstoku, Wydział Chemii, Zakład Analiz Farmaceutycznych i Żywności, ul. K. Ciołkowskiego 1K, 15-245 Białystok*

² *Szkoła Doktorska, Uniwersytet w Białymstoku, ul. K. Ciołkowskiego 1K, 15-245 Białystok
blesniew@uwb.edu.pl*

Miedź i cynk należą do pierwiastków istotnych fizjologicznie, które powinny być dostarczane do organizmu człowieka w odpowiednich ilościach z codzienną dietą. Miedź jest ważnym składnikiem wielu enzymów uczestniczących w procesach metabolizmu tlenu, pozytywnie wpływa na wprowadzanie żelaza do hemoglobiny i procesy antyoksydacyjne. Cynk jest składnikiem lub aktywatorem wielu enzymów, bierze udział w przemianie białek, tłuszczów i węglowodanów, ma wpływ na układ odpornościowy [1]. Prawidłowe działanie tych metali na organizm zależy nie tylko od ich całkowitej zawartości w diecie, ale w dużej mierze od formy, w jakiej występują te pierwiastki. Dlatego bardzo ważne jest poznanie bioprzyswajanych form metali występujących w żywności. Jest to możliwe dzięki zastosowaniu analizy specjacyjnej, która obejmuje prowadzenie badań z wykorzystaniem zaawansowanych technik łączonych pozwalających na rozdzielanie form specjacyjnych metali, ich identyfikację oraz oznaczanie w żywności [2].

Celem pracy było opracowanie procedur badania specjacji miedzi i cynku w ziołach, które są źródłem wielu substancji biologicznie czynnych takich jak białka, nienasycone kwasy tłuszczowe, witaminy, przeciwutleniacze, a także składniki mineralne. Do wydzielania połączeń miedzi i cynku z ziół zastosowano trawienie enzymatyczne oraz ekstrakcję z wykorzystaniem ekstrahentów wykazujących powinowactwo do różnych grup związków występujących w roślinach: buforu Tris o pH 7, octanu amonowego o pH 7, naturalnych cieczy głęboko eutektycznych (NADES) i rozpuszczalnika supramolekularnego (SUPRAS). W celu scharakteryzowania związków metali w ekstraktach roślin zastosowano techniki łączone: chromatografię wykluczania połączoną ze spektrometrią mas z jonizacją w plazmie sprzężonej indukcyjnie (SEC-ICP-MS) oraz chromatografię cieczową z tandemową spektrometrią mas z jonizacją przez elektrorozpylanie (LC-ESI-MS/MS). Na podstawie czasów retencji związków Cu i Zn eluowanych z kolumny SEC określono zakresy mas cząsteczkowych specjów. Współwystępowanie we frakcjach Cu i Zn pierwiastków budulcowych, takich jak siarka i węgiel, może wskazywać na występowanie tych metali w postaci kompleksów białkowych. Analiza ekstraktów roślinnych metodą LC-MS/MS pozwoliła na oznaczenie szeregu związków fenolowych, takich jak kwasy fenolowe oraz flawonoidy. Natomiast zastosowanie dwuwymiarowej chromatografii cieczowej: SEC x LC z detekcją MS/MS wykazało obecność związków z fenolowych (kwercetyny, kwasu kawowego i rozmarynowego) we frakcjach Cu i Zn odpowiadających związkowi wielkocząsteczkowemu (25-33 kDa). Informacje uzyskane podczas analizy specjacyjnej ekstraktów z ziół mogą wskazywać na występowanie analitów w roślinach w postaci kompleksów fenolowo-białkowo-polisacharydowych.

1. S.M.T. Gharibzadeh, S.M. Jafari, Trends Food Sci. Technol. 2017, 62, 119-132
2. M. A. Z. Arruda, et al., J. Proteomics 2022, 263, 104615

S1_13

Czy techniki łączone z detekcją ICP-MS mogą być efektywnym narzędziem do badania nanosystemów dostarczania leków przeciwnowotworowych?Magdalena Matczuk

*Katedra Chemii Analitycznej, Wydział Chemiczny, Politechnika Warszawska,
Noakowskiego 3, 00-664 Warszawa,
magdalena.matczuk@pw.edu.pl*

Według Światowej Organizacji Zdrowia drugą najczęstszą przyczyną zgonów w społeczeństwie są choroby nowotworowe. Ich leczenie często obejmuje chemioterapię z zastosowaniem leków cytotoksycznych, często będących w użyciu już od ponad 50 lat. Jednym z tych leków jest cisplatyna, która nie wykazuje selektywności względem komórek nowotworowych, co wraz z jej wysoce cytotoksycznymi właściwościami powoduje liczne skutki uboczne terapii i szybko obserwowaną lekooporność. Pomyślnym sposobem na pokonanie wspomnianych przeszkód jest zapewnienie efektywnego transportu cisplatyny do zmian nowotworowych przy użyciu różnych nanomateriałów, pełniących rolę nośników. Wtedy układy takie nazywa się systemami dostarczania leków (DDS, ang. *drug delivery systems*). Głównymi zaletami stosowania DDS w leczeniu nowotworów są (i) wydłużenie czasu krążenia leków przeciwnowotworowych w krwiobiegu, (ii) spowolnienie przemian metabolicznych leków przeciwnowotworowych poprzez ograniczone oddziaływania z białkami surowicy krwi. Wtedy dawki leków cytotoksycznych, stosowane w klasycznej chemioterapii, mogą zostać znacznie zmniejszone, a nanomateriały indukować będą preferencyjną akumulację leków w guzach, co wpłynie na zwiększenie skuteczności chemioterapii.

By móc efektywnie badać tworzenie i zmiany DDS konieczne jest monitorowanie produktu i substratów reakcji w badanej mieszaninie. Ten sposób charakteryzowania DDS jest możliwy do uzyskania z zastosowaniem technik sprzężonych – łączących wysokowydajne moduły rozdzielania z czułą i specyficzną izotopowo detekcją spektrometrii mas z plazmą sprzężoną indukcyjnie (ICP-MS).

W ramach prezentacji zostaną porównane możliwości technik CZE-ICP-MS i RP-HPLC-ICP-MS jako narzędzi do bezpośredniego, jakościowego i ilościowego monitorowania profili powstawania DDS na bazie cisplatyny. W ramach omawianych prac badane DDS zostały przygotowane z zastosowaniem dwóch typów nanomateriałów – nietoksycznych nanocząstek złota (AuNP)^{1,2} i biokompatybilnych liposomów^{3,4}, które należą odpowiednio do grup nanomateriałów metalicznych i organicznych.

1. A.M. Wróblewska, A. Milewska, M. Drozd, M. Matczuk, *Int. J. Mol. Sci.* 2022, 23, 2324
2. A.M. Wróblewska, N. Gos, J. Zajda, L. Ruzik, M. Matczuk, *Metallomics* 2023, 15, mfa002
3. A.M. Wróblewska, J. Samsonowicz-Górski, E. Kamińska, M. Drozd, M. Matczuk, *J. Anal. At. Spectrom.* 2022, 37, 1442
4. A.M. Wróblewska, E. Łukawska, Z. Wakula, J. Zajda, B.K. Keppler, A.R. Timerbaev, M. Matczuk, *Eur. J. Pharm. Biopharm.* 2024, 198, 114245

Badania zostały dofinansowane przez Politechnikę Warszawską z środków IDUB (Inicjatywa Doskonałości – Uczelni Badawcza) w ramach grantu LAB-TECH of Excellence-1 (1820/83/Z01/2022).

Bardzo długołańcuchowe kwasy tłuszczowe zwiększają grubość błony komórkowej i upośledzają funkcję mitochondriów: implikacje dla wczesnego starzenia się naczyń

Aleksandra Hliwa¹, Magdalena Narajczyk², Magdalena Dzitkowska-Zabielska³, Marika Franczak⁴, Tomasz Sledzinski¹, Krzysztof Narkiewicz³, Adriana Mika^{1,5}

¹ Department of Pharmaceutical Biochemistry, Medical University of Gdansk, Gdansk, Poland

² Bioimaging Laboratory, Faculty of Biology, University of Gdansk, Gdansk, Poland

³ Department of Hypertension and Diabetology, Medical University of Gdansk, Gdansk, Poland

⁴ Department of Biochemistry, Medical University of Gdansk, Gdansk, Poland

⁵ Department of Environmental Analytics, Faculty of Chemistry, University of Gdansk, Gdansk, Poland
adriana.mika@gumed.edu.pl

Zespół wczesnego starzenia się naczyń (ang. Early Vascular Aging Syndrome, EVA) odnosi się do przedwczesnego spadku funkcji i struktury naczyń krwionośnych, który występuje szybciej niż w przypadku normalnego starzenia. Do rozwoju EVA może przyczyniać się kilka czynników, w tym nadciśnienie, predyspozycje genetyczne, cukrzyca, otyłość, palenie, dieta i siedzący tryb życia. Celem badania była ocena profilu kwasów tłuszczowych (ang. Fatty acids, FA) u pacjentów z EVA i zbadanie wpływu zmian profilu FA wywołanych przez EVA na ludzkie komórki mięśni gładkich aorty (ang. Human Aortic Smooth Muscle Cells (HAoSMC)).

Profil FA w surowicy pacjentów z EVA analizowano za pomocą chromatografii gazowej połączonej ze spektrometrią mas (GC-MS QP-2020 NX). Wchłanianie bardzo długołańcuchowych FA (ang. Very Long Chain FA, VLCFA), które występowały w najwyższych ilościach w surowicy pacjentów z EVA, przez błony komórkowe, badano *in vitro* w ludzkich komórkach HAoSMC po suplementacji wybranymi VLCFA za pomocą wirowania gradientowego, a następnie analizy GC-MS. Morfologię HAoSMC po suplementacji VLCFA analizowano za pomocą mikroskopii elektronowej (Tecnai Sprit BioTWIN). Oddychanie mitochondrialne oceniano za pomocą Agilent Seahorse XFp Analyzer.

VLCFA, w tym kwasy 22:0, 24:0, 26:0, 28:0, 30:0 i 32:0, były istotnie zwiększone w surowicy pacjentów EVA z dyslipidemią ($p < 0,001$), podczas gdy 26:0 i 28:0 były zwiększone w obu grupach pacjentów EVA z dyslipidemią i bez niej ($p < 0,001$). Dodanie kwasów 26:0 i 28:0 do kultur *in vitro* ludzkich komórek HAoSMC zwiększyło grubość błony komórkowej ($p < 0,001$) i zaburzyło funkcję mitochondriów ($p < 0,05$). Ponadto liczba mitochondriów istotnie wzrosła w komórkach traktowanych VLCFA w porównaniu z komórkami nietraktowanymi ($p < 0,001$).

Podsumowując, stężenia VLCFA w surowicy były zwiększone u pacjentów z EVA, nawet przy braku dyslipidemii. VLCFA są włączane zarówno do błony zewnętrznej, jak i mitochondrialnej i zwiększają ich grubość. Ponadto VLCFA upośledzają oddychanie mitochondrialne.

Badanie to dostarcza dowodów na ważną i dotychczas nierozpoznaną rolę VLCFA w patogenezie EVA. Wychwyt VLCFA, w szczególności 26:0 (kwas heksakozanowy) i 28:0 (kwas montanowy), może prowadzić do zwiększenia grubości błony i upośledzenia funkcji mitochondriów. Zmiany te mogą upośledzać elastyczność naczyń, prowadząc do sztywności tętnic i zwiększonego ryzyka sercowo-naczyniowego. Wykluczenie VLCFA z diety i/lub zahamowanie ich syntezy może być potencjalną nową strategią terapeutyczną w leczeniu pacjentów z EVA.

Wykorzystanie techniki μ -QuEChERS do izolacji związków fenolowych pochodzenia roślinnego z mleka matki

Edyta Nalewajko-Sieliwoniuk¹, Izabela Wysocka², Marta Hryniewicka¹, Monika Kamianowska³, Barbara Bebkó³, Aleksander Kamianowski³

¹ Katedra Chemii Analitycznej i Nieorganicznej, Wydział Chemii, Uniwersytet w Białymstoku,

² Szkoła Doktorska Uniwersytetu w Białymstoku,

³ Klinika Neonatologii i Intensywnej Terapii Noworodka, Uniwersytet Medyczny w Białymstoku
e.nalewajko@uwb.edu.pl

Karmienie piersią to naturalny i najzdrowszy sposób żywienia noworodków oraz niemowląt. Mleko matki dostarcza niezbędnych składników odżywczych oraz substancji biologicznie aktywnych, które wspierają prawidłowy rozwój dziecka [1]. Jego skład może się różnić w zależności od wielu czynników, takich jak stan zdrowia i dieta matki czy etap laktacji [2].

Oprócz głównych składników, takich jak woda, białka, węglowodany, tłuszcze, witaminy, składniki mineralne i enzymy, mleko matki zawiera także inne substancje, które przynoszą korzyści wykraczające poza podstawowe potrzeby żywieniowe niemowląt [3]. Należą do nich m.in. związki fenolowe pochodzenia roślinnego, które są najczęściej występującymi substancjami o właściwościach przeciwutleniających obecnymi w diecie. Jednak wciąż niewiele wiadomo na temat ich biodostępności dla niemowląt karmionych piersią.

Celem pracy było oznaczenie dwunastu związków fenolowych (należących do grupy flawonoidów i kwasów fenolowych) w mleku matek karmiących. W tym celu opracowano metodę chromatograficzną sprzężoną z tandemową spektrometrią mas (LC-ESI-MS/MS) oznaczania wybranych związków fenolowych i przeprowadzono jej charakterystykę analityczną zgodnie z wytycznymi Eurachem Guide [4]. Do wydzielania analitów z próbek mleka zastosowano technikę μ -QuEChERS, która nie była dotychczas stosowana w tym celu. Aby uzyskać jak największą efektywność ekstrakcji wszystkich badanych związków, przeprowadzono optymalizację szeregu parametrów ekstrakcyjnych (t.j.: rodzaj i objętość ekstrahenta, rodzaj i masę dodawanych soli i sorbentów, czas i szybkość wirowania próbki). Opracowana metoda μ -QuEChERS-LC-ESI-MS/MS została zastosowana do oznaczenia związków fenolowych w próbkach mleka matek karmiących, które spożywały różne produkty pochodzenia roślinnego bogate w te substancje. Na podstawie przeprowadzonych badań stwierdzono, że we wszystkich dziewięciu próbkach mleka, które poddano analizie, obecne były badane związki fenolowe.

1. O. Ballard, A. L. Morrow, *Pediatr. Clin. North Am.* 2013, 60, 49
2. A. Mantziari, S. Rautava, *Semin. Perinatol.* 2021, 45, 151507
3. L. H. Allen, *Am. J. Clin. Nutr.* 2005, 81, 1206S
4. B. Magnusson, U. Örnemark (eds.) *Eurachem Guide: The Fitness for Purpose of Analytical Methods – A Laboratory Guide to Method Validation and Related Topics*, (2nd ed. 2014). ISBN 978-91-87461-59-0.

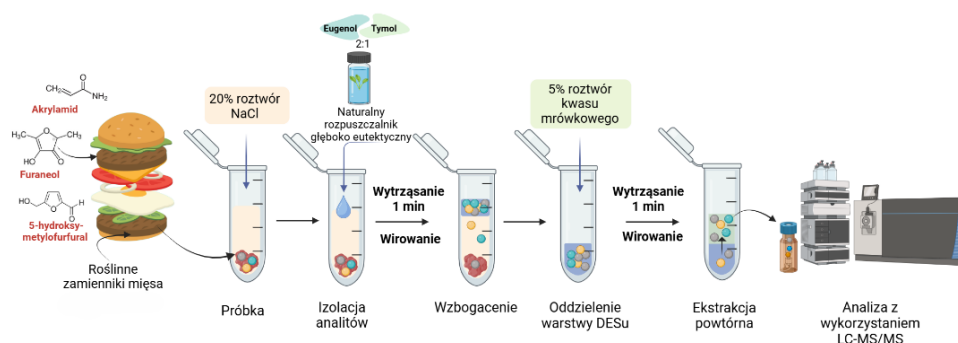
Aparatura stosowana w badaniach była częściowo sfinansowana przez Unię Europejską w ramach projektu nr POPW.01.03.00-20-004/11.

Mikroekstrakcja z wykorzystaniem DES do monitorowania zawartości wybranych produktów reakcji Maillarda w roślinnych zamiennikach mięsa

Dominika Osiecka, Tomasz Majchrzak, Christina Vakh, Paweł Kubica

Katedra Chemii Analitycznej, Wydział Chemiczny, Politechnika Gdańska, ul. G. Narutowicza 11/12,
80-233 Gdańsk

Prezentowane wyniki badań dotyczą oznaczania zawartości wybranych produktów reakcji Maillarda (akrylamidu, 5-hydroksymetylofurfuralu i furaneolu) w roślinnych zamiennikach mięsa na bazie grochu, pszenicy i soi z wykorzystaniem mikroekstrakcji opartej na zastosowaniu rozpuszczalników głęboko eutektycznych (DES). Analiza uzyskanych ekstraktów została wykonana z wykorzystaniem chromatografii cieczowej i tandemowej spektrometrii mas (LC-MS/MS) [1].



Rys. 1. Schemat procedury mikroekstrakcji z wykorzystaniem rozpuszczalnika głęboko eutektycznego do oznaczenia zawartości wybranych produktów reakcji Maillarda w roślinnych zamiennikach mięsa.

PBMS (*Plant Based Meat Substitutes*) jest kategorią nowoczesnej żywności, projektowaną tak, aby pod względem smaku, aromatu, struktury i zastosowań naśladować produkty mięsne [2]. Potencjał rozwojowy dla badań nad PBMS jest ogromny nie tylko ze względu na ich rosnącą popularność, ale także przez niewielką liczbę doniesień naukowych na ich temat. Produkty reakcji Maillarda, mogą potencjalnie powstawać podczas procesów strukturyzowania białek roślinnych do produkcji tego rodzaju żywności [3].

W ramach niniejszych badań wykorzystano opracowaną metodę opartą o procedurę mikroekstrakcji analitów z wykorzystaniem DES na bazie tymolu i eugenolu, która została poddana walidacji dla próbek grochu, pszenicy i soi. Następnie, analizie poddano PBMS na bazie wymienionych roślin, będące odpowiednikami różnych rodzajów produktów i przetworów mięsnych. Uzyskane wyniki wskazują konieczność dalszych badań nad kontrolą jakości i zanieczyszczeń tego rodzaju nowoczesnej żywności.

1. D. Osiecka, C. Vakh, P. Makoś-Chełstowska, P. Kubica, *Anal. Bioanal. Chem.* 2023, 417, 1117-1126
2. N. R. Rubio, N. Xiang, D. L. Kaplan, *Nat. Commun.* 2020. 11, 6276
3. S. Singh, S. Gamlath, L. Wakeling, *Int. J. Food Sci. Technol.* 2027, 42, 916-929

Projekt został zrealizowany w ramach projektu Radium nr 2/1/2024/IDUB/III.1a/Ra, będącego częścią programu Inicjatywa Doskonałości – Uczelnia Badawcza. Szczególne podziękowania kieruję w stronę prof. dr. hab. inż. Piotra Konieczki za umożliwienie mi udziału w Konferencji.

Poszukiwanie nowych produktów przemian metabolicznych w organizmie człowieka - tiazynowe i tiazolidynowe pochodne aminokwasów siarkowych

Justyna Piechocka¹, Marta Gawęł^{1,2}, Rafał Głowacki¹

¹Uniwersytet Łódzki, Wydział Chemii, Katedra Chemii Środowiska;

²Uniwersytet Łódzki, Szkoła Doktorska Nauk Ścisłych i Przyrodniczych;
justyna.piechocka@chemia.uni.lodz.pl

Od wielu lat prowadzone są badania nakierowane na poszukiwanie przyczyn rozwoju chorób cywilizacyjnych, w tym schorzeń, w których przebiegu stwierdza się zaburzenia szlaków przemian metabolicznych związków siarki. Ważnym aspektem tych badań jest poszukiwanie i identyfikowanie produktów reakcji metabolicznych powstałych w wyniku przemian fizjologicznych lub patologicznych. Celem takiego podejścia jest poszerzenie aktualnej wiedzy na temat zachodzących w organizmie człowieka procesów oraz identyfikacja czynników wpływających na ich przebieg. Prowadzenie badań w tym zakresie może pomóc w lepszym zrozumieniu mechanizmów powstawania chorób, jak również w poszukiwaniu związków, które mogłyby pełnić rolę specyficznych wskaźników ich rozwoju. Grupą związków, które zwróciły naszą uwagę w tym kontekście są kwasy 1,3-tiazinano-4-karboksylowe oraz 1,3-tiazolidyno-4-karboksylowe, powstające w reakcji homocysteiny (Hcy) i jej tiolaktonu (HTL) oraz cysteiny (Cys) z endogennymi aldehydami, takimi jak aldehyd mrówkowy (FA) oraz fosforan 5'-pirydksalu (witamina B6, PLP). W efekcie podjętych w tym obszarze badań nasz zespół opracował nowe i jak dotąd jedyne metody oznaczania kwasu 2-(3-hydroksy-5-fosfonooksymetylo-2-metylo-4-pirydylo)-1,3-tiazolidyno-4-karboksylowego w osoczu (HPPTCA, produkt reakcji Cys z PLP) [1-3] oraz kwasu 1,3-tiazinano-4-karboksylowego w moczu (TCA, produkt reakcji Hcy/HTL z FA) [4]. Metody te wykorzystują technikę HPLC-UV [2], HPLC-ESI-MS/MS [3] oraz GC-EI-MS [1,4]. W trakcie wystąpienia zostaną omówione praktyczne aspekty tych metod.

1. J. Piechocka, M. Wrońska, I.E. Głowacka, R. Głowacki, *Int. J. Mol. Sci.* 2020, 21, 3548.
2. J. Piechocka, M. Wyszczelska-Rokiel, R. Głowacki, *Sci. Rep.* 2023, 13, 9294.
3. M. Gawęł, R. Głowacki, P. Kubalczyk, J. Piechocka, *Sci. Rep.* 2024, 14, 24425.
4. J. Piechocka, N. Litwicka, R. Głowacki, *Int. J. Mol. Sci.* 2022, 23, 598.

Różnorodne strategie chromatograficznego oznaczania wybranych leków cytostatycznych w matrycach biologicznych

Alina Plenis¹, Olga Maliszewska^{1,2}, Natalia Treder², Ilona Olędzka², Piotr Kowalski², Anna Roszkowska², Tomasz Bączek²

¹ Katedra i Zakład Chemii Analitycznej, Wydział Farmaceutyczny, Gdański Uniwersytet Medyczny

² Katedra i Zakład Chemii Farmaceutycznej, Wydział Farmaceutyczny, Gdański Uniwersytet Medyczny
alina.plenis@gumed.edu.pl

Choroby nowotworowe są nadal jedną z najczęstszych przyczyn zgonów pacjentów. Wśród wielu metod leczenia, istotną rolę pełni chemioterapia, która wiąże się z wysokim ryzykiem działań niepożądanych. Dla poprawy jej skuteczności i obniżenia skutków ubocznych zalecana jest terapia monitorowania stężeniem leku (TDM), która pozwala dopasować dawkę leku do indywidualnych potrzeb pacjenta. Wymaga to jednak opracowywania wiarygodnych metod określania poziomu leku w płynach ustrojowych pacjenta.

Głównym celem badań była optymalizacja metod oznaczania stężeń wybranych leków z grupy antracyklin (doksorubicyny, epirubicyny, idarubicyny) oraz taksanów (docetakselu) w osoczu i moczu człowieka.

W wyniku przeprowadzonych badań wykazano, że SPE ze złożem HLB jest najbardziej optymalną procedurą do izolacji doksorubicyny [1], epirubicyny [2] i idarubicyny, a SPME będzie interesującą alternatywą dla idarubicyny, gdyby ten lek był podawany w wyższych dawkach terapeutycznych [3]. W przypadku epirubicyny ciekawym rozwiązaniem jest użycie surfaktanta (DDAB) do funkcjonalizacji nanocząstek Fe₃O₄ pokrytych krzemionką, a następnie ich użycie jako sorbentu w MSPME [4]. Do ekstrakcji docetakselu najbardziej efektywnym był protokół UA-DLLME [5]. Dla każdego cytostatyku zoptymalizowano warunki analizy chromatograficznej, które w przypadku antracyklin były prowadzone techniką LC-FL [1-4], podczas gdy do separacji docetakselu użyto LC-MS/MS [5]. Opracowane protokoły poddano walidacji zgodnie z kryteriami FDA i ICH, a wyniki potwierdziły, że metody te spełniają wszystkie wymagane kryteria akceptacji. Ponadto, użyteczność metod została potwierdzona w praktyce klinicznej. Wykazano m.in., że stężenie antracyklin w moczu były znacząco wyższe niż w osoczu [1-3], a farmakokinetyka docetakselu wykazuje dużą zmienność osobniczą [5].

Podsumowując, opracowano szereg alternatywnych metod chromatograficznych oznaczania wybranych cytostatyków w matrycach biologicznych w odniesieniu do już opublikowanych metodyk w literaturze. Metody te mogą być z powodzeniem stosowane w badaniach farmakokinetycznych i klinicznych, w tym w TDM.

1. O. Maliszewska, A. Plenis, I. Olędzka, P. Kowalski, N. Miękus, E. Bień, M.A. Krawczyk, E. Adamkiewicz-Drożyńska, T. Bączek, J. Pharm. Biomed. Anal., 2018, 158, 376-385.
2. N. Treder, O. Maliszewska, I. Olędzka, P. Kowalski, N. Miękus, T. Bączek, E. Bień, M.A. Krawczyk, E. Adamkiewicz-Drożyńska, A. Plenis, J. Chromatogr. B, 2020, 1136 art. ID 121910, 1-8.
3. O. Maliszewska, N. Treder, I. Olędzka, P. Kowalski, N. Miękus, T. Bączek, W. Rodzaj, E. Bień, M.A. Krawczyk, A. Plenis, Molecules, 2020, 25(24) art. ID 5799, 1-16.
4. N. Treder, A. Roszkowska, I. Olędzka, T. Bączek, A. Plenis, Anal. Chem., 2022, 94(48), 16587-16595.
5. O. Maliszewska, A. Roszkowska, M. Lipiński, N. Treder, I. Olędzka, P. Kowalski, T. Bączek, E. Bień, M.A. Krawczyk, A. Plenis, Pharmaceutics, 2023, 15(4) art. ID 1255, 1-16.

Optymalizacja metody elektroforetycznego rozdzielania anionów kwasów organicznych pod kątem wybranych kryteriów białej chemii

Joanna Pluta^{1,2}, Aneta Woźniakiewicz¹, Paweł Nowak¹, Michał Woźniakiewicz¹

¹*Pracownia Chemii Sądowej, Zakład Chemii Analitycznej, Wydział Chemii Uniwersytet Jagielloński, ul. Gronostajowa 2, 30-387 Kraków*

²*Uniwersytet Jagielloński, Szkoła Doktorska Nauk Ścisłych i Przyrodniczych, ul. Prof. St. Łojasiewicza 11, 30-348 Kraków*

Krótkołańcuchowe kwasy tłuszczowe (SCFA) to związki organiczne, których łańcuchy alifatyczne zawierają od 1 do 6 atomów węgla. Kwasy te odgrywają ważną rolę w homeostazie metabolicznej, immunologicznej i neurologicznej, a ich stężenie w organizmie koreluje z występowaniem wielu chorób (w tym chorób przewodu pokarmowego, chorób nowotworowych czy chorób neurodegeneracyjnych). Ze względu na zróżnicowanie szlaków metabolicznych możliwa jest korelacja stężenia tych związków w alternatywnych matrycach biologicznych (m.in. kał, ślina, kondensat wydychanego powietrza) z występowaniem danej jednostki chorobowej¹. Analiza krótkołańcuchowych kwasów tłuszczowych wpisuje się zatem w obszar badań dotyczących nieinwazyjnych lub mało inwazyjnych technik diagnostycznych. Biorąc pod uwagę właściwości analitów (dobra rozpuszczalność w wodzie, mała masa cząsteczkowa), elektroforeza kapilarna jest często wykorzystywaną techniką do oznaczania SCFA. Kluczowym etapem optymalizacji metody elektroforezy kapilarnej jest wybór składników elektrolitu podstawowego.

Celem badań jest zaprezentowanie nowatorskiego podejścia do optymalizacji składu buforu separacyjnego. W tym celu wykorzystane zostały założenia idei białej chemii analitycznej i modelu RGB, która skupia się na ograniczeniu używania substancji niebezpiecznych (komponent zielony), przy jednoczesnym zachowaniu jakości metody (komponent czerwony) oraz aspektów ekonomicznych (komponent niebieski)². Etapy optymalizacji obejmowały wybór odpowiedniego modyfikatora przepływu elektroosmotycznego, selektora chiralnego oraz odczynnika do detekcji pośredniej. Optymalizację prowadzono z wykorzystaniem planu doświadczalnego. Skonstruowana funkcja odpowiedzi, obejmowała aspekty czerwoności metody (powtarzalność, rozdzielczość), zieloności (skala ChlorTOX) oraz niebieskości (czas analizy, zużycie energii elektrycznej). Zastosowanie takiego podejścia w optymalizacji metody analitycznej pozwala na uzyskanie metody o dobrych parametrach walidacyjnych, z zastosowaniem odczynników o niskiej toksyczności, która cechuje się wysoką wydajnością ekonomiczną analiz. Zaprezentowane wyniki to realny krok w zastosowaniu modelu RGB w codziennej pracy badawczej.

1. P.A. Gill, M.C. van Zelm, J.G. Muir, P.R. Gibson, *Aliment. Pharmacol. Ther.* 2018, 48, 15–34.
2. P.M. Nowak, F. Arduini, *Green Anal. Chem.* 2024, 10, 100120.

Autorzy składają podziękowania Narodowemu Centrum Nauki (OPUS, 2020–2024, grant nr 2019/35/B/ST4/01022) za wsparcie finansowe.

S1_20**Oznaczanie kannabinoidów w naparach za pomocą chromatografii z fazą ruchomą w stanie nadkrytycznym**

Radosław Porada, Małgorzata Herman, Wojciech Kołodziej, Wojciech Piekoszewski

Uniwersytet Jagielloński, Wydział Chemii, ul. Gronostajowa 2, 30-387 Kraków, Polska

Konopie siewne i otrzymywane z nich ekstrakty stają się coraz bardziej popularne i są często stosowane jako dodatki do żywności. Portfolio produktów spożywczych wzbogaconych ekstraktami konopi obejmuje obecnie napoje energetyczne, żelki, oleje czy herbaty i ciągle się zwiększa. Wynika to z wielu prozdrowotnych właściwości kannabinoidów, w tym łagodzenie bólu, skurczy mięśni i napadów padaczkowych oraz działanie przeciwtłeniające. Głównym i najlepiej przebadanym kannabinoidem jest kannabidiol (CBD), niemniej jednak dużo więcej uwagi poświęca się 9-tetrahydrokannabinolowi (9-THC), który posiada właściwości narkotyczne. Jego dopuszczalna zawartość w żywności została ujęta w obowiązujących krajowych i międzynarodowych regulacjach prawnych [1]. Mimo to analizy prowadzone przez wiele grup badawczych i organy ścigania dowodzą, iż limit ten jest bardzo często przekraczany [2], zwłaszcza w przypadku produktów oferowanych na czarnym rynku. W związku z tym istnieje konieczność opracowywania nowych, dokładnych, precyzyjnych i szybkich metod analitycznych do oznaczania kannabinoidów w różnych matrycach spożywczych.

W pracy przedstawiono zastosowanie chromatografii z fazą ruchomą w stanie nadkrytycznym (SFC, ang. *Supercritical Fluid Chromatography*) sprzężonej ze spektrometrią mas (MS/MS) do oznaczania naturalnych kannabinoidów w naparach herbat konopnych. Badania objęły optymalizację rozdzielania chromatograficznego z użyciem fazy ruchomej bazującej na dwutlenku węgla w stanie nadkrytycznym, dobór warunki detekcji, opracowanie metody przygotowania próbki do analizy, walidację i analizę próbek rzeczywistych. W porównaniu do szeroko stosowanej chromatografii cieczowej zastosowanie SFC umożliwiło lepszą separację kannabinoidów kwasowych i obojętnych, skrócenie czasu analizy i zmniejszenie ilości zużywanych rozpuszczalników organicznych. Przygotowanie próbki objęło sporządzenie naparów zgodnie z zaleceniami producenta, aby jak najwierniej odwzorować proces przygotowania herbaty przez użytkownika końcowego, wirowanie (celem oddzielenia liści herbaty), odparowanie supernatantu i rozpuszczenie suchej pozostałości w metanolu – rozpuszczalniku kompatybilnym z zastosowaną fazą ruchomą. W testowanych herbatkach wykryto znaczne ilości CBDA, THCA, CBGA, CBD i CBC, podczas gdy stężenie CBG, CBN i THCV było poniżej granicy wykrywalności [3].

1. COMMISSION REGULATION (EU) 2023/915 of 25 April 2023 on maximum levels for certain contaminants in food and repealing Regulation (EC) No 1881/2006, n.d.
2. L.A. Ciolino, T.L. Ranieri, A.M. Taylor, *Forensic Sci. Int.* 2018, 289, 438.
3. W. Kołodziej, M. Herman, W. Piekoszewski, R. Porada, *Microchem. J.* 2024, 203, 110930.

Badania zostały wykonane z użyciem sprzętu zakupionego z funduszy Unii Europejskiej w ramach Programu Operacyjnego Inteligentny Rozwój, Działanie 4.2. Grant numer POIR.04.02.00-00-D001/20, "ATOMIN 2.0 – Centrum badań materiałowych w skali ATOMowej dla Innowacyjnej gospodarki".

S1_21**Analitycznie o biodostępności – jak metale pokonują barierę przewodu pokarmowego?**Lena Ruzik*Katedra Chemii Analitycznej, Wydział Chemiczny, Politechnika Warszawska,
ul. Noakowskiego 3, 00-664 Warszawa*

Biodostępność metali to kluczowy aspekt wpływający na zdrowie człowieka, wpływający na stopień, w jakim pierwiastki są wchłaniane i wykorzystywane przez organizm. Zarówno niedobór, jak i nadmiar pierwiastków mogą powodować poważne problemy zdrowotne, dlatego istotne jest poznanie mechanizmów regulujących ich wnikanie do organizmu.

W badaniach nad biodostępnością stosuje się modele symulujące procesy zachodzące w ludzkim przewodzie pokarmowym. Modele trawienia *in vitro* pozwalają na odtworzenie warunków żołądkowo-jelitowych oraz ocenę stopnia uwalniania metali z matryc pokarmowych. Następnie, linie komórkowe (takie jak Caco-2) umożliwiają dokładne zbadanie procesów wchłaniania na poziomie komórkowym. Połączenie tych metod daje kompleksowy obraz przyswajalności metali, uwzględniając etapy trawienia oraz wchłania przez barierę jelitową do krwioobiegu.

Kluczową rolę w ocenie biodostępności metali odgrywa ich specjacja, czyli identyfikacja konkretnych form chemicznych obecnych w żywności. Różne formy chemiczne metali wykazują bowiem odmienne właściwości wchłaniania przez organizm człowieka. Zastosowanie zaawansowanych technik analitycznych, takich jak spektrometria mas sprzężona z technikami rozdzielania (HPLC, CE), pozwala na precyzyjne oznaczenie i scharakteryzowanie form specjacyjnych pierwiastków w różnorodnych matrycach pokarmowych.

Istotnym zagadnieniem jest również ocena biodostępności pierwiastków i nanocząstek pochodzących ze środowiska, szczególnie w kontekście gleby zanieczyszczonej i jej wpływu na jakość żywności. Spożycie roślin zawierających zaabsorbowane z gleby metale i nanocząstki rodzi pytanie o stopień ich przyswajalności przez organizm ludzki.

Celem prezentacji jest przedstawienie nowoczesnego podejście analitycznego umożliwiającego: 1) określenie stopnia wchłaniania metali/nanocząstek z żywności; 2) charakterystykę i identyfikację wchłanianych form chemicznych; 3) ocenę stabilności tych form podczas symulowanego trawienia oraz 4) określenie bioprzyswajalności nowo powstałych form metali/nanocząstek. Realizacja tego celu opiera się na wykorzystaniu najnowszych technik spektrometrii mas (ICP-MS/MS, sp-ICP-MS/MS, sc-ICP-MS/MS, ESI-MS/MS) oraz ich łączenia z wysokosprawnymi technikami rozdzielczymi (HPLC, CE).

Badania były finansowane ze środków Politechniki Warszawskiej w ramach Programu Inicjatywa Doskonałości – Uczelnia Badawcza (IDUB).

Zastosowanie materiałów inteligentnych (smart materials) w przygotowaniu próbek biologicznych do analizy chromatograficznej

Waldemar Wardencki, Zygfryd Witkiewicz

walwarde@pg.edu.pl

Obserwowane ostatnio wzrastające zainteresowanie nowymi technikami przygotowania próbek biologicznych związane jest z intensyfikacją badań w dziedzinie biologii molekularnej, biotechnologii, w badaniach biomedyczo-farmaceutycznych i -omicznych.

W porównaniu do innych rodzajów próbek, próbki biologiczne charakteryzują się odrębną specyfiką. Wśród tych cech można wyróżnić przede wszystkim dużą różnorodność matryc (płyny ustrojowe, tkanki, komórki, ekstrakty roślinne), z których każda stawia analitykom odmienne wyzwania. Ponadto próbki biologiczne są bardzo złożone. Oprócz oznaczanych związków, których zawartość waha się od ilości śladowych, poprzez umiarkowane aż po wysokie, próbki takie zawierają wiele interferujących substancji, charakteryzujące się dużą rozpiętością masy molowej (od cząsteczek o małej masie do 1000 Da, np. aminokwasów, leków, metabolitów, biomarkerów mogą występować biocząsteczki o dużych masach, np. białka, kwasy nukleinowe i polisacharydy). Często próbki biologiczne dostępne są w bardzo małych ilościach (np. hodowle komórkowe, płyny ustrojowe chorych pacjentów). Biocząsteczki są czułe na temperaturę, pH, siłę jonową oraz inne czynniki, które mogą powodować zmianę ich aktywności gdy występują poza swoim naturalnym środowiskiem. Wszystko to powoduje, że nie jednej uniwersalnej techniki przygotowania próbek biologicznych przed końcową analizą, przeprowadzaną najczęściej za pomocą wysokosprawnych technik rozdzielania (np. GC, HPLC, HPTLC), zwykle sprzęganych ze spektrometrią mas (MS, MS/MS) i spektrometrią ruchliwości jonów (IMS).

Wiele oczekiwań stawianych skutecznym technikom przygotowania próbek biologicznych, a jednocześnie będących przyjaznym środowisku zgodnie z 12 zasadami zielonej chemii analitycznej i 10 zasadami zielonego przygotowania próbek spełniają najczęściej obecnie stosowane różne warianty techniki mikroekstrakcji ciecz-ciecz i mikroekstrakcji z wykorzystaniem ciał stałych. Coraz częstsze zastosowanie w procedurach przygotowania próbek biologicznych znajdują materiały inteligentne (ang. smart materials), które charakteryzują się unikalnymi właściwościami takimi jak duża powierzchnia właściwa, różnorodna struktura porów, chemiczna i termiczna stabilność, funkcjonalna różnorodność, biokompatybilność. Zastosowanie takich materiałów w różnych wariantach technik mikroekstrakcyjnych, (np. w dyspersyjnej mikroekstrakcji ciecz- ciecz – DLLME, dyspersyjnej mikroekstrakcji do fazy stałej – D μ -SPE i magnetycznej dyspersyjnej mikroekstrakcji MD μ -SPE) umożliwia poprawę czułości, selektywności i miniaturyzację całej procedury. Materiały takie umożliwiają często integrację etapu przygotowania próbki z analizą końcową z wykorzystaniem np. chromatografu cieczowego w układzie on-line. W referacie przedstawiono wady i zalety takich materiałów, zarówno stałych (polimerów z odwzorowaniem cząsteczkowym, aptamerów, przeciwciał, nanocząstek magnetycznych, materiałów z ograniczonym dostępem do ciała stałego, porowatych sieci metaloorganicznych), jak i ciekłych (ciecze jonowe, rozpuszczalniki głęboko eutektyczne, rozpuszczalniki supramolekularne, rozpuszczalniki na bazie związków biologicznych). Przedstawiono również literaturowe przykłady zastosowań materiałów inteligentnych do wybranych próbek biologicznych (np. cieczy fizjologicznych i innych).

W kierunku lepszej diagnostyki choroby Alzheimera – potencjalne nowe biomarkery i nowatorskie metody ich rozpoznawania

Klaudia Głowacz, Aleksandra Tobolska, Katarzyna Biernat, Wojciech Wróblewski,
Patrycja Ciosek-Skibińska, Nina E. Wezynfeld

*Katedra Biotechnologii Medycznej, Wydział Chemiczny, Politechnika Warszawska, Warszawa, Polska
nina.wezynfeld@pw.edu.pl*

Choroba Alzheimera (AD) to najczęściej występująca choroba neurodegeneracyjna na świecie, która dotyka już ponad 10% osób po 60. roku życia. Mimo lawinowo rosnącej liczby chorych nie opracowano dotychczas skutecznej metody jej leczenia. Bardzo utrudniona jest również jej diagnostyka, szczególnie na początkowych etapach, co może być związane z brakiem określenia jednoznacznej przyczyny tej choroby.

Głównymi biomarkerami oznaczanymi w procesie diagnostycznym choroby Alzheimera są dwie formy amyloidu beta ($A\beta$), $A\beta_{1-40}$ oraz $A\beta_{1-42}$, oraz fragmenty białka tau, co nie w pełni odzwierciedla różnorodność struktur tych cząsteczek występującą w mózgu i płynach fizjologicznych, szczególnie peptydów $A\beta$, oraz zmienność ich poziomu w trakcie procesu chorobowego [1]. Udowodniono, że ilość form skróconych na końcu aminowym sekwencji $A\beta$, szczególnie $A\beta_{4-x}$, przewyższa ilość rutynowo oznaczanych $A\beta_{1-x}$. Powszechnie występują formy $A\beta_{pyr3-x}$ oraz $A\beta_{pyr11-x}$, w których występujący w pierwszej pozycji kwas glutaminowy ulega cyklizacji do piroglutaminianu, znacznie utrudniając proteolizę peptydu oraz zwiększając jego toksyczność. Obecność $A\beta_{pyr3-x}$ oraz $A\beta_{pyr11-x}$ jest szczególnie ważna podczas początkowych procesów oligomeryzacji $A\beta$, tzw. nukleacji, przez co formy te są uważane jako potencjalnie istotne podczas wczesnej diagnostyki AD. Natomiast poziom peptydu $A\beta_{5-x}$ znacznie wzrasta podczas leczenia inhibitorem β -sekreazy 1, co może być wykorzystane podczas monitoringu farmakoterapii.

Rozpoznawanie tak podobnych do siebie strukturalnie peptydów stanowi jednak wyzwanie dla powszechnie stosowanych metod w diagnostyce AD opartych na wykorzystaniu przeciwciał. Podczas wystąpienia omówione zostaną propozycje alternatywnych metod rozpoznawania peptydów $A\beta$ skróconych na końcu aminowym, oparte na zróżnicowanych właściwościach ich kompleksów z jonami miedzi, co związane jest z generowaniem przez nich spektroskopowych i elektrochemicznych „odcisków palca”, których analiza opiera się na wykorzystaniu metod uczenia maszynowego [2,3,4].

Ufamy, że prowadzone przez nas badania ułatwią w przyszłości rozpoznanie choroby Alzheimera oraz pomogą w wyjaśnieniu towarzyszących jej mechanizmów molekularnych.

1. E. Portelius, N. Bogdanovic, M.K. Gustavsson, I. Volkman, G. Brinkmalm, H. Zetterberg, B. Winblad, K. Blennow, *Acta Neuropathol.* 2010, 120, 185–193.
2. K. Głowacz, M. Drozd, W. Tokarska, N.E. Wezynfeld, P. Ciosek-Skibińska, *Microchim. Acta* 2024, 191, 95.
3. K. Głowacz, W. Tokarska, A. Olechowska, N.E. Wezynfeld, P. Ciosek-Skibińska, *Microchim. Acta* 2024, 191, 700.
4. A. Tobolska, K. Biernat, N.E. Wezynfeld, W. Wróblewski, P. Ciosek-Skibińska, *IEEE Sensors* 2024, 1-4.

Badania były współfinansowane ze środków Politechniki Warszawskiej w ramach Programu Inicjatywa Doskonałości – Uczelnia Badawcza (IDUB), WELCOME ON BOARD, nr PSP 504/04496/1020/45.010427 oraz środków Narodowego Centrum Nauki w ramach grantu Sonata nr 2023/51/D/ST4/00401.

Połączenie HPLC-IMS-MS i jego zastosowanie

Zygryd Witkiewicz, Waldemar Wardencki

Zygryd.witkiewicz@wat.edu.pl

W analizie chemicznej, między innymi substancji biologicznie aktywnych, od wielu lat wykorzystuje się połączenie wysokosprawnej chromatografii cieczowej ze spektrometrią mas. Wyniki analiz wykonywanych tą techniką są ogólnie bardzo dobre ale ma ona wadę polegającą na tym, że nie zapewnia dobrego rozdzielania składników mieszanin, które są izomerami albo takich, które występują w postaci jonów o takiej samej wartości stosunku masy do ładunku. Jest to znaczne ograniczenie możliwości analitycznych połączenia HPLC-MS.

Od kilkunastu lat w laboratoriach stosowane jest połączenie HPLC-IMS-MS zapewniające znacznie lepsze rozdzielanie składników wieloskładnikowych mieszanin. Istota spektrometrii mas jest analitykom dobrze znana, natomiast wiedza o spektrometrii ruchliwości jonów (ang. ion mobility spectrometry – IMS) jest wciąż niewielka.

Spektrometria ruchliwości jonów powstała w latach 1970-ych jako chromatografia plazmowa. Podstawowa różnica między MS i IMS polega na tym, że w pierwszej rozdzielanie jonów zachodzi w próżni a w drugiej w gazie pod ciśnieniem otoczenia. Początkowo jony rozdzielano w jednorodnym polu elektrycznym w rurze (ang. drift tube IMS – DT IMS). Obecnie znanych jest kilka innych rodzajów spektrometrów ruchliwości jonów, które różnią się sposobem wytwarzania w układzie pola elektrycznego, a mianowicie:

- spektrometry ruchliwości jonów z wędrującą falą (ang. travelling-wave – TW IMS)
- spektrometry z asymetrycznym polem elektrycznym (ang. field asymmetric waveform – FA IMS), nazywane też różnicowymi spektrometrami ruchliwości jonów (ang. differential mobility spectrometers – DMS)
- spektrometry z pułapkowaniem jonów (ang. trapped IMS – TIMS)
- cykliczne spektrometry ruchliwości jonów (ang. cyclic ion mobility spectrometers).

W układach z IMS stosuje się zwykle ultra wysokosprawne chromatografy cieczowe z kolumnami o małych średnicach i kolumny matrycowe z mikrolitrowymi i nanolitrowymi przepływami fazy ruchomej. Chromatografowanie wykonuje się często w odwróconym układzie faz lub w chromatografii oddziaływań hydrofilowych.

Połączenia HPLC-IMS-MS stosuje się powszechnie w bioanalizach omicznych. Z tych połączeń otrzymuje się cztery parametry charakteryzujące anality – czas retencji, czas dryftu i przekrój czynny jonów oraz wartość stosunku masy do ładunku. Za pomocą tych parametrów można identyfikować poszczególne składniki mieszanin wykorzystując wzorce, bazy danych i opracowywane specjalnie do tego celu programy komputerowe. Możliwości aparaturowe i komputerowe pozwalają na rozdzielanie i identyfikację wielu tysięcy związków biologicznie aktywnych, obecnych w jednej próbce. Taką próbką bywa czasem pojedyncza komórka wydzielona z tkanki organizmu żywego.

Miniaturowe podejścia *Organ-on-Chip* do wytwarzania i hodowli 3D modeli organów *in vitro*

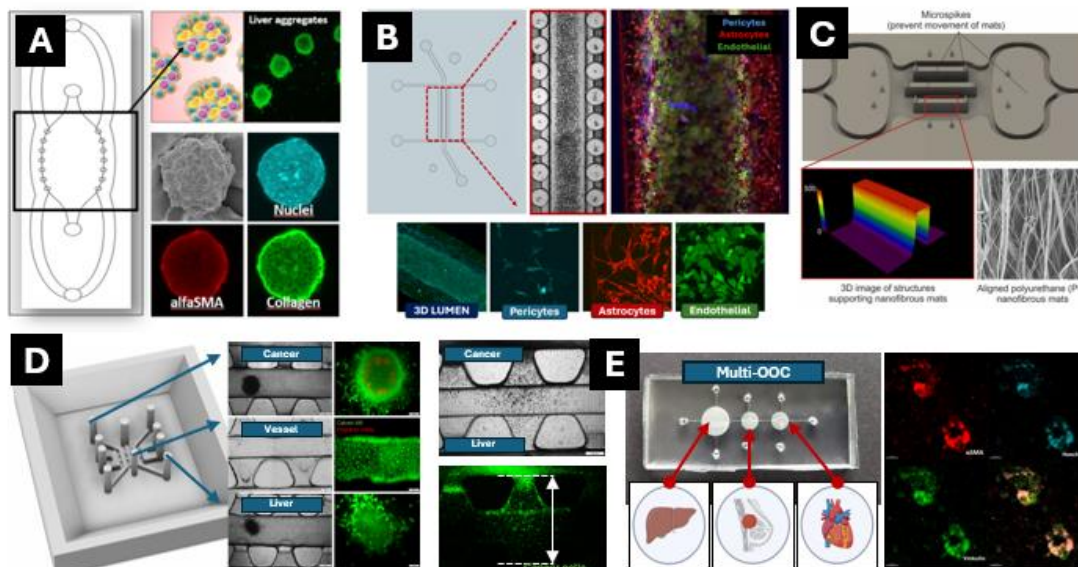
Agnieszka Żuchowska¹, Gabriela Ułanowicz¹, Joanna Konopka¹, Oliwia Tadko¹, Aleksandra Szlachetka¹, Zuzanna Iwoń- Szczawińska^{1,2}, Paweł Romańczuk¹, Dominik Kołodziejek¹, Magdalena Flont², Patrycja Baranowska², Weronika Świtlik², Elżbieta Jastrzębska^{1,2}, Zbigniew Brzózka¹

¹ Katedra Biotechnologii Medycznej, Wydział Chemiczny, Politechnika Warszawska

² Centrum Zaawansowanych Materiałów i Technologii, Politechnika Warszawska

Technologia *Organ-on-chip* to innowacyjne podejście, które odtwarza struktury i funkcje ludzkich organów na platformach mikroprzepływowych, oferując szczegółowy wgląd w skomplikowane procesy fizjologiczne. Technologia ta opiera się na multidyscyplinarnej nauce, która korzysta z postępu wielu dziedzin, w tym mikrobiologii, mikroprzepływów, biomateriałów i bioinżynierii, i przyczynia się do niego. *Organ-on-chip* posiada wyjątkowe zalety w porównaniu z konwencjonalnymi modelami *in vitro* i *in vivo*, a zatem ma potencjał, aby stać się nowym standardem badań biomedycznych i badań przesiewowych leków. Dodatkowo, *Organ-on-Chip* jest idealnym podejściem do wstępnej oceny toksyczności nowo syntetyzowanych związków chemicznych [1].

W ramach wystąpienia chcielibyśmy przedstawić zaprojektowane, wytworzone i zoptymalizowane przez Nas miniaturowe podejścia *Organ-on-Chip* takie jak: *Liver-on-Chip*, *Heart-on-Chip*, *Brain-on-Chip*, *Tumor-on-Chip*, *Vasculature-on-Chip* czy *multi-Organ-on-Chip*, oraz pokazać ich potencjalne zastosowanie.



Rys. 1. Rodzaje mikrosystemów *Organ-on-Chip*. A) *Liver-on-Chip*, B) *Brain-on-Chip*, C) *Heart-on-Chip*, D) *Metastases-on-Chip*, E) *multi-Organ-on-Chip*.

1. A. Żuchowska, P. Baranowska, M. Flont, Z. Brzózka, E. Jastrzębska, *Analytica Chimica Acta* 2024, 1301, 342413.

S1_26**Przyszłość diagnostyki i bezpieczeństwa żywności - rola spektrometrii mas i technik omicznych**

Adrian Bartoszek, Grzegorz Kalisz, Anna Kozub-Pędrak, Paulina Marzec,
Hanna Nikolaichuk, Ewa Paszkowska, Kacper Przykaza, Anna Stachniuk, Agata Sumara,
Alicja Wielgosz, Katarzyna Zamłyńska, Emilia Fornal

*Zakład Bioanalitiky, Uniwersytet Medyczny w Lublinie, ul. Jaczewskiego 8b, 20-090 Lublin,
emilia.fornal@umlub.pl*

Chromatografia cieczowa sprzężona ze spektrometrią mas (LC/MS) oraz techniki omiczne stanowią fundament współczesnych badań biomedycznych i analizy żywności [1-5]. Narzędzia te rewolucjonizują rozumienie mechanizmów patofizjologicznych, umożliwiając identyfikację nowych biomarkerów chorób, co jest kluczowe dla rozwoju medycyny spersonalizowanej, prognozowania progresji chorób i tworzenia innowacyjnych metod diagnostycznych.

W obszarze analizy żywności, LC/MS i techniki omiczne pozwalają na dogłębną ocenę składu chemicznego, identyfikację związków bioaktywnych, analizę wartości odżywczej oraz kompleksową kontrolę jakości i bezpieczeństwa. Są niezastąpione w wykrywaniu zanieczyszczeń, takich jak pestycydy, leki weterynaryjne, zanieczyszczenia organiczne i patogeny. Wspierają również badania nad żywnością funkcjonalną, rozwój produktów prozdrowotnych, a także weryfikację autentyczności i wykrywanie fałszerstw żywności.

Podczas wykładu omówione zostaną wybrane przykłady zastosowania LC/MS i technik omicznych w badaniach nad bioaktywnymi składnikami żywności, poszukiwaniu markerów chorób oraz ocenie autentyczności składników żywności. Omówione zostaną wyniki badań obejmujących różnorodne produkty spożywcze, takie jak mięsa, produkty wegetariańskie, oleje jadalne, propolis, owoce, warzywa i soki. Przedstawione zostaną również rezultaty badań nad wpływem kwasów fenolowych na strukturę białek glutenowych w modelowym cieście chlebowym. Zebrane dane potwierdzają rosnące znaczenie spektrometrii mas i technik omicznych w zapewnianiu jakości i bezpieczeństwa żywności, a także w dziedzinie żywienia i medycyny. Ponadto, zostaną omówione ograniczenia tych technik oraz przyszłe kierunki ich rozwoju.

1. Thomas, S.N., French, D., Jannetto, Nat Rev Methods Primers 2, (2022) article no. 96.
2. Cui, J-J., Wang, L-Y., Tan, Z-R., Zhou, H-H, Zhan, X., Yin, J-Y., Mass Spectrometry Reviews 39 (2020) 523-552.
3. Bravo-Veyrat, S., Hopfgartner, G., Anal Bioanal Chem, 414 (2022) 181–192.
4. A. Stachniuk, A. Sumara, M. Montowska, E. Fornal, Mass Spectrometry Reviews 40 (2019) 3-30.
5. Mass Spectrometry in Food Analysis, edited by Leo Nollet, Robert Winkler. CRC Press 2022, ISBN 9781003091226.

Podziękowania: Badania zostały sfinansowane ze środków: Narodowego Centrum Badań i Rozwoju, grant nr TANGO-IV-C/0003/2019-00; Narodowego Centrum Nauki, grant nr 2018/31/B/NZ9/02762, Narodowego Centrum Nauki, grant nr 2019/35/B/NZ9/02854; Uniwersytetu Medycznego w Lublinie, DS670.

S1_27

Od cells-on-a-chip do organ-on-a-chip – nowe urządzenia i narzędzia do badań przedklinicznych

Zuchowska A.¹, Baranowska P.², Flont M.², Gnyszka A.¹, Świtlik W.², Iwoń Z.¹, Kołodziejek D.¹, Konopka J.¹, Tadko O.¹, Romańczuk P.¹, Szlachetka A.¹, Ułanowicz G.¹, Jastrzębska E.^{1,2}, Brzózka Z.¹

¹Katedra Biotechnologii Medycznej, Wydział Chemiczny, Politechnika Warszawska,

²Centrum Zaawansowanych Materiałów i Technologii CEZAMAT, Politechnika Warszawska

zbigniew.brzozka@pw.edu.pl

Jednym z głównych celów inżynierii komórkowej jest opracowanie zaawansowanych, trójwymiarowych (3D) modeli komórek i tkanek, które naśladują fizjologię tkanek in vivo [1]. Dzięki zastosowaniu mikrosystemów możliwe jest naśladowanie przestrzennego wzrostu komórek, złożonego składu macierzy zewnątrzkomórkowej czy kontrolowanie oddziaływań międzykomórkowych w warunkach laboratoryjnych.

Trwający od kilku lat intensywny rozwój miniaturyzacji umożliwił zastosowanie nowoczesnych rozwiązań technologicznych w badaniach chemicznych i biologicznych. Systemy lab-on-a-chip to jedna z nowych technologii mikroprzepływowych, która umożliwia tworzenie zaawansowanych kultur komórkowych 2D i 3D w warunkach laboratoryjnych [1]. Mikroprzepływowa hodowla komórkowa ma znaczące zalety w porównaniu z konwencjonalnymi makroskopowymi technikami hodowli komórkowych i może przyczynić się do poszerzenia wiedzy w wielu dziedzinach medycyny, biologii i chemii.

Obecnie przedkliniczne badania leków opierają się na kilku powszechnie stosowanych modelach komórkowych, w tym dwuwymiarowych (2D) i trójwymiarowych (3D) modelach hodowanych w standardowych warunkach (hodowle statyczne, płytki hodowlane). W związku z tym, aby odtworzyć prawidłowy stosunek objętości modelu komórkowego do środowiska zewnętrznego i warunków przepływu, zaproponowano nowe podejście do generowania i hodowli modeli komórkowych in vitro, zwane systemami Organ-on-a-Chip (OoC). Prawdziwym wyzwaniem jest wybór, który model komórki będzie najbardziej odpowiedni do modelowania konkretnego narządu za pomocą technologii OoC.

W wykładzie zaprezentowanych zostanie kilka zastosowań inżynierii komórkowej opracowanych w naszej grupie badawczej, tj. opracowywanie i testowanie nowych leków oraz testowanie skuteczności różnych kombinacji terapii przeciwnowotworowych (2), system Islet-on-chip do tworzenia kultur komórek wysp trzustkowych (3,4).

1. A. Żuchowska, P. Baranowska, M. Flont, Z. Brzózka, E. Jastrzębska, *Anal. Chim. Acta* 2024, 1301, 1-20.
2. M. Flont, E. Jastrzębska, Z. Brzózka, *Anal. Chim. Acta* 2020, 1100, 138-148.
3. P. Sokołowska, J. Janikiewicz, E. Jastrzębska, Z. Brzózka, A. Dobrzyń, *Biosens. Bioelectron.* 2020, 167, 1-11.
4. P. Sokołowska, K. Zukowski, J. Janikiewicz, E. Jastrzębska, A. Dobrzyń, Z. Brzózka, *Biosens. Bioelectron.* 2021, 183, 1-8.

Podziękowania: Prace te zostały dofinansowane przez Narodowe Centrum Nauki w ramach programu MAESTRO (nr rej. UMO-2024/54/A/ST4/00283).

Sesja S2

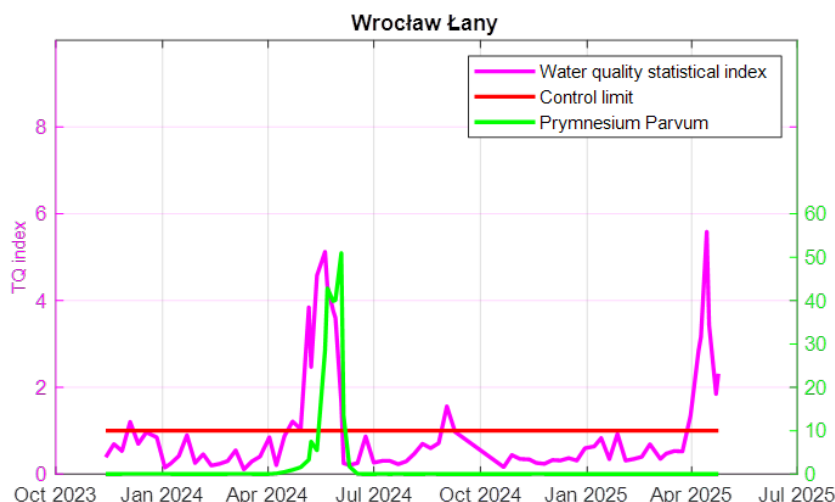
Analityka Środowiskowa

S2_2

Dramat Odry – chemometria daje szansę na zapobieganie tragediom rzekGrażyna Czerniak

*Zakład Fizykochemii Powierzchni, Wydział Technologii i Inżynierii Chemicznej, Politechnika Bydgoska,
Grazyna.Czerniak@pbs.edu.pl*

Celem prezentacji jest przedstawienie możliwości wykorzystania statystycznego indeksu jakości wód zaproponowanego w pracy [1] do przewidywania zakwitów fitoplanktonu, w szczególności złotej algi (*Prymnesium Parvum*). Indeks statystyczny, TQ, oparty jest o kartę kontrolną Hotellinga z zastosowaniem analizy głównych składowych (Principal Component Analysis). Ze względu na wykorzystanie wielowymiarowego podejścia, opartego na założeniu, że monitorowane parametry są zwykle skorelowane, możliwe okazało się zbudowanie modelu PCA dla próbek referencyjnych, opartego na dwóch głównych składowych. Do zbudowania modelu wykorzystano parametry fizykochemiczne takie jak: temperatura wody, tlen rozpuszczony, pH, stosunek atomów azotu do fosforu (TN/TP) oraz wskaźnik zasolenia, wyliczony na podstawie danych dotyczących zawartości w wodzie jonów siarczanów oraz chlorków. Dzięki modelowi, możliwa jest szybka ocena jakości próbek w trybie on-line, bez konieczności posiadania szczegółowej wiedzy dotyczącej granic kontrolnych monitorowanych parametrów. Przykładowy rozkład dystrybucji indeksu TQ dla zbioru danych pochodzących ze stacji pomiarowej Wrocław-Łany przedstawia Rys.1.



Rys. 1. Jakościowe porównanie wartości indeksu jakości TQ z ilością *Prymnesium Parvum* mierzoną w [mln.os./l] dla stacji Wrocław-Łany w okresie od 13.11.2024 do 24.04.2025.

Wykorzystując dodatkowe narzędzie w postaci wykresów udziałów poszczególnych parametrów fizykochemicznych w indeksie TQ, istnieje możliwość dokonania oceny wpływu poszczególnych parametrów na ogólną jakość próbki. W niniejszym przykładzie jednym z kluczowych parametrów odpowiedzialnych za pogarszający się stan jakości próbek wody okazuje się być odczyn pH, którego wzrost wyprzedza w czasie rejestrowaną obecność *Prymnesium Parvum*, co wskazuje na potencjał indeksu TQ w predykcji zakwitów złotych alg. Zaproponowany indeks statystyczny jakości można łatwo rozszerzyć na dowolne badania obejmujące duży zbiór parametrów monitorowanych w dowolnym procesie.

1. G. Balcerowska-Czerniak, B. Gorczyca, Sci. Total Environ. 2024, 20; 912:168754.

S2_3

Owady jadalne i glony – w kontekście bezpieczeństwa i jakości żywności

Beata Godlewska-Żyłkiewicz¹, Julita Malejko¹, Krzysztof Deoniziak²

¹ Uniwersytet w Białymstoku, Wydział Chemii, Katedra Chemii Analitycznej i Nieorganicznej,

² Uniwersytet w Białymstoku, Wydział Biologii, Katedra Zoologii i Genetyki
bgodlew@uwb.edu.pl

Aby zwiększyć światowe bezpieczeństwo żywnościowe, należy stawić czoła kilku wyzwaniom. Ekstensywna przemysłowa produkcja żywności prowadzi do zmniejszania powierzchni lasów, eutrofizacji środowisk wodnych, degradacji gleb i ryzyka przedostawania się do środowiska pozostałości pestycydów i leków [1]. Czynniki te wymagają wprowadzenia alternatywnych produktów spożywczych, które oferują odpowiedni profil żywieniowy, mniejsze ryzyko dla zdrowia publicznego (np. zmniejszenie niedoborów pierwiastków śladowych, czy ograniczenie obecności pierwiastków toksycznych) i są bardziej zrównoważone pod względem środowiskowym. W ostatnich latach na rynek wprowadzono nowe grupy produktów spożywczych uznawanych za dobre źródła białka, kwasów tłuszczowych i niektórych mikroelementów, zwane nową żywnością. Należą do nich między innymi makro- i mikroglony oraz owady jadalne.

W społeczeństwie powszechne są obawy konsumentów dotyczące jakości i bezpieczeństwa nowej żywności dla ludzi, w tym pod kątem zanieczyszczenia metalami, nanomateriałami i mikroplastikiem. Jakość żywności przyczynia się do akceptacji produktu spożywczego przez konsumentów i może być wykorzystywana jako narzędzie marketingowe w przypadku produktów objętych handlem. Istotna jest zatem ocena nowej żywności pod kątem jej jakości, czyli m.in. zawartości składników odżywczych oraz toksycznych, zgodności z normami regulacyjnymi, a także, w przypadku pierwiastków, ich specjacji, biodostępności.

Podczas prezentacji zostaną omówione zagadnienia związane z bezpieczeństwem nowej żywności, a także badania własne dotyczące wpływu narażenia mikroorganizmów wodnych i owadów na metale oraz nowe zanieczyszczenia. Przedstawione zostaną badania dotyczące wzrostu i rozwoju organizmów narażonych na różne formy chemiczne pierwiastków, bioakumulacji pierwiastków przez badane organizmy oraz wpływu bioakumulacji na profil mineralny organizmów [2]. Badania te są niezwykle ważne dla zrozumienia wpływu pierwiastków i ich form specjacyjnych, pobieranych przez rośliny i zwierzęta np. gleby lub zanieczyszczonej paszy, na nową żywność. Wiedza jest niezbędna do oceny bezpieczeństwa i ryzyka dla ludzi wynikającego ze spożywania nowej żywności.

1. V. Owino et.al. *Frontiers in Chemistry* **2022**, 4, 941842.
2. J. Malejko, K. Deoniziak, J. Kruszewska, K. Sulej, B. Godlewska-Żyłkiewicz, *Food Chemistry* **2025**, 465, 142055.

S2_4**Badanie składu izotopowego i pierwiastkowego zabytków w celu poprawy interpretacji wyników badań historycznych**

Jakub Karasiński¹, Klaudia Tettejer¹, Ewa Bulska¹, Piotr Radziński², Kamil Nowak³, Barbara Wagner¹

¹Uniwersytet Warszawski, Wydział Chemii, Centrum Nauk Biologiczno Chemicznych

²Uniwersytet Warszawski, Wydział Matematyki, Informatyki i Mechaniki

³Austriacki Instytut Archeologiczny, Austriacka Akademia Nauk

jkarasinski@chem.uw.edu.pl

Badania stosunków izotopowych i składu pierwiastkowego należą do kluczowych analiz wspierających ustalenie proveniencji obiektów archeologicznych (takich jak brązy, ceramika) oraz rekonstrukcji historii dzieł sztuki. Jednym z rzadko poruszanych problemów pozostaje kwestia reprezentatywności wyników, na podstawie których dokonuje się interpretacji cech badanego obiektu. Istotnym ograniczeniem jest fakt, że obiekty historyczne, ze względu na swoją unikatową wartość, nie mogą być dowolnie próbkowane – zazwyczaj możliwe jest pobranie jednej próbki z całego przedmiotu. Choć rozwiązaniem idealnym wydają się analizy nieniszczące, to ich zastosowanie także wiąże się z istotnymi ograniczeniami technicznymi i interpretacyjnymi. Dlatego konieczne jest opracowanie kompromisowych scenariuszy analitycznych, które z jednej strony nie naruszają integralności zabytku, a z drugiej umożliwiają uzyskanie wiarygodnych wyników.

Dotychczas nie przeprowadzono badań oceniających wpływ jednokrotnego próbkowania na wiarygodność wyników odnoszonych do całego obiektu. W ramach niniejszego projektu pozyskano historyczne zabytki wykonane z brązu i ołowiu: fragmenty szprosów witraża pochodzącego z XVI w. (18 próbek), ostrze siekierki z brązu datowanej na I wiek p.n.e. (21 próbek) oraz osiem próbek sarkofagu libańskiego z XVII wieku. Dodatkowo, dzięki uprzejmości Muzeum Morskiego w Gdańsku, pozyskano 12 próbek z XVII-wiecznego działła okrętowego pochodzącego ze szwedzkiego galeonu Solen, zatopionego podczas bitwy pod Oliwą w 1627 r.

Wszystkie próbki poddano wspomaganemu mikrofalowo roztwarzaniu w układzie zamkniętym, po czym wykonano analizy składu pierwiastkowego techniką spektrometrii mas z jonizacją w plazmie oraz składu izotopowego ołowiu techniką wielodetektorowej spektrometrii mas. Uzyskane wyniki poddano specjalnie opracowanej do tego celu analizie statystycznej i szacowaniu niepewności pomiarowej. Celem badań była próba znalezienia odpowiedzi na pytanie o możliwość uzyskania reprezentatywnych wyników w zakresie składu izotopowego i pierwiastkowego na podstawie pojedynczego próbkowania dla jednego obiektu. Podjęto próbę ustalenia jaka wartość niepewności powinna zostać przypisana do wyniku, aby można było uznać go za wiarygodny w odniesieniu do całego obiektu.

Badania zostały finansowane ze środków Uniwersytetu Warszawskiego w ramach Programu „Inicjatywa Doskonałości – Uczelnia Badawcza (2020–2026)” w ramach działania POB IV – Nowe Idee, edycja 2, w projekcie pt. „Badanie jednorodności składu izotopowego obiektów historycznych w celu poprawy możliwości interpretacji wyników badań historycznych”

S2_5

Oznaczanie fluoru występującego w postaci związków organicznych - wysokorozdzielcza absorpcyjna spektrometria cząsteczkowa ze źródłem emitującym promieniowanie ciągłe (HR-CS MAS), a inne techniki analityczneZofia Kowalewska

*Wydział Budownictwa, Mechaniki i Petrochemii, Politechnika Warszawska,
ul. Łukasiewicza 17, 09-400 Płock
zofia.kowalewska@pw.edu.pl*

Spośród kilkunastu tysięcy organicznych związków fluoru prawie wszystkie to związki wytworzone przez człowieka, szeroko stosowane, obecne w materiałach przemysłowych, środowisku, żywności i w naszych organizmach. Spośród nich większość to związki per- lub polifluoroalkilowe (per-, polyfluoroalkyl substances, PFAS) - zawierające przynajmniej jedną grupę CF_3 lub CF_2 . PFAS powodują choroby tarczycy i nowotwory, zmniejszają odporność i zdolności rozrodcze, podwyższają poziom cholesterolu. Są trwałe i niebezpieczne już na bardzo niskim poziomie stężeń rzędu ng/L. Odkrycie toksyczności i wszechobecności PFAS spowodowało podjęcie intensywnych działań zmierzających do ograniczenia lub nawet zaprzestania produkcji szeregu materiałów. Zakazom dotyczącym produkcji musi towarzyszyć możliwość kontroli analitycznej. Oznaczanie PFAS należy do największych wyzwań współczesnej analizy śladowej. Trudności wynikają m.in. z ogromnej ilości tych związków, ich wysokiej toksyczności i konieczności oznaczeń na bardzo niskim poziomie, wszechobecności – podwyższonego poziomu i zmienności ślepej próby, braku wzorców (w tym wzorców znaczących izotopowo), zależności sygnału analitycznego od formy chemicznej analitu, zależności wyników od sposobu przygotowania próbki do analizy. Ponadto fluor należy do pierwiastków o skrajnych właściwościach fizykochemicznych (w tym wysokiej elektroujemności), które wykluczały jego oznaczenia za pomocą tradycyjnych, szeroko rozpowszechnionych technik analizy pierwiastkowej takich jak ICP-OES, ICP-MS, FAAS, GFAAS. Ostatnio sytuacja się zmieniła, przede wszystkim w związku z możliwością analiz pośrednich.

Wysokorozdzielcze spektrometry absorpcyjne wyposażone w lampę emitującą intensywne promieniowanie ciągłe i piec grafitowy (HR-CS GFMA) lub płomień (HR-CS FMAS) umożliwiają generowanie monofluorków (np. CaF^1 , GaF^2) i pomiary promieniowania przez nie absorbowanego. Stosuje się oznaczanie całkowitej zawartości fluoru zawartego w związkach organicznych wyekstrahowanych z różnorodnych materiałów (wody, ścieki, opakowania, żywność roślinna i zwierzęca, gleba, cząstki stałe w powietrzu). W przypadku techniki HR-CS GFMA granice wykrywalności są na poziomie pikogramów, a zateżnienie poprzez ekstrakcję powoduje ich obniżenie o 2-3 rzędy wielkości. Najważniejszym ograniczeniem technik HR-CS MAS jest zależność sygnału od formy chemicznej fluoru. Mimo prowadzonych prac metodycznych i optymalizacji problem ten nadal nie jest rozwiązany.^{1,2} Porównanie wyników uzyskanych za pomocą HR-CS MAS i innych technik analitycznych, w tym chromatografii jonowej po spalaniu (CIC), czy analizy celowanej z zastosowaniem chromatografii cieczowej (LC MS/MS, LS HR MS), wskazuje na pilną potrzebę dalszych intensywnych badań. Pojawiają się nowe rozwiązania jak analiza pośrednia techniką ICP-MS (najczęściej poprzez jon BaF^+) lub analiza ICP-MS w wariacie generowania ujemnego jonu F^- .

1. A. Akhdhar i in., Talanta 2020, 209, 120466
2. F. Simon i in., Talanta 2025, 281, 126811

S2_6

**Poszukiwanie przyczyn masowej śmiertelności kolonii pszczoł
z wykorzystaniem technik instrumentalnych**

Paulina Łukaszewicz, Anna Topolewska, Łukasz Piotr Haliński

*Katedra Analizy Środowiska, Wydział Chemii, Uniwersytet Gdański,
ul. Wita Stwosza 63, 80-308 Gdańsk
p.lukaszewicz@ug.edu.pl*

Pszczoła miodna to kluczowy dla rolnictwa gatunek owada, zapylający znaczny odsetek roślin uprawnych. Dynamiczny rozwój produkcji rolnej skutkuje narażeniem pszczoł na działanie środków ochrony roślin (PPP)¹. Wprowadzenie pestycydów na rynek UE wymaga dokładnej oceny ich wpływu na środowisko naturalne, lecz badaniom podlegają jedynie pojedyncze substancje czynne. Działając osobno, wiele z nich nie stanowi zagrożenia dla zapylaczy. Jednocześnie, na skutek działania synergistycznego, mieszaniny pestycydów są toksyczne dla pszczoł już w niskich dawkach^{2,3}. W krajobrazie rolniczym bezustanne narażenie owadów na mieszaniny PPP jest jednym z czynników, wywołujących masową śmiertelność pszczoł. Znaczna część stosowanych pestycydów jest deponowana w glebach, gdzie wykazują często znaczną stabilność. Profil środowiskowy najnowszych pestycydów determinuje zdolność roślin wyższych do ich pobierania i transportu do tkanek, nektaru i pyłku, co stwarza zagrożenie dla zapylaczy nawet w przypadku braku aktualnego stosowania PPP i zwiększa ryzyko narażenia owadów na mieszaniny pestycydów. Pozostała część aplikowanych związków, na skutek spływów powierzchniowych, przedostaje się do wód powierzchniowych, gdzie zagraża także organizmom wodnym⁴.

Celem badań było ustalenie przyczyn wystąpienia masowej śmiertelności kolonii pszczoły miodnej w północnej Polsce z wykorzystaniem różnych metod instrumentalnych: LC-MS/MS, GC-MS oraz GC-ECD. Analizom poddano dwa rodzaje ekstraktów z pszczoł (odzwierciedlające kontaktowe oraz pokarmowe narażenie owada) oraz dodatkowo ekstrakty z próbek środowiskowych: wód powierzchniowych, gleb oraz kwiatów i liści grochu, zebranych w pobliżu pasieki z martwymi zapylaczami. Uzyskane wyniki wykazały obecność trzech pestycydów: acetamipridu, azoksystrobiny oraz tebukonazolu w pszczołach, w ilościach niegroźnych z punktu widzenia toksyczności pojedynczych substancji, ale mogących prawdopodobnie wywołać synergistyczny, toksyczny efekt. Tebukonazol był obecny we wszystkich zbadanych próbkach środowiskowych, a pozostałe dwa związki w pojedynczych ekstraktach z wód, gleb i grochu. Badany przypadek wskazuje na konieczność śledzenia niskich stężeń wybranych PPP w krajobrazie rolniczym.

1. D. Goulson et al., *Science*. 2015, 347, 1255957.
2. Y. Wang et. al., *Ecotoxicol Environ Saf.* 2020, 190, 110100.
3. A. Schuhmann et. al., *Frontiers in Insect Science*. 2021,1, 808335.
4. P. Łukaszewicz et al., *Chemosphere*. 2023, 310, 136868.

Ocena zielonego charakteru procedur przygotowania sorbentów polimerowych z odciskiem molekularnym osadzanych na nośniku magnetycznym – praktyczne wykorzystanie narzędzia AGREEMIP

Mariusz Marć^{1,2}, Myriam Díaz-Álvarez², Antonio Martín-Esteban²

¹Katedra Chemii Analitycznej, Wydział Chemiczny, Politechnika Gdańska, G. Narutowicza 11/12, 80-233 Gdańsk

²Departamento de Medio Ambiente, Instituto Nacional de Investigación y Tecnología Agraria y Alimentaria, Carretera de A Coruña km 7. E-28040 Madrid
marmarc@pg.edu.pl

Sorbenty polimerowe z odciskiem (nadrukiem) molekularnym (cząsteczkowym) (ang. *molecularly imprinted polymers* - MIPs) w chemii analitycznej cieszą się bardzo dużą popularnością, w głównej mierze ze względu na swoje właściwości fizykochemiczne, odporność mechaniczną i chemiczną. Ich zastosowanie w szerokim spektrum procedur analitycznych na etapie izolacji i/lub wzbogacania analitów wynika z ich zdolności do selektywnego i specyficznego wiązania związków chemicznych, co w konsekwencji wpływa na obniżenie wartości liczbowych granic wykrywalności i oznaczalności [1]. Z punktu widzenia gotowego produktu, materiały typu MIP oraz ich wykorzystanie w praktyce laboratoryjnej wpisuje się w filozofię zielonej chemii analitycznej.

Jednak, jeżeli zostanie wykonana bardziej szczegółowa analiza całego procesu przygotowania właściwego sorbentu typu MIP (a nie tylko gotowego produktu), zwłaszcza w bardziej zaawansowanych konfiguracjach, takich jak osadzanie materiału polimerowego na różnego typu nośnikach, to zielony charakter tych materiałów można zdecydowanie poddać pod dyskusję. W głównej mierze jest to spowodowane faktem, iż otrzymanie MIPu osadzonego na nośniku, posiadającego odpowiednie właściwości fizykochemiczne i zdolności sorpcyjne, wymaga przeprowadzenia wielu dodatkowych etapów, poświęcenia znacznej ilości czasu oraz zużycia dodatkowych rozpuszczalników i reagentów. Generuje to kolejne koszty, a co najistotniejsze stanowi dodatkowe źródło odpadów zawierających odczynniki chemiczne [2].

W pracy przedstawiano wyniki oceny zielonego charakteru wybranych procedur, służących do otrzymywania sorbentów typu MIP osadzanych na nośnikach magnetycznych (Mag-MIP) dedykowanych do oznaczania zanieczyszczeń w próbkach żywności i środowiskowych. Analizy wykonano z wykorzystaniem narzędzia typu AGREEMIP - *The Analytical Greenness Assessment Tool for Molecularly Imprinted Polymers Synthesis* [3]. Dodatkowo, w oparciu o przeprowadzone badania laboratoryjne mające na celu otrzymanie sorbentu typu Mag-MIP do oznaczania przedstawicieli związków z grupy sulfonamidów, podkreślono te etapy procedury, które w przyszłości powinny zostać uwzględniane w całkowitym budżecie oddziaływania na środowisko procesu przygotowania sorbentów typu Mag-MIP.

1. M. Gamal et al., Trends Environ. Anal. Chem. 2024, 43, e00236
2. A. Martín-Esteban, J. Sep. Sci. 2022, 45, 233
3. M. Marc and A. Martin-Esteban, Adv. Sample Prep. 2025, 14, 100167
4. M. Marc et al., ACS Sustain. Chem. Eng. 2024, 12, 12516

Wsparcie finansowe badań uzyskane w ramach grantu PG DEC-6/1/2024/IDUB/II.1b/Am, Americium International Career Development - program „Inicjatywa Doskonalosci – Uczelnia Badawcza”.

S2_8**Charakterystyka składu pierwiastkowego próbek gleby i lokalnej roślinności zebranych z okolic składowisk odpadów w regionie łódzkim**

Aleksandra Pawlaczyk, Marta Smarzyk, Marcin Zaborowski, Jadwiga Albińska, Damian Kryszczak, Małgorzata Iwona Szynkowska-Jóźwik

Instytut Chemii Ogólnej i Ekologicznej, Wydział Chemiczny, Politechnika Łódzka, ul. Żeromskiego 116, 90-924 Łódź. aleksandra.pawlaczyk@p.lodz.pl

Wzrost obecności metali o toksycznym oddziaływaniu w środowisku miejskim, wynikający zarówno z naturalnej, jak i antropogenicznej działalności oraz potencjalne zagrożenia zdrowotne związane ze skażeniem środowiska, skłoniły do zwrócenia szczególnej uwagi na procesy unieszkodliwiania odpadów komunalnych i przemysłowych. Na początku lat 90. nastąpił znaczący wzrost świadomości ekologicznej, który zapoczątkował dyskusje dotyczące tzw. bomb ekologicznych. Zjawisko to odnosi się do substancji niebezpiecznych zgromadzonych na określonych terenach, które w przypadku przedostania się do gleby lub wód mogą spowodować poważne szkody w lokalnym ekosystemie. Składowanie odpadów jest narastającym problemem, którego wpływ można lepiej zrozumieć poprzez analizę próbek pochodzących z okolic składowisk lub też z ich bezpośredniego terenu. Takie podejście pozwala na zdobycie informacji niezbędnych do opracowania skutecznych strategii zarządzania i utylizacji odpadów. W województwie łódzkim miasto Zgierz wyróżnia się obecnością kilku sąsiadujących składowisk odpadów, zlokalizowanych na rozległym, leśnym terenie. Obszar ten obejmuje między innymi odpady poprzemysłowe związane z produkcją barwników, odpady niebezpieczne oraz odpady w postaci gipsów i popiołów [1-3].

Głównym celem niniejszych badań było określenie wpływu na środowisko składowisk odpadów zlokalizowanych w regionie łódzkim, w mieście Zgierz. Próbki pobrano z terenów sąsiadujących bezpośrednio ze składowiskami lub z granic składowiska. Są to w dużej mierze tereny leśne, często odwiedzane przez lokalną społeczność. Pomiar zawartości wybranych pierwiastków, w tym metali ciężkich w próbkach gleby i roślinności pochodzących z okolic składowisk odpadów został wykonany za pomocą techniki optycznej spektroskopii emisyjnej ze wzbudzeniem w plazmie sprzężonej indukcyjnie ICP-OES (iCAP 7400, Thermo Scientific). Oznaczenie poziomu rtęci całkowitej w zebranych materiale przeprowadzono z wykorzystaniem techniki zimnych par w atomowej spektroskopii absorpcyjnej CVAAS przy użyciu analizatora rtęci MA-3000 (NIC), zaś stężeń As stosując technikę atomowej spektroskopii absorpcyjnej z atomizacją w kuwecie grafitowej GFAAS (Solaar, Thermo Fisher). Badania dowiodły, że rozpatrywany obszar jest dotknięty silnym oddziaływaniem ze strony składowanych tam odpadów, a uzyskane wyniki dla wybranych stężeń analizowanych pierwiastków okazały się istotnie wyższe od rezultatów otrzymanych dla próbek z tzw. obszaru kontrolnego. Ponadto, wykazano znaczące zróżnicowanie składu próbek gleby i roślinności względem miejsca ich pobrania.

1. J.D. Musa, H.I. Bala, M.Y. Mustapha, E.T. Otache, M.P. Musa, Y.I. Akos, E.S. Yerima, E.S. Daniel, *Journal of Solid Waste Technology and Management* 2020, 45, 457
2. M.S. Rahman, P. Kumar, M. Ullah, Y.N. Jolly, S. Akhter, J. Kabir, B.A. Begum, A. Salam, *Environmental Chemistry and Ecotoxicology* 2021, 197
3. R. O'Riordan, J. Davies, C. Stevens, J.N. Quinton, C. Boyko, *Geoderma* 2021, 395, 1

Procedury analityczne w badaniach specjacji żelaza: od kolorymetrii po techniki łączone

Przemysław Niedzielski, Jędrzej Proch, Aleksandra Proch

*Zakład Chemii Analitycznej, Wydział Chemii, Uniwersytet im. Adama Mickiewicza w Poznaniu
pnied@amu.edu.pl*

Żelazo w skorupie ziemskiej jest czwartym najbardziej powszechnie występującym pierwiastkiem (ok. 6%). Jest istotnym mikroelementem w organizmach żywych, obecnym w wielu enzymach. Żelazo występuje w środowisku w różnych formach chemicznych (jonowe Fe(II) i Fe(III), postacie związane i kompleksy), różniących się właściwościami i aktywnością biologiczną.

Oznaczanie form żelaza, czyli badanie specjacji tego pierwiastka w ramach analizy specjacyjnej, jest przedmiotem wielu badań. Ciekawą grupę wykorzystywanych procedur oznaczania form żelaza stanowią metody kolorymetryczne (lub rozwinięte aparaturowo jako spektrofotometryczne), pierwotnie stosowane w oznaczeniach całkowitej zawartości tego pierwiastka. Wykorzystywane jest tu selektywne zachodzenie reakcji dla różnych form żelaza (rodanku z Fe(III), 2,2'-dipirydyłu z Fe(II) czy 1,10-fenantroliny (kompleksy o różnej barwie z Fe(II) i z Fe(III))), co stanowiło problem przy oznaczaniu całkowitej zawartości tego pierwiastka. Jednak najistotniejszymi narzędziami w badaniach specjacji żelaza są techniki łączone, stanowiące połączenie chromatograficznych technik rozdzielania (wysokosprawnej chromatografii cieczowej HPLC) z selektywnymi detektorami jakimi są techniki spektrometryczne (przede wszystkim indukcyjnie sprzężonej plazmy optycznej spektrometrii emisyjnej (ICP OES) i indukcyjnie sprzężonej plazmy spektrometrii mas (ICP MS)).

W doniesieniu omówione zostaną opublikowane prace nad opracowaniem procedur badania specjacji żelaza zarówno z wykorzystaniem metod spektrofotometrycznych [1], w tym równoczesnego oznaczania wybranych form żelaza w trakcie pojedynczej analizy [2], jak i z zastosowaniem układów technik łączonych HPLC-ICP OES [3] oraz HPLC-ICP MS. Przedstawione zostanie również przykładowe wykorzystanie opracowanych procedur analitycznych w badaniach procesów geologicznych (formy żelaza w osadach jako markery procesów depozycyjnych i postdepozycyjnych [4]), w badaniach żywności (potencjalna bioprzyswajalność żelaza w żywności funkcjonalnej fortyfikowanej tym pierwiastkiem [5]) czy w badaniach archeometrycznych (obecność form żelaza jako świadectwo technologii wypału ceramiki [6]).

1. P. Niedzielski, M. Zielinska-Dawidziak, L. Kozak [i in.], Food Analytical Methods, 2014, 7, 2023-2032.
2. L. Kozak, P. Niedzielski, W. Wachowiak, Microchemical Journal, 2013, 110, 54-60.
3. J. Proch, P. Niedzielski, Talanta, 2021, 231, 122403.
4. P. Niedzielski, L. Kozak, Environmental Science and Pollution Research, 2018, 25, 242-248.
5. M. Zielińska-Dawidziak, W. Białas, D. Piasecka-Kwiatkowska [i in.], Plant Foods for Human Nutrition, 2023, 78, 270-278.
6. L. Kozak, A. Michałowski, J. Proch [i in.], Molecules, 2022, 26, 18.

Oznaczanie nanocząstek srebra w mydłach techniką ICP-MS w trybie pojedynczej cząstki

Adam Sajnog, Tomasz Wrona

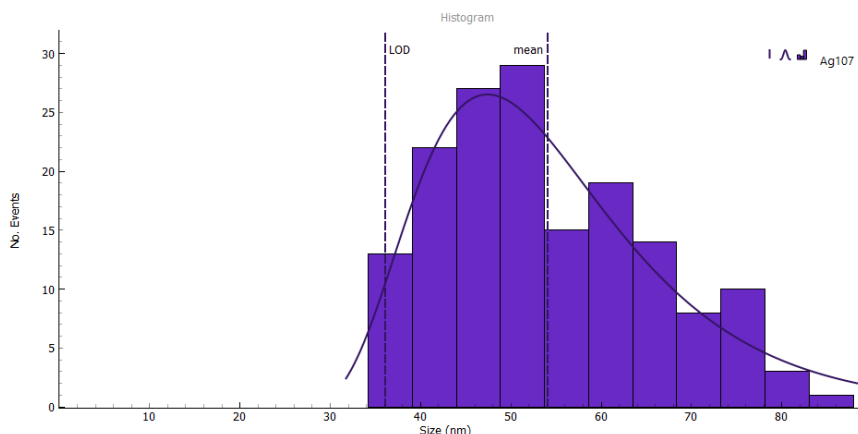
Zakład Analizy Śladowej, Wydział Chemii, Uniwersytet im. Adama Mickiewicza w Poznaniu.

adam.sajnog@amu.edu.pl

Nanocząstki srebra (AgNPs) są celowo dodawane do mydeł ze względu na ich silne właściwości antybakteryjne¹. Jednak ich powszechne stosowanie rodzi pytania o bezpieczeństwo – potencjalne skutki długotrwałej ekspozycji na skórę oraz wpływ na środowisko po spłukaniu do systemów wodnych, gdzie mogą oddziaływać toksycznie na organizmy. Poznanie ich charakterystyki w produktach codziennego użytku jest kluczowe dla oceny ryzyka.

Celem prezentowanych badań było oznaczenie i charakterystyka AgNPs w komercyjnie dostępnych mydłach w płynie i kostce techniką spektrometrii mas z plazmą indukcyjnie sprzężoną w trybie pojedynczej cząstki (spICP-MS). Technika ta pozwala na detekcję indywidualnych nanocząstek, dostarczając informacji o ich stężeniu masowym, stężeniu liczbowym (liczbie cząstek) oraz rozkładzie rozmiarów, odróżniając je od srebra jonowego.

W badanych produktach oznaczono wspomniane parametry, a rozkłady wielkości AgNPs przedstawiono w formie histogramów (rys. 1), porównując wyniki dla różnych mydeł (w płynie i w kostce).



Rys. 1. Histogram przedstawiający rozkład rozmiarów nanocząstek w roztworze mydła.

Dodatkowo, przeprowadzono badania stabilności AgNPs w czasie w wodach o różnym stopniu zmineralizowania. Miały one na celu ocenę zmian w stężeniu i rozmiarze cząstek w warunkach symulujących ich uwalnianie podczas użytkowania, co wpływa na ich formę (nanocząstki vs jony) trafiającą do środowiska.

Wyniki badań dostarczają danych o rzeczywistej zawartości i formie AgNPs w produktach codziennego użytku. Informacje te mogą być użyteczne do oceny potencjalnej ekspozycji konsumentów, zrozumienia losów AgNPs w środowisku oraz mogą wspierać działania regulacyjne i informacyjne dotyczące bezpieczeństwa tych nanomateriałów.

1. V. Kantorová et al., Chemical Papers 2021, 75

S2_12**Wybór i (nad)użycie narzędzi do oceny zieloności procedur analitycznych.**

Lutfi Andre Yahya, Khrystyna Vakh, Marek Tobiszewski
*Katedra Chemii Analitycznej, Wydział Chemiczny, Politechnika Gdańska,
ul. Narutowicza 11/12, 80-233, Gdańsk
martobis@pg.edu.pl*

Narzędzia zaprojektowane do oceny „zieloności”, „białości” i powiązanych aspektów procedur analitycznych stają się coraz bardziej popularne. Jednak brak standaryzacji w ich stosowaniu często prowadzi do niezamierzonego niewłaściwego ich stosowania.

Aby uzyskać kompleksowe informacje na temat wyników oceny „zieloności”, utworzono zestaw danych obejmujący oceny „zieloności” 27 procedur analitycznych, wykorzystując różne dostępne narzędzia oceny. Wielowymiarowa analiza statystyczna uzyskanych wyników wykazała, że narzędzia dają skorelowane wyniki.

Na podstawie analiz statystycznych wielowymiarowych zbiorów danych zaproponowano praktyczne wytyczne dotyczące stosowania narzędzi oceny. Stosowanie tych wytycznych promuje bardziej ustandaryzowane podejście do oceny, zapewnia bardziej spójne wyniki i umożliwia bardziej miarodajną interpretację. W związku z tym powstały CLEANS GUIDELINES – mnemotechniczne wytyczne wyrażające reguły. CLEANS to zestaw wskazówek dla chemików analityków opracowujących nowe procedury, aby w pełni scharakteryzować wpływ lub zagrożenia wynikające z danej procedury. Jest to szczególnie istotne pod względem ilości wytwarzanych odpadów, zapotrzebowania na energię, czasu analizy oraz pełnych informacji o rodzaju i ilości każdego użytego odczynnika i rozpuszczalnika.

GUIDELINES stanowią praktyczne ramy do skutecznego wyboru i stosowania narzędzi związanych z ocenami na potrzeby zielonej chemii analitycznej. Zalecenia kładą nacisk na właściwe zrozumienie narzędzia metrycznego i jego odpowiedni dobór do danego zadania. Zastosowanie narzędzia powinno obejmować porównanie wyników oceny „zieloności” nowo opracowanej procedury z wcześniej już opublikowanymi. Aby zredukować stroniczość, oceny powinny być przeprowadzane przez jednego oceniającego. Wyniki powinny być traktowane krytycznie, a w maszynopisie należy zamieścić odpowiednią dyskusję na temat poprawy „zieloności”, czego zazwyczaj w artykułach brakuje.

Warto również zauważyć, że nowe narzędzia oceny zieloności pojawiające się w literaturze nie wprowadzają żadnego nowatorskiego podejścia. Pokazują jedynie inny sposób prezentacji wyników, podczas gdy kryteria oceny pozostają takie same jak we wcześniejszych publikacjach. Ocena procedur analitycznych oparta na analizie cyklu życia (LCA), a zatem bardzo szczegółowa, byłaby bardzo pożądana.

Korzyści z połączenia technik analizy przepływowej ze spektrometrią mas z jonizacją w plazmie sprzężoną indukcyjnie ICP-MS w analizie próbek biologicznych

Marcin Wieczorek^a, Ewelina Kowa^{a,b}, Anna Telk^a

^a*Uniwersytet Jagielloński, Wydział Chemii, Zakład Chemii Analitycznej,
ul. Gronostajowa 2, Kraków 30-387*

^b*Uniwersytet Jagielloński, Szkoła Doktorska Nauk Ścisłych i Przyrodniczych
ul. prof. S. Łojasiewicza 11, 30-348 Kraków
marcin.wieczorek@uj.edu.pl*

Spektrometria mas z jonizacją w plazmie sprzężonej indukcyjnie (ICP-MS) jest bardzo czułą i dokładną techniką, która znajduje obecnie szerokie zastosowanie w analizie pierwiastkowej próbek biologicznych. Próbki biologiczne, takie jak krew, mocz czy płyn mózgowo-rdzeniowy są cennym źródłem informacji diagnostycznych o stanie zdrowia pacjenta, a ich analiza pozwala na przykład na identyfikację szlaków metabolicznych czy mechanizmów transportu ksenobiotyków. Niestety, złożona matryca próbek biologicznych wymaga ich specjalnego przygotowania do pomiarów techniką ICP-MS i wiąże się często z koniecznością ich wielokrotnego rozcieńczenia, usunięcia matrycy, ekstrakcji analitu lub wstępnego zagęszczania. Operacje takie wydłużają czas analizy, podnoszą jej koszty oraz zwiększają ryzyko niekontrolowanego zanieczyszczenia próbki. Dodatkowy problem stanowić może ograniczona objętość próbek biologicznych oraz ich bardzo duża liczba poddawana analizom każdego dnia w laboratoriach klinicznych. Zastosowanie technik przepływowych do przygotowania próbki on-line i jednoczesnego wprowadzenia jej do spektrometru może ograniczyć wiele trudności pojawiających się w analizie ICP-MS i uczynić ją bardziej efektywną. W niniejszej prezentacji dokonano przedstawienia i krótkiego omówienia wybranych przykładów zastosowania różnych technik analizy przepływowej w połączeniu z ICP-MS do analizy próbek biologicznych. Połączenie takie umożliwia na przykład: jednoczesne oznaczanie Se, Cu i Zn bezpośrednio we krwi bez wcześniejszej ekstrakcji; oznaczenie Se w surowicy i płynie mózgowo-rdzeniowym dla próbek o objętości mniejszej niż 130 μL i w czasie poniżej 2 minut czy też rozcieńczenia on-line próbek moczu poniżej limitu TDS, a w ślad za tym znaczne zmniejszenie objętości próbek, krótszy czas przygotowania oraz zwiększoną precyzję i eliminację zanieczyszczeń. Wybrane przykłady przedyskutowano ze szczególnym uwzględnieniem korzyści jakie niesie ze sobą wykorzystanie technik analizy przepływowej w pomiarach ICP-MS [1].

Nowoczesne techniki łączone jako narzędzie poznawcze w badaniach fitoekstrakcji różnych form arsenu u traw wieloletnich na przykładzie miskanta olbrzymiego (*Miscanthus × giganteus*)

Zofia Wojciechowska¹, Jędrzej Proch¹, Joanna Ceraży-Waliszewska², Przemysław Niedzielski¹

¹*Zakład Chemii Analitycznej, Wydział Chemii, Uniwersytet im. Adama Mickiewicza w Poznaniu,
ul. Uniwersytetu Poznańskiego 8, 61-614 Poznań*

²*Zakład Biotechnologii Roślin, Instytut Genetyki Roślin Polskiej Akademii Nauk,
ul. Strzeszyńska 34, 60-479 Poznań
zofia.wojciechowska@amu.edu.pl*

Arsen to wysoko toksyczny pierwiastek dla wszystkich organizmów, w tym roślin. Antropogeniczne zanieczyszczenie gleb arsenem stanowi poważny problem o zasięgu globalnym. Wśród metod rekultywacji terenów skażonych oraz odpadów poflotacyjnych wyróżnia się fitoekstrakcję i fitoremediację. Kluczowym elementem tych procesów jest wykorzystanie roślin zdolnych do wzrostu na zanieczyszczonych terenach, które jednocześnie pobierają i akumulują arsen w swoich organach [1]. Szczególnie obiecującą grupę stanowią szybko rosnące trawy, a w ostatnim czasie coraz większe zainteresowanie badaczy wzbudza miskant olbrzymi (*Miscanthus × giganteus*) [2].

Z racji tego, że oznaczanie całkowitej zawartości pierwiastków nie daje pełnej informacji o możliwym i potencjalnie toksycznym wpływie na procesy fizjologiczne organizmów, to badania specjacji stanowi istotną część analiz, które pozwalają pogłębić wiedzę w tym zakresie. Analiza specjacyjna arsenu szybko się rozwinęła w ostatnich latach i jest na ogół prowadzona przy użyciu wysokosprawnej chromatografii cieczowej z detekcją indukcyjnie sprzężoną plazmą spektrometrią mas (HPLC-ICP MS) [3]. Chociaż jest wiele publikacji traktujących o badaniach specjacji arsenu to nadal przygotowanie próbki oraz optymalizacja metody stanowią kluczowy etap i nie należą do uniwersalnych, zwłaszcza mając do czynienia z dużą ilością próbek o różnych matrycach.

W niniejszej pracy zostaną przedstawione wyniki oraz optymalizacja procedury analizy specjacyjnej arsenu w próbkach miskanta olbrzymiego oraz glebie jako aplikacja do projektu pt. **Molekularne i fizjologiczne mechanizmy sezonowego transportu i fitoekstrakcji różnych form arsenu u traw wieloletnich na przykładzie miskanta olbrzymiego (*Miscanthus × giganteus*).**

1. Li N., Wang J., Song W. Y. Plant Cell Physiol 2016, 57(1), 4-13. doi: 10.1093/pcp/pcv143
2. Wanat N., Austruy A., Joussein E., Soubrand M., Hitmi A., Gauthier-Moussard C., Lenain J.F., Vernay P., Munch J. C., Pichon M. J. Geochem. Explor. 2013, 126, 78-84. doi: 10.1016/j.gexplo.2013.01.001
3. Sharma V. K., Sohn M. Environ. Int. 2009, 35(4), 743-759. doi:10.1016/j.envint.2009.01.005

Badania są finansowane przez Narodowe Centrum Nauki w ramach projektu grantowego OPUS (2021/41/B/NZ9/04123)

Emisja LZO ze spalania biomasy w Tajlandii mierzona in-situ z wykorzystaniem PTR-ToF-MS podczas misji NASA ASIA-AQ 2024

Wojciech Wojnowski^a, Viphada Boonlerd^b, Yonghoon Choi^{cd}, Joshua P. DiGangi^c, Glenn Diskin^c, Jason Miech^{ce}, Tomas Mikoviny^f, Markus Müller^g, Felix Piel^f, Tobias Reinecke^g, Nathalie A. Sarr^f, Armin Wisthaler^{fh}

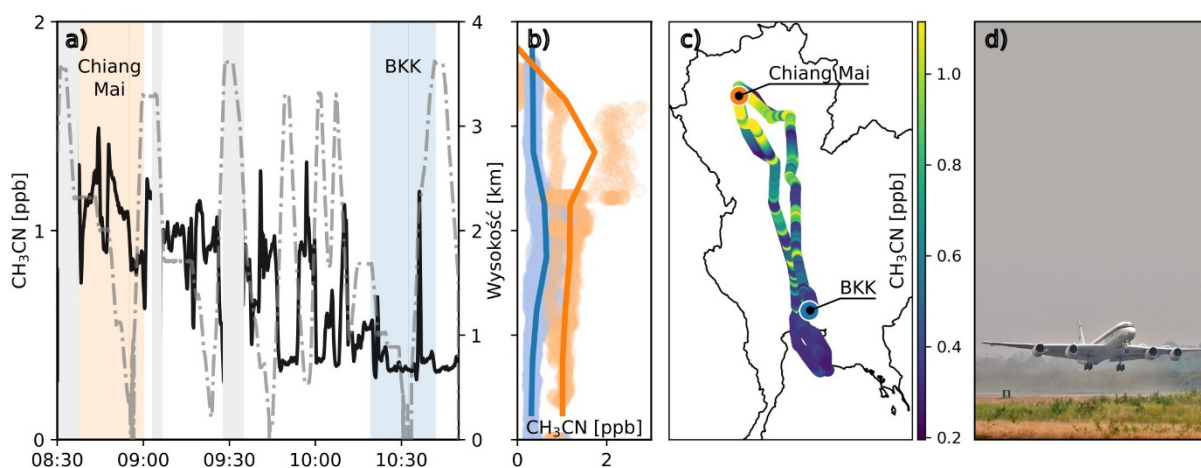
^aPolitechnika Gdańska; ^bGeo-Informatics and Space Technology Development Agency; ^cNASA Langley;

^dAMA Inc.; ^eOak Ridge Associated Universities; ^fUniversitet w Oslo; ^gIONICON Analytik GmbH;

^hUniversytet w Innsbrucku; wojciech.wojnowski@pg.edu.pl

Misja NASA ASIA-AQ miała na celu pogłębienie wiedzy o czynnikach kształtujących lokalne stężenia zanieczyszczeń poprzez integrację pomiarów lotniczych, satelitarnych i naziemnych oraz zastosowanie zaawansowanych technik modelowania. W jej trakcie wykonano m.in. szereg troposferycznych lotów badawczych w Tajlandii z wykorzystaniem latającego laboratorium NASA DC-8. Miało to miejsce w okresie drastycznego pogorszenia jakości powietrza wskutek intensywnej emisji zanieczyszczeń związanej ze spalaniem biomasy w rejonach rolniczych kraju. Dzięki zastosowaniu skonstruowanego specjalnie na potrzeby misji spektrometru mas z jonizacją poprzez przeniesienie protonu i analizatorem czasu przelotu (ang. PTR-ToF-MS) możliwe było bezpośrednie i selektywne śledzenie zmian stężenia LZO w atmosferze z częstotliwością 5 Hz (Rys. 1).¹

Zaobserwowano mieszaninę świeżych i zalegających smug ze spalania biomasy. Dzięki wysokiej czułości metody oznaczono LZO na śladowych poziomach stężeń i sklasyfikowano źródła emisji; dobrym wyróżnikiem „świeżości” smug okazał się m.in. iloraz emisji (LZO/CO) bezwodnika maleinowego do jego prekursora, furanu.² Scharakteryzowane w ten sposób świeże smugi zanieczyszczeń i profile emisji LZO stanowią cenne dane do walidacji modeli transportu zanieczyszczeń z uwzględnieniem emisji ze spalania biomasy – istotnego problemu w Azji Południowo-Wschodniej.



Rys. 1. Zmiana stężenia acetonitrylu w czasie fragmentu lotu w Tajlandii oraz wertykalne profile stężenia w Chiang Mai i Bangkoku (a,b); stężenie acetonitrylu wzdłuż trasy lotu NASA DC-8 2024-03-16 (c); start latającego laboratorium DC-8 z lotniska Utapao w Tajlandii [fot. NASA/R.L. Mendez Pena] (d).

1. T.Reinecke *et al.*, Anal. Chem. 2023, 95, 32, 11879–11884
2. Y. Liang *et al.*, Environ. Sci. Technol. 2022, 56, 3, 1557–1567

Sesja S3

Analityka Przemysłowa i Procesowa

S3_1**Aspekty analityczne w koncepcji przemysłowego wytwarzania biogazu z bawełnianych odpadów tekstylnych**

Michał J. Binczarski, Justyna Z. Żuberek, Aleksandra Pawlaczyk,
Małgorzata I. Szyńska-Jóźwik, Izabela A. Witońska

*Politechnika Łódzka, Instytut Chemii Ogólnej i Ekologicznej, ul. Żeromskiego 116, 90-924 Łódź;
michal.binczarski@p.lodz.pl*

Na świecie obserwuje się systematyczny wzrost zapotrzebowania na tekstylia. Globalna produkcja włókien systematycznie wzrasta z około 109 mln ton w 2020 r. do, jak podają prognozy, 145 mln ton w roku 2030 [1]. Równocześnie dostrzec można wzrost udziału włókien naturalnych w wyrobach włókienniczych (bawełna ok. 30 %, wełna do ok. 5%), co jest efektem wdrażania programów zrównoważonego rozwoju. Co prawda, nadal dominuje produkcja włókien syntetycznych pochodzących z surowców petrochemicznych (ok. 67 mln ton w 2022 r.), spośród których poliestr stanowi ok. 54% [2]. W ramach planu działania na rzecz gospodarki o obiegu zamkniętym Komisja Europejska przedstawiła w marcu 2022 r. nową strategię mającą na celu zwiększenie trwałości tekstyliów, możliwości ich naprawy, ponownego użycia i recyklingu, jako alternatywę dla globalnego modelu „fast fashion” i rozpoczęła stymulowanie innowacyjności w sektorze. W marcu 2024 r. Parlament Europejski zaproponował dalsze zmiany w przepisach dotyczących odpadów tekstylnych, rozszerzające schematy odpowiedzialności na producentów tekstyliów, którzy będą musieli pokryć koszty selektywnej zbiórki, sortowania i recyklingu. Ponadto, kraje UE zostały zobowiązane do oddzielnej zbiórki tekstyliów do ponownego użycia do 1 stycznia 2025 r., czego efektem są regulacje prawne w Polsce.

W komunikacie przedstawiony zostanie wypracowany w Politechnice Łódzkiej model przekształcenia tekstylnych odpadów bawełnianych, dotowanych włóknami syntetycznymi (poliesterem i poliamidem), na drodze hydrolizy kwasowej wspomaganej termicznie i fermentacji beztlenowej uwolnionych cukrów w produkty energetyczne, obejmujący również karbonizację stałych pozostałości. Do charakterystyki surowców tekstylnych i oceny wydajności hydrolizy wykorzystano spektroskopię FTIR, Ramana i UV-VIS oraz mikroskopię SEM-EDS i XRD. Porównanie morfologii włókien przed i po hydrolizie dostarczyło informacji o stopniu rozkładu włókien w tekstyliach, głównie bawełny. Identyfikację i ilościowe oznaczenie produktów ciekłych hydrolizy (cukrów, kwasów organicznych, stężeń jonów metali) wykonano metodami HPLC-RI, GC-MS oraz ICP-AES. Skład biogazu monitorowano za pomocą przenośnych analizatorów gazowych oraz okresowo badano technikami chromatograficznymi. Wykonano również pełną analizę składu oraz powierzchni otrzymanych materiałów węglowych. Zintegrowane podejście analityczne pozwoliło na monitorowanie procesu i zapewnienie powtarzalnej, wysokiej jakości produktów gazowych i stałych.

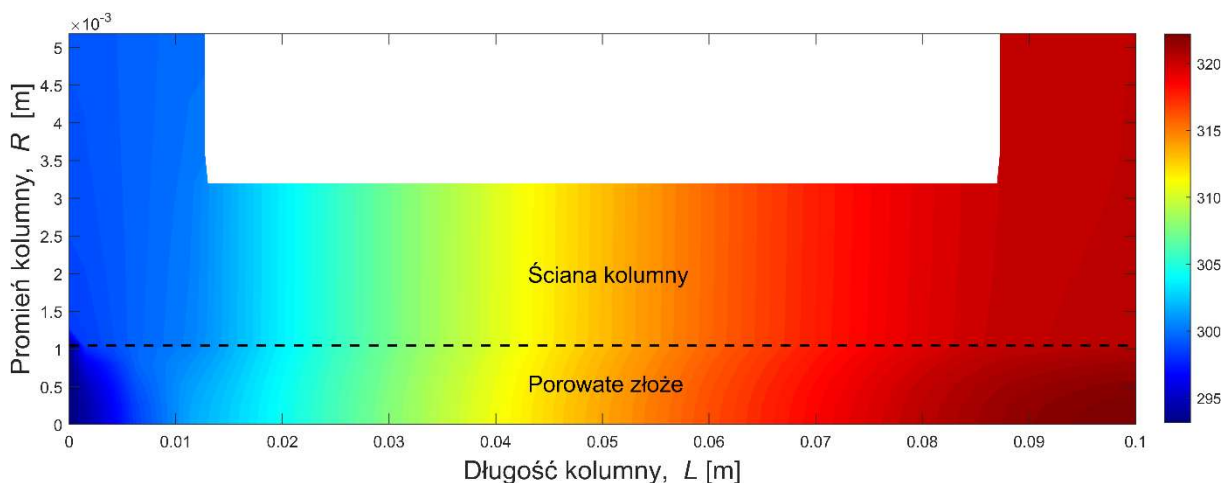
1. European Environment Agency (ETC-CE Reprot 2023/5)
<https://www.europarl.europa.eu/topics/en/article/20201208STO93327/the-impact-of-textile-production-and-waste-on-the-environment-infographics>
2. Staff Writer, Bad News for Sustainability: Synthetic Fibre Share Rises in 2023, Recycling Goes Down,
<https://texfash.com/update>

S3_2

Ciśnienie i temperatura jako istotne parametry rozdziału chromatograficznegoMarcin Chutkowski, Krzysztof Kaczmarek

*Politechnika Rzeszowska, Wydział Chemiczny, Katedra Inżynierii Chemicznej i Procesowej,
al. Powstańców Warszawy 6, 35-959 Rzeszów;
marcin.chutkowski@prz.edu.pl*

Współczesna chemia analityczna sięga po zaawansowane metody badawcze, do których zalicza się ultrawysokosprawną chromatografię cieczową UHPLC, wykorzystującą złoża sorbentów o rozmiarach ziaren mniejszych niż 2 μm . Zaletą takich rozwiązań jest redukcja czasu analizy i zużycia rozpuszczalników. Wadą jest fakt, że w przeciwieństwie do klasycznej techniki HPLC, zdecydowanie wyższe opory przepływu płynu przez zwarte złożo odpowiadają za znaczne gradienty ciśnienia i temperatury między wlotem a wylotem kolumny, przez co proces rozdzielania w warunkach UHPLC nie może być traktowany jako izotermiczny [1,2]. Prawidłowe zrozumienie i opracowanie podstaw teoretycznych zachodzących procesów, obejmujące zastosowanie adekwatnych modeli matematycznych, pozwala na uniknięcie problemów związanych z aplikacją metod UHPLC.



Rys. 1. Rozkład przestrzenny temperatury w kolumnie chromatograficznej pracującej w warunkach UHPLC

W pracy przedstawiono wybrane aspekty zastosowania modeli matematycznych do przewidywania efektów rozdziału chromatograficznego w warunkach wysokich ciśnień i niejednorodnych rozkładów temperatury we wnętrzu kolumny. Badania objęły kwestie wpływu istotnych parametrów procesu (m.in. rozmiar kolumn, rozmiar ziaren wypełnienia, warunki termiczne, materiał ścian kolumn), z uwzględnieniem przypadków gwałtownych zmian warunków procesu (T, P) charakterystycznych m.in. dla technik gradientowych.

1. K. Kaczmarek et al., J. Chromatogr. A 2009, 1216, 6575.
2. M. Leško et al., J. Chromatogr. A 2024, 1718, 464704.

Praca powstała w ramach projektu badawczego NCN 2022/45/B/ST8/00591 "Analityczna i preparatywna chromatografia cieczowa – modelowanie zaawansowane".

S3_3**Czy skład pierwiastkowy i profil związków lotnych mogą zdradzić szczep wina?**

Magdalena Gajek; Michał Binczarski; Piotr Wysocki; Katarzyna Zielińska; Aleksandra Pawlaczyk; Izabela Witońska; Małgorzata Iwona Szykowska – Jóźwik

*Instytut Chemii Ogólnej i Ekologicznej, Wydział Chemiczny, Politechnika Łódzka,
Żeromskiego 116, 90-924 Łódź
magdalena.gajek@p.lodz.pl*

Wino jest jednym z najstarszych i najbardziej cenionych napojów na świecie, a jego jakość i autentyczność mają kluczowe znaczenie zarówno dla producentów, jak i konsumentów. Wzrost zainteresowania winami jednoodmianowymi oraz rosnąca potrzeba ich klasyfikacji pod względem pochodzenia i szczepu wymagają zastosowania nowoczesnych metod analitycznych. Badania chemiczne, obejmujące analizę pierwiastkową oraz profil lotnych związków organicznych, pozwalają na lepsze zrozumienie składu win i identyfikację ich charakterystycznych cech. Takie podejście nie tylko wspiera autentykację produktów, ale również dostarcza cennych informacji o wpływie środowiska i technologii produkcji na finalny skład chemiczny wina.

Skład pierwiastkowy wina jest determinowany głównie przez jego pochodzenie geograficzne, co bezpośrednio koreluje ze składem gleby. Przypuszcza się, że aż 86 % zawartości metali w winach można wytłumaczyć składem pierwiastkowym gleby w winnicy. Pozostałe 14 % można przypisać czynnikom klimatycznym, rolniczym i technikom produkcji wina [1,2]. Z kolei profil lotnych związków organicznych w winie, odpowiedzialny za jego aromat i bukiet, jest wynikiem złożonej interakcji wielu czynników, począwszy od odmiany winorośli, poprzez warunki uprawy, aż po procesy technologiczne i mikrobiologiczne zachodzące podczas produkcji i starzenia wina. Na szczególną uwagę w tym względzie zasługuje proces fermentacji, zwłaszcza aktywność drożdży i bakterii mlekowych [3].

W ramach niniejszej pracy przeanalizowano 246 próbek win, obejmujących 5 wytypowanych szczepów: *Cabernet Sauvignon* (159 próbek win wytrawnych; 27 próbek win półwytrawnych), *Primitivo* (15 próbek win wytrawnych), *Syrah* (15 próbek win wytrawnych), *Monastrell* (15 próbek win wytrawnych) i *Merlot* (15 próbek win wytrawnych). Do identyfikacji charakterystycznych markerów pierwiastkowych i profili lotnych związków organicznych w celu różnicowania szczepu *Cabernet Sauvignon* względem innych badanych szczepów zastosowano techniki analityczne takie jak ICP-OES oraz GC-MS. Dodatkowym rozpatrywanym parametrem było pochodzenie geograficzne analizowanych próbek win.

1. M.P. Fabain, et al, Food Chem. 2010, 1, 372–379.
2. M. Gajek, A. Pawlaczyk, M.I. Szykowska-Jóźwik, Molecules 2021, 26, 214.
3. D. Jakkielska, R. Wawrzyniak, M. Frankowski, A. Zioła-Frankowska, Żywność. Nauka. Technologia. Jakość, 2023, 30, 3 (136), 139 – 159.

Autorzy pragną podziękować Panu Filipowi Mrozowskiemu z firmy Mucha w Kieliszku za pomoc w pozyskaniu win będących obiektem badań niniejszej pracy.

Finansowanie z grantu wewnętrznego NR W-3D/FU2N/6/2024 w ramach programu „FU2N – Fundusz Udoskonalania Umiejętności Młodych Naukowców”.

S3_4

Mikroplastiki w środowisku- nowe zadania analityczne -wyzwania, trudności

Joanna Karpińska¹, Justyna Kapelewska¹, Izabela Ryza², Patrycja Zawiślak²,
Urszula Kotowska¹, Róża Sawczuk¹

¹ Wydział Chemii Uniwersytetu w Białymstoku, Ciołkowskiego 1K, 15-245 Białystok, ² Szkoła
Doktorska Uniwersytetu w Białymstoku; joasia@uwb.edu.pl

Żyjemy w epoce tworzyw sztucznych, co jest wynikiem ich uniwersalności. Polimery są materiałami uzyskiwanymi na drodze syntezy, która pozwala otrzymywać tworzywa o projektowanych fizyko-chemicznych właściwościach takich jak elastyczność, trwałość czy porowatość. Są materiałami uniwersalnymi wykorzystywanymi praktycznie w każdym obszarze działalności człowieka, począwszy od budownictwa, przemysłu opakowań na gospodarstwach domowych skończywszy. Globalna produkcja tworzyw sztucznych w 2021 r. wyniosła 390,7 mln ton, z czego 19,3% stanowił polipropylen (PP), 14,4% polietylen o niskiej i bardzo niskiej gęstości (LDPE i LLDPE), 12,9% polichlorek winylu (PCV), 12,5% polietylen o wysokiej i średniej gęstości (HDPE i MDPE) zaś 6,2% politereftalan etylenu (PET) [1]. Masowa konsumpcja tworzyw sztucznych skutkuje potężnym strumieniem odpadów zużytych wyrobów a przez to również ich obecnością w każdym elemencie środowiska przyrodniczego. 25% zużytych polimerów jest wykorzystywana do recyklingu, 19% kierowana do spalarni (odzysk energii), natomiast większość kończy swoje życie na wysypiskach odpadów [1]. Czynniki środowiskowe (zmienna temperatura, światło, wiatr, ruch mechaniczny fal morskich) powodują degradację tworzyw sztucznych i ich rozdrobnienie do cząstek mikro (rozmiar od 5 mm-1 nm) i nano-plastików (<1 nm). Tworzące się cząstki są obecne praktycznie we wszystkich elementach środowiska. Wykrywane są w wodach morskich, słodkich, osadach dennych, glebach, piaskach plaż i piaskach pustynnych, w pyłach zawieszonych w powietrzu a nawet w obszarach arktycznych. Ponadto, mikroplastiki są znajdowane nie tylko w tkankach ryb i owocach morza czy soli kuchennej, ale również w produktach roślinnych pochodzących z upraw lądowych. Szacuje się, że wraz z żywnością Amerykanie konsumują od 39000 do 52000 cząstek rocznie. Skutki masowego spożywania mikrocząstek plastików na zdrowie ludzi nie są jeszcze rozpoznane. Dlatego też niezwykle istotne jest prowadzenie monitoringu obecności mikroplastików, szacowanie ich ilości, identyfikacja rodzaju polimeru oraz opracowanie metod ich eliminacji lub zmniejszenia ich obecności. Pomimo coraz większej wiedzy dotyczącej negatywnego wpływu tworzyw sztucznych na dobrostan organizmów żyjących w danym środowisku, badania nad mikroplastikami i nanoplastikami są nadal w początkowej fazie z powodu braku uniwersalnej procedury analitycznej, która pozwalałaby w szybki sposób przeprowadzić ich izolację z próbki środowiskowej oraz identyfikację [2]. Identyfikacja rodzaju polimeru również nie jest łatwym zadaniem, gdyż mikroplastiki środowiskowe stanowią materiał heterogeniczny. Do tego celu wykorzystywane są głównie techniki spektralne FT-IR, Raman, spektrometria mas oraz mikroskopowe. Dodatkowym utrudnieniem jest obecność dodatków poprawiających funkcjonalność materiałów polimerowych. W komunikacie przedstawiono przegląd procedur i technik analitycznych stosowanych do monitoringu i ich identyfikacji oraz zaproponowane metody ich usuwania ze ścieków.

1. PlasticsEurop Market Research Group, październik 2022.
2. Seungyeop Choi, Seungha Lee, Myung-Ki Kim, Eui-Sang Yu, and Yong-Sang Ryu, *Anal. Chem.* 2024, 96, 8846–8854

Praca ta została dofinansowana przez Narodowe Centrum Nauki w ramach grantu „Ocena użyteczności zaawansowanych metod utleniania (AOP) oraz fitoremediacji do usuwania mikroplastików z wód” na podstawie umowy UMO-2023/51/B/ST10/00157

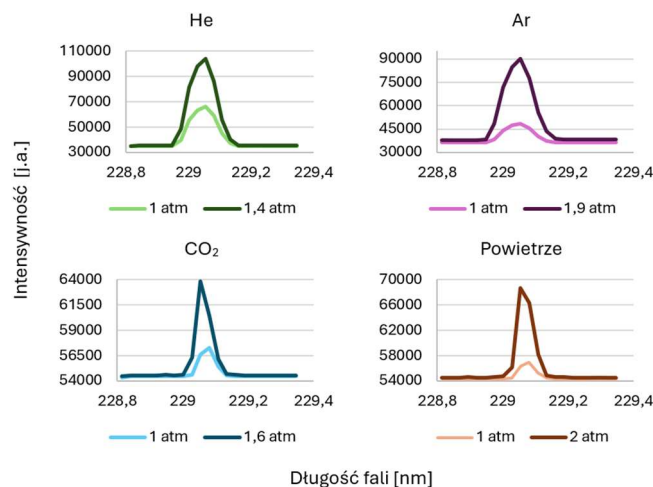
Wpływ ciśnienia gazu na morfologię widma emisyjnego wyładowania jarzeniowego generowanego w kontakcie z ciekłą katodą

Klaudia Kowalczyk, Krzysztof Gręda, Paweł Pohl

*Katedra Chemii Analitycznej i Metalurgii Chemicznej, Wydział Chemiczny, Politechnika Wrocławska;
klaudia.kowalczyk@pwr.edu.pl*

Wyładowanie jarzeniowe generowane w kontakcie z ciekłą katodą (ang. *solution cathode glow discharge, SCGD*) jest intensywnie rozwijanym źródłem wzbudzenia w optycznej spektrometrii emisyjnej (ang. *optical emission spectrometry, OES*) [1]. Na przestrzeni ostatnich 30 lat wiele uwagi poświęcono badaniom wpływu parametrów pracy układu mikrowyładowczego, np. napięcia, natężenia prądu, odległości międzyelektrodowej, geometrii elektrod, pH analizowanego roztworu, czy rodzaju gazu wyładowczego, na morfologię widma emisyjnego [2,3]. Zaskakującym jest, że jak dotąd tylko w jednej pracy dotyczącej SCGD zbadano wpływ ciśnienia gazu wyładowczego na intensywności poszczególnych elementów widma [4].

Celem podjętych prac było skonstruowanie układu do generowania SCGD pod ciśnieniem wyższym od atmosferycznego oraz szczegółowe zbadanie wpływu ciśnienia różnych gazów wyładowczych (tj. powietrza, CO₂, He i Ar) na morfologię rejestrowanych widm emisyjnych (dotyczy linii atomowych oraz pasm cząsteczkowych) (Rys. 1).



Rys. 1. Porównanie intensywności linii emisyjnej Cd I 228,8 nm dla SCGD generowanego w różnych gazach i pod różnym ciśnieniem.

Najważniejszym odkryciem było to, że zwiększenie ciśnienia powodowało kilkukrotny wzrost intensywności linii atomowych Ag, Ca, Cd, Co, Cs, Fe, K, Li, Mg, Mn, Na, Ni, Pb, Rb, Sr i Tl, skutkujący proporcjonalnym obniżeniem granic wykrywalności tych pierwiastków.

1. T. Cserfalvi, P. Mezei, J. Anal. At. Spectrom. 1994, 9, 345-349
2. T. Cserfalvi, P. Mezei, P. Apai, J. Phys. D: Appl. Phys. 1993, 26, 2184
3. J. Wang, W. Li, P. Zheng, B. Li, B. Zhang, L. Guo, H. Tian, D. Dong, J. Anal. At. Spectrom. 2025, 40, 346
4. P. Mezei, T. Cserfalvi, M. Jánosy, J. Anal. At. Spectrom. 1997, 12, 1203-1208

Nadtlenek wodoru w układach mikrofluidycznych opartych o przepływ kapilarny: stabilizować czy generować?

Izabela Lewińska¹, Paweł Bącał², Łukasz Tymecki¹

¹Wydział Chemii, Uniwersytet Warszawski, ul. Pasteura 1, 02-093 Warszawa

²Instytut Palobiologii PAN, ul. Twarda 51/55, 00-818 Warszawa;

i.lewinska@uw.edu.pl

Rosnąca chęć przeprowadzania oznaczeń analitycznych poza wyspecjalizowanymi laboratoriami oraz przez osoby niewykwalifikowane w kierunku chemii analitycznej, doprowadziła do rozwoju jednorazowych testów i czujników (*lab on a chip*). W takich układach mikrofluidycznych przepływ cieczy (np. próbki) jest zapewniany przez siły kapilarne. Dzięki przepływowi kapilarnemu możliwe jest przeprowadzanie w nich wieloetapowych reakcji chemicznych bez konieczności wykorzystania pomp ani zaworów. Materiałem, który zyskał największą popularność do wytwarzania takich układów, jest papier [1]. Wynika to zarówno z łatwości jego modyfikacji, jak i niskich kosztów i biodegradowalności zużytych czujników. W celu maksymalnego uproszczenia procedury pomiarowej, reagenty niezbędne do przeprowadzenia oznaczenia analitu są unieruchamiane w porach papieru. Proces ten polega na naniesieniu na podłoże papierowe roztworu reagenta, a następnie odparowanie rozpuszczalnika, dzięki czemu reagent przechowywany jest w fazie stałej. Po wprowadzeniu próbki reagenty te są rekonstruowane, tak żeby reakcja między nimi a analitem zaszła w fazie ciekłej.

Podczas gdy większość odczynników doskonale nadaje się do unieruchamiania w fazie stałej w porowatych materiałach, istnieje pewna grupa reagentów, która nie może być przechowywana w taki sposób. Do tej grupy należy nadtlenek wodoru, często kluczowy odczynnik w wielu oznaczeniach analitycznych. Po naniesieniu na podłoże, H_2O_2 zarówno paruje, jak i ulega rozkładowi. Istnieje wobec tego konieczność poszukiwania alternatywnych sposobów umożliwiających wykorzystanie H_2O_2 jako reagenta w papierowych układach mikrofluidycznych.

Przedstawione badania miały na celu opracowanie, optymalizację oraz porównanie dwóch metod umożliwiających wykorzystanie nadtlenku wodoru w długoterminowo stabilnych papierowych układach mikrofluidycznych: metody polegającej na stabilizacji H_2O_2 na podłożu papierowym oraz metody polegającej na generowaniu H_2O_2 *in situ* na podłożu papierowym. Stabilizacja nadtlenku wodoru została przeprowadzona przez zastosowanie warstwy kserożelu krzemionkowego zintegrowanego z warstwą papieru. W celu generowania H_2O_2 *in situ*, zastosowana została reakcja fotochemiczna prowadząca do redukcji tlenu molekularnego z flawinami jako fotokatalizatorem. Obie metody zostały zastosowane w celu dostarczenia nadtlenku wodoru do modelowych papierowych układów analitycznych do oznaczenia odpowiednio fenoli w próbkach żywności oraz L-cysteiny przez inhibicję enzymu peroksydazy chrzanowej.

1. A. Martinez et al., Angew. Chem. Int. Ed. 2007, 46, 1318.

Prezentowane badania zostały sfinansowane ze środków Narodowego Centrum Nauki w ramach projektu Preludium nr 2021/41/N/ST4/00299.

S3_7**50 lat chromatografii jonowej. I co dalej?**

Rajmund Michalski

*Instytut Podstaw Inżynierii Środowiska Polskiej Akademii Nauk;
rajmund.michalski@ipispan.edu.pl*

Każdego dnia w laboratoriach na całym świecie przeprowadza się miliony analiz różnych próbek ciekłych, stałych i gazowych. Zakres tych badań jest szeroki i obejmuje zarówno związki organiczne, jak i nieorganiczne. Do najczęściej oznaczanych analitów nie tylko w wodach i ściekach należą nieorganiczne aniony (m.in. F^- , Cl^- , NO_2^- , NO_3^- , PO_4^{3-} , SO_4^{2-}) oraz kationy (m.in. Na^+ , K^+ , NH_4^+ , Mg^{2+} , Ca^{2+}). Do ich oznaczania stosowane są wciąż metody klasyczne, ale dominuje w tym zakresie chromatografia jonowa [1,2]. Biorąc pod uwagę pochodzenie analizowanych próbek – poza próbkami wód i ścieków czy żywności, powietrza, czy próbek farmaceutycznych i biochemicznych można wyróżnić próbki pochodzące z różnych gałęzi przemysłu, w tym: produkcji półprzewodników; energetycznym; chemicznym; elektrochemicznym; garbarskim; metalurgicznym; petrochemicznym czy papierniczym.

Chromatograf jonowy użytkowany w prawidłowy sposób przez doświadczonego i świadomego jego zalet i ograniczeń analityka, powinien stanowić ważny i wydajny element systemu analitycznego w laboratoriach kontrolno-pomiarowych, jak i naukowo-badawczych. Chromatografia jonowa jako część chromatografii cieczowej jest komercyjnie dostępna od roku 1975. Od tego czasu ewoluowała z prostej metody rozdzielania głównych anionów nieorganicznych i kationów w wodach do zaawansowanej metody separacyjnej, która w połączeniu z nowoczesnymi metodami detekcji pozwala na oznaczanie substancji jonowych w próbkach nie tylko ciekłych, ale i gazowych oraz stałych.

Jej rozwój dotyczy przede wszystkim nowych bardziej selektywnych i dedykowanych wypełnień do kolumn chromatograficznych; nowych rodzajów specyficznych detektorów; miniaturyzacji układów rozdzielania; obniżania granic wykrywalności i oznaczalności analitów; nowych metodyk przygotowania próbek i łączenie ich w układy on-line; a także automatyzacji procesu rozdzielania poprzez stosowanie układów wielowymiarowych i technik łączonych [3]. Komercyjna chromatografia jonowa jest dostępna już od 50 lat, ale z roku na rok pojawiają się nowsze modele przyrządów, jak i poszerza się baza akcesoriów chromatograficznych. Jaka będzie przyszłość chromatografii jonowej? Tego nie wiemy, ale należy się spodziewać dalszego doskonalenia sprzętu oraz podnoszenia jego niezawodności, a także rozwoju technik łączonych IC-MS i IC-ICP/MS, szczególnie w zakresie badań metabolicznych.

- [1] R. Michalski, Chromatografia jonowa. PWN, Warszawa, PWN, 2020.
- [2] R. Michalski R., , Crit. Rev. Anal. Chem., 2006, 36(2), 107–127.
- [3] R. Michalski, Principles and Applications of Ion Chromatography [in] Application of IC-MS and IC-ICP-MS in Environmental Research, Eds. Michalski R., John Wiley & Sons, Inc. Hoboken, New Jersey, 2016, 1-46.
- [4] J. Weiss, Handbook of Ion Chromatography, 4th Completely Revised and Enlarged Edition, vol.1, 2, 3, Wiley-VCH, Weinheim, Germany, 2016.

Procedury analityczne w badaniach specjacji żelaza: od kolorymetrii po techniki łączone

Przemysław Niedzielski, Jędrzej Proch, Aleksandra Proch

*Zakład Chemii Analitycznej, Wydział Chemii, Uniwersytet im. Adama Mickiewicza w Poznaniu;
pnied@amu.edu.pl*

Żelazo w skorupie ziemskiej jest czwartym najbardziej powszechnie występującym pierwiastkiem (ok. 6%). Jest istotnym mikroelementem w organizmach żywych, obecnym w wielu enzymach. Żelazo występuje w środowisku w różnych formach chemicznych (jonowe Fe(II) i Fe(III), postacie związane i kompleksy), różniących się właściwościami i aktywnością biologiczną.

Oznaczanie form żelaza, czyli badanie specjacji tego pierwiastka w ramach analizy specjacyjnej, jest przedmiotem wielu badań. Ciekawą grupę wykorzystywanych procedur oznaczania form żelaza stanowią metody kolorymetryczne (lub rozwinięte aparaturowo jako spektrofotometryczne), pierwotnie stosowane w oznaczeniach całkowitej zawartości tego pierwiastka. Wykorzystywane jest tu selektywne zachodzenie reakcji dla różnych form żelaza (rodanku z Fe(III), 2,2'-dipirydyli z Fe(II) czy 1,10-fenantroliny (kompleksy o różnej barwie z Fe(II) i z Fe(III))), co stanowiło problem przy oznaczaniu całkowitej zawartości tego pierwiastka. Jednak najistotniejszymi narzędziami w badaniach specjacji żelaza są techniki łączone, stanowiące połączenie chromatograficznych technik rozdzielania (wysokosprawnej chromatografii cieczowej HPLC) z selektywnymi detektorami jakimi są techniki spektrometryczne (przede wszystkim indukcyjnie sprzężonej plazmy optycznej spektrometrii emisyjnej (ICP OES) i indukcyjnie sprzężonej plazmy spektrometrii mas (ICP MS)).

W doniesieniu omówione zostaną opublikowane prace nad opracowaniem procedur badania specjacji żelaza zarówno z wykorzystaniem metod spektrofotometrycznych [1], w tym równoczesnego oznaczania wybranych form żelaza w trakcie pojedynczej analizy [2], jak i z zastosowaniem układów technik łączonych HPLC-ICP OES [3] oraz HPLC-ICP MS. Przedstawione zostanie również przykładowe wykorzystanie opracowanych procedur analitycznych w badaniach procesów geologicznych (formy żelaza w osadach jako markery procesów depozycyjnych i postdepozycyjnych [4]), w badaniach żywności (potencjalna bioprzyswajalność żelaza w żywności funkcjonalnej fortyfikowanej tym pierwiastkiem [5]) czy w badaniach archeometrycznych (obecność form żelaza jako świadectwo technologii wypału ceramiki [6]).

1. P. Niedzielski, M. Zielinska-Dawidziak, L. Kozak [i in.], Food Analytical Methods, 2014, 7, 2023-2032.
2. L. Kozak, P. Niedzielski, W. Wachowiak, Microchemical Journal, 2013, 110, 54-60.
3. J. Proch, P. Niedzielski, Talanta, 2021, 231, 122403.
4. P. Niedzielski, L. Kozak, Environmental Science and Pollution Research, 2018, 25, 242-248.
5. M. Zielińska-Dawidziak, W. Białas, D. Piasecka-Kwiatkowska [i in.], Plant Foods for Human Nutrition, 2023, 78, 270-278.
6. L. Kozak, A. Michałowski, J. Proch [i in.], Molecules, 2022, 26, 18.

Technika SP-ICP-MS w badaniach akumulacji nanocząstek srebra przez grzyby herbaciane

Ewelina Pollak-Kowa^{1,2}, Katarzyna Tarasek¹, Anna Telk¹, Marcin Wieczorek¹

¹Uniwersytet Jagielloński, Wydział Chemii, Zakład Chemii Analitycznej,
ul. Gronostajowa 2, 30-387 Kraków,

²Uniwersytet Jagielloński, Szkoła Doktorska Nauk Ścisłych i Przyrodniczych, ul. prof. S. Łojasiewicza 11,
30-348 Kraków;
ewelina.kowa@uj.edu.pl

Grzyby herbaciane, które powstają jako produkt uboczny podczas fermentacji herbaty, zbudowane są głównie z drożdży, bakterii kwasu octowego i celulozy bakteryjnej tworzącej galaretowatą strukturę na powierzchni napoju.

Celuloza ta, z uwagi na swoje właściwości, znajduje zastosowanie m.in. w przemyśle papierniczym, włókienniczym, chemicznym, spożywczym, a także jako materiał opatrunkowy, ponieważ jest biokompatybilna, zapewnia nawilżenie lub wchłanianie nadmiaru wysięku, a także dopasowuje się do dowolnego kształtu i głębokości rany.¹ Brak właściwości bakteriobójczych ogranicza jednak jej zastosowanie w medycynie, stąd modyfikuje się strukturę celulozy i wprowadza do niej np. nanocząstki srebra poprzez zanurzanie w ich roztworze lub syntezę *in situ*.² W literaturowych przykładach poświęconych temu zagadnieniu brakuje jednak badań dotyczących finalnej formy nanocząstek włączonych do celulozy, które determinują jej właściwości.

Szczegółową charakterystykę nanocząstek umożliwia technika SP-ICP-MS (ang. *Single Particle-Inductively Coupled Plasma- Mass Spectrometry*), która pozwala na zdobycie informacji o rozmiarze i ilości nanocząstek w analizowanych próbkach. W analizie próbek stałych z wykorzystaniem tej techniki bardzo ważną rolę odgrywa m.in. często zaniedbywany etap ekstrakcji nanocząstek, który może mieć znaczący wpływ na ich postać, powstawanie nowych indywiduów i wynik analizy, dlatego konieczne jest opracowanie odpowiedniego sposobu przygotowania próbki do pomiarów.

Podczas wystąpienia przedstawione zostaną wyniki badań dotyczących zdolności grzybów herbacianych do akumulacji nanocząstek srebra o różnych rozmiarach, ocenionej przy wykorzystaniu techniki SP-ICP-MS. Aby kompleksowo scharakteryzować przebieg akumulacji, w trakcie prac analizie poddano zarówno roztwory nanocząstek, w których inkubowano grzyby, jak i uzyskane ekstrakty z celulozy. Dodatkowo podczas prezentacji omówiona zostanie optymalizacja etapu kluczowej dla uzyskania wiarygodnych wyników ekstrakcji.

1. L. Zheng, S. Li, J. Luo, X. Wang, *Front. Bioeng. Biotechnol.* 2020, 8, 593768

2. J. Wu, Y. Zheng, X. Wen, Q. Lin, X. Chen, Z. Wu, *Biomed. Mater.* 2014, 9, 035005

S3_11

Wykorzystanie ekstrakcji rozpuszczalnikami głęboko eutektycznymi jako alternatywnej techniki przygotowania próbek do analiz pierwiastkowychOskar Ronda, Bartłomiej Michał Cieślik, Justyna Płotka-Wasyłka*Katedra Chemii Analitycznej, Wydział Chemiczny, Politechnika Gdańska, ul. Narutowicza 11/12, 80-233 Gdańsk; oskar.ronda@pg.edu.pl*

W ostatnich latach rozpuszczalniki głęboko eutektyczne (*ang. deep eutectic solvents, DES*) zyskują coraz większe zainteresowanie jako nowoczesne i przyjazne środowisku ekstrahenty, szczególnie w obszarze chemii analitycznej. Znajdują one zastosowanie na etapie przygotowywania próbek do analiz instrumentalnych, oferując liczne korzyści w porównaniu do tradycyjnych rozpuszczalników organicznych. Do najważniejszych zalet DES należą: niska toksyczność, łatwość i szybkość ich syntezy, możliwość dostosowania właściwości fizykochemicznych do konkretnych potrzeb analitycznych, a także niski koszt wytwarzania. Dzięki tym właściwościom DES stanowią obiecującą alternatywę dla klasycznych rozpuszczalników i wpisują się w nurt zrównoważonego rozwoju oraz zielonej chemii.

Dodatkowym atutem DESs jest możliwość ich komponowania z szerokiej gamy składników o różnych właściwościach fizykochemicznych. Dzięki temu DES charakteryzują się dużą elastycznością zastosowań, szczególnie w ekstrakcji analitów z próbek o zróżnicowanej specyfice chemicznej i strukturalnej. Mimo rosnącego zainteresowania tą grupą rozpuszczalników, literatura naukowa nadal oferuje stosunkowo niewiele doniesień dotyczących ich wykorzystania jako ekstrahentów jonów metali z matryc organicznych i nieorganicznych. Potencjał DESs w tym obszarze pozostaje więc w dużej mierze niewykorzystany, co otwiera przestrzeń do dalszych badań i innowacyjnych zastosowań.

W ramach prezentowanych badań podjęto próbę wykorzystania DES, w których funkcję donorów wiązań wodorowych (HBD) pełnią wybrane kwasy karboksylowe, do ekstrakcji wybranych jonów metali oraz fosforu z matrycy nieorganicznej - popiołu powstałego w wyniku spalania osadów ściekowych.

Do syntezy DESs wykorzystywano chlorek choliny oraz betainę jako akceptory wiązań wodorowych (HBA), natomiast jako donory (HBD) zastosowano następujące kwasy karboksylowe: mlekowy, cytrynowy, pirogronowy oraz p-toluenosulfonowy.

Najwyższą efektywność ekstrakcji analitów zaobserwowano w przypadku zastosowania rozpuszczalników DES zawierających kwas p-toluenosulfonowy, osiągając odzyski niektórych pierwiastków przekraczające 90% – w porównaniu do wartości uzyskiwanych w klasycznych procedurach mineralizacji popiołów. W dalszej części projektu badawczego, dokonana zostanie optymalizacja składu rozpuszczalnika oraz procedury ekstrakcji, celem zmaksymalizowania odzysku analitów, a także walidacja i ostateczna ocena możliwości wykorzystania ekstrakcji DESs jako zamiennika mineralizacji do prezentowanych zastosowań. Mając na uwadze wyniki wstępnych badań ocenia się, że możliwe jest opracowanie procedury ekstrakcji pierwiastków z próbek popiołów z wykorzystaniem DESs, która pozwoli na uzyskanie podobnych wartości odzysku niektórych analitów w porównaniu do mineralizacji z wykorzystaniem kwasu azotowego i wody królewskiej.

Podziękowania: Autorzy pragną podziękować dr inż. Patrycji Makoś-Chełstowskiej z Katedry Inżynierii Procesowej i Technologii Chemicznej Wydziału Chemicznego Politechniki Gdańskiej za wsparcie merytoryczne związane z syntezą rozpuszczalników głęboko eutektycznych wykorzystywanych w prezentowanych badaniach.

S3_12**Proste narzędzia, złożone problemy: Układy analityczne z optoelektronicznymi detektorami jonów żelaza w analizie klinicznej**Kamil Strzelak

*Uniwersytet Warszawski, Wydział Chemii, Pasteura 1, 02-093 Warszawa;
kamil.strzelak@chem.uw.edu.pl*

Podczas wystąpienia zostaną przedstawione multikomutacyjne układy przepływowe (MCFA) oraz systemy typu Point-of-Care Testing (POCT) zintegrowane z optoelektronicznymi detektorami jonów żelaza na potrzeby analizy klinicznej. Wszystkie prezentowane systemy wykorzystują dobrze znaną reakcję pomiędzy jonami Fe^{2+} a ferrozyną, prowadzącą do powstania barwnego kompleksu.

Układy analityczne zostaną podzielone na dwie grupy. Pierwszą z nich stanowią systemy do oznaczania jonów żelaza jako głównego analitu. Umożliwiają one:

- Oznaczanie żelaza surowiczego,
- Wyznaczanie całkowitej (TIBC) i utajonej (UIBC) zdolności wiązania żelaza przez transferynę (białko osocza odpowiedzialnego za transport Fe^{3+} do tkanek). To z kolei pozwala na przeprowadzenie specjacji transferryny poprzez oznaczenie nie tylko jej całkowitego stężenia, ale także form apo- i holo.

Drugą grupę stanowią układy analityczne do pośredniego oznaczania:

- Mleczanów – zostaną zaprezentowane dwa systemy analityczne: układ MCFA do analizy surowicy krwi oraz układ POCT do analizy próbek o znacznie mniejszej dostępności (płyn mózgowo-rdzeniowy),
- Aktywności dehydrogenazy mleczanowej – całkowitej aktywności w surowicy i aktywności jej wybranych frakcji izoenzymatycznych, istotnych w diagnostyce onkologicznej.

Zastosowanie techniki ICP-MS w ocenie oddziaływania nanocząstek TiO_2 pochodzących z kosmetyków na środowisko wodne

Anna Telk¹, Ewelina Pollak-Kowa^{1,2}, Marcin Wieczorek¹

¹Uniwersytet Jagielloński, Wydział Chemii, Zakład Chemii Analitycznej,
ul. Gronostajowa 2, Kraków 30-387;

²Uniwersytet Jagielloński, Szkoła Doktorska Nauk Ścisłych i Przyrodniczych
ul. prof. S. Łojasiewicza 11, 30-348 Kraków;
anna.telk@uj.edu.pl

Nanocząstki dwutlenku tytanu (TiO_2) są powszechnie stosowane w kosmetykach, zwłaszcza w tych dedykowanych ochronie przeciwśłonecznej [1]. Badania wskazują iż przy ich aplikacji na zdrową skórę nie przenikają one do głębszych warstw naskórka, jednakże istnieje ryzyko ich przedostania się do środowiska wodnego poprzez spłukiwanie kosmetyku podczas kąpieli. W środowisku wodnym i obecności promieniowania UV, TiO_2 wykazuje właściwości fotokatalityczne, generując reaktywne formy tlenu (ROS), które mogą rozkładać złożone związki organiczne. Choć właściwości te są wykorzystywane w technologiach oczyszczania wody, ich obecność w naturalnych zbiornikach wodnych może prowadzić do niepożądanych efektów, takich jak zaburzenia równowagi mikrobiologicznej i chemicznej ekosystemu. Z uwagi na popularności kosmetyków zawierających filtry mineralne istnieje potrzeba monitorowania ich potencjalnego wpływu na jakość wody i funkcjonowanie ekosystemów wodnych, zwłaszcza w miejscach intensywnie użytkowanych w celach rekreacyjnych. Badania prowadzono na próbkach pobranych z kąpieliska Zakrzówek w Krakowie, utworzonego w starym wapiennym kamieniołomie po zalaniu go wodami głębinowymi.

Ocenę oddziaływania nanocząstek TiO_2 na środowisko wodne przeprowadzono przy wykorzystaniu techniki spektrometrii mas z jonizacją w plazmie sprzężonej indukcyjnie (ICP-MS). W prezentacji przedstawione zostaną etapy optymalizacji procedury oznaczenia tytanu w trybie standardowym oraz w trybie pojedynczej cząstki (*single particle*) z uwzględnieniem różnych gazów reakcyjnych (np. podtlenku azotu i amoniaku). Ocenione zostaną także warunki przechowywania próbek jak i ich wstępnego przygotowania do analizy.

1. B. Drèno, A. Alexis, B. Chuberre, M. Marinovich, JEADV 2019, 33, 34.
2. B. Bocca, S. Caimi, O. Senofonte, A. Alimonti, F. Petrucci, Sci. Total Environ. 2018, 630, 922.

Badania przeprowadzono w ramach projektu „Ocena skali emisji i oddziaływania na środowisko nanocząstek TiO_2 i ZnO uwalnianych do wód powierzchniowych wskutek działalności człowieka” w ramach Programu Strategicznego Inicjatywa Doskonałości w UJ.

Zastosowanie wielodetektorowej spektrometrii mas i ablacji laserowej do badania zjawiska frakcjonowania izotopów magnezu podczas transportu przez membranę jonoselektywną

A. Tupys¹, M. Maj-Żurawska¹, A. Palińska-Saadi¹, J. Karasiński¹, L. Halicz^{1,2}, A. Jagielska¹,
B. Wagner¹, A. Lewenstam³, E. Bulska¹

¹Uniwersytet Warszawski, Centrum Nauk Biologiczno-Chemicznych, Żwirki i Wigury 101, 02-089 Warszawa, atupys@cnbc.uw.edu.pl;

²Służba Geologiczna Izraela, ul. Y. Leybowitz 32., 9692100 Jerozolima, Izrael;

³Akademia Górniczo-Hutnicza im. Stanisława Staszica w Krakowie, Wydział Inżynierii Materiałowej i Ceramiki, Al. Mickiewicza 30, 30-059 Kraków

Rozwój wielodetektorowej spektrometrii mas z jonizacją w plazmie (MC-ICP-MS) umożliwił prowadzenie wysoce precyzyjnej analizy izotopowej magnezu w nowych dziedzinach badań. Przykładem jest badanie podziału izotopów Mg pomiędzy dwie współistniejące fazy w próbkach o pochodzeniu roślinnym, zwierzęcym, a nawet ludzkim. Takie zjawisko frakcjonowania odkryto m.in. podczas transportu Mg do komórek cyjanobakterii, większej efektywności pobierania ²⁶Mg do nerek ryb morskich, czy obserwacji odmiennego kierunku frakcjonowania izotopów Mg w roślinach o różnym mechanizmie wiązania węgla (C3 i C4). Do tej pory zakładano zależność składu izotopowego Mg wewnątrz komórek od szybkości wiązania Mg w przedziałach wewnątrzkomórkowych i stosunku szybkości transportu magnezu do wewnątrz i na zewnątrz komórki [1]. Aby zdobyć poszerzoną wiedzę na temat mechanizmów transportu jonów Mg przez błonę komórkową w pierwszej kolejności konieczne jest przeprowadzenie bardziej zaawansowanych badań frakcjonowania izotopów Mg podczas przechodzenia przez membranę zbudowaną ze związków syntetycznych, odtwarzającą zdolność błony biologicznej do transportowania Mg.

Celem badania była ocena procesu transportu magnezu przez membranę selektywną na jony Mg. Skonstruowano układ z membraną jonoselektywną zawierającą jonofor magnezowy (ETH 5220), sól lipofilową (tetra-p-chlorofenyloboran potasu), plastyfikatory (chloroparafina, o-NPPE) i matrycę polimerową polichlorku winylu (PVC), która oddzielała roztwór soli magnezu od roztworu zawierającego sól wapnia. Przeprowadzono analizę pierwiastkową i izotopową roztworów po obu stronach membrany, a także samej powierzchni membrany i jej wnętrza. Zbadano zmiany stężeń Mg i Ca w roztworach po obu stronach membrany, aby sprawdzić, czy jony tych metali są transportowane z jednej strony na drugą. Zastosowano technikę MC-ICP-MS w pomiarach stosunków izotopowych Mg w tym roztworze, aby wskazać możliwe frakcjonowanie izotopów Mg podczas transportu przez membranę. Do porównania składu wapnia i magnezu na powierzchni membrany przed i po eksperymencie oraz rozmieszczenia tych pierwiastków w membranie w wybranych punktach zastosowano spektrometrię mas z ablacją laserową i jonizacją w plazmie (LA-ICP-MS). Stwierdzono, że podczas przejścia Mg przez membranę jego izotopy ulegają frakcjonowaniu, a roztwór wzbogaca się w lżejszy izotop ²⁴Mg.

1. A. Tupys, M. Maj-Żurawska, A. Palińska-Saadi, J. Karasiński, L. Halicz, A. Jagielska, B. Wagner, A. Lewenstam, E. Bulska, *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*, 2025, 228, 107182.

Badania dofinansowane przez Narodowe Centrum Nauki (NCN) w ramach projektów MINIATURA-6 nr 2022/06/X/ST4/00343 oraz PRELUDIUM 20 nr 2021/41/N/ST4/03218.

Antybiotyki ostatniej szansy w ściekach szpitalnych – jaka jest skala zanieczyszczenia w Polsce?

Joanna Wilk, Sylwia Bajkacz

*Katedra Chemii Nieorganicznej, Analitycznej i Elektrochemii, Wydział Chemiczny, Politechnika Śląska;
joanna.wilk@polsl.pl*

Odkrycie leków przeciwbakteryjnych to jedno z najważniejszych osiągnięć medycyny, które zrewolucjonizowało leczenie infekcji bakteryjnych. Jednak ich niewłaściwe stosowanie oraz nadużywanie zarówno u ludzi, jak i zwierząt, sprzyja selekcji szczepów opornych na ich działanie. Zjawisko to jest szczególnie niebezpieczne w przypadku oporności mikroorganizmów na wiele antybiotyków jednocześnie, co wiąże się bezpośrednio ze zmniejszeniem możliwości i wzrostem kosztów leczenia. Kluczowe znaczenie w takiej sytuacji mają antybiotyki ostatniej szansy, które są ostateczną opcją terapeutyczną, a w związku z tym ochrona ich przed utratą funkcjonalności powinna być jednym z nadrzędnych celów krajowych i międzynarodowych polityk zdrowotnych. W celu ułatwienia racjonalnej kontroli stosowania antybiotyków Światowa Organizacja Zdrowia opracowała klasyfikację AWARe, dzielącą je na trzy grupy: Access, Watch i Reserve, uwzględniając ryzyko powstawania oporności. Trzecia grupa obejmuje farmaceutyki wykorzystywane wyłącznie w przypadku ciężkich infekcji, gdy inne sposoby leczenia zawiodły. Ze względu na swoje znaczenie są to leki stosowane głównie w warunkach szpitalnych. Nie istnieją w Polsce wymagania prawne, które nakładałyby na szpital konieczność instalacji lokalnych oczyszczalni, stąd ścieki medyczne łączą się z komunalnymi i trafiają do miejskich oczyszczalni ścieków. Konwencjonalne metody oczyszczania ścieków nie zapewniają całkowitego usunięcia farmaceutyków, które przedostają się do środowiska, a w przypadku antybiotyków sprzyjają rozprzestrzenianiu oporności bakterii.

Celem badań było oznaczenie wybranych antybiotyków rezerwowych (aztreonam, linezolid, ceftazydym, meropenem, tygecyklina, fosfomycyna, waborbaktam i cilastatyna) w ściekach pochodzących z 64 polskich szpitali publicznych, z wykorzystaniem chromatografii cieczowej sprzężonej z tandemowym spektrometrem mas (LC-MS/MS). Wstępnie opracowano procedurę ekstrakcji do fazy stałej (SPE), a po walidacji metoda SPE-LC-MS/MS została zastosowana do analizy próbek rzeczywistych pobieranych w dwóch sezonach – zimowym i letnim. Wybrane antybiotyki rezerwowe występowały w ściekach w stężeniach od 1 ng/l do 56 µg/l (poza tygecykliną). Szczególnie niepokojące jest to, że jedynie w przypadku jednego szpitala w sezonie letnim nie stwierdzono obecności żadnego z analitów. Wyniki badań wskazują na istotny problem zanieczyszczenia ścieków szpitalnych antybiotykami ostatniej szansy, co podkreśla konieczność wprowadzenia monitoringu, optymalizacji metod oczyszczania oraz wdrażania działań mających na celu ograniczenie ich przedostawania się do środowiska.

1. J. Wilk, S. Bajkacz, Crit. Rev. Anal. Chem. 2024, 1–19.

Badania sfinansowano z projektu NCN (OPUS 23) nr 2022/45/B/NZ7/00793

Analiza odpadów cukrowniczych i olejarskich pod kątem ich zastosowania do produkcji pasz wysokobiałkowych

Izabela A. Witońska¹, Michał J. Binczarski¹, Małgorzata I. Szynkowska-Jóźwik¹,
Aleksandra Pawlaczyk¹, Jan Piotrowski², Szymon Nowak², Ewa Wiktorowska-Sowa²

¹Politechnika Łódzka, Instytut Chemii Ogólnej i Ekologicznej, ul. Żeromskiego 116, 90-924 Łódź;

²Oddział Krajowej Grupy Spożywczej S.A. "Cukrownia Dobrzelin", ul. W. Jagiełły 92, 99-319 Dobrzelin;

W kampanii cukrowniczej 2024/2025, w 17 cukrowniach w Polsce, wyprodukowano ok. 2,6 mln ton cukru, przerabiając 18 mln ton buraków cukrowych. Z 1 tony surowca otrzymano ok. 0,5 t mokrych wysłodków o wilgotności 75-80%, które przekazano plantatorom zgodnie z umowami. Wysłodki buraczane są wykorzystywane jako pasza objętościowa w hodowli zwierząt, ale z uwagi na malejącą liczbę hodowanych zwierząt w Polsce i wzrost arealu upraw buraków cukrowych, zaczynają stanowić kłopotliwy odpad w gospodarce cukrowni. Mokre wysłodki buraczane są niestabilne mikrobiologicznie i muszą być konserwowane poprzez kiszenie w pryzmach (u plantatorów) lub jeśli nie zostaną odebrane - suszenie (w cukrowni). Średni skład suchego peletu wysłodkowego jest następujący: sucha masa 89%, białko surowe 8-9%, JPM 0,90, NJ NEL 6,4, włókno surowe 19%, tłuszcz surowy 1%, ADF 21%, NDF 37%, popiół 5,4%, wapń 0,9%, fosfor 0,11%. Wysłodki nie dostarczają zwierzętom wystarczającej ilości białka, witamin oraz makro- i mikroelementów, stąd dieta musi być wzbogacana w wysokobiałkowe preparaty paszowe (np. importowaną śrutę sojową: białko 46%, sucha masa 96%, tłuszcz 2%, włókno 4%) i suplementy mineralne.

W Politechnice Łódzkiej opracowano metodę wytworzenia pasz wysłodkowych o parametrach porównywalnych z paszami sojowymi. Wzbogacanie paszy w białko realizowane jest na kilka sposobów, np. poprzez dodatek odpadów przemysłu olejarskiego. Śruta i makuch rzepakowy (wg GUS produkcja rzepaku w Polsce w 2024 r. - 3,3 mln ton), zawiera białko (śruta 35-38%, makuch 32-33%), strawny błonnik (10-12%), tłuszcze (2-3%) oraz składniki mineralne (m.in.: wapnia, fosforu, potasu, magnezu, cynku i miedź). Wysłodki buraczane i/lub śrutę rzepakową można dodatkowo wzbogacić białkiem mikrobiologicznym [1]. Do hodowli drożdży lub bakterii mlekowych można wykorzystać hydrolizaty wysłodkowe lub melas. Mikro i makroelementy można, natomiast, wprowadzić do preparatu paszowego poprzez dodatek wapna defekosaturacyjnego.

W komunikacie omówiona zostanie opracowana metoda wytwarzania preparatu wysłodkowego paszowego wzbogaconego w białko mikrobiologiczne o parametrach zbliżonych do śruty sojowej. Przedstawione zostaną wyniki badań surowców cukrowniczych (wysłodków buraczanych, wapna defekosaturacyjnego i melasu) oraz śruty rzepakowej, ze szczególnym uwzględnieniem zmienności sezonowej poszczególnych surowców. Przedstawione zostaną metody badań i wyniki analiz preparatów paszowych po poszczególnych etapach technologicznych: hydrolizie kwasowej, hydrolizie enzymatycznej, hodowli drożdży. Na zakończenie zaprezentowane zostaną wyniki testów skarmiania kurcząt brojlerów zdrożdżowaną paszą wysłodkową w porównaniu ze śrutą sojową.

1. P. Dziugan, J. Berłowska, M. Binczarski, I. Witońska, J. Piotrowski, L. Kwiatkowski, S. Nowak, PL 431409 B1 Sposób wytwarzania biokomponentu paszowego, biokomponent paszowy otrzymany tym sposobem i jego zastosowanie

Wykrywanie fałszowania suplementów diety zawierających żeń-szeń przy użyciu elektronicznego języka

Małgorzata Wesoły¹, Michał Szymczukiewicz¹, Agnieszka Kalicka²,
Joanna Giebułtowicz², Wojciech Wróblewski¹

¹ Katedra Biotechnologii Medycznej, Wydział Chemiczny,

Politechnika Warszawska, ul. Noakowskiego 3, 00-664 Warszawa;

² Zakład Chemii Leków, Analizy Farmaceutycznej i Biomedycznej, Wydział Farmaceutyczny,
Warszawski Uniwersytet Medyczny, ul. Banacha 1, 02-097 Warszawa;
wojciech.wroblewski@pw.edu.pl

Suplementy diety stanowią ważną grupę powszechnie stosowanych produktów spożywczych, których intensywny wzrost popularności obserwowany jest w ostatnich latach. W odróżnieniu od produktów leczniczych, nie podlegają ściśle określonym wymaganiom jakościowym, a więc ich skład może znacznie różnić się od deklarowanego. Ich bezpieczeństwo i skuteczność działania zależą od wykorzystania m.in. substancji roślinnych o potwierdzonej tożsamości oraz obecności w określonej dawce substancji czynnych. Poza zafałszowaniami wynikającymi z zastosowania innego niż deklarowany gatunek rośliny, znane są przypadki dodawania do suplementów diety substancji niedozwolonych. Do wykrywania zafałszowań suplementów diety zawierających substancje roślinne stosuje się chromatografię cieczową z detekcją UV, chromatografię cieczową i gazową sprzężoną ze spektrometrią mas czy elektroforezę kapilarną. Ponieważ analiza próbek tymi technikami jest dość kosztowna i czasochłonna, poszukiwane są szybkie metody przesiewowe, pozwalające na rozpoznanie potencjalnie sfałszowanych suplementów do dalszych badań analitycznych.

Celem badań była ocena efektywności multisensorowego urządzenia tzw. elektronicznego języka do rozpoznawania zafałszowania wybranych suplementów diety. Elektroniczny język jest narzędziem analitycznym do rozpoznawania i klasyfikacji próbek ciekłych o złożonym składzie. Łączy matrycę czujników o częściowej selektywności z blokiem rozpoznawania obrazu – metodami chemometrycznymi, które przetwarzają sygnały matrycy generując tzw. cyfrowy odcisk palca (*fingerprint*), na podstawie którego próbka jest rozpoznawana i klasyfikowana. Do tej pory powstało kilkanaście laboratoryjnych oraz dwa komercyjne prototypy urządzeń, które znajdują zastosowanie w kontroli jakości w przemyśle spożywczym, monitorowaniu procesów przemysłowych, ochronie środowiska, czy diagnostyce medycznej. Jako modelowe suplementy diety wybrano preparaty zwiększające potencję, zawierające korzeń żeń-szenia właściwego (*Panax ginseng*), dość często fałszowane dodatkiem cytrynianu sildenafilu (związku stosowanego w produktach farmaceutycznych, takich jak Viagra). Próbki kilku komercyjnych preparatów nie zawierających substancji niedozwolonych oraz próbki tych samych produktów sztucznie zafałszowanych substancją farmakologicznie czynną – cytrynianem sildenafilu, poddano analizie za pomocą opracowanego elektronicznego języka, obejmującego sensory potencjometryczne o odpowiednio dobranych warstwach jonoczułych, jak również techniki referencyjnej – chromatografii cieczowej sprzężonej ze spektrometrią mas (LC-MS). Dane pomiarowe analizowano za pomocą wybranych metod chemometrycznych m.in.: nienadzorowanej metodzie PCA oraz nadzorowanych klasyfikatorów, a rezultaty korelowano z wynikami uzyskanymi z wykorzystaniem techniki LC-MS.

Nowy polimerowy sorbent do selektywnej ekstrakcji jonów Pd(II), Pt(IV) i Rh(III) ze zużytych katalizatorów samochodowych

Elżbieta Zambrzycka-Szelewa¹, Magda Zabielska-Konopka², Diana M. Bobrowska¹, Beata Godlewska-Żyłkiewicz¹

¹ Wydział Chemii, Uniwersytet w Białymstoku, ul. Ciołkowskiego 1K, 15-245 Białystok;

² Szkoła Doktorska, Uniwersytet w Białymstoku, ul. K. Ciołkowskiego 1K, 15-245 Białystok;
elazamb@uwb.edu.pl

Platynowce (Pd, Rh, Pt, Ru) są szeroko stosowane w przemyśle motoryzacyjnym, elektrycznym, elektronicznym, chemicznym i medycznym. Największe ich ilości zużywa przemysł motoryzacyjny do produkcji katalizatorów samochodowych (84 % Pd, 89 % Rh i 44 % Pt). Kosztowny proces wydobywania metali szlachetnych, kurczące się rezerwy, a przede wszystkim ich szerokie wykorzystanie w wielu sektorach gospodarki sprawiły, że Komisja Europejska w 2011 r. zaliczyła je do grupy krytycznych surowców mineralnych (ang. Critical Raw Materials, CRMs), bez których rozwój nowoczesnych technologii jest niemożliwy. Zaczęto ograniczać zużycie metali szlachetnych, poszukiwać bardziej zrównoważonych metod ich produkcji oraz odzyskiwania z antropogenicznych surowców wtórnych [1].

Platynowce z katalizatorów samochodowych odzyskiwane są na skalę przemysłową tradycyjnymi metodami pirometalurgicznymi oraz hydrometalurgicznymi. Obie metody są bardzo kosztowne i charakteryzują się niską selektywnością, przez co często konieczne jest stosowanie dodatkowego etapu wydzielania platynowców. Proces ten może być realizowany za pomocą ekstrakcji do fazy stałej opartej na nowych wysoce selektywnych polimerach.

W pracy przedstawione zostaną właściwości fizykochemiczne i sorpcyjne nowego sorbentu - polimeru przeznaczonego do jednoczesnego wydzielania jonów Pd(II), Pt(IV) i Rh(III). Sorbent otrzymano metodą polimeryzacji wolnorodnikowej w masie stosując kwas 2-tiobarbiturowy (TBA) jako ligand oraz 1-winyloimidazol (1-VIm) i dimetakrylan glikolu etylowego (EGDMA) jako monomery funkcyjne i sieciujące. Skład polimeru, obecność na jego powierzchni charakterystycznych grup funkcyjnych oraz powstałych wiązań z jonami platynowców potwierdzono za pomocą analizy elementarnej, spektroskopii FTIR oraz Ramana. Badania właściwości sorpcyjnych polimeru, prowadzone w układzie modelowym, zawierającym jednocześnie trzy jony (Pd(II), Pt(IV) i Rh(III)) pozwoliły wyznaczyć warunki (pH = 1,8; temperatura = 60 °C; czas ekstrakcji 15 min), w których jednoczesne i efektywne zatrzymywanie palladu ($101 \pm 0,9\%$), platyny ($100 \pm 0,9\%$) i rodu ($69,9 \pm 3,6\%$) było możliwe. Wyznaczono parametry kinetyczne i równowagowe procesu sorpcji platynowców stosując liniowe postaci modeli kinetycznych pseudo-pierwszego i pseudo-drugiego rzędu oraz modeli izoterm Langmuira, Freundlicha, Temkina i Dubinina-Raduschkevicha. Polimerowy sorbent cechujący się wysoką selektywnością w stosunku do jonów Pd(II), Pt(IV) i Rh(III) zastosowano do ich wydzielania z kwasowych ekstraktów próbek zużytych katalizatorów samochodowych. Stężenie Pd, Pt i Rh we wszystkich roztworach oznaczano zwalidowaną metodą sekwencyjną w płomieniu (HR-CS FAAS) [2].

1. L. MacDonald, D. Zhang, A. Karamalidis, RCR. 2024, 205, 107590

2. M. Zabielska-Konopka, E. Zambrzycka-Szelewa, Z. Kowalewska, B. Godlewska-Żyłkiewicz, Talanta 2025, 281, 126894

Sesja S4

Analityka w Kryminalistyce

S4_1

Badania nad opracowaniem sensora elektrochemicznego dedykowanego do analizy związków z grupy kannabinoidówAnna Bonczyk^{1,2}, Renata Wietecha-Postuszny²¹ Szkoła Doktorska Nauk Ścisłych i Przyrodniczych, Uniwersytet Jagielloński,
Łojasiewicza 11, 30-348 Kraków;² Wydział Chemii, Uniwersytet Jagielloński, Gronostajowa 2, 30-387 Kraków;
anna.bonczyk@doctoral.uj.edu.pl

Konopie indyjskie należą do najczęściej stosowanych w Europie nielegalnych środków odurzających. Ich głównymi składnikami są Δ^9 -tetrahydrokannabinol (Δ^9 -THC), związek charakteryzujący się działaniem psychoaktywnym oraz kannabidiol (CBD), który nie posiada takich właściwości. W dzisiejszych czasach na rynku komercyjnym dostępnych jest wiele legalnych produktów zawierających głównie tę drugą substancję (np. oleje konopne, suplementy diety, liquidy do e-papierosów), podczas gdy stężenie Δ^9 -THC w tych produktach jest minimalne lub niewykrywalne. W wielu krajach zalegalizowano leczniczą marihuanę w celach medycznych, jednakże jej rekreacyjne nadużywanie nadal pozostaje istotnym problemem dla zdrowia publicznego. Psychoaktywne działanie Δ^9 -THC przejawia się poprzez znaczny wpływ na sprawność psychomotoryczną oraz upośledzenie systemu nerwowego, co ma kluczowe znaczenie w kontekście wypadków drogowych lub spraw kryminalnych. W związku z tym istnieje rosnące zapotrzebowanie na rozwój szybkich, prostych i przenośnych testów umożliwiających jakościową i ilościową analizę próbek biologicznych i roślinnych do celów kryminalistycznych.¹

Systemy Lab-On-Chip (LOC), dzięki szybkiemu postępowi technologicznemu, stanowią dynamicznie rozwijającą się dziedzinę chemii analitycznej, łączącą miniaturyzację, funkcjonalność oraz zgodność z zasadami Zielonej Chemii Analitycznej.² Celem przedstawionych badań było opracowanie sensora elektrochemicznego dedykowanego do analizy substancji z grupy kannabinoidów. Rolę czujnika pełni elektroda sitodrukowana, a jako technikę detekcyjną wykorzystano pulsową woltamperometrię różnicową (DPV). Kluczowym etapem badań była optymalizacja warunków pomiarowych oraz parametrów metody; przeprowadzono porównanie podejścia jednoczynnikowego oraz wieloczynnikowego, co pozwoliło na dobór optymalnych parametrów pomiarowych (potencjału impulsu, czasu impulsu, czasu między impulsami, parametrów zatężania) z uwzględnieniem ich możliwych wzajemnych interakcji.³ Wyznaczono parametry analityczne metody, takie jak granice wykrywalności i oznaczalności, zakres liniowy, precyzja oraz dokładność. Przydatność opracowanej metody została potwierdzona badaniami próbek rzeczywistych zawierających substancje z grupy kannabinoidów.

1. Pholsiri, T., Lomae, A., Pungjunun, K., Vimolmangkang, S., Siangproh, W., & Chailapakul, O., *Sensors and Actuators B: Chemical*, 2022, 355, 131353.
2. Yáñez-Sedeño, P., Agüí, L., Campuzano, S., & Pingarrón, J. M., *Biosensors*, 2019, 9(4), 127.
3. Moro, G., Silvestri, A., Ulrici, A., Conzuelo, F., & Zanardi, C., *Journal of Solid State Electrochemistry*, 2024, 28(3), 1403-1415.

S4_2**Mikrofluidyczne układy analityczne na bazie papieru filtracyjnego do oznaczania jonów metali**Marta Fiedoruk-Pogrebniak*Uniwersytet Warszawski, Wydział Chemii, ul. Pasteura 1, 02-093 Warszawa;
marta.fiedoruk@uw.edu.pl*

Mikrofluidyczne układy analityczne są coraz powszechniej rozwijane i znajdują coraz szersze zastosowania w ostatnich latach. Głównymi ich zaletami przyczyniającymi się do szybkiego rozwoju są niski koszt wytworzenia, łatwość modyfikacji, prostota użycia, a także biokompatybilność i łatwość utylizacji. Mogą być one wykorzystywane w diagnostyce medycznej, analityce środowiska czy kryminalistyce. We wszystkich wymienionych sferach ważnymi analitami są jony metali, które mogą być oznaczane z wykorzystaniem zarówno metod optycznych, jak i elektrochemicznych [1].

W prezentacji zostaną przedstawione przykłady mikrofluidycznych układów analitycznych wytworzonych w strukturze papieru filtracyjnego do oznaczania takich metali jak np. żelazo(II), cynk, mangan(II), nikiel(II). Jony metali w układach papierowych oznaczane były fotometrycznie i/lub potencjometrycznie. Strefy nanoszenia próbek/wzorców, strefy reakcji/detekcji wyznaczono woskiem (druk z użyciem drukarki stałoodrątkowej) lub wycięto. Poza jednoanalitowymi układami zaprezentowany zostanie układ dedykowany do jednoczesnego oznaczania trzech jonów metali z wykorzystaniem skanera jako detektora [2,3].

1. Y. Xu; M. Liu; N. Kong, J. Liu, (2016). *Microchim. Acta* 2016, 183, 1521-1542.
2. M. Fiedoruk-Pogrebniak, *Sci. Rep.* 2024, 14, 13635
3. B. Rozbicka, R. Koncki, M. Fiedoruk-Pogrebniak, *Molecules* 2024, 29, 4805

Badania zostały sfinansowane przez Narodowe Centrum Nauki (projekt OPUS NCN 2022/45/B/ST4/01463).

S4_3

**Oznaczanie grupy kannabinoidów metodą HPLC-PDA
w olejkach konopnych przeznaczonych dla ludzi i zwierząt**

Małgorzata Herman, Radosław Porada,
Monika Wójcik, Wiktor Krawczyk, Wojciech Piekoszewski
*Zakład Chemii Analitycznej, Wydział Chemii, Uniwersytet Jagielloński,
ul. Gronostajowa 2, 30-387 Kraków;
malgorzata.herman@uj.edu.pl*

Rośliny konopi, należące do rodziny *Cannabaceae*, to dwa gatunki: *Cannabis sativa* L., (konopie włókniste), oraz *Cannabis indica*, (marihuana) ¹. Konopie uprawiane są od wielu lat w różnych celach. Podczas gdy marihuana jest owiana złą sławą i znana jest przede wszystkim jako narkotyk, *Cannabis sativa* L. jest wykorzystywana w różnych gałęziach przemysłu, takich jak przemysł tekstylny, kosmetyczny i spożywczy. Obie rośliny wytwarzają kilka grup związków, wśród których obecne są fitokannabinoidy takie jak niepsychoaktywne: CBD, CBDA, CBG, CBGA, CBN, CBC, THCV i THCA-A, ale również - Δ^9 -THC wykazujący właściwości psychoaktywne. Ponadto kannabinoidy wykazują różnorodne właściwości terapeutyczne. CBD zyskuje w ostatnim czasie na popularności ze względu na działanie przeciwzapalne i przeciwbólowe, a to znalazło zastosowanie w leczeniu np. padaczki czy zaburzeń ruchu ². CBDA wykazuje aktywność w zwalczaniu stanów zapalnych, lęku lub nudności³. CBG działa jak środek przeciwbakteryjny i przeciwdrobnoustrojowy⁴. Obecnie produkty zawierające kannabinoidy zyskują na popularności, a rynek komercyjny w Polsce jest pełen różnych produktów konsumpcyjnych, od kosmetyków lub produktów spożywczych po oleje konopne. Dostępne są dwa rodzaje tych olejów. Jeden z nich zawiera zaledwie kilka kannabinoidów wymienionych przez producenta, drugi nazywany jest „Full Spectrum”, co oznacza, że jest więcej kannabinoidów niż wymieniono. Ponadto na polskim rynku zyskują na popularności oleje konopne dla zwierząt. W proponowanej metodzie oznaczenia wykorzystuje się ekstrakcję ciecz-ciecz i wysokosprawną chromatografię cieczową z detektorem z matrycą fotodiodową. Wykorzystano ją do oznaczania ośmiu kannabinoidów (CBD, CBDA, CBGA, CBG, THCV, CBN, Δ^9 -THC, THCA-A) w olejkach konopnych. Analizowany materiał poddano ekstrakcji etanolem i wykonywano analizę HPLC przy użyciu fazy ruchomej składającej się z kwasu octowego i acetonitrylu. Dla każdego analitu uzyskano zakres liniowy 0,625-10 $\mu\text{g}/100\text{ mg}$ matrycy olejowej ze współczynnikiem korelacji $R > 0,9990$. Ponadto określono podstawowe parametry walidacyjne. Przy dwóch poziomach stężeń dokładność i precyzja były zgodne z tolerancją $\pm 15\%$. LOD i LOQ osiągały wartości, odpowiednio: od 0,084 do 0,314 [$\mu\text{g}/100\text{ mg}$] oraz 0,280-1,048 [$\mu\text{g}/100\text{ mg}$]. Zawartość interesujących analitów w olejkach oznaczono odpowiednio: CBD od 0,23 do 23,92% i 1,85-4,79%, CBDA (0,003-2,10%), CBGA (0,001-2,21%), CBG (0,002-2,96%), THCV (0,0007-0,02%), CBN (0,001-0,15%), Δ^9 -THC (0,001-1,65%), THCA-A (0,01-0,03%). Skuteczność zastosowanej metody oznaczenia porównano z bieżącymi doniesieniami z literatury fachowej dotyczącymi podobnych materiałów kannabinoidowych.

1. L. Song, G. Meyer, E. Adejumo, E. Jovanovich, L. LeBlanc, J. Provis,., Food Chem. 2023, 417, 135819
2. T.E. Sivesind, J. Maghfour, H. Rietchek, K. Kamel, A.S. Malik, R.P., JID Innov, 2022, 2, 100095.
3. K. Madej, G. Kózka, M. Winiarski, W. Piekoszewski, Separations, 2020, 7, 1–10.
4. R. Nachnani, W.M. Raup-konsavage, K.E. Vrana, J Pharmacol Exp Ther, 2021, 376, 204–212.

S4_4**„Wieczne” zanieczyszczenia chemiczne w płynach do e-papierosów: ocena zawartości bisfenoli i substancji per- i polifluoroalkilowych**

Paweł Kubica, Dominika Osiecka, Khrystyna Vakh, Tomasz Majchrzak

*Katedra Chemii Analitycznej, Wydział Chemiczny, Politechnika Gdańska, ul. G. Narutowicza 11/12,
80-233 Gdańsk
pawkubic@pg.edu.pl*

Papierosy elektroniczne zyskały ogromną popularność na całym świecie, jednak obecność szkodliwych zanieczyszczeń w płynach do nich nadal jest niedostatecznie zbadana. Przedstawione badania zawierają kompleksową ocenę zawartości bisfenoli (BP) [1] oraz substancji per- i polifluoroalkilowych (PFAS) [2] w płynach do e-papierosów. W tym celu wykorzystano zaawansowane techniki analityczne umożliwiające dokładne oznaczenie tych związków. Porównano trzy techniki przygotowania próbek do oznaczenia 12 bisfenoli: ekstrakcję do fazy stałej naniesionej na tkaninę (FPSE), ekstrakcję wspomaganą ultradźwiękami z zastosowaniem membrany (UASE-PMS) oraz ekstrakcję do fazy stałej (SPE) z polimerami z odciskiem molekularnym. Najwyższą czułość i precyzję osiągnięto dla metody wykorzystującej technikę UASE-PMS, osiągając granice wykrywalności poniżej 0,90 ng/ml. W każdym z badanych płynów wykryto bisfenol A w zakresie od 4,48 do 14,73 ng/ml. Przeprowadzono również analizę płynów pod kątem ich zanieczyszczenia 18 związkami z grupy PFAS z wykorzystaniem metody opartej na technice SPE. W obu przypadkach na etapie oznaczeń wykorzystano chromatografię cieczową sprzężoną z tandemową spektrometrią mas (HPLC-MS/MS). Spośród 31 przebadanych próbek płynów do e-papierosów, aż 84% zawierało PFAS, przy czym najwyższe stężenia (>25 pg/ml) stwierdzono dla takich związków jak PFBS, PFHxA oraz GenX. Co istotne, można powiązać obecność i stężenie związków z grupy PFAS z zawartością nikotyny w płynach co budzi istotne obawy związane z narażeniem użytkowników na te związki. Wyniki badań podkreślają konieczność stosowania rygorystycznych podejść analitycznych w ocenie bezpieczeństwa chemicznego produktów do e-palenia. Biorąc pod uwagę bisfenole, które zaburzają gospodarkę hormonalną oraz trwałość środowiskową PFAS, zasadne byłoby rozpoczęcie dyskusji na temat wprowadzenia regulacji, tak jak w przypadku żywności czy wody, w celu ograniczenia potencjalnych zagrożeń zdrowotnych związanych z używaniem e-papierosów.

1. P. Kubica, D. Osiecka, A. Kabir, N P. Kalogiouri, V. F. Samanidou, Talanta, 2025, 283, 127096
2. P. Kubica, T. Majchrzak, C. Vakh, Sci. Total Environ., 2025, 960, 178297

Dziękuję Dominice, Tomkowi i Christinie za nieocenioną pomoc oraz wspólną pracę, pełną wyzwań i sukcesów. Wyrazy wdzięczności kieruję również do całego zespołu Katedry Chemii Analitycznej za wsparcie i inspirującą atmosferę badawczą. Szczególne podziękowania składam prof. dr. hab. inż. Piotrowi Konieczce za umożliwienie mi udziału w tej Konferencji.

S4_5

Modele PARAFAC i Tucker w analizie danych typu multiway z wykorzystaniem modeli ilorazu wiarygodności

Agnieszka Martyna¹, Eugenio Alladio², Monica Romagnoli³, Fabrizio Malaspina⁴, Marco Pazzi²

¹ Zespół Chemii Sądowej, Instytut Chemii Uniwersytetu Śląskiego w Katowicach

² Department of Chemistry, University of Turin, Włochy;

³ Department of Chemical, Pharmaceutical and Agricultural Science, University of Ferrara, Włochy;

⁴ Turin Fire Brigade, Turyn, Włochy;

agnieszka.martyna@us.edu.pl

Olej napędowy jest substancją używaną nie tylko w motoryzacji. Często pojawia się jako substancja wykorzystywana do podpażeń ze względu na łatwą dostępność oraz skuteczność w wywołaniu pożaru. Dochodzenie w sprawach o podpalenie koncentruje się na porównaniu pozostałości po pożarze z substancją zabezpieczoną w posiadaniu domniemanego sprawcy. Celem analizy jest ustalenie, czy pożar mógł zostać spowodowany użyciem tej konkretnej zabezpieczonej substancji. Największym wyzwaniem jest wówczas zmiana składu próbek pobranych z pozostałości po pożarze w wyniku spalania w stosunku do oryginalnej substancji wykorzystanej do podpalenia [1]. Uzyskanie odpowiedzi na pytanie, czy porównywane próbki, najprawdopodobniej zwietrzałe w różnym stopniu, pochodzą z tego samego źródła, czy nie, wymaga oceny podobieństwa próbek w kontekście częstości występowania ich cech. Podobieństwo między cechami rzadkimi jest dużo cenniejsze niż między cechami popularnymi, gdyż prawdopodobieństwo, że podobieństwo to zaistniało przez przypadek jest niewielkie. Europejska Sieć Instytutów Nauk Sądowych (ENFSI) rekomenduje wykorzystanie modeli ilorazu wiarygodności (ang. likelihood ratio (LR)) do oceny, czy próbki mogą pochodzić z tego samego źródła [2]. Badania przeprowadzono dla próbek oleju napędowego, zwietrzałych w różnym stopniu w sposób kontrolowany, analizowanych techniką chromatografii gazowej sprzężonej ze spektrometrią mas (GC-MS). Ze względu na fakt, że zastosowanie modeli LR dodanych wielowymiarowych, w tym także danych typu multiway (np. baza pomiarów GC-MS dla wielu próbek), jest ograniczone, konieczne jest zastosowanie tzw. hybrydowych modeli LR. Hybrydowe modele LR wykorzystują metody chemometryczne w celu utworzenia zestawu kilku zmiennych spośród wielowymiarowej oryginalnej struktury, które najlepiej definiują każde źródło i pozwalają na efektywne porównywanie próbek. Następnie uzyskane nowe zmienne są podstawą utworzenia modeli LR. W badaniach wykorzystano model PARAFAC (Parallel Factor Analysis) oraz Tuckera [3] do dekompozycji sygnałów GC-MS, a uzyskane wyniki dotyczące stężeń stały się podstawą modeli LR. Ich celem było ustalenie, czy próbki zwietrzałe w różnym stopniu będą uznane za pochodzące z tego samego źródła oraz czy próbki rzeczywiście pochodzące z różnych źródeł są wskazywane jako takie, na podstawie wartości LR.

1. Y. Low, E. Tyrrell, E. Gillespie, and C. Quigley. *Forensic Science International*, 2023, 345:111623.
2. A. Martyna and G. Zadora. *Challenges in Detection Approaches for Forensic Science*, The Royal Society of Chemistry, 2021, 8, 198–231.
3. A. Smilde, R. Bro, and P. Geladi, eds. *Multi-way Analysis: Applications in the Chemical Sciences*. Wiley, 2004.

Badania przeprowadzono w ramach projektu Narodowego Centrum Nauki SONATA nr 2019/35/D/ST4/00933.

S4_6

Zobaczyć niewidoczne – walidacja oświetlaczy kryminalistycznych do ujawniania śladów krwi

Alicja Menzyk^{1, 2}, Natalia Królicza^{1, 2}, Aleksandra Michalska¹, Grzegorz Zadora^{1, 2}

¹*Instytut Ekspertyz Sądowych im. Prof. dra Jana Sehna w Krakowie;*

²*Instytut Chemii, Uniwersytet Śląski w Katowicach;*

amenzyk@ies.gov.pl, alicja.menzyk@us.edu.pl

Krew to jeden z najważniejszych dowodów w postępowaniu sądowym – obecność, lokalizacja i kształt śladu mogą dostarczyć kluczowych informacji o przebiegu zdarzenia. Problem pojawia się wtedy, gdy ślady są niewidoczne gołym okiem lub zostały częściowo zatarte. Choć luminol od lat jest standardem w ujawnianiu krwi, jego zastosowanie niesie poważne ograniczenia – może prowadzić do wskazań fałszywie pozytywnych i zniekształceń śladu, skutkując utratą informacji o mechanizmie jego powstania [1].

Alternatywą mogłoby być wykorzystanie oświetlacza kryminalistycznego działającego w zakresie bliskiej podczerwieni, który umożliwia nieinwazyjne ujawnianie krwi na ciemnych podłożach [2]. Jednakże, aby móc rzetelnie wprowadzić nową metodę do praktyki laboratorium konieczne jest potwierdzenie jej skuteczności w konkretnych warunkach pracy. W związku z tym, przeprowadzono kompleksową walidację oświetlacza *Crime-lite ML PRO* firmy *Foster&Freeman* [3], działającego – między innymi – w zakresie bliskiej podczerwieni [3].

Ocenie poddano przede wszystkim granice wykrywalności metody, a także częstość występowania wyników fałszywie pozytywnych i fałszywie negatywnych, z których te drugie mogły być związane z wpływem zastosowanego podłoża. Krew nanoszono na dwanaście różnych materiałów – zarówno nowych, jak i poddanych wielokrotnemu praniu – które to odzwierciedlały asortyment najczęściej spotykany na rynku. Ponadto, oceniano taki parametr jak wpływ czasu, jaki upłynął od naniesienia śladu oraz możliwość identyfikacji mechanizmu powstania śladu (skapnięcia, rozprysk, transfer) z wykorzystaniem tegoż urządzenia.

Przeprowadzone badania wykazały, że oświetlacz kryminalistyczny działający w zakresie bliskiej podczerwieni jest odpowiednim kandydatem do poszerzenia arsenału metod służących ujawnianiu śladów krwawych. Zastosowana metodyka, wykazująca 8,3% odpowiedzi fałszywie negatywnych oraz 9,5% fałszywie pozytywnych, pozwoliła na wykrycie śladów krwi nawet w rozcieńczeniu 1:20, a w niektórych przypadkach – aż do 1:100. Choć wartościom tym daleko do granic wykrywalności osiąganych w testach luminolowych, zastosowanie oświetlacza ma istotną przewagę: nie powoduje zniekształceń oryginalnego śladu, co pozwala na przeprowadzenie analizy mechanizmu jego powstania – niemożliwej do wykonania po użyciu luminolu.

1. Stroud, A., Gamblin, A., Birchall, P., Harbison, S., Opperman, S. *Science & Justice*, 2023, 63(3), 414-420.

2. Eversdijk M., Stotesbury T., w: Wolson T. L., *Handbook of Bloodstain Pattern Analysis*, 1st edition, CRC Press 2025.

3. *Rapid Forensic Screening and Imaging to Meet the Demands of Busy Forensic Laboratories*, dostęp z dnia 13/04/2025: <https://fosterfreeman.com/crime-lite-ml-pro/>.

S4_7

**Oznaczanie metali ciężkich oraz nanocząstek
w konopnych suplementach i lekach**

Jan Piecuch^{1,2}, Ewelina Kowa^{1,2}, Anna Telk¹, Marcin Wieczorek¹

¹Uniwersytet Jagielloński, Wydział Chemii, Zakład Chemii Analitycznej,
ul. Gronostajowa 2, 30-387 Kraków;

²Uniwersytet Jagielloński, Szkoła Doktorska Nauk Ścisłych i Przyrodniczych
ul. prof. S. Łojasiewicza 11, 30-348 Kraków;
jan.piecuch@doctoral.uj.edu.pl

Produkty konopne, takie jak suplementy i leki, zyskują na popularności ze względu na ich potencjalne właściwości terapeutyczne. Spowodowało to wzrost zainteresowania medycznym wykorzystaniem konopi w leczeniu takich schorzeń, jak przewlekły ból, depresja, zaburzenia lękowe, problemy ze snem, ból nowotworowy oraz choroby neurologiczne.[1] Konopie znane są również ze swoich zdolności pochłaniania różnych metali z gleby i wody, co jest określane jako zanieczyszczenie pierwotne metalami [2]. Prowadzone są także intensywne badania w zakresie potencjalnego wykorzystania tych roślin jako hiperakumulatorów do prowadzenia fitoremediacji [3]. Procesy uprawy, ekstrakcji, przetwarzania i przygotowania do użycia (jak np. mielenie) mogą jednak prowadzić do wtórnej kontaminacji metalami ciężkimi oraz nanocząstkami metali. Zanieczyszczenia te mogą w następstwie przedostawać się do organizmu podczas spożywania lub innego sposobu aplikowania takich produktów, co rodzi istotne zagrożenia zdrowotne.

Wystąpienie prezentuje przeprowadzoną optymalizację metody oznaczania śladów metali oraz analizy wybranych nanocząstek metali w produktach konopnych przy użyciu technik spektrometrii mas z jonizacją w plazmie sprzężonej indukcyjnie (ICP-MS) oraz analizą nanocząstek (sp-ICP-MS). W trakcie badania wykorzystano zarówno standaryzowane próbki farmaceutyczne, jak i suplementy diety dostępne na rynku. Zbadano także wpływ sposobu przygotowania suszu do aplikacji z wykorzystaniem młynków wykonanych z różnego rodzaju materiałów na zmiany zawartości metali i nanocząstek w badanych próbkach.



Rys. 1. Susze oraz młynki wykorzystane podczas badań

1. European Monitoring Centre for Drugs and Drug Addiction, "Canna-bis Laws in Europe - Questions and Answers for Policymakers," (2023).
2. E.E. Golia, J. Bethanis, N. Ntinopoulos, G.-G. Kaffe, A.A. Komnou, C. Vasilou, Sustainable Chemistry and Pharmacy 31 (2023) 100961.
3. A. Singh, M.S. Sankhla, V. Sharma, P. Kumari, A.R. Rai, A. Gautam, T. Sharma, K.K. Awasthi, R. Kumar, NRFHH 4 (2023) 98–107.

S4_8

Interpretacja wyników badań dla potrzeb organów ścigania i wymiaru sprawiedliwości – seria norm ISO 21043

Grzegorz Zadora, Aleksandra Michalska

*Instytut Ekspertyz Sądowych im. Prof. dra Jana Sehna w Krakowie;
Zespół Chemii Sądowej, Instytut Chemii, Wydział Nauk Ścisłych i Technicznych, Uniwersytet Śląski
w Katowicach;
gzadora@ies.gov.pl*

Akredytacja jest jednym ze sposobów potwierdzenia kompetencji laboratorium wykonującego badania w obszarze zgłoszonym do akredytacji. Obecnie laboratoria analityczne świadczące badania dla potrzeb wymiaru sprawiedliwości i organów ścigania akredytowane są na zgodność z normą PN-EN ISO/IEC 17025:2018:-02. Norma ta nie uwzględnia jednak wszystkich aspektów istotnych z punktu widzenia nauk sądowych, takich jak etap przedlaboratoryjny związany z działaniami prowadzonymi na miejscu zdarzenia, czy chociażby sposobów interpretacji wyników badań.

Dlatego też przedstawiciele laboratoriów sądowych pod auspicjami Międzynarodowej Organizacji Normalizacyjnej opracowują serię norm ISO 21043 [1] dedykowaną procesom kryminalistycznym. Dotychczas opublikowano dwa dokumenty serii, tj. *Część 1: Terminy i definicje* oraz *Część 2: Ujawnianie, dokumentowanie, zabezpieczanie, transport i przechowywanie obiektów*. Oba dokumenty są obecnie modyfikowane. Nadal trwają prace nad trzema kolejnymi częściami, tj. *Część 3: Badanie*, *Część 4: Interpretacja* oraz *Część 5: Raportowanie*. Według harmonogramu działań praca nad nimi zakończy się w 2025 roku, a w Polsce będą wydane w maju 2026 roku.

Podczas prezentacji omówiona zostanie zawartość ww. serii norm, ze szczególnym uwzględnieniem części 4, poświęconej interpretacji. W normie tej wiodącym podejściem do interpretacji wyników badań (E) w przypadku opracowywania opinii, w której przedmiotem analiz są różne wersje zdarzenia (różne hipotezy, np. H_1 : porównywane próbki pochodzą z tego samego obiektu; H_2 : porównywane próbki pochodzą z różnych obiektów), jest podejście oparte na ilorazie wiarygodności (*likelihood ratio*; *LR*). Obliczenia wartości $LR = \Pr(E|H_1)/\Pr(E|H_2)$ [2, 3], pozwala na wyrażenie roli biegłego sądowego poprzez interpretację dowodu (E) w kontekście przeciwstawnych hipotez H_1 i H_2 , jak również pozwala uwzględnić możliwe źródła błędów (np. zmienność wewnątrz- i międzyobiektową) jak również częstotliwość występowania danej cechy w populacji generalnej. W interpretacji stosuje się prostą zależność, że im większa od 1 (mniejsza od 1) wartość LR, tym mocniejsze wsparcie dla hipotezy H_1 (H_2). Tym samym oszacowana wartość LR nie tylko wskazuje jakościowo, która z hipotez jest bardziej wsparta przez dane (E) pozyskane w trakcie badań, ale również ilościowo wskazuje, jaka jest moc tego wsparcia.

Więcej na temat zastosowania LR dla potrzeb wymiaru sprawiedliwości i organów można znaleźć np. w publikacjach [2] i [3], które są również wymienione wśród pozycji literaturowych *Część 4: Interpretacja* normy ISO 21043.

1. Projekty norm serii ISO 21043
2. G. Zadora, A. Martyna, D. Ramos, C.G.G. Aitken. Statistical analysis in forensic science: Evidential value of multivariate physicochemical data, 2014, Wiley, Chichester, United Kingdom.
3. European Network of Forensic Science Institutes, 2015, ENFSI guideline for evaluative reporting in forensic science.

Sesja S5

Elektroanalitika

Nowa strategia oznaczania furazydyny metodą woltamperometryczną z wykorzystaniem elektrody z węgla szklanego modyfikowanej nanokompozytem zeolitowo-węglowym

Katarzyna Fendrych, Bogusław Baś

Akademia Górniczo-Hutnicza im. Stanisława Staszica w Krakowie, Wydział Inżynierii Materiałowej i Ceramiki, Katedra Chemii Analitycznej i Biochemii, al. Adama Mickiewicza 30, 30-059 Kraków; fendrych@agh.edu.pl

W szerokiej grupie nanomateriałów elektrodowych wykorzystywanych w konstrukcji czujników woltamperometrycznych, istotne miejsce zajmują zeolity. Stanowią one liczną grupę naturalnych i syntetycznych glinokrzemianów, które charakteryzują się bardzo dużą powierzchnią właściwą oraz korzystnymi właściwościami fizykochemicznymi. Do najważniejszych z nich zalicza się mikroporową strukturę, wysoką pojemność sorpcyjną i jonowymienną, a także zdolności molekularno-sitowe, umożliwiające selektywną adsorpcję i transport cząsteczek. Właściwości te sprawiają, że elektrody modyfikowane zeolitami ZMEs (*Zeolite-Modified Electrodes*) od kilku dekad pozostają przedmiotem intensywnych badań, zarówno w zakresie ich właściwości elektrochemicznych, jak i możliwości dalszej modyfikacji oraz potencjalnych zastosowań w elektroanalizie chemicznej [1-3]. W szczególności, zastosowanie ZMEs w detekcji farmaceutyków, takich jak furazydyna, otwiera nowe perspektywy dla rozwoju czułych i selektywnych czujników elektrochemicznych.

W ramach niniejszej pracy po raz pierwszy opracowano woltamperometryczną procedurę oznaczania furazydyny z wykorzystaniem nowatorskiego czujnika typu ZME. Został on oparty na dyskowej elektrodzie z węgla szklanego (GCE), modyfikowanej nanokompozytem zeolitowo-węglowym w osnowie polistyrenowej [4]. Jako materiał zeolitowy zastosowano celowo sfunkcjonalizowany jonami kobaltu zeolit syntetyczny o strukturze ferrierytu (Co-FER), natomiast komponentem węglowym był węgiel mezoporowaty (MC). Korzystne właściwości elektrochemiczne elektrody CoFER/MC-GCE, wynikające z synergicznego połączenia unikalnych cech strukturalnych i fizykochemicznych obu składników, zostały potwierdzone za pomocą badań morfologicznych i teksturalnych. Wykorzystano w tym celu metody takie jak: XRF, FTIR, BJH oraz SEM-EDS. Charakterystykę elektrochemiczną przeprowadzono za pomocą woltamperometrii cyklicznej (CV) oraz elektrochemicznej spektroskopii impedancyjnej (EIS).

Opracowana metoda oznaczania furazydyny z wykorzystaniem techniki DPV, charakteryzuje się wysoką czułością i selektywnością oraz niską granicą wykrywalności. Została ona z powodzeniem zastosowana do analizy rzeczywistych próbek, takich jak preparaty farmaceutyczne, płyny ustrojowe oraz próbki środowiskowe, co potwierdza jej przydatność w rutynowych badaniach analitycznych.

1. A. Walcarius, *Anal. Chim. Acta.* 1999, 384, 1-16.
2. L. Muresan, *Pure Appl. Chem.* 2011, 83, 325-343.
3. G.T.M. Kadja et al., *Mater. Today Commun.* 2022, 33, 104331.
4. K. Fendrych, R. Porada, B. Baś, *J. Electrochem. Soc.* 2025, 172, 017523.

Niniejsze badania zostały częściowo sfinansowane ze środków Narodowego Centrum Nauki w ramach grantu nr 2024/08/X/ST4/00778.

S5_2**Elektrochemiczne defluorowanie leków fluorowanych**

Olha Dushna, Andrzej Gawor, Renata Bilewicz, Ewa Bulska

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

Powszechne zastosowanie związków fluoroorganicznych w farmaceutykach, agrochemikaliach oraz w procesach przemysłowych doprowadziło do dynamicznego rozwoju przemysłu fluorochemicznego. Jednocześnie wzrost ich emisji do środowiska budzi poważne obawy, zwłaszcza ze względu na ich wysoką trwałość, bioakumulację i potencjalną toksyczność. Związki te, dzięki silnym wiązaniom węgiel-fluor (C–F), charakteryzują się dużą odpornością na degradację naturalną, co prowadzi do ich gromadzenia się w wodach gruntowych, glebach oraz w organizmach żywych, w tym również w ekosystemach wodnych. W wyniku tego powstaje pilna potrzeba opracowania efektywnych i selektywnych metod defluoryzacji, które umożliwią usunięcie tych zanieczyszczeń z naturalnych zbiorników wodnych oraz poprawę jakości wód.

Celem pracy było opracowanie optymalnej elektrochemicznej metody defluoryzacji wybranych leków fluorowanych – lewofloksacyny (LVF), cyprofloksacyny (CIP) i ripasudilu (RIP) – poprzez efektywne rozerwanie wiązania C–F oraz identyfikacja produktów tego procesu. Związki te, szeroko stosowane w farmakoterapii, charakteryzują się wysoką stabilnością chemiczną, co utrudnia ich naturalną degradację i sprzyja bioakumulacji w ekosystemach wodnych.

Dla tego badania zastosowaliśmy elektrodę ze węgla szklanego jako elektrodę roboczą i przeprowadziliśmy elektrolizę w różnych warunkach, koncentrując się na potencjale bliskim potencjałowi wydzielania wodoru w buforze fosforanowym przy pH 7. Wydzielany wodór zapobiegał blokowaniu elektrody przez produkty redukcji leków, co zapewniało stabilność procesu. Dla porównania zastosowaliśmy również fotokatalizatory i naświetlanie promieniowaniem UV. Optymalizacja warunków elektrochemicznych umożliwiła skuteczne rozerwanie wiązań C–F w LVF, CIP i RIP w czasie 6–7 godzin elektrolizy. Efektywność procesu oceniliśmy poprzez monitorowanie stężenia uwalnianych jonów fluorkowych za pomocą elektrody jonoselektywnej. Produkty defluoryzacji analizowaliśmy metodą wysokorozdzielczej spektrometrii mas, co pozwoliło na precyzyjną identyfikację powstałych związków. Istotnym wynikiem było uzyskanie jednego dominującego produktu defluoryzacji każdego z badanych leków, zamiast złożonej mieszaniny produktów degradacji, co podkreśla selektywność zaproponowanej metody.

Zaproponowana metoda elektrochemicznej defluoryzacji wspomaganej wodorem stanowi zrównoważone, skuteczne i precyzyjne rozwiązanie problemu zanieczyszczenia środowiska wodnego lekami fluorowanymi. Jej wysoka selektywność i dokładność czynią ją cennym narzędziem w monitoringu środowiskowym i chemii analitycznej, umożliwiając śledzenie degradacji tych związków oraz ocenę ich przemian w ekosystemach. Metoda ta ma także duży potencjał aplikacyjny w oczyszczaniu ścieków i wód naturalnych, a dzięki swojej skalowalności może być wykorzystana w przemyśle do eliminacji odpadów fluorowanych pochodzących z produkcji farmaceutyków i agrochemikaliów.

Badania były realizowane w ramach Działania IV.3.1. "Granty wewnętrzne Uniwersytetu Warszawskiego dla podniesienia potencjału badawczego pracowników" Programu „Inicjatywa Doskonałości – Uczelnia Badawcza” oraz stypendium Funduszy Wyszehradzkiego (nr 52410186).

Elektrochemiczny immunoczuJNIK do oznaczania peptydu C jako użyteczne narzędzie w diagnostyce i różnicowaniu typów glikemii

Paweł Knihnicki, Natalia Uroda, Klaudia Krawczyk, Martyna Jaworska, Jolanta Kochana

*Zakład Chemii Analitycznej, Wydział Chemii, Uniwersytet Jagielloński,
ul. Gronostajowa 2, 30-387 Kraków;
pawel.knihnicki@uj.edu.pl*

Peptyd C to produkt uboczny powstający podczas produkcji insuliny w komórkach β -trzustki. Zarówno wspomniany hormon, jak i peptyd C uwalnianie są do krwioobiegu w równomolowych ilościach, co czyni go dobrym wskaźnikiem produkcji insuliny oraz funkcji komórek trzustki. Peptyd C ma dłuższy (niż insulina) okres półtrwania, trwający około 30 minut, nie jest rozkładany w wątrobie, przez co jego stężenie w osoczu jest około 5 razy wyższe niż insuliny [1]. Dopiero w dalszym etapie ulega wychwytowi przez nerki, gdzie jest katabolizowany i częściowo wydalany razem z moczem [2]. Stężenie peptydu C we krwi na czczo mieści się w zakresie od 0,9 do 1,8 ng/mL, a po posiłku wzrasta nawet do poziomu od 3 do 9 ng/mL u osób z prawidłową glikemią [3]. Jako biomarker kliniczny służy do odzwierciedlenia funkcji endokrynnych komórek β trzustki (wydzielanie insuliny), jak również do różnicowania między cukrzycą typu 1 (T1D) a typu 2 (T2D) oraz do oceny skuteczności leczenia cukrzycy T2D [4]. W zależności od typu cukrzycy, poziomy stężenia peptydu C we krwi znacznie się różnią: przyjmuje się, że stężenie nieprzekraczające 0,20 mmol/L (0,76 ng/mL) jest wskaźnikiem T1D, natomiast wartość stężenia większa niż 0,30 mmol/L (1,14 ng/mL) świadczy o rozwoju T2D [5]. Ponadto, poziom peptydu C może pomóc w diagnozowaniu innych schorzeń, takich jak rak trzustki, niewydolność nerek czy zespół Cushinga [6].

W prezentowanych badaniach został opracowany immunoczuJNIK na bazie sitodrukowanej elektrody węglowej z wykorzystaniem haloizytu, Nafionu, aniliny i przeciwciała dla peptydu C. W celu uzyskania optymalnych warunków pomiarowych techniką woltamperometrii fali prostokątnej sprawdzono szereg parametrów fizycznych oraz chemicznych wpływających na rejestrowany sygnał (natężenie prądu w roztworze Fe(II)/Fe(III)), m.in. różne składniki modyfikujące powierzchnię bioczuJNIka, stężenie i czas inkubacji przeciwciała, temperaturę i czas oddziaływania peptydu C z przeciwciałem. Na tej podstawie opracowano procedurę oznaczania analitu w dwóch zakresach stężeń: 0,2 – 2 oraz 4 – 16 [ng/mL], co bezpośrednio koresponduje z fizjologicznie mierzonymi poziomami peptydu C [3]. Zbadany wpływ wybranych interferentów pozwolił oszacować nieznaczny spadek sygnału analitycznego nawet dla 1000-krotnego nadmiaru substancji przeszkadzających. Wyznaczone wartości LOD i LOQ, odpowiednio 0,005 i 0,014 [ng/mL], przy równocześnie dużej precyzji, wskazują na praktyczną przydatność opracowanego bioczuJNIka.

1. R. G. Marques, M. J. Fontaine, J. Rogers, Biosynthesis. *Pancreas* 2004, 29
2. J. Ludvigsson, *Front Biosci.* 2013, 5, 214
3. E. Leighton, C. A. Sainsbury, G. C. Jones, *Diabetes Ther* 2017, 8, 475
4. S. K. Venugopal, M. L. Mowery, I. Jialal, *Biochemistry, C Peptide. StatPearls* 2018
5. S. Iqbal, A. A. Jayyab, A. M. Alrashdi, S. Reverté-Villarroya, *Endocrine Practice* 2023, 29, 379
6. Z. J. Bahaabadi, P. Kesharwani, A. Sahebkar, *Microchem. J.* 2024, 207, 111922

Badania wykonano przy wsparciu finansowym Wydziału Chemii w ramach Programu Strategicznego Inicjatywa Doskonałości w Uniwersytecie Jagiellońskim.

S5_4

(Bio)elektrochemiczne oznaczanie tyraminy - sensoryczna weryfikacja jakości produktów żywnościowych

Jolanta Kochana, Joanna Kozak, Maria Madej

*Uniwersytet Jagielloński, Wydział Chemii, ul. Gronostajowa 2, 30-387 Kraków;
jolanta.kochana@uj.edu.pl*

Wraz ze wzrostem świadomości społeczeństwa, konsumenci coraz częściej zwracają uwagę na bezpieczeństwo i jakość spożywanych produktów. Jednym ze wskaźników świeżości żywności jest zawartość amin biogennych. Aminy biogenne (AB) są małocząsteczkowymi związkami azotowymi, występującymi w komórkach zwierzęcych, roślinnych oraz bakteryjnych. AB występują we wszystkich produktach żywnościowych zawierających białko. Ich zawartość w żywności może wzrastać w związku z aktywnością metaboliczną mikroorganizmów. Z tego powodu wysoka zawartość amin biogennych charakteryzuje produkty fermentowane, długo dojrzewające i zanieczyszczone mikroorganizmami. W przypadku żywności niefermentowanej oraz nie przechowywanej w specjalnych warunkach w celu dojrzewania, wzrost zawartości amin powyżej naturalnego poziomu, będący skutkiem działania mikroorganizmów, jest uważany za wyznacznik psucia się żywności.

Tyramina (4-hydroksyfenyloetyloamina) to aromatyczna pierwszorzędowa amina biogenna wytwarzana w organizmach żywych poprzez dekarboksylację tyrozyny lub fenyloalaniny. W organizmie ludzkim jest ona katabolizowana z udziałem enzymu oksydazy monoaminowej (MAO). Spożywanie pokarmu bogatego w tyraminę przez pacjentów leczonych inhibitorami MAO lub niektórymi antydepresantami, prowadzi do kumulacji tyraminy w organizmie i może wywołać tak zwany "cheese effect" (nazwa związana z wysoką zawartością amin biogennych w serach). Wysoki poziom tyraminy w organizmie pobudza układ adrenergiczny, powodując wyrzut bardzo dużej ilości adrenaliny i noradrenaliny. Może to skutkować gwałtownym wzrostem ciśnienia tętniczego, bólem głowy, migreną, zaburzeniami widzenia, spowolnieniem psychoruchowym, wymiotami, niepokojem i lękiem, dreszczami, nadmiernym poceniem się, w skrajnych przypadkach nawet niewydolnością i zawałem serca, udarem mózgu lub śpiączką. Przytoczone powyżej fakty niezbicie dowodzą, iż kontrolowanie zawartości tyraminy w produktach spożywczych jest pożądane nie tylko ze względu na weryfikację ich świeżości, ale również w celu monitorowania poziomu tej niebezpiecznej dla niektórych konsumentów aminy.

W wystąpieniu zostaną scharakteryzowane aminy biogenne, w tym jedna z najważniejszych, tyramina. Zostaną przedstawione przykłady (bio)czujników elektrochemicznych przeznaczonych do oznaczania tyraminy w produktach spożywczych. Zaprezentowane zostaną również wyniki badań własnych nad (bio)czujnikami przeznaczonymi do oznaczania tyraminy w żywności.

Modyfikowane elektrody jako elementy funkcjonalne platform sensorycznych

Paweł Niedziałkowski

Uniwersytet Gdański, Wydział Chemii ul. Wita Stwosza 63, 80-308 Gdańsk;
pawel.niedzialkowski@ug.edu.pl

Obecnie jednym z kluczowych kierunków badań na świecie jest otrzymywanie nowych nanomateriałów i nanokompozytów, które wykorzystywane są w badaniach elektrochemicznych, a także opracowywanie innowacyjnych materiałów w celu zwiększenia czułości i selektywności platform sensorycznych. Wykrywanie pojedynczych układów molekularnych, jak i bardziej złożonych biomolekuł organicznych zazwyczaj odbywa się z wykorzystaniem modyfikacji powierzchni materiału elektrodowego, a sposób jej przeprowadzenia w znacznym stopniu warunkowany jest właściwościami fizycznymi i chemicznymi zastosowanego podłoża

Chemicznie modyfikowane elektrody to materiały przewodzące lub półprzewodzące, na których powierzchni zostały osadzone jedno- lub wielowarstwowe powłoki molekularne o charakterze organicznym lub nieorganicznym. Modyfikacja elektrody może również polegać na pokryciu jej powierzchni filmem polimerowym, otrzymanym w wyniku reakcji chemicznej lub w wyniku reakcji elektroosadzania. Nowo utworzona warstwa elektrodowa wykazuje odmienne właściwości chemiczne, elektrochemiczne lub optyczne w porównaniu do materiału wyjściowego. Ze względu na właściwości chemicznie modyfikowane elektrody znalazły zastosowanie głównie w analizie chemicznej i biosensoryce.

Celem wystąpienia jest omówienie aktualnych osiągnięć w zakresie chemicznie modyfikowanych elektrod, ze szczególnym uwzględnieniem rezultatów uzyskanych w ramach własnych badań eksperymentalnych. W prezentacji przedstawione zostaną sposoby modyfikacji różnych typów elektrod w tym elektrod wykonanych z węgla szklanego (GC) elektrod diamentowych domieszkowanych borem (BDD), elektrod metalicznych, takich jak elektrody złote (Au) czy elektrod uzyskanych metodą druku 3D. Dodatkowo zostaną omówione mechanizmy powstawania układów supramolekularnych na powierzchni elektrod oraz interakcje różnych biomolekuł z uwzględnieniem tworzących się oddziaływań.

Prezentowane badania jednoznacznie dowodzą, że modyfikacja elektrod umożliwia otrzymanie czułych materiałów, dedykowanych detekcji specyficznych analitów, takich jak białka, wirusy, biomolekuły czy mikroorganizmy [1-4].

1. D. Nidzworski, K. Siuzdak, P. Niedziałkowski, R. Bogdanowicz, M. Sobaszek, J. Ryl, P. Weiher, M. Sawczak, E. Wnuk, W.A. Goddard, A. Jaramillo-Botero, T. Ossowski, *Sci Rep.* 2017, 7: 15707
2. P. Niedziałkowski, P. Slepski, J. Wysocka, J. Chamier-Cieminska, L. Burczyk, M. Sobaszek, A. Wcisło, T. Ossowski, R. Bogdanowicz, J. Ryl, *Sensors and Actuators B: Chemical.* 2020, 323: 128664
3. A. Koterwa, M. Pierpaoli, B. Nejman-Faleńczyk, S. Bloch, A. Zieliński, W. Adamus-Białek, Z. Jeleniewska, B. Trzaskowski, R. Bogdanowicz, G. Węgrzyn, P. Niedziałkowski, J. Ryl, *Biosensors and Bioelectronics.* 2023, 238: 115561
4. P. Kosikowska-Adamus, A. Golda, J. Ryl, M. Pilarczyk-Zurek, G. Bereta, T. Ossowski, A. Lesner, J. Koziel, A. Prah, Niedziałkowski P. *Talanta.* 2024, 273: 125881

Aktywacja elektrochemiczna powierzchni elektrod diamentowych domieszkowanych borem jako skuteczna i prosta metoda ich regeneracji

Mariola Brycht, Sławomira Skrzypek

Uniwersytet Łódzki, Wydział Chemii, Katedra Chemii Nieorganicznej i Analitycznej,

ul. Tamka 12, 91-403 Łódź;

slawomira.skrzypek@chemia.uni.lodz.pl

Elektrody diamentowe domieszkowane borem (BDDE) są nieocenionym narzędziem stosowanym w elektroanalizie związków organicznych o znaczeniu biologicznym ze względu na ich doskonałe właściwości elektrochemiczne. Charakteryzuje je szerokie okno potencjałów (zwłaszcza w obszarze anodowym), niski i stabilny prąd tła, stosunkowo słaba skłonność do adsorpcji i zanieczyszczeń oraz zdolność do pracy w ekstremalnych warunkach elektrochemicznych. Należy zauważyć, że powierzchnie BDDE ulegają jednak zanieczyszczeniu, choć w mniejszym stopniu niż elektrody na bazie węgla o hybrydyzacji sp^2 . Zastosowanie różnych metod obróbki wstępnej pozwala na ograniczenie zatrucia powierzchni, jej regenerację, zwiększenie intensywności sygnału oraz uzyskanie powtarzalnych wyników. Do najczęściej stosowanych strategii należą elektrochemiczna polaryzacja katodowa (CPT, z ang. cathodic pretreatment) lub anodowa (APT, z ang. anodic pretreatment) polegające na przyłożeniu odpowiednio wysokiego ujemnego lub dodatniego potencjału w roztworach kwaśnych, a także mechaniczne polerowanie (PPT, z ang. pretreatment by polishing), podobnie jak w przypadku elektrod z węglem o hybrydyzacji sp^2 [1, 2].

W prezentowanej pracy przedstawiono wpływ obróbki wstępnej powierzchni BDDE na odpowiedź voltamperometryczną związków biologicznie czynnych, takich jak dopamina [3], imatynib [4], fenheksamid [5], 4-chloro-3-metylofenol [6] oraz forchlorfenuron. Porównano polerowanie mechaniczne powierzchni elektrody na filcu w wodnej zawieszynie tlenku glinu i aktywację elektrochemiczną powierzchni poprzez zastosowanie wysokiego dodatniego ($\geq +2$ V) i ujemnego (≥ -2 V) potencjału (przez 600-900 s w 0,1–0,5 mol L^{-1} roztworze H_2SO_4). Wyniki wykazały, że APT jest najskuteczniejszą metodą zapobiegania negatywnym skutkom pasywacji powierzchni BDDE przez produkty utleniania imatynibu, fenheksamidu, 4-chloro-3-metylofenolu i forchlorfenuronu, natomiast CPT jest bardziej efektywna w przypadku dopaminy. Elektrochemiczna obróbka wstępna (APT lub CPT) okazuje się korzystniejsza niż PPT i eliminuje konieczność czasochłonnego mechanicznego odnawiania powierzchni pomiędzy kolejnymi pomiarami, jak ma to miejsce w przypadku elektrod z węglem o hybrydyzacji sp^2 .

1. S. Baluchova et al., *Anal. Chim. Acta* 2019, 1077, 30–66.
2. O. Sarakhman, L. Švorc, *Crit. Rev. Anal. Chem.* 2022, 52, 791–813.
3. M. Brycht et al., *Bioelectrochemistry* 2021, 137, 107646.
4. M. Brycht et al., *Diam. Relat. Mater.* 2016, 68, 13–22.
5. M. Brycht et al., *Anal. Chim. Acta* 2023, 1249, 340936.
6. M. Brycht et al., *J. Electroanal. Chem.* 2016, 771, 1–9.

Badania zostały zrealizowane w ramach projektu „Wspólne projekty badawcze NAWA między Rzeczypospolitą Polską a Słowacją 2023” (BPN/BSK/2023/1/00010/U/0001) oraz grantu IDUB Uniwersytetu Łódzkiego (nr grantu B2211101000089.07).

S5_7

Opracowanie szybkiej i dokładnej metody jednoczesnego oznaczania kwasu α -liponowego oraz wybranych tioli w ślinie człowieka metodą elektroforezy kapilarnej z detekcją UV i spiętrzaniem próbek na drodze manipulacji pH.

Urszula Sudomir^{1,2}, Paweł Kubalczyk¹, Justyna Piechocka¹, Rafał Głowacki¹

¹Uniwersytet Łódzki, Wydział Chemii, Katedra Chemii Środowiska;

²Uniwersytet Łódzki, Szkoła Doktorska Nauk Ścisłych i Przyrodniczych;

urszula.sudomir@edu.uni.lodz.pl

Od wielu lat mamy do czynienia z rosnącą liczbą zgonów związanych z zachorowaniem na choroby cywilizacyjne, w tym choroby nowotworowe, schorzenia układu krążenia, choroby neurodegeneracyjne, czy cukrzycę. Rozwój wspomnianych stanów patologicznych w organizmie człowieka często jest łączony z zaburzonym metabolizmem niskocząsteczkowych związków siarki, w tym homocysteiny (Hcy), cysteiny (Cys), cysteinylo-glicyny (Cys-Gly) i kwasu liponowego (LA). Jednocześnie zauważalny jest wzrost zainteresowania śliną, której wykorzystanie do celów diagnostycznych może stanowić doskonałą alternatywę dla krwi czy moczu, obecnie najczęściej wykorzystywanych płynów biologicznych w analizie klinicznej^{1,2}. Ślina zawiera wiele związków, których obecność bądź podwyższone stężenie może być powiązane z występowaniem bądź rozwojem stanów patologicznych w organizmie człowieka. Ogromną zaletą tej matrycy jest łatwość i nieinwazyjność związana z jej poborem do badań³. Celem badań było opracowanie metody jednoczesnego oznaczania kwasu α -liponowego (LA), homocysteiny (Hcy), cysteinyloglicyny (CysGly) i cysteiny (Cys) w ślinie człowieka przy użyciu elektroforezy kapilarnej z spiętrzaniem próbek na drodze manipulacji pH i detekcją UV. Separację prowadzono w kapilarze kwarcowej o średnicy 75 μm i długości całkowitej 100 cm, w 0,5 mol/L buforze octan litu/kwas octowy o pH 3,5. Zastosowano napięcie 20 kV, temperaturę kapilary 25 °C oraz detekcję przy długości fali 355 nm. Optymalizacji poddano warunki prowadzenia procesów redukcji wiązań disiarczkowych oraz derywatyzacji chemicznej analitów oraz określenia trwałości utworzonych 2-S-lepidyniowych pochodnych analitów w warunkach prowadzenia eksperymentu. Opracowaną procedurę zastosowano do analizy śliny człowieka na zawartość LA, Hcy, CysGly i Cys.

1. De Almeida, et al., *J Contemp Dent Pract*, 2008, 9, 72–80.

2. Piechocka, J., Wrońska, M. & Głowacki, R., *Trends Anal Chem*, 2020, 126, 115866, 1–14.

3. Elmongy, H. & Abdel-Rehim, M., *Trends Anal Chem*, 2016, 83, 70–79.

Alternatywne plastyfikatory w odżywkach białkowych i ich opakowaniach – badania porównawcze z wykorzystaniem techniki GC-MS/MS

Monika Śmielowska^{1,2}, Reda Dzingelevičienė², Bogusław Buszewski^{1,2}

¹Kujawsko-Pomorskie Centrum Naukowo-Technologiczne im. prof. Jana Czochralskiego, Toruń, Polska;

²Wydział Nauk o Zdrowiu, Uniwersytet w Kłajpedzie, Litwa;

m.smielowska@centrumczochralskiego.pl

W świetle coraz częściej stosowanych zamienników ftalanów w przemyśle opakowaniowym i spożywczym, istotnym zagadnieniem staje się ocena obecności tzw. alternatywnych plastyfikatorów w produktach konsumenckich. Celem niniejszego badania była analiza wybranych alternatywnych plastyfikatorów: cytrynianu acetylowego tributylu (ATEC), adypinianu diizobutylu (DIBA), o-acetylocytrynianu tributylu (ATBC), sebacynianu dibutylu (DBS), adypinianu bis(2-etyloheksylu) (DEHA), trimelitanu trioktylu (TOTM) oraz tereftalanu bis(2-etyloheksylu) (DEHT) w suplementach białkowych dla sportowców oraz ich opakowaniach.

Przeanalizowano kilka komercyjnie dostępnych produktów białkowych w formie proszków i gotowych napojów, a także odpowiadające im materiały opakowaniowe. Próbkę zostały poddane ekstrakcji z zastosowaniem techniki QuEChERS, a następnie analizowane za pomocą chromatografii gazowej sprzężonej z tandemową spektrometrią mas (GC-MS/MS) w trybie monitorowania wybranych reakcji fragmentacji (MRM).

Wstępne wyniki wskazują na obecność kilku badanych plastyfikatorów - zarówno w odżywkach, jak i w opakowaniach, co sugeruje możliwość migracji substancji z materiałów opakowaniowych do produktu spożywczego. Uzyskane dane wskazują na potrzebę dalszych badań nad migracją alternatywnych plastyfikatorów do suplementów diety, szczególnie w kontekście rosnącej popularności tego typu produktów oraz ograniczonych regulacji w zakresie dozwolonych substancji pomocniczych w opakowaniach.

Niniejsza praca została sfinansowana przez Litewską Radę ds. Badań Naukowych (LMTLT) w ramach umowy nr S-PD-24-50.

Nowe rozwiązania w projektowaniu czujników potencjometrycznych

Cecylia Wardak¹, Klaudia Morawska¹, Karolina Pietrzak²

¹Uniwersytet Marii Curie Skłodowskiej, Wydział Chemii, Instytut Nauk Chemicznych, Katedra Chemii Analitycznej, Pl. Marii Curie Skłodowskiej 3, 20-031 Lublin; ²Instytut Fizyki, Bijenińska cesta 46, 10000 Zagrzeb, Chorwacja; cecylia.wardak@mail.umcs.pl

Elektrody jonoselektywne to tanie i proste czujniki potencjometryczne, które od lat są z powodzeniem stosowane w wielu obszarach chemii analitycznej m.in. w analizie klinicznej, ochronie środowiska oraz w przemysłowej kontroli analitycznej. Od końca poprzedniego wieku obserwuje się ich ponowny rozwój co jest związane z wprowadzeniem nowej odmiany konstrukcyjnej- elektrod nie zawierających roztworu elektrolitu wewnętrznego. Elektrody takie zwane elektrodami ze stałym kontaktem (ang. Solid Contact Ion-Selective Electrodes- SCISEs), w porównaniu do elektrod klasycznych odznaczają się prostszą obsługą, niższym kosztem wykonania, możliwością pracy w dowolnej pozycji oraz łatwością miniaturyzacji. Wyzwaniem w projektowaniu elektrod typu *solid kontakt* jest usunięcie ich głównego mankamentu jakim jest niestabilność i nieodtwarzalność potencjału spowodowana bezpośrednim połączeniem dwóch materiałów o różnym typie przewodnictwa-membrany jonoselektywnej o przewodnictwie jonowym i elektrody podłożowej o przewodnictwie elektronowym. Na przestrzeni ostatnich kilkudziesięciu opisano wiele elektrod, w których polepszenie parametrów uzyskano poprzez zastosowanie dodatkowego materiału w postaci warstwy pośredniej pomiędzy jonoczułą membraną a materiałem elektrody wewnętrznej lub jako dodatku do membrany. Jako stały kontakt stosowano najczęściej takie materiały jak polimery przewodzące [1], nanomateriały węglowe [2], nanocząstki metali i tlenków metali [3] a w ostatnim czasie materiały kompozytowe i hybrydowe [4].

W niniejszej pracy przedstawiono nowe rodzaje SCISEs otrzymane z wykorzystaniem nowych materiałów polimerowych, kompozytowych i elektrodowych. Najnowszy projekt dotyczy zastosowania innowacyjnego podłoża elektrodowego - zespołu mikroelektrod złotych złożonego z kilkuset pojedynczych mikroelektrod. Rozwiązanie takie zastosowano w połączeniu ze sprawdzonymi układami membranowymi, w elektrodzie potasowej z membraną na bazie walinomycyny oraz w elektrodzie azotanowej z membraną zawierającą azotan tridodecyldimetyloamoniowy. W obu przypadkach membrana została naniesiona bezpośrednio na powierzchnię elektrody podłożowej. Badania wykazały, że pomimo braku dodatkowego materiału stałego kontaktu, zarówno w postaci warstwy pośredniej, jak i dodatku bezpośrednio do membrany - ISEs oparte na złotych mikroelektrodach zespolonych charakteryzowały się bardzo dobrymi parametrami analitycznymi. W przypadku obu rodzajów czujników zaobserwowano znaczną poprawę stabilności, odwracalności i powtarzalności potencjału elektrodowego w porównaniu do elektrod wykorzystujących jako podłoże elektrodę dyskową z węgla szklanego lub złotą elektrodę dyskową. Dzięki zastosowaniu takiego innowacyjnego podłoża elektrody, przygotowanie czujnika zostało skrócone i uproszczone przy zachowaniu dobrej wydajności i stabilności wskazań.

1. A. Cadogan, Z. Gao, A. Lewenstam, A. Ivaska, *Anal. Chem.* 1992, 64, 2496A
2. T. Yin, W. Qin, *Trends in Analytical Chemistry* 2013, 51, 79
3. K. Pietrzak, N. Krstulović, D. Błażeka, J. Car, S. Malinowski, C. Wardak, *Talanta* 2022,
4. C. Wardak, K. Pietrzak, K. Morawska, M. Grabarczyk, *Sensors* 2023

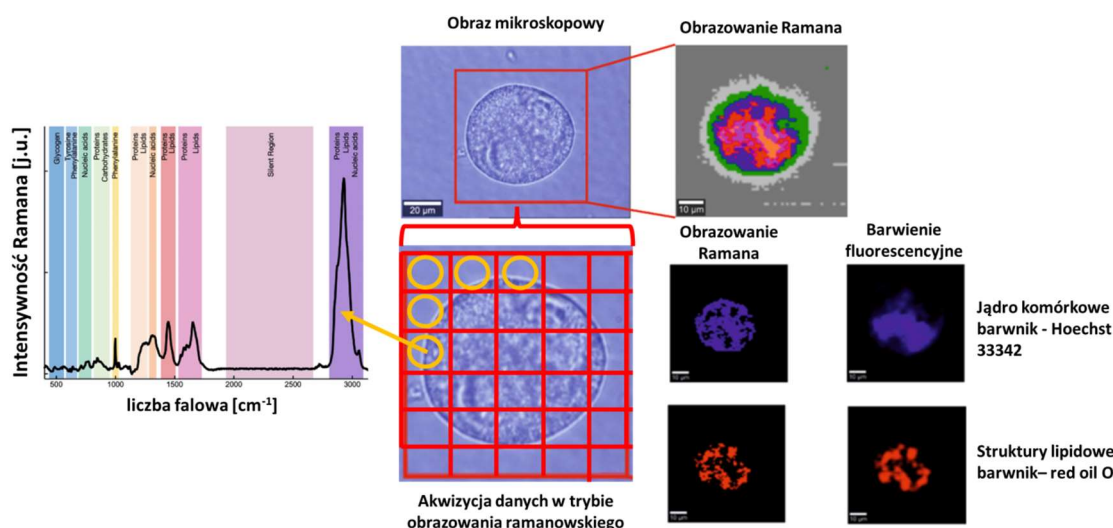
**Laureaci Nagród
Komitetu Chemii Analitycznej PAN**

Badania spektroskopowe i mikroskopia sił atomowych komórek i tkanek, prawidłowych i nowotworowych ludzkiego przewodu pokarmowego

Karolina Beton-Mysur, Beata Brożek-Płuska

*Politechnika Łódzka, Wydział Chemiczny, Międzyresortowy Instytut Techniki Radiacyjnej,
Laboratorium Laserowej Spektroskopii Molekularnej.*

karolina.beton@p.lodz.pl



Rys. 1. Schematyczne przedstawienie idei pomiarów ramanowskich z wykorzystaniem skanującego mikroskopu konfokalnego oraz porównanie wyników otrzymanych metodą obrazowania ramanowskiego z barwieniem fluorescencyjnym.

Celem badań było poznanie biochemicznych i nanomechanicznych właściwości prawidłowych oraz nowotworowych komórek i tkanek ludzkiego przewodu pokarmowego: jelita grubego i żołądka z wykorzystaniem spektroskopii Ramana, spektroskopii fluorescencyjnej (SF) i mikroskopii sił atomowych (AFM). Analizy przeprowadzono w warunkach fizjologicznych oraz po indukcji stresu oksydacyjnego i suplementacji związkami bioaktywnymi: antyoksydantami, kwasami tłuszczowymi i statynami (mewa-, lowa- i simwastatyną). Wykazano, że statyny działają zarówno hipocholesterolemicznie, jak i antynowotworowo.

Zastosowanie AFM umożliwiło identyfikację modułu Younga jako mechanomarkera różnicującego komórki. Z wykorzystaniem femtosekundowej spektroskopii laserowej i spektroskopii UV-Vis zbadano interakcje fotouczulacza (AlPcS₄) z komórkami jelita grubego, wykazując jego akumulację w strukturach lipidowych oraz wpływ dimeryzacji na dynamikę układu.

W oparciu o pasma Ramana przypisane do białek, lipidów i kwasów nukleinowych, zidentyfikowano biomarkery spektroskopowe pozwalające na skuteczne różnicowanie komórek prawidłowych i nowotworowych. Wykorzystano metody PCA, PLS-DA i ANOVA do analizy statystycznej i chemometrycznej, a analiza skupień i widm podstawowych umożliwiła wizualizację substruktur komórkowych i rozkładu przestrzennego składników próbek biologicznych. SF potwierdziła różnice w morfologii jąder komórkowych i struktur lipidowych po suplementacji czynnikami aktywnymi. Testy XTT oraz korelacje Pearsona dostarczyły dodatkowych informacji o przeżywalności komórek i podobieństwie widm spektralnych.

Badania zmian ekspresji białek i ich modyfikacji w obecności selenu i fluoru

Andrzej Gawor

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

W pracy przedstawiono kompleksowe badania dotyczące wpływu selenu i fluoru na zmiany ekspresji białek oraz ich modyfikacje w organizmach. Celem badań było zrozumienie mechanizmów metabolicznych i funkcji tych pierwiastków na poziomie molekularnym i komórkowym. W pracy omówione zostały również procedury analityczne wykorzystane w prowadzonych badaniach.

Badania nad selenem obejmowały ocenę zmian w zawartości selenu w tkankach zwierząt suplementowanych związkami tego pierwiastka. Stosując pierwiastkową spektrometrię mas wykazano, że organiczne formy selenu, takie jak selenometionina, były lepiej wchłaniane i zatrzymywane w tkankach niż formy nieorganiczne. Badania proteomiczne pozwoliły natomiast zidentyfikować białka związane z metabolizmem selenu i wykazały istotne zmiany w ich ekspresji po suplementacji. Z badań wynika, że suplementacja diety związkami selenu może wpływać na procesy metaboliczne organizmu poprzez zmiany w ekspresji białek.

W przypadku fluoru, przeprowadzono badania tkanek organizmów zwierzęcych po długotrwałym podawaniu leków zawierających ten pierwiastek. Dokonano analizy efektów fluorowania białek i wpływu obecności związków fluoru na ich strukturę i funkcję. Badania proteomiczne w obecności fluoru pozwoliły na identyfikację zmian w ekspresji białek, które mogą wpływać na różne szlaki metaboliczne i funkcje organizmu.

Na podstawie przeprowadzonych badań oraz krytycznej analizy uzyskanych wyników potwierdzono wyjściową hipotezę wskazującą na znaczący wpływ związków selenu i fluoru na metabolizm i funkcjonowanie organizmu. Suplementacja selenem może wpływać na procesy metaboliczne poprzez zmiany w ekspresji białek, podczas gdy długotrwała obecność związków zawierających fluor może powodować fluorowanie białek zmieniając ich strukturę, a w konsekwencji również funkcję.

Fluorescencja multispektralna i metody chemometryczne w zastosowaniach (bio)analitycznych

Klaudia Głowacz¹, Sandra Skorupska¹, Marcin Drozd^{1, 2}, Rasmus Bro³, Nina E. Wezynfeld¹,
Ilona Grabowska-Jadach¹, Patrycja Ciosek-Skibińska¹

¹Katedra Biotechnologii Medycznej, Wydział Chemiczny, Politechnika Warszawska, Warszawa, Polska;

² Centrum Zaawansowanych Materiałów i Technologii, Politechnika Warszawska, Warszawa, Polska;

³ Department of Food Science, University of Copenhagen, Frederiksberg, Denmark;

klaudia.glowacz@pw.edu.pl

Jednym z istotnych nurtów współczesnej bioanalitiky jest projektowanie metod opartych na zestawach złożonych sygnałów analitycznych – tzw. chemicznych „odciskach palca”, co ma pozwolić na zwiększenie dostępności metod (bio)analitycznych, ich automatyzację, a także zapewnić niski koszt i czas analizy. W przypadku analizy próbek biologicznych, potencjalnie bogatym nośnikiem informacji chemicznej stanowiącym unikalny, fluorescencyjny „odcisk palca” może być widmo wzbudzenia-emisji, uzyskiwane w wyniku pomiaru fluorescencji multispektralnej. Następnie, przetworzenie widm wzbudzenia-emisji za pomocą metod chemometrycznych pozwala na wyekstrahowanie informacji użytecznej analitycznie i powiązanie jej z właściwościami badanej próbki biologicznej, parametrami zachodzących procesów czy z obecnością/zawartością analitów.

Niniejsze wystąpienie dotyczyć będzie omówienia wyników badań poświęconych opracowaniu metod analitycznych wykorzystujących fluorescencję multispektralną i narzędzia chemometryczne do wybranych celów (bio)analitycznych. W ramach realizacji postawionego celu badawczego wykonano badania pozwalające na zweryfikowanie hipotez badawczych dotyczących wykorzystania fluorescencji multispektralnej do analizy próbek hodowli komórkowych i detekcji potencjalnych markerów chorób o znacznym podobieństwie strukturalnym. Wspomniane zadania realizowano w dwóch podejściach: wykorzystując fluorescencję natywną badanych hodowli komórkowych lub zmianę właściwości fluorescencyjnych wybranych (nano)receptorów – kropek kwantowych – w wyniku kontaktu z próbką.

Uzyskane rezultaty badań pozwoliły na wykazanie, że fluorescencja multispektralna w połączeniu z metodami chemometrycznymi stanowi atrakcyjne i wydajne narzędzie (bio)analityczne, charakteryzujące się satysfakcjonującymi parametrami analitycznymi, oraz umożliwiające szybką, bez-znacznikową, zautomatyzowaną analizę o wysokiej przepustowości, dzięki kompatybilności z czynnikiem płytek wielodołkowych.

Niniejsza praca została wykonana w ramach projektu Sonata Bis UMO-2018/30/E/ST4/00481 finansowanego przez Narodowe Centrum Nauki oraz w ramach projektu BIOTECHMED-1 nr 504/04496/1020/45.010401 finansowanego ze środków Politechniki Warszawskiej uzyskanych w ramach programu „Inicjatywa Doskonałości – Uczelnia Badawcza” (IDUB-PW). Praca doktorska napisana na podstawie prezentowanych wyników badań została wyróżniona nagrodą Komitetu Chemii Analitycznej PAN za najlepszą pracę doktorską w dziedzinie miniaturyzacji i automatyzacji metod bioanalitycznych sponsorowaną przez firmę Tusnovic.

Polimery wdrukowane molekularnie w czujnikach chemicznych elektrochemicznie rozpoznających wybrane substancje toksyczne za pomocą 'efektu bramki'

Patrycja Łach, Maciej Cieplak, Włodzimierz Kutner

*Instytut Chemii Fizycznej Polskiej Akademii Nauk, ul. Kasprzaka 44/52, 01-224 Warszawa, Polska;
lachpatrycja@pau.edu.pl*

Opracowanie prostych, szybkich i selektywnych metod oznaczania substancji toksycznych stanowi istotne wyzwanie analityczne. W prezentowanej pracy opracowano, wykonano i sprawdzono działanie czujników elektrochemicznych wykorzystujących polimery wdrukowane molekularnie (ang. molecularly imprinted polymers, MIPs) jako elementy rozpoznające do wykrywania wybranych substancji toksycznych występujących w żywności i suplementach diety, tj. *N*-nitrozo-L-proliny (Pro-NO), *p*-synefryny (SYN) oraz glifosatu (GLY).

Właściwości wytworzonych czujników elektrochemicznych z warstwami MIP-ów jako elementami rozpoznającymi, selektywnymi względem Pro-NO i SYN scharakteryzowano przy użyciu technik takich jak voltamperometria pulsowa różnicowa (DPV), elektrochemiczna spektroskopia impedancyjna (EIS), spektroskopia rezonansu plazmonów powierzchniowych (SPR), mikrogravimetria piezoelektryczna (PM), spektroskopia fotoelektronów w zakresie promieniowania X (XPS), spektroskopia odbiciowo-absorpcyjna o modulowanej polaryzacji w podczerwieni (PM-IRRAS) i mikroskopia sił atomowych (AFM). Dodatkowo wyznaczono parametry analityczne opracowanych czujników w tym czułość, selektywność, liniowy dynamiczny zakres stężeń i granicę wykrywalności (LOD).

Szczegółowo przeanalizowano również mechanizm tzw. "efektu bramki" dla elektrod pokrytych przewodzącymi warstwami MIP-ów, na przykładzie warstwy MIP-u z wdrukowanym szablonem SYN. Analiza ta posłużyła do opracowania samoreportujących czujników typu MIP z kowalencyjnie wbudowanym próbnikiem redoks (tiofenową pochodną ferrocenu, FcM). Czujniki te umożliwiały pomiar SYN bez obecności próbniaka redoks w roztworze badanym, wykazując lepsze parametry analityczne w porównaniu z rozwiązaniami konwencjonalnymi.

Ponadto opracowano samoreportujące czujniki elektrochemiczne do selektywnego oznaczania GLY. Jako jednostkę rozpoznającą zastosowano elektrochemicznie aktywne nanocząstki MIP-ów (MIP NPs) z kowalencyjnie wbudowanym ferrocenem. Za pomocą przygotowanych czujników oznaczono GLY również bez obecności próbniaka redoks w roztworze badanym.

Uzyskane wyniki potwierdzają potencjał opracowanych materiałów i strategii w tworzeniu selektywnych narzędzi analitycznych do kontroli bezpieczeństwa żywności.

Autor pragnie serdecznie podziękować prof. Piyushowi S. Sharmie za nieocenione wsparcie i zaangażowanie oraz prof. Sergeyowi A. Piletsky'emu za możliwość realizacji badań w Leicester Biotechnology Group. Podziękowania kieruję również do członków grup badawczych w Instytucie Chemii Fizycznej PAN, w szczególności do: dr. P. Borowicza, mgr K. Gołębiewskiej, dr M. Majewskiej, dr. K. Noworyty, mgr J. Kałęckiego, prof. W. Lisowskiego, dr. K. Nikiforowa, dr. P. Pięty oraz dr. M. Sosnowskiej, a także do współpracowników z zagranicy: dr. Francesco Canfarotty, dr. Alvaro Garcia-Cruz, prof. F. D'Souzy, prof. R. Chitty oraz dr. A. Grovesa. Badania zostały sfinansowane w ramach projektów NCN: OPUS 8 (2014/15/B/NZ7/01011), OPUS 15 (2018/29/B/ST5/02335), SONATA 14 (2018/31/D/ST5/02890) oraz projektu NCBR PhotonicSensing/1/2018.

Nowe podejście w izolowaniu i identyfikacji związków psychoaktywnych (dopalaczy) w materiale biologicznym

Jadwiga Musiał^{1,2}, Jakub Czarny², Jolanta Powierska-Czarny², Michał Raczkowski²,
Natalia Galant², Bogusław Buszewski¹, Renata Gadzała-Kopciuch¹

¹ Katedra Chemii Środowiska i Bioanalitik, Wydział Chemii, Uniwersytet Mikołaja Kopernika
w Toruniu, ul. Gagarina 7, 87-100 Toruń, [*jadwiga.musial92@gmail.com](mailto:jadwiga.musial92@gmail.com)

² Instytut Genetyki Sądowej Sp. z o. o, Aleje Adama Mickiewicza 3/5, 85-071 Bydgoszcz

W ostatnich latach obserwuje się znaczący wzrost zainteresowania substancjami psychoaktywnymi. Część z nich znajduje się na liście substancji zakazanych, jednak na rynku nieustannie pojawiają się tzw. nowe substancje psychoaktywne (NPS), potocznie zwane dopalaczami, które często oferowane są jako legalne alternatywy dla alkoholu i klasycznych narkotyków. Fakt, iż substancje te są dostępne w sprzedaży – najczęściej w postaci produktów oznaczonych jako „nie do spożycia” (np. sole do kąpieli) – sprawia, że przyciągają osoby w różnym wieku. Ich zażywanie stanowi poważne zagrożenie nie tylko dla zdrowia, ale i życia użytkowników. Legalność oraz łatwa dostępność dopalaczy stawiają ogromne wyzwania przed laboratoriami toksykologicznymi i organami ścigania. Kluczowe znaczenie ma szybka identyfikacja tych substancji w materiałach biologicznych, co umożliwia nie tylko ratowanie życia, ale również formalne zaklasyfikowanie ich jako substancji psychoaktywnych i wprowadzenie na listę środków zakazanych, co w efekcie może ograniczyć ich dostępność na rynku.

Celem badań było opracowanie oraz wdrożenie do rutynowego zastosowania metod analitycznych umożliwiających oznaczanie jak największej liczby substancji psychoaktywnych, leków oraz ich metabolitów w możliwie najkrótszym czasie, w różnych matrycach biologicznych (krew, mocz, włosy), z wykorzystaniem chromatografii cieczowej sprzężonej z tandemową spektrometrią mas (LC-MS/MS). Opracowane metody pozwalają na jednoczesną analizę ponad 500 analitów w czasie zaledwie 30 minut.

Analiza NPS niesie ze sobą liczne wyzwania, m.in. trudności chromatograficzne wynikające z obecności licznych izomerów oraz związków o bardzo zbliżonej strukturze chemicznej. Zastosowanie monitorowania wybranych par przejść MRM oraz odpowiednia optymalizacja warunków pracy spektrometru mas pozwoliły na jednoznaczną identyfikację badanych związków. W procesie przygotowania próbek zastosowano ekstrakcję ciecz-ciecz oraz ciało stałe-ciecz, co umożliwiło skuteczną izolację analitów z różnych matryc. W celu zminimalizowania wpływu matrycy biologicznej na uzyskiwane wyniki, wykorzystano krzywe wzorcowe przygotowane w matrycy oraz zastosowano rozcieńczenie próbek na ostatnim etapie przygotowania.

Opracowane metody pozwalają na równoległą analizę różnych matryc biologicznych pobranych od jednego pacjenta, co umożliwia prowadzenie badań nad metabolizmem NPS oraz retrospektywną ocenę ich zażycia. Metody te zostały zweryfikowane w ramach badań biegłości, wdrożone do rutynowych analiz w Instytucie Genetyki Sądowej w Bydgoszczy i objęte akredytacją Polskiego Centrum Akredytacji. Ponadto, zostały uwzględnione w zgłoszeniu patentowym.

Zastosowanie technik rozdzielania w fazie ciekłej i gazowej w analityce płynów ustrojowych człowieka na zawartość wybranych małowcząsteczkowych związków siarki

Justyna Piechocka

*Uniwersytet Łódzki, Wydział Chemii, Katedra Chemii Środowiska;
justyna.piechocka@chemia.uni.lodz.pl*

W postępowaniu habilitacyjnym jako osiągnięcie przedłożyłam cykl dziewięciu powiązanych tematycznie publikacji [1-9], siedem prac oryginalnych [1-7] oraz dwie prace przeglądowe [8-9]. Są one poświęcone tematyce zastosowania technik chromatograficznych (GC-EI-MS, HPLC-ESI-MS/MS, HPLC-UV, oraz HPLC-FLD) w analityce próbek biologicznych na zawartość wybranych małowcząsteczkowych związków siarki, mających znaczenie w diagnostyce medycznej. Uwzględniając aktualne trendy w bioanalityce, w nauce i życiu moje szczególne zainteresowanie wzbudziły zagadnienia z pogranicza chemii analitycznej, biochemii i medycyny. Zasadniczo mieściły się one w trzech obszarach badawczych i dotyczyły:

- problematyki oznaczania biologicznie ważnych związków siarki, takich jak tiolakton homocysteiny (HTL), homocysteina (Hcy), Hcy związana wiązaniem amidowym z białkami osocza, cysteina (Cys), metionina, glutation i cysteinyloglicyna w próbkach moczu, osocza i śliny metodami opartymi na technikach chromatograficznych [1-9], szczególnie technice GC [1-4];
- poszukiwania nowych metabolitów w szlaku transsulfuracji aterogennej Hcy w płynach ustrojowych człowieka, które mogłyby pełnić rolę efektywnych *markerów* chorób. W szczególności badania dotyczyły nierozpoznanych produktów interakcji Hcy/HTL i Cys z naturalnie występującymi w organizmie człowieka aldehydami, takimi jak aldehyd mrówkowy [4] oraz fosforan 5'-pirydoksalu (witamina B₆) [2,5];
- możliwości wykorzystania śliny w pracach nakierowanych na poznanie roli Hcy i związanych z nią w szlaku przemian metabolicznych małowcząsteczkowych związków siarki w rozwoju i diagnostyce chorób cywilizacyjnych [1,3,8].

Na podstawie dokonanego przeze mnie przeglądu literatury naukowej stwierdziłam, że nie przeprowadzono istotnych badań w tym zakresie. Stąd głównym celem podjętych prac badawczych stało się opracowanie szeregu nowych (często jedynych obecnie dostępnych) metod i wykazanie ich użyteczności w diagnostyce laboratoryjnej. W trakcie wystąpienia zostaną omówione praktyczne aspekty nowo opracowanych narzędzi analitycznych oraz najważniejsze osiągnięcia w rozwijającym obszarze badawczym.

1. J. Piechocka, M. Wrońska, G. Chwatko, H. Jakubowski, R. Głowacki, J. Chromatogr. B. 2020, 1149, 122155.
2. J. Piechocka, M. Wrońska, I.E. Głowacka, R. Głowacki, Int. J. Mol. Sci. 2020, 21, 3548.
3. J. Piechocka, M. Wrońska, R. Głowacki, Int. J. Mol. Sci. 2020, 21, 9252.
4. J. Piechocka, N. Litwicka, R. Głowacki, Int. J. Mol. Sci. 2022, 23, 598.
5. J. Piechocka, M. Wyszczelska-Rokiel, R. Głowacki, Sci. Rep. 2023, 13, 9294.
6. J. Piechocka, R. Głowacki, J. Chromatogr. B. 2023, 1228, 123835.
7. J. Piechocka, R. Głowacki, Talanta. 2024, 272, 125791.
8. J. Piechocka, M. Wrońska, R. Głowacki, TrAC. 2020, 126, 115866.
9. J. Piechocka, R. Głowacki, TrAC. 2023, 159, 116906.

Subkomórkowe obrazowanie ramanowskie dysfunkcji śródbłónka

Anna Pieczara

Wydział Chemii, Uniwersytet Jagielloński, Gronostajowa 2, 30-387 Kraków, Polska
Jagiellońskie Centrum Rozwoju Leków, Uniwersytet Jagielloński, Bobrzyńskiego 14,
30-348 Kraków, Polska;
anna.pieczara@uj.edu.pl

Organizm ludzki to niezwykła i doskonale zorganizowana maszyna działająca na różnych poziomach, począwszy od pojedynczej komórki, a skończywszy na całym organizmie. Jednym z kluczowych organów naszego organizmu jest śródbłonek – cienka warstwa komórek wyściełających naczynia krwionośne. Odgrywa on strategiczną rolę zarówno w utrzymaniu homeostazy układu sercowo-naczyniowego (procesy fizjologiczne), jak i w rozwoju licznych chorób cywilizacyjnych (procesy patofizjologiczne), takich jak choroby sercowo-naczyniowe, neurodegeneracyjne, metaboliczne czy zakaźne. Zaburzenia jego funkcji, określane jako dysfunkcja śródbłónka, są związane z istotnymi zmianami biochemicznymi, które zachodzą już na poziomie subkomórkowym. Zrozumienie tych procesów jest niezbędne dla skutecznej diagnostyki i terapii, jednak ich śledzenie wymaga wysoce czułych i selektywnych metod analitycznych. Jednym z takich narzędzi jest obrazowanie ramanowskie, technika łącząca specyficzność chemiczną i rozdzielczość mikroskopową, która znajduje zastosowanie w identyfikacji zmian biochemicznych w dysfunkcji śródbłónka na poziomie subkomórkowym. To narzędzie diagnostyczne umożliwia wykrywanie i śledzenie zmian biochemicznych w pojedynczej żywej komórce, które występują jednocześnie z postępem choroby.

Badania ukazane w rozprawie doktorskiej wnoszą znaczący wkład w rozwój współczesnej chemii analitycznej, zarówno w wymiarze metodologicznym, jak i aplikacyjnym. Opracowana w jej ramach nowa metodologia analityczna oparta na zaawansowanych technikach spektroskopii ramanowskiej – obejmującej zarówno podejście spontaniczne (RS), jak i wymuszone (SRS) – w połączeniu z chemometrią oraz nowatorskimi strategiami znacznikowymi i bezznacznikowymi, otwiera nowe możliwości w analizie materiału biologicznego na poziomie subkomórkowym. Praca ta poszerza klasyczny zakres zastosowań chemii analitycznej o obszary z pogranicza biologii komórki i biofizyki, udowadniając, że techniki wibracyjne mogą być skutecznie zaadaptowane do nieinwazyjnego monitorowania złożonych procesów metabolicznych (metabolizm glukozy, lipidów, aktywność mitochondrialna) w żywych komórkach. Oryginalność rozprawy przejawia się nie tylko w integracji zaawansowanych technik instrumentalnych, ale również w stworzeniu nowych protokołów pomiarowych i strategii interpretacyjnych, umożliwiających identyfikację markerów spektralnych dysfunkcji śródbłónka, istotnych z punktu widzenia wczesnej diagnostyki chorób cywilizacyjnych. W ten sposób praca wnosi nową jakość do chemii analitycznej, redefiniując jej rolę w diagnostyce medycznej oraz rozszerzając spektrum jej zastosowań o nowoczesne techniki obrazowania i analizy danych biologicznych.

Podziękowania: Badania prowadzone w trakcie studiów doktoranckich były wspierane przez granty OPUS15 (no. 2018/29/B/ST4/00335), MAESTRO14 (no. 2022/46/A/ST4/ 00054) przyznane prof. dr hab. Małgorzacie Barańskiej, PRELUDIUM22 (no. 2023/49/N/ST4/03419) przyznanego dr Annie Pieczara przez Narodowe Centrum Nauki (NCN), a także grant Polskiej Narodowej Agencji Wymiany Akademickiej (NAWA) w ramach programu wymiany bilateralnej Polska–Niemcy 2022 przyznany prof. dr hab. Małgorzacie Barańskiej oraz dwa granty wyjazdowe przyznane dr Annie Pieczara przez Szkołę Dokorską Nauk Ścisłych i Przyrodniczych UJ w ramach Strategicznego Programu Inicjatywa Doskonałości Uniwersytetu Jagiellońskiego.

Postery

P1

Skuteczność filtrów dzbankowych i butelkowych w usuwaniu związków poli- i perfluoroalkilowych (PFAS) z wody pitnej

Sylwia Bajkacz¹, Magdalena Zarębska^{1,2}, Katarzyna Malorna², Kamila Torchala²

¹ Politechnika Śląska, Wydział Chemiczny, Katedra Chemii Nieorganicznej, Analitycznej i Elektrochemii, Ul. Krzywoustego 6, 44-100 Gliwice;

² Sieć Badawcza Łukasiewicz-Institut Ciężkiej Syntezy Organicznej "Blachownia", Ul. Energetyków 9, 47-225 Kędzierzyn-Koźle;
sylwia.bajkacz@polsl.pl

Substancje poli- i perfluoroalkilowe (PFAS) stanowią poważny problem środowiskowy i zdrowotny ze względu na ich trwałość, bioakumulację oraz potencjalne skutki toksykologiczne. PFAS są szeroko stosowane w wielu produktach ze względu na swoje właściwości hydro- i oleofobowe, jednak ich odporność na degradację prowadzi do kumulacji w ekosystemach wodnych oraz w wodzie przeznaczonej do spożycia. Liczne badania wskazują, że związki te mogą powodować różnorodne zaburzenia zdrowotne. Obecność PFAS w wodzie pitnej została wykryta w wielu krajach, co zwiększyło zainteresowanie regulacyjne i doprowadziło do zaostrzenia norm jakości wody. Dyrektywa 2020/2184 UE określa dopuszczalny poziom sumy 20 PFAS na 100 ng/l, co wymusza poszukiwanie skutecznych metod ich usuwania. Filtry dzbankowe i butelkowe są coraz częściej wykorzystywane do poprawy jakości wody, jednak dotychczasowe badania dotyczące ich skuteczności w usuwaniu PFAS są ograniczone.

Celem przeprowadzonych badań było określenie skuteczności pięciu filtrów butelkowych oraz dwunastu filtrów dzbankowych w usuwaniu 20 PFAS ujętych w Dyrektywie 2020/2184. Dodatkowo oceniono zdolność filtrów do eliminacji pięciu PFAS nowej generacji, które zostały wprowadzone jako zamienniki dla wycofywanych PFAS, ale budzą obawy toksykologiczne. Do oceny skuteczności działania filtrów wykorzystano procedury analityczne oparte na ekstrakcji do fazy stałej, chromatografii cieczowej oraz tandemowej spektrometrii mas (SPE–LC–MS/MS). Średnia skuteczność usuwania związków PFAS przez badane filtry wynosiła od 31% do 99% dla sumy 20 związków tradycyjnych oraz od 19% do 99% dla nowo pojawiających się zanieczyszczeń. Redukcja przekraczająca 80% została odnotowana dla 9 testowanych filtrów. W większości przypadków efektywność filtracji wzrastała wraz z długością łańcucha alkilowego zarówno dla perfluorowanych kwasów karboksylowych, jak i sulfonowych. Najlepsze złożo filtracyjne zmniejszyło sumaryczne stężenie PFAS ze 100 ng/L do <6 ng/L w wodzie modelowej oraz z 25 ng/l do 0,6 ng/L w wodzie rzeczywistej, co wskazuje na ≥94% skuteczność usuwania w obu przypadkach. Kluczowymi czynnikami wpływającymi na skuteczność usuwania PFAS w filtrach dzbankowych były powierzchnia właściwa określona metodą Brunauera-Emmetta-Tellera (S_{BET}) oraz objętość mikroporów.

Wyniki badań pozwolą lepiej zrozumieć mechanizmy sorpcji PFAS oraz przyczynią się do optymalizacji systemów filtracyjnych pod kątem eliminacji tych związków i poprawy bezpieczeństwa wody pitnej.

Badanie zostało zrealizowane w ramach programu MEiN–Doktorat Wdrożeniowy DWD/5/0621/2021.

P3

**Ekstrakcja ciecz-ciecz estrów kwasu ftalowego za pomocą „zielonego”
rozpuszczalnika ekstrakcyjnego - eukaliptolu**

Aneta Bałdowska¹, Natalia Jatkowska¹, Justyna Płotka-Wasyłka^{1,2}

¹ Katedra Chemii Analitycznej, Wydział Chemiczny, Politechnika Gdańska, ul. G Narutowicza 11/12, 80-233 Gdańsk, Polska,

² Centrum BioTechMed, centrum naukowe, Politechnika Gdańska, ul. G Narutowicza 11/12, 80-233 Gdańsk, Polska,
aneta.baldowska@pg.edu.pl

Estry kwasu ftalowego, potocznie zwane ftalanami, należą do grupy związków endokrynnie czynnych (*ang. Endocrine Disrupting Compounds*, EDC) i są uznawane za jedne z najbardziej niebezpiecznych substancji chemicznych dla zdrowia człowieka. Liczne badania epidemiologiczne i eksperymentalne wskazują na ich związek z zaburzeniami hormonalnymi, rozrodczymi^{1,2} oraz zwiększonym ryzykiem wad rozwojowych^{3,4}. Ze względu na ich powszechne występowanie w produktach codziennego użytku, szczególnie istotne jest monitorowanie ich obecności w materiałach przeznaczonych dla dzieci – populacji szczególnie wrażliwej z uwagi na niedojrzały układ detoksykacyjny.

W prezentowanym badaniu opracowano przyjazną środowisku metodę oznaczania ftalanów w próbkach wody butelkowanej dedykowanej dzieciom. Zastosowano mikroekstrakcję ciecz–ciecz z użyciem eukaliptolu jako alternatywy dla konwencjonalnych rozpuszczalników organicznych. Eukaliptol, poza biodegradowalnością, wykazuje również zdolność znoszenia toksyczności niektórych ftalanów (m.in. DiBP, DEHP), co dodatkowo podnosi bezpieczeństwo procedury^{5,6}. Analizy przeprowadzono za pomocą chromatografii gazowej sprzężonej ze spektrometrią mas (GC-MS). Opracowaną metodę zwalidowano – wyznaczona została granica wykrywalności (0.090–0.24 µg·mL⁻¹) oraz granica oznaczalności (0.27–0.72 µg·mL⁻¹). Wartości odzysków analitów mieściły się w przedziale od 76 do 131%, przy RSD < 6% dla analizowanych związków (z wyjątkiem DEHP; RSD < 11%). Oszacowano również szkodliwość środowiskową opracowanej metody.

1. M. Chebbi, et al., *Int. J. Environ. Health Res.* 2022, 32, 252–263.
2. A. Martínez-Ibarra, et al., *Environ. Toxicol. Pharmacol.* 2024, 107, 104391.
3. G. Schoeters, E. Den Hond, W. Dhooze, N. Van Larebeke, M. Leijts, *Basic Clin. Pharmacol. Toxicol.* 2008, 102, 168–175.
4. H. Hlisková, I. Petrovičová, B. Kolena, M. Šidlovská, A. Sirotkin, *Int. J. Environ. Res. Public Health* 2020, 17, 6811.
5. Y. Cui, et al., *Ecotoxicol. Environ. Saf.* 2020, 206, 111151.
6. H. Liu, et al., *Fish Shellfish Immunol.* 2022, 130, 490–500.

Serdeczne podziękowania Prodziekanowi ds. Nauki Wydziału Chemicznego Politechniki Gdańskiej za udzielone wsparcie finansowe w ramach projektu Mini Grant Wydziału Chemicznego (nr: 037603) w roku 2023.

Wpływ pestycydów syntetycznych i biopestycydów na profil metaboliczny i parametry fizjologiczne roślin

Hanna Barchańska, Karolina Winkler, Marianna Kostina-Bednarz

*Katedra Chemii Nieorganicznej, Analitycznej i Elektrochemii, Wydział Chemiczny, Politechnika Śląska, Gliwice;
hanna.barchanska@polsl.pl*

Współczesne rolnictwo stoi przed wyzwaniem zapewnienia wysokiej wydajności upraw przy jednoczesnym ograniczaniu negatywnego wpływu na środowisko. Pestycydy, ze względu na brak pełnej selektywności, mogą zaburzać metabolizm roślin jadalnych. Ponadto powszechne stosowanie syntetycznych środków ochrony roślin budzi poważne obawy dotyczące ich trwałości w środowisku, toksyczności względem organizmów nie-docelowych, bioakumulacji i mobilności w ekosystemach. W odpowiedzi na te wyzwania rośnie zainteresowanie biopestycydami, naturalnymi substancjami lub organizmami stosowanymi do zwalczania szkodników, patogenów i chwastów w sposób uważany za bardziej przyjazny dla środowiska niż syntetyczne środki ochrony roślin.

Celem badań była weryfikacja hipotezy, że związki allelopatyczne są skuteczne w zwalczaniu chwastów, a równocześnie nie zakłócają wzrostu i metabolizmu roślin uprawnych. Prowadzone były modelowe uprawy roślin jadalnych oraz chwastów, obejmujące zarówno rośliny nienarażone, jak i eksponowane na działanie wybranych pestycydów syntetycznych oraz preparatów allelopatycznych. W okresowo pobieranych tkankach roślinnych określano profile metaboliczne prowadząc oznaczenia techniką chromatografii cieczowej sprzężonej z tandemową spektrometrią mas. Ponadto zastosowano strategię metabolicznego odcisku palca przy użyciu wzmocnionej spektrometrii mas w trybie skanowania pułapki jonowej. Równolegle monitorowano wybrane parametry fizjologiczne roślin: aktywność peroksydazy, poziom reaktywnych form tlenu, uszkodzenie tkanek oraz zawartość chlorofilu zarówno w tkankach roślin narażonych jak i nienarażonych.

Oczekuje się, że uzyskane dane pozwolą uchwycić różnice w intensywności i kierunku zmian profili metabolicznych oraz parametrów fizjologicznych roślin narażonych na syntetyczne i naturalne pestycydy, tym samym możliwa będzie weryfikacja hipotezy o skuteczności i bezpieczeństwie stosowania badanych środków ochrony roślin pochodzenia naturalnego.

Nowa metoda modyfikacji czujników elektrochemicznych na drodze częściowego maskowania powierzchni elektrod

Katarzyna Jedlińska¹, Katarzyna Fendrych¹, Johannes Eidenschink², Frank-Michael Matysik²,
Bogusław Baś¹

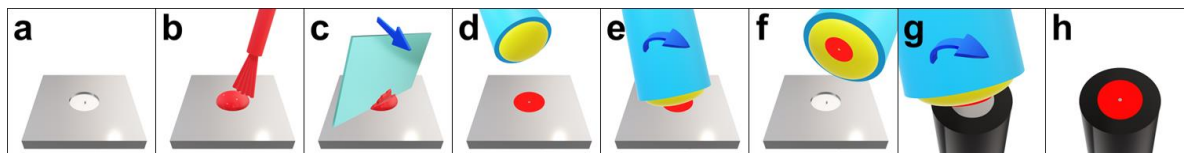
¹Akademia Górniczo-Hutnicza im. Stanisława Staszica w Krakowie, Wydział Inżynierii Materiałowej i Ceramiki, Katedra Chemii Analitycznej i Biochemii, al. A. Mickiewicza 30, 30-059 Kraków;

²University of Regensburg, Institute of Analytical Chemistry, Universitätsstraße 31, 93053, Ratyzbona;
jedlinska@agh.edu.pl

Geometria, liczba oraz rozmieszczenie elektrod w czujnikach elektrochemicznych w istotny sposób wpływają na transport masy do warstwy receptorowej, a tym samym na jakość rejestrowanego sygnału analitycznego. W połączeniu z ich unikalnymi parametrami metrologicznymi oraz możliwością miniaturyzacji, czyni to elektrochemiczne czujniki szczególnie atrakcyjnymi w zastosowaniach analitycznych.

W pracy zaprezentowano oryginalną metodę wytwarzania elektrod stemplowych o zróżnicowanej geometrii, opartą na technice maskowania wybranych fragmentów powierzchni płaskiej elektrody dyskowej. Technika ta polega na precyzyjnym nakładaniu cienkiej warstwy lakieru, która determinuje zarówno kształt, jak i powierzchnię aktywną wytworzonego w ten sposób czujnika [1].

W celu wytworzenia elektrod stemplowych, stosowano płytkę stalową, która została uprzednio wygrawerowana wiązką lasera zgodnie z rysunkiem stanowiącym negatyw projektowanego kształtu oraz rozmieszczenia elektrod czujnika (Rys. 1a). Następnie powierzchnię tę pokrywano niewielką ilością fizycznie i chemicznie stabilnego lakieru (Rys. 1b). Po usunięciu jego nadmiaru (Rys. 1c), lakier pozostawał jedynie w zagłębieniach powstałych w wyniku grawerowania (Rys. 1d). Za pomocą elastycznego silikonowego stempla dokonywano przeniesienia lakieru na powierzchnię płaskiej elektrody (Rys. 1d-g), uzyskując precyzyjne (wierne) odwzorowanie obrazu elektrod zgodnie z projektem (Rys. 1h).



Rys. 1. Poszczególne etapy procedury wytwarzania elektrody stemplowej.

W oparciu o zaproponowaną metodę wytworzono trzy typy mikroelektrod - dyskową, pasmową i pierścieniową - na platynowej elektrodzie dyskowej, które scharakteryzowano za pomocą optycznej i skaningowej mikroskopii elektrochemicznej (SEM) oraz voltamperometrii cyklicznej (CV). Przeprowadzone badania wykazały, że opracowana metoda charakteryzuje się wysoką powtarzalnością, umożliwiając uzyskanie różnych kształtów elektrod, bez konieczności stosowania kosztownej aparatury czy skomplikowanych procedur technologicznych. Dzięki swojej prostocie, metoda może znaleźć zastosowanie w szybkim prototypowaniu układów elektrodowych do różnorodnych zastosowań analitycznych i biosensorycznych.

1. K. Jedlińska, J. Eidenschink, F.-M. Matysik, B. Baś B, J. Electrochem. Soc. 171 (2024) 077502.

Praca sfinansowana z projektu Narodowego Centrum Nauki 2024/08/X/ST4/00778.

Analiza składu chemicznego olejków eterycznych i maceratów otrzymanych z kłączy imbiru i kurkumy

Natalia Wszelaki¹, Marietta Białoń¹

¹Wydział Chemii i Farmacji, Uniwersytet Opolski, ul. Oleska 48, 45-052 Opole,
Marietta.Bialon@uni.opole.pl

Imbir lekarski (*Zingiber officinale*) oraz Ostryż długi (*Curcuma longa*), jako przedstawiciele rodziny *Zingiberaceae*, są znane na całym świecie i wykorzystywane głównie w kuchni jako przyprawy nadające potrawom smaku, aromatu oraz barwy. Od lat stosowane także w medycynie naturalnej, szczególnie w systemach ajurwedyjskim i chińskim. Obie rośliny wykazują m.in. właściwości przeciwzapalne, antyoksydacyjne, antiemetyczne, hepatoprotekcyjne, a także wspomagające trawienie i detoksykację [1]. W składzie olejków pozyskanych z tych dwóch gatunków wyróżnić można głównie związki należące do grupy monoterpenów i seskwiterpenów. Procentowa zawartość poszczególnych składników lotnych może różnić się w zależności od szerokości geograficznej w jakiej roślina była uprawiana, czasu zbioru, a także stadium rozwoju, części botanicznej rośliny czy metody ekstrakcji/izolacji olejku [2-5].

W przedstawionej pracy badano olejki handlowe oraz maceraty z kłączy imbiru i kurkumy. Wykorzystano ekstrakcję metodą Soxhleta oraz macerację, a następnie destylację pod zmniejszonym ciśnieniem. Ponadto wykonano mikroekstrakcję do fazy stacjonarnej (SPME). Do analizy składu chemicznego wykorzystano chromatografię gazową sprzężoną ze spektrometrem mas (GC-MS), do badań użyto dwóch rodzajów kolumn: niepolarniej ZB-5HT oraz polarnej ZB-WAX plus.

Głównymi składnikami w próbkach otrzymanych z imbiru były takie terpeny jak: β -seskwifelandren, zingiberen, kurkumen oraz β -bisabolen. Natomiast turmeron, ar-turmeron oraz kurlon występowały w największych ilościach w kurkumie.

1. I. Ahmad, M. Zahin, F. Aqil, S. Hasan, M.S.A. Khan, M. Owais, *Drugs Fut.* 2008, 33, 329.
2. J. Góra, A. Lis, *Najcenniejsze olejki eteryczne*. Wydawnictwo Politechniki Łódzkiej, 2012.
3. A. Sri Vasavi Reddy, J. Suresh, H.K.S. Yadav, A. Singh, *Research J. Pharm. Tech.* 2012, 5, 158.
4. N.S. Dosoky, W.N. Setzer, *Nutrients* 2018, 10, 1196.
5. M. Zhang, R. Zhao, D. Wang, L. Wang, Q. Zhang, S. Wei, F. Lu, W. Peng, C. Wu, *Phytother. Res.* 2021, 35, 711.

Badanie składu chemicznego wybranych olejków eterycznych oraz ich aktywności biologicznej wobec izolatu *Rhodotrula glutinis*

Klaudia Nanko¹, Marietta Białoń¹, Teresa Krzyśko-Łupicka²

¹Wydział Chemii i Farmacji, Uniwersytet Opolski, ul. Oleska 48, 45-052 Opole,

²Wydział Przyrodniczo-Techniczny, Uniwersytet Opolski, ul. Kard. B. Kominka 6, 45-032 Opole
Marietta.Bialon@uni.opole.pl

Rhodotrula glutinis to drugi najbardziej chorobotwórczy gatunek rodzaju *Rhodotrula*. Infekcje wywołane przez ten gatunek zazwyczaj mają charakter ogólnoustrojowy. Drobnoustroj ten wywołuje grzybicę u pacjentów z obniżoną odpornością, u pacjentów po przebytych przeszczepie, chorujących na AIDS lub u pacjentów z chorobą podstawową. Poza zakażeniami ogólnoustrojowymi, odnotowano także zakażenia miejscowe takie jak zapalenie otrzewnej i zapalenie opon mózgowo-rdzeniowych. Drożdżak ten wykazuje dużą oporność wobec leków przeciwgrzybiczych [1,2]. Obecnie obserwuje się powrót do medycyny naturalnej, a wiele związków znajdujących się w olejkach eterycznych może wykazywać działanie przeciwgrzybicze. Dlatego niezbędne wydaje się poznanie ich składu chemicznego i aktywności biologicznej.

Celem wykonanych badań było przeprowadzenie analiz składu chemicznego wybranych handlowych olejków eterycznych (cytrynowego, jałowcowego, oregano, lemongrasowego, rozmarynowego, majerankowego, kminkowego, goździkowego, z drzewa różanego) aby zidentyfikować skład chemiczny oraz udział procentowy poszczególnych związków lotnych zawartych w wymienionych olejkach, a następnie wyznaczono ich aktywności biologiczne wobec izolatu *Rhodotrula glutinis*. Analizy składu chemicznego dokonano za pomocą chromatografii gazowej sprzężonej ze spektrometrią mas (GC-MS), do badań użyto dwóch rodzajów kolumn: niepolarnej ZB-5HT oraz polarnej ZB-WAX plus. Aktywność biologiczną wybranych olejków zbadano metodą dyfuzyjno-cylinderkową mierząc strefy zahamowania wzrostu [3,4].

Olejek z oregano zawierał karwakrol w ilości przekraczającej 70% oraz tymol w ilości około 3%, a olejek lemongrasowy w swoim składzie posiadał optyczne stereoizomery: geranial (ponad 40%), a także neral (ponad 30%). Te olejki zawierające znaczne ilości monoterpenuoidów z grupy fenoli oraz aldehydów wykazywały największą aktywność biologiczną w zakresie stężeń od 0,5% do 2%. Olejek cytrynowy zawierający znaczne ilości monoterpenuoidów takich jak limonen oraz izomery pinenu nieznacznie hamował rozwój *Rhodotrula glutinis*, jedynie przy największych stosowanych stężeniach (1,5-2%).

1. A. Hernández-Almanza, J. Cesar Montanez, M.A. Aguilar-González, C. Martínez-Ávila, R. Rodríguez-Herrera, C.N. Aguilar, Food Biosci. 2014, 5, 64.
2. F. Wirth, L.Z. Goldani, Interdiscip. Perspect. Infect. Dis. 2012, 2012, 1.
3. M. Białoń, T. Krzyśko-Łupicka, M. Koszałkowska, P.P. Wieczorek, Mycopathologia 2014, 177, 29.
4. S. Magaldi, S. Mata-Essayag, C. Hartung de Capriles, C. Perez, M.T. Colella, C. Olaizola, Y. Ontiveros, Int. J. Infect. Dis. 2004, 8, 39.

Wpływ piroglutaminacji peptydów A β na aktywność redoks ich kompleksów z kationami Cu(II)

Katarzyna Biernat, Anna Gołacka, Aleksandra Tobolska, Wojciech Wróblewski,
Nina E. Wezynfeld

*Katedra Biotechnologii Medycznej, Wydział Chemiczny Politechniki Warszawskiej,
ul. S. Noakowskiego 3, 00-664 Warszawa,
katarzyna.biernat.dokt@pw.edu.pl*

Choroba Alzheimerera (AD) to złożone schorzenie neurodegeneracyjne, charakteryzujące się między innymi odkładaniem β -amyloidu (A β) w postaci blaszek starczych oraz występowaniem stresu oksydacyjnego w mózgu. Peptydy A β powstają w wyniku proteolitycznego cięcia białka prekursorowego amyloidu i występują w wielu formach różniących się długością i modyfikacjami końców łańcucha aminokwasowego. Jedną z najistotniejszych i najczęściej spotykanych modyfikacji końca aminowego tych peptydów jest piroglutaminacja – cyklizacja reszty glutaminianu znajdującej się w pierwszej pozycji form A β_{3-16} oraz A β_{11-16} do piroglutaminianu (pyrGlu), prowadząc do powstania form A $\beta_{\text{pyr}3-16}$ oraz A $\beta_{\text{pyr}11-16}$. Modyfikacja ta znacząco zwiększa toksyczność peptydów A β , ich zdolność do agregacji oraz odporność na proteolizę [1].

W badaniach nad patogenezą AD coraz większą uwagę poświęca się obecności jonów metali przejściowych, takich jak Cu(II) i Cu(I), które współtworzą kompleksy z peptydami A β i mogą katalizować powstawanie reaktywnych form tlenu (ROS), przyczyniając się do stresu oksydacyjnego i uszkodzeń neuronalnych obserwowanych w mózgach osób chorych na AD. W związku z tym celem naszych badań była analiza wpływu piroglutaminacji peptydów A β na aktywność redoks ich kompleksów z Cu(II), ze szczególnym uwzględnieniem form A β_{3-16} /A $\beta_{\text{p}3-16}$ oraz A β_{11-16} /A $\beta_{\text{p}11-16}$.

Do badań wykorzystano spektrofotometryczne metody polegające na śledzeniu reakcji utleniania askorbinianu oraz dopaminy i jej pochodnych w obecności kompleksów Cu/A β . Wyniki tych doświadczeń porównano z elektrochemiczną podatnością na procesy redukcji/utleniania kompleksów Cu/A β .

Wykazano, że piroglutaminacja peptydu A β_{11-16} do formy A $\beta_{\text{pyr}11-16}$ znacznie zwiększa aktywność redoks kompleksu miedziowego i jego zdolność do oksydacyjnej degradacji askorbinianu oraz pochodnych dopaminy, co wskazuje na potencjalnie większą zdolność tej formy do generowania ROS i tym samym większe znaczenie w indukowaniu stresu oksydacyjnego w przebiegu AD. W przypadku peptydu A β_{3-16} , wpływ piroglutaminacji na aktywność redoks był o wiele mniejszy, co może wynikać z odmiennych właściwości koordynacyjnych peptydów A β_{3-16} /A $\beta_{\text{p}3-16}$ oraz A β_{11-16} /A $\beta_{\text{p}11-16}$ względem jonów miedzi.

Przeprowadzone badania potwierdzają istotną rolę modyfikacji końca aminowego peptydów A β w kształtowaniu właściwości redoks ich kompleksów z Cu(II) i wskazują na konieczność uwzględniania piroglutaminowanych izoform w badaniach nad mechanizmami neurotoksyczności w chorobie Alzheimerera, w tym podczas testów potencjalnych nowych leków.

1. A.P. Gunn, C.L. Masters, R.A. Cherny, Int. J. Biochem. Cell Biol. 2010, 42, 1915–1918.

Tajemnice żółtych barwników naturalnych

Paulina Luśtyk¹, Monika Stachurska², Magdalena Biesaga¹

¹Uniwersytet Warszawski, Wydział Chemii, ul. Pasteura 1, 02-093 Warszawa,

²Akademia Sztuk Pięknych, Wydział Konserwacji i Restauracji Dzieł Sztuki, ul. Wybrzeże
Kościuszkowskie 37, 00-379 Warszawa

mbiesaga@chem.uw.edu.pl

Barwniki klasyfikuje się głównie ze względu na budowę chemiczną związku oraz sposób unieruchomienia na tkaninie. Widoczna dla oka barwa jest zależna od obecnych związków chemicznych. Flawonoidy reprezentują barwniki żółte, antrachinony – barwniki czerwone, a indygo i jego pochodnych – barwniki niebieskie [1]. W celu identyfikacji rodzaju barwnika i na tej podstawie określenie jego źródła konieczne jest ekstrakcja barwnika z tkaniny. Zastosowanie słabszego kwasu podczas ekstrakcji jest alternatywą i próbą wyeliminowania ograniczeń metody związanych z hydrolizą labilnych chromoforów, dekarboksylacją itp. Większość naturalnych barwników występuje w złożonych formach. Mocnym kwasom zarzuca się zbyt agresywne warunki reakcji, a identyfikacja źródła barwnika ma fundamentalne znaczenie dla analizy.

Celem projektu było porównanie z wykorzystaniem wysokosprawnej chromatografii cieczowej połączonej z tandemową spektrometrią mas (HPLC/MS/MS) różnych metod ekstrakcji żółtych barwników pochodzenia naturalnego. Do ekstrakcji wykorzystano dwa roztwory kwasów: *HCl:MeOH:H₂O*, *HCOOH:MeOH:H₂O* w proporcji objętościowej (2:1:1). Analizę przeprowadzano dla surowych i zhydrolizowanych roztworów barwierskich z roślin *Reseda luteolla*, *Genista tinctoria*, *Phellodendron amurense*, *Berberis vulgaris* a także w ekstraktach z zafarbowanych w nich nitkach wełny. Obie metody wykorzystano do identyfikacji żółtych barwników w tkaninach zabytkowych. Zastosowanie obu kwasów umożliwiała identyfikację złożonych form barwników zarówno dla układów modelowych, jak i dobrze zachowanych tkanin. W przypadku tkanin mocno zdegradowanych tylko zastosowanie mocnego kwasu podczas ekstrakcji umożliwiło identyfikację barwników.

1. M. P. Colombini, F. Modugno (Eds.), *Organic Mass Spectrometry in Art and Archaeology*, John Wiley & Sons, Italy, 1st ed. 2009

Zastosowanie bromku 1-benzylo-2-chloropirydyniowego do derywatyzacji Nε-homocysteinyloizyny i wybranych aminokwasów siarkowych

Kamila Borowczyk, Grażyna Chwatko

Uniwersytet Łódzki, Wydział Chemii, Katedra Chemii Środowiska

kamila.borowczyk@chemia.uni.lodz.pl

Celem przeprowadzonych eksperymentów było opracowanie nowej, czułej metody opartej na technice wysokosprawnej chromatografii cieczowej w odwróconym układzie faz wykorzystującej detekcję spektrofotometryczną do oznaczania Nε-homocysteinyloizyny, cysteiny, homocysteiny i glutationu w próbkach osocza. Związki te wykazują istotny wpływ na zdrowie i prawidłowe funkcjonowanie organizmu człowieka, stąd tak ważna jest ocena ich poziomu w płynach ustrojowych, w tym moczu i osoczu [1,2].

Nε-homocysteinyloizyna podobnie jak inne hydrofilowe niskocząsteczkowe aminokwasy tiolowe, cysteina, homocysteina, czy glutation, nie wykazuje właściwości strukturalnych niezbędnych do wytwarzania sygnałów zgodnych z detektorem spektrofotometrycznym. W celu wykrycia tych aktywnych biologicznie związków siarki konieczne jest zastosowanie reakcja derywatyzacji. W opracowanej metodzie reakcję derywatyzacji analitów przeprowadzono z wykorzystaniem bromku 1-benzylo-2-chloropirydyniowego, który dodatkowo pozwolił zablokować reaktywną grupę sulfhydrylową badanych związków.

Wybór bromku 1-benzylo-2-chloropirydyniowego jako odczynnika derywatyzującego był podyktowany kilkoma czynnikami: (i) zastosowanie tego odczynnika skutkuje czystszyimi chromatogramami, ponieważ reakcja derywatyzacji nie daje produktów ubocznych, a analityczna długość fali detektora mieści się w obszarze UV, w którym matryca biologiczna zwykle nie absorbuje promieniowania; (ii) przesunięcie batochromowe towarzyszące reakcji, od maksimum odczynnika przy 274 nm do maksimum pochodnej przy 315 nm, jest korzystne analitycznie; (iii) dzięki dużemu przesunięciu batochromowemu towarzyszącemu reakcji, pik nadmiaru odczynnika derywatyzującego nie jest obserwowany na chromatogramie; (iv) odczynnik ten po zsyntetyzowaniu pozostaje bardziej stabilny i może być przechowywany w temperaturze pokojowej w szklanej, ciemnej butelce, podczas gdy inne związki o właściwościach derywatyzujących grupy tiolowe wymagają przechowywania w ciemności w temperaturze 4 °C.

Wyniki uzyskane w trakcie rozwijania nowej metody pokazały, że liniowość odpowiedzi detektora dla próbek osocza obserwowano w zakresach: 0,1–10,0 nmol/ml osocza dla Nε-homocysteinyloizyny, 2,0–60,0 nmol/ml osocza dla glutationu i homocysteiny oraz 20,0–600,0 nmol/ml osocza dla cysteiny. Proponowana metoda zmniejsza liczbę etapów przygotowania próbki do analizy, skraca całkowity czas tego procesu oraz redukuje ilość zużywalnych, jednorazowych, polipropylenowych materiałów laboratoryjnych [3].

1. R. Głowacki, E. Bald, H. Jakubowski, *Amino Acids*, 2010, 39, 1563.
2. R. Głowacki, K. Borowczyk, E. Bald, *J. Anal. Chem.*, 2014, 69, 583.
3. K. Borowczyk, K. Domagała, G. Chwatko, *Scientific Reports*, 2024, 14(1), 1.

Podziękowania: praca została sfinansowana przez Uniwersytet Łódzki w ramach programu „Inicjatywa Doskonałości – Uczelnia Badawcza” nr grantu 8/IDUB/DOS/2021.

P11

Chromatograficzne oznaczenie form izomerycznych *cis*- i *trans*-resweratrolu w próbkach winaKamila Borowczyk, Rafał Głowacki

Uniwersytet Łódzki, Wydział Chemii, Katedra Chemii Środowiska

kamila.borowczyk@chemia.uni.lodz.pl

Resweratrol jest fitoaleksyną wytwarzaną przez rośliny w odpowiedzi na atak lub uszkodzenie przez patogeny, takie jak bakterie i grzyby. Związek ten jest silnym przeciwutleniaczem. W odniesieniu do organizmu człowieka stymuluje odpowiedź immunologiczną i wykazuje działanie przeciwnowotworowe, stąd liczne działania dążące do jego pozyskania z roślin [1, 2]. Ten metabolit wtórny występuje w dwóch formach izomerycznych *cis*- i *trans*-. *Trans*-resweratrol jest nietoksyczny i wykazuje aktywności biologiczne i farmakologiczne. Z kolei *cis*-resweratrol jest formą trwalszą, jednak mimo to niewiele wiadomo o jego właściwościach leczniczych. Głównym źródłem występowania resweratrolu są winogrona czerwone, ale także orzeszki ziemne i morwa [3].

Celem badań było opracowanie czułej i precyzyjnej metody analitycznej wykorzystującej technikę wysokosprawnej chromatografii cieczowej z detekcją spektrofotometryczną, umożliwiającą jednoczesne oznaczenie dwóch form izomerycznych *cis*- i *trans*-resweratrolu w próbkach win.

Do ilościowego oznaczania obu form resweratrolu w próbkach win zastosowano chromatograf cieczowy Infinity 1220 LC sprzężony z detektorem spektrofotometrycznym. Rozdzielenie składników próbki przeprowadzono z wykorzystaniem kolumny C18, stosując fazę ruchomą złożoną z kwasu octowego o stężeniu 1% i acetonitrylu w stosunku objętościowym 60 : 40 (v:v) i prędkość przepływu fazy ruchomej 1 ml/min. W badaniach zastosowano temperaturę kolumny 20°C i analityczną długość fali 304 nm. Czas analizy jednej próbki wynosił 4 min.

Metoda charakteryzuje się dobrą precyzją i dokładnością. Uzyskane wyniki pokazały, że liniowość odpowiedzi detektora dla próbek win mieści się w zakresie 0,03–2,0 µg/ml wina dla obu izomerów. Stężenia *trans*-resweratrolu w badanych próbkach win mieszczą się w zakresie stężeń 0,04–0,28 µg/ml dla *trans*-resweratrolu. Obecność *trans* resweratrolu potwierdzono w winach czerwonych. W próbkach win białych nie wykryto oznaczanego związku. Badania stabilności obu substancji wykazały dużo niższą trwałość izomeru *trans*-resweratrolu, w porównaniu z izomerem *cis*- potwierdzoną spadkiem stężenia analitów w czasie.

1. B. Tian 1, J. Liu, J. Sci. Food Agric., 2020, 100 (4), 1392.
2. T. Meng, D. Xiao, A. Muhammed, J. Deng, L. Chen, J. He, Molecules, 2021, 26 (1), 1.
3. B. Ren, M. Xin-Yi Kwah, C. Liu, Z. Ma, M. K. Shanmugam, L. Ding, X. Xiang, P. Chi-Lui Ho, L. Wang, P.S. Ong, B.C. Goh, Cancer Lett., 2021, 515, 63.

Podziękowania dla Pani Darii Jakubowskiej za pomoc w pozyskaniu i przygotowaniu materiału badanego.

P12

Sprawdzenie możliwości wykorzystania opasek silikonowych jako indywidualnego probnika pasywnego do oceny narażenia pracowników biurowych na szkodliwe działanie zanieczyszczeń z grupy średniolotnych związków organicznych

Karolina Budnarowska, Mariusz Marć

*Katedra Chemii Analitycznej, Wydział Chemiczny, Politechnika Gdańska, ul. G. Narutowicza 11/12,
80-233 Gdańsk, Polska
karolina.budnarowska@pg.edu.pl*

Wśród grup czynników, które mogą mieć kluczowe znaczenie w kontekście narażenia człowieka na potencjalnie szkodliwe zanieczyszczenia występujące w fazie gazowej szerokiego spektrum pomieszczeń zamkniętych, wyróżnia się m.in.: materię zawieszoną (PM), tlenki azotu i siarki, ozon troposferyczny, związki chemiczne z grupy lotnych (LZO) i średniolotnych związków organicznych (SVOC). Związki należące do grupy SVOC takie jak polichlorowane bifenyle (PCB) i polibromowane etery difenylowe (PBDE), pierścieniowe węglowodory aromatyczne (WWA), estry fosforoorganiczne (OPEs) oraz fosforoorganiczne środki zmniejszające palność (OPFRs) stanowią poważne zagrożenie dla zdrowia człowieka ze względu na swoją toksyczność, trwałość w różnych elementach środowiska oraz zdolność do bioakumulacji [1]. Aby ocenić potencjalne skutki zdrowotne wynikające z ekspozycji na związki z grupy SVOC, kluczowe jest określenie najbardziej istotnych dróg narażenia - inhalacja, kontakt ze skórą, spożycie czy absorpcja przez błony śluzowe. Inhalacja, czyli wdychanie zanieczyszczeń z powietrza wewnętrznego, jest jedną z głównych dróg przedostawania się tych substancji do organizmu człowieka. Ocena poziomu narażenia na potencjalnie szkodliwe zanieczyszczenia powietrza ma szczególne znaczenie w kontekście warunków pracy, gdzie określenie narażenia zawodowego stanowi istotny element oceny ryzyka zawodowego. Informacje te pozwalają na tworzenie regulacji prawnych i wdrażanie odpowiednich środków ochronnych, takich jak środki ochrony osobistej czy zmiany technologiczne, w tym dotyczące systemów wentylacyjnych, mające na celu minimalizację zagrożeń dla zdrowia [2, 3]. W celu oszacowania ekspozycji na wybranych przedstawicieli związków z grupy SVOC, w badaniach wykorzystano opaski silikonowe jako niekonwencjonalną oraz przyjazną dla użytkowników/pracowników pasywną technikę pobierania. Nieinwazyjny charakter zastosowanych narzędzi oraz niewielkie koszty produkcji sprawiają, że mogą one stać się niezwykle użyteczne w długoterminowych badaniach mających na celu ocenę narażenia pracowników [4].

1. S. Raju et al., Clin. Chest Med. 2020, 41, 825–843
2. Z. Soltanpour et al., Environ. Res. 2022, 204, 112094
3. C. Qiu and H. Yang, Energy 2022, 250, 123745
4. K.A. Romanak et al., J. Chrom. A, 2019, 1588, 41

Wpływ zmiany aparatury na metodę oznaczeń wemurafenibu w osoczu ludzkim

Katarzyna Buś-Kwaśnik¹, Edyta Gilant¹, Edyta Pesta¹, Anna Raciborska²

¹Sekcja Farmakokinetiki, Sieć Badawcza Łukasiewicz–Instytut Chemii Przemysłowej

²Oddział Onkologii i Chirurgii Onkologicznej dla Dzieci i Młodzieży, Instytut Matki i Dziecka

Cel: Zgodnie z zaleceniami wytycznej European Medicines Agency (EMA) [1], każda zmiana metodologii bioanalitycznej wymaga przeprowadzenia walidacji częściowej. Celem badania było potwierdzenie wiarygodności metody oznaczania wemurafenibu (VEM) w osoczu krwi ludzkiej po zmianie aparatury z LC-MS 2010 Shimadzu na UPLC-MS/MS Xevo TQ-XS Waters. Wymiana aparatury nastąpiła w trakcie badania farmakokinetyki oznaczania VEM w próbkach od małoletnich pacjentów w ramach niekomercyjnego badania klinicznego o akronimie POLHISTIO nr NCT04943224.

Metoda: Walidację pełną wykonano z zastosowaniem spektrometru mas LC-MS, natomiast do walidacji częściowej użyto spektrometr UPLC-MS/MS, w obu przypadkach zastosowano jonizację typu ESI (*Electrospray ionization*). Walidacja częściowa metody obejmowała testy oceniające liniowość, przeniesienie próbki, dokładność i precyzję, selektywność, potencjalny wpływ leków stosowanych podczas terapii (ibuprofen, paracetamol), powtarzalność nastrzyku i stabilność. Izolację substancji z osocza wykonano metodą ekstrakcji w układzie ciecz-ciecz. Do rozdzielania próbki zastosowano kolumnę Zorbax SB-C18 o wymiarach 100 x 3.0mm, 3.5µm w elucji izokratycznej z fazą ruchomą o składzie: 2 mM octan amonu : acetonitryl 25:75 v/v. [¹³C₆]-Wemurafenib zastosowano jako standard wewnętrzny.

Wyniki: Krzywa kalibracji wemurafenibu wykazuje zależność liniową w zakresie stężeń od 1.00 – 100.00 µg/mL przy zastosowaniu ważenia 1/x² oraz wysokości jako sygnału pomiarowego. Wartość LLOQ była na poziomie 1.00 µg/mL. Analiza chromatograficzna nie zarejestrowała interferencji innych stosowanych leków oraz wpływu matrycy na ilościowe oznaczanie VEM w osoczu. Dokładność dla próbek LLOQ i kontroli jakości (3.00, 10.00, 45.00, 80.00 µg/ml) mieściła się w zakresie 94.0-106.7%, a precyzja poniżej 10%.

Podsumowanie: Walidacja częściowa metody oznaczania VEM w osoczu została przeprowadzona zgodnie z wytycznymi EMA [1] w systemie Dobrej Praktyki Laboratoryjnej (DPL) [1,2]. Wszystkie testy walidacyjne spełniły kryteria akceptacji. Zmiana aparatury nie wpłynęła na wyniki oznaczania wemurafenibu w osoczu.

1. European Medicines Agency (EMA) ICH guideline M10 on bioanalytical method validation and study sample analysis EMA/CHMP/ICH/172948/2019, 25 July 2022.
2. Polish Regulation of the Minister of Health on Good Laboratory Practice and performance of studies in compliance with the principles of Good Laboratory Practice (Dz. U. 2021 poz. 1422), 3 August 2021
3. OECD Principles of Good Laboratory Practice (as revised in 1997) C(97)186/Final.

Zastosowanie SiO₂ oraz CeO₂ NPs w uprawie hydroponicznej *Lathyrus oleraceus* Lam

Julia Cegielska, Elżbieta Skiba, Monika Pietrzak, Jakub Kubicki, Wojciech M. Wolf

*Instytut Chemii Ogólnej i Ekologicznej, Wydział Chemiczny, Politechnika Łódzka
ul. Żeromskiego 114, 90-543 Łódź
julia.cegielska@dokt.p.lodz.pl*

Nanotechnologia odgrywa kluczową rolę w wielu dziedzinach życia, a jej znaczenie w nowoczesnym rolnictwie stale rośnie. Oferuje ona innowacyjne rozwiązania zwiększające wydajność produkcji roślin uprawnych. Szczególnym zainteresowaniem cieszą się badania mające na celu poznanie możliwości aplikacyjnych nanocząstek (NPs) jako środków nawozowych. W tym przypadku, wykorzystuje się unikatowe właściwości fizykochemiczne NPs, które mogą poprawiać biodostępność składników odżywczych oraz zwiększać tempo ich pobierania i transportu wewnątrz organizmu. Dodatkowo mają one zdolność zwiększenia odporności roślin na obecne w środowisku czynniki wywołujące stres abiotyczny. W porównaniu z konwencjonalnymi nawozami, formy nanometryczne cechują się większą powierzchnią aktywną, co czyni je bardziej efektywnymi i przyjaznymi dla środowiska [1, 2].

Osiągnięcia nanotechnologii zastosowane w rolnictwie przynoszą odpowiedź na coraz dotkliwsze problemy tej branży np. zmiany klimatyczne. W chwili obecnej, staje się konieczne opracowanie metod upraw, które zagwarantują lepszą odporność roślin oraz poprawią wykorzystanie przez nie kluczowych zasobów, takich jak woda, składniki odżywcze i energia niezbędna do wzrostu.

Uprawy przeprowadzane w systemach hydroponicznych stanowią doskonały model do badania wpływu nanocząstek na rośliny. Umożliwiają precyzyjną kontrolę składu pożywki, co pozwala lepiej określać sposób oddziaływania nanomateriałów na wzrost, fizjologię i metabolizm roślin.

Celem pracy było określenie wpływu nanometrycznych form tlenku krzemu oraz tlenku ceru na rozwój, zawartość wybranych pierwiastków (Cu, Fe, Mn, Zn) oraz poziom chlorofilu i proces fotosyntezy grochu (*Lathyrus oleraceus* Lam). Nanocząstki aplikowane były drogą korzeniową. Zastosowana dawka odpowiadała stężeniu 200 mg/L (odpowiednio Si lub Ce). Każdy z użytych tlenków stosowano pojedynczo lub jednocześnie – w układzie podwójnym. Wiarygodność wyników analizy składu chemicznego korzeni i pędów roślin potwierdzono badając materiał odniesienia (BCR-129 – Hay Powder).

Uzyskane wyniki badań wskazują, że suplementacja pożywki nanocząstkami SiO₂ i CeO₂ wpływa na dystrybucję pierwiastków w roślinie oraz wydajność fotosyntezy. Zaobserwowane zmiany akumulacji mikroelementów i długości części zielonych i korzeni grochu świadczą, że obecność nanocząstek w środowisku zmienia gospodarkę mineralną roślin oraz wpływa na tempo asymilacji ditlenku węgla.

1. D. K. Tripathi, et al., Plant Physiol. Biochem. 2017, 110, 2-12.
2. F. Zulfiqar, et al., Plant Sci. 2019, 289, 110270.

Praca finansowana w ramach programu „FU²N – Fundusz Udoskonalania Umiejętności Młodych Naukowców” wspierającego doskonałość naukową Politechniki Łódzkiej – umowa nr W-3D/FU2N/17/2025/G

Analiza i kompleksowe zagospodarowanie wody geotermalnej z odwiertu Poddębice GT-2 - studium przypadku

Julia Cegielska¹, Andrzej Żarczyński¹, Paweł Plewiński², Anna Karska²,
Piotr Anielak¹, Jakub Kubicki¹, Marek Kaźmierczak¹, Wojciech M. Wolf¹

¹Politechnika Łódzka, Instytut Chemii Ogólnej i Ekologicznej, ul. Żeromskiego 114, 90-543 Łódź

²Geotermia Poddębice Sp. z o.o., ul. A. Mickiewicza 17A, 99-200 Poddębice,
julia.cegielska@dokt.p.lodz.pl

Polska jest obecnie jednym z szybciej rozwijających się krajów pod względem zastosowania energii geotermalnej. Aktualnie w naszym kraju działa 9 ciepłowni geotermalnych. W pierwszym półroczu 2025 roku, po uzyskaniu wszystkich decyzji umożliwiających rozpoczęcie produkcji ciepła, zostanie uruchomiona ciepłownia geotermalna w Koninie, a pod koniec tego roku planowane jest również zakończenie budowy ciepłowni geotermalnej w Turku [1]. Powstały także w naszym kraju pojedyncze indywidualne systemy grzewcze oraz zainstalowano kilkaset tysięcy pomp ciepła.

W pracy przedstawiono Geotermię Poddębice Sp. z o.o. na tle aktualnego stanu użytkowania energii geotermalnej w Polsce z zaakcentowaniem potencjału województwa łódzkiego [2-9]. Zakres pracy badawczej obejmował m.in. analizy wody termalnej z odwiertu Poddębice GT-2 bezpośrednio z głowicy, a także z Pijalni Wód Termalnych w Poddębicach - mieszczącej się dawnym kościele ewangelicko-augsburskim [9]. Celem pracy była prezentacja składu oraz właściwości wody geotermalnej z odwiertu eksploatacyjnego Poddębice GT-2, a także ukazanie kierunków praktycznego jej wykorzystania.

Woda geotermalna z Poddębic charakteryzuje się stabilnym składem i jest klasyfikowana jako nisko zmineralizowana (około 0,4 g/l), wodorowęglanowo-sodowo-wapniowa. Od początku eksploatacji spełnia kryteria wody przeznaczonej do spożycia przez ludzi stosownie do Rozp. Min. Zdrowia z 7 grudnia 2017 r. [10]. Woda z odwiertu Poddębice GT-2 jest stosowana do ogrzewania budynków użyteczności publicznej i mieszkalnictwa w Poddębicach, wykorzystywana w celach leczniczych i rekreacyjnych w Centrum Wodolecznictwa i Rekreacji - Termy Poddębice [4], a także jako pitna w miejscowej Pijalni Wód Termalnych. Ze względu na niski poziom mineralizacji ciepłownia geotermalna w Poddębicach pracuje w systemie jednego otworu z odprowadzaniem schłodzonej wody do rzeki Ner. Woda geotermalna służy także do produkcji dermokosmetyków przez łódzką firmę Biogened S.A. (linia DERMEDIC), a w perspektywie rozważane jest dalsze rozszerzenie jej zastosowań. Eksploatacja zasobów wody termalnej korzystnie wpływa na rozwój gospodarczy Poddębic.

1. Portal Geotermia 2030, <https://geotermia2030.pl/dlaczego-geotermia/>, 28.03.2025.
2. M. Hajto, Przegl. Geol. 2021, 69(9), 566.
3. J. Cegielska, K. Kuzik, A. Żarczyński, Eliksir 2021-2022, 11, 12.
4. Portal Termy Poddębice, <https://www.termypoddebice.pl/>, 22.03.2025.
5. B. Kępińska, Przegl. Geol. 2021, 69(9), 559.
6. A. Karska, M. Hajto, TPG Geotermia, Zrównoważony Rozwój 2009, 2, 89.
7. B. Noga, Z. Kosma, H. Biernat, Logistyka - nauka, 2011, 6, 3079.
8. K. Smętkiewicz, GLOBEnergia 2010, 5, 36.
9. J. Cegielska, *Porównanie wyników analizy wody geotermalnej z Poddębic z rezultatami badań składu wody z odwiertu Sieradz GT-1 w aspekcie ich praktycznego wykorzystania*, praca inżynierska, IChOiE PŁ 2023.
10. Rozporządzenie Ministra Zdrowia z dnia 7 grudnia 2017 r. w sprawie jakości wody przeznaczonej do spożycia przez ludzi, Dz. U. 2017, poz. 2294.

Wykorzystanie chromatografii gazowej sprzężonej ze spektrometrią mas do analizy różnic w składzie lipidów kutykularnych samic *Tibellus oblongus* wywołanych infekcją patogenicznym grzybem *Beauveria bassiana*

Marek Chajduk¹, Cezary Tkaczuk², Marek Gołębiowski¹

¹Uniwersytet Gdański, Wydział Chemii, ul. Wita Stwosza 63, 80-308 Gdańsk, Polska

²Uniwersytet w Siedlcach, Wydział Nauk Rolniczych, ul. B. Prusa 14, 08-110 Siedlce, Polska

Lipidy kutykularne (powierzchniowe) to związki chemiczne występujące w zewnętrznej warstwie epikutykuli stawonogów, które można ekstrahować za pomocą rozpuszczalników organicznych. Pełnią one kluczowe funkcje życiowe, tworząc hydrofobową barierę ograniczającą utratę wody oraz chroniącą organizm przed przenikaniem szkodliwych substancji ze środowiska [1,2]. Dodatkowo, część z obecnych na kutykuli lipidów posiada właściwości przeciwdrobnoustrojowe, które hamując wzrost i rozwój patogenicznych grzybów i bakterii, chronią organizm przed infekcjami [2,3].

Skład lipidów powierzchniowych jest zmienny i zależy od wielu czynników, między innymi od gatunku, płci, stadium rozwojowego, warunków środowiska czy kontaktu z patogenami [4]. Dotychczasowe badania nad wpływem infekcji patogenicznymi grzybami na skład kutykuli, z wykorzystaniem wysokospecjalistycznej aparatury analitycznej, wykazały obecność substancji o właściwościach przeciwdrobnoustrojowych. Jednak analizy te ograniczały się jedynie do wybranych gatunków owadów [4,5,6]. Pająki zostały w tym kontekście niesłusznie pominięte, mimo że ich kutykula, choć pod wieloma względami podobna do owadziej, może cechować się większą złożonością [7]. Analiza różnic w składzie lipidowym pajęczej kutykuli ma istotne znaczenie w kontekście poszukiwania naturalnych substancji o potencjalnych właściwościach przeciugrzybiczych i przeciwbakteryjnych, które mogłyby być wykorzystane do opracowania nowych biofungicydów lub farmaceutyków.

W niniejszym badaniu skoncentrowano się na analizie zmian w składzie lipidów kutykularnych u samic podłużnika długonogiego (łac. *Tibellus oblongus*) w wyniku infekcji patogenicznym grzybem *Beauveria bassiana*. Lipidy ekstrahowano metodą rozpuszczalnikową, stosując dichlorometan, a ich skład analizowano za pomocą chromatografii gazowej sprzężonej ze spektrometrią mas (GC-MS). Do analizy ilościowej wykorzystano metodę wzorca wewnętrznego, natomiast identyfikację związków przeprowadzono na podstawie charakterystycznych jonów, bibliotek widm mas NIST11 i NIST11b oraz roztworów wzorcowych.

1. M. M. C. Batalha i inni, Arch. Insect Biochem. Physiol. 2020, 105, 1
2. A. Ortiz-Urquiza, N. O. Keyhani, Insects. 2013, 4, 3
3. M. Gołębiowski i inni, J. Insect Physiol. 2013, 59, 4
4. A. G. Gibbs, Am. Zool. 1998, 38, 3
5. M. Gołębiowski i inni, J. Appl. Microbiol. 2014, 116, 2
6. M. Gołębiowski i inni, Anal. Bioanal. Chem. 2011, 399, 9
7. M. Chajduk i inni, Eur. J. Entomol. 2024, 121

Ekstrakcja substancji psychoaktywnych z ciała szklatego z wykorzystaniem włókien otrzymanych metodą elektroprzędzenia

Alicja Chromiec^{1,2}, Paweł Stelmaszczyk^{1,2}, Anna Wójtowicz¹, Dominika Pawcenis³,
Zbigniew Arent⁴, Renata Wietecha-Posłuszny¹

¹ Pracownia Chemii Sadowej, Wydział Chemii, Uniwersytet Jagielloński w Krakowie

² Szkoła Doktorska Nauk Ścisłych i Przyrodniczych, Uniwersytet Jagielloński w Krakowie

³ Wydział Chemii, Uniwersytet Jagielloński w Krakowie

⁴ Ośrodek Medycyny Eksperymentalnej i Innowacyjnej, Uniwersytet Rolniczy w Krakowie

W ostatnich nastąpił wzrost zainteresowania analizami toksykologicznymi alternatywnych matryc biologicznych takich jak ciało szkliste oka. Posiada ono istotne zalety, takie jak mniejsza podatność na procesy degradacji oraz redystrybucji pośmiertnej substancji. Z drugiej strony, próbki można pozyskać wyłącznie pośmiertnie i w ograniczonych ilościach [1], [2].

Mimo stosunkowo nieskomplikowanego składu, próbki ciała szklatego wymagają odpowiedniego przygotowania do analizy. Ze względu na ich ograniczoną ilość, opracowywane metody powinny umożliwiać analizę przy użyciu jak najmniejszych objętości materiału biologicznego. W związku z tym niniejsza praca koncentrowała się na opracowaniu metody mikroekstrakcji grupy substancji psychoaktywnych z próbek ciała szklatego. Opracowana metoda mikroekstrakcji do fazy stałej (μ -SPE) wykorzystuje samodzielnie przygotowane kolumny ekstrakcyjnej, w których sorbentem są włókna polistyrenowe dotowane nanocząstkami tlenku niklu(II), uzyskane metodą elektroprzędzenia.

Opracowana metoda μ -SPE połączona z LC-MS/MS cechuje się dobrymi parametrami – niskimi granicami oznaczalności, wysoką precyzją i dokładnością. Ze względu na trudności w pozyskaniu matrycy wolnej od analizowanych substancji, sprawdzono możliwość stosowania krzywych kalibracyjnych stworzonych z wykorzystaniem próbek wodnych. Kluczowe było więc określenie wpływu matrycy, który oceniano dla próbek ciała szklatego pochodzących zarówno od ludzi, jak i królików rasy europejskiej (różnice w ich składzie wykazano przy pomocy techniki ATR-FTIR). Ustalono, że dla niektórych substancji wpływ matrycy był wyraźny, a dodatkowo różnił się w zależności od gatunku, od którego pochodziła próbka. Stwierdzono, że w niektórych przypadkach niezbędne jest więc wykorzystanie krzywych kalibracyjnych o dopasowanej matrycy, aby wyeliminować wpływ matrycy.

Uzyskane wyniki wskazują, że opracowana metoda μ -SPE/LC-MS/MS może znaleźć praktyczne zastosowanie w analizie ciała szklatego, stanowiąc jednocześnie dobre połączenie skuteczności analitycznej, dbałości o środowisko i efektywności kosztowej.

1. E. G. de Campos *et al.*, *Springer Japan*. 2022, 40, 1-18

2. P. S. A. Ntoupa *et al.* *Forensic Sci Int*. 2020, 317, 110547

Profilowanie emisji potencjalnie toksycznych pierwiastków ze spalanego tytoniu w zmiennych warunkach temperatury i czasu palenia

Bartłomiej Michał Cieślik, Jakub Dziadosz, Nikola Adamiak, Julia Czaplis,
Paweł Hać, Piotr Konieczka

Katedra Chemii Analitycznej, Wydział Chemiczny, Politechnika Gdańska

Spalanie wyrobów tytoniowych wiąże się z emisją szeregu substancji chemicznych, w tym potencjalnie toksycznych pierwiastków (PTEs – potentially toxic elements), które mogą stanowić poważne zagrożenie dla zdrowia użytkowników tego typu wyrobów. Liście tytoniu wykazują zdolność do akumulacji metali ciężkich ze środowiska, co w konsekwencji może prowadzić do ich przenoszenia do dymu w trakcie palenia. Pomimo przeprowadzenia licznych badań dotyczących składu chemicznego tytoniu, skala rzeczywistej emisji PTEs i jej zależność od warunków spalania pozostają słabo poznane. Szczególnie niewiele danych dotyczy cygar i tytoni fajkowych, które różnią się od papierosów zarówno jakością, jak i sposobem użytkowania.

W ramach przeprowadzonych badań wykorzystano podejście pośrednie do oszacowania emisji PTEs, polegające na analizie pozostałości po spalaniu. Uśrednione próbki tytoniu fajkowego i cygarowego poddano kondycjonowaniu w piecu muflowym w zakresie temperatur 100–900°C przez 5, 10, 15, 20 i 25 minut. Po zakończeniu procesu oznaczano zawartość PTEs w pozostałości po spalaniu. Na tej podstawie oszacowano ilość pierwiastków uwalnianych do dymu.

Uzyskane wyniki pozwoliły określić temperatury i czas kondycjonowania, przy których emisja poszczególnych PTEs osiąga maksimum. Zastosowana metoda pozwala na lepsze zrozumienie mechanizmów emisji metali ciężkich w trakcie spalania tytoniu i może przyczynić się do opracowania bardziej precyzyjnych metod oceny narażenia konsumentów na toksyczne pierwiastki. Wyniki badań mogą również stanowić podstawę do rekomendacji dotyczących wdrażania regulacji odnośnie składu i produkcji wyrobów tytoniowych.

Fluorescencja multispektralna i metody uczenia maszynowego do wyznaczania gęstości komórkowej

Klaudia Głowacz, Areta M. Czerwińska, Ilona Grabowska-Jadach, Patrycja Ciosek-Skibińska

Katedra Biotechnologii Medycznej, Wydział Chemiczny, Politechnika Warszawska, Warszawa, Polska
patrycja.ciosek@pw.edu.pl

Badania z wykorzystaniem hodowli komórkowych są niezmiernie ważne w wielu aplikacjach biomedycznych, od badań podstawowych, przez produkcję enzymów, szczepionek, po zaawansowane badania farmakologiczne i medycynę regeneracyjną. To sprawia, że wciąż poszukiwane są nowe metody (bio)analityczne pozwalające na ocenę stanu fizjologicznego danej populacji komórkowej w czasie rzeczywistym, w sposób bezinwazyjny i bez użycia znaczników. Na przestrzeni ostatnich lat zaproponowano wiele alternatywnych metod pozwalających na ocenę stanu komórek *in vitro* w czasie rzeczywistym, z czego najbardziej obiecujące zdaje się być zastosowanie technik spektroskopowych w połączeniu z metodami uczenia maszynowego. Jedną z technik analitycznych, która zdaje się być atrakcyjnym sposobem oceny stanu hodowli komórkowej jest fluorescencja multispektralna, która polega na zarejestrowaniu całych widm emisyjnych przy kilku długościach fali wzbudzenia. Wynikiem takiego pomiaru jest macierz wzbudzenia-emisji (EEM, ang. *excitation-emission matrix*), która koduje informacje o obecnych w próbce substancjach fluorescencyjnych, zarówno pod względem ich rodzaju, jak i stężenia. Biorąc pod uwagę fakt, że komórki żywych organizmów zawierają wiele endogennych fluoroforów, które biorą udział we wzroście komórkowym i aktywności metabolicznej, fluorescencja multispektralna może być wykorzystana do przechwytywania informacji o wszystkich tych fluoroforach, których zawartość bezpośrednio lub pośrednio odzwierciedla stan hodowli komórkowej [1, 2].

W przypadku badań z wykorzystaniem hodowli komórkowych *in vitro*, jednym z krytycznych kroków analizy jest określenie i śledzenie zmian gęstości komórek. Niniejsze wystąpienie poświęcone będzie omówieniu wyników badań dotyczących możliwości opracowania metody wyznaczania gęstości komórkowej na podstawie widm wzbudzenia-emisji komórek w hodowli. Badania prowadzone były z wykorzystaniem dwóch linii komórek adherentnych skóry – prawidłowej (HaCaT) i nowotworowej (A375).

1. K. Głowacz, S. Skorupska, I. Grabowska-Jadach, P. Ciosek-Skibińska, RSC Adv., 2022, 12, 7652-7660.
2. K. Głowacz, S. Skorupska, I. Grabowska-Jadach, R. Bro, P. Ciosek-Skibińska, ACS Omega, 2023, 8 (18), 15968-15978.

Praca została wykonana w ramach projektu POSTDOC PW V nr 504/04496/1020/45.010049, finansowanego ze środków Politechniki Warszawskiej uzyskanych w ramach programu „Inicjatywa Doskonałości – Uczelnia Badawcza” (IDUB-PW) oraz projektu PRELUDIUM 22 nr UMO-2023/49/N/ST4/00758 finansowanego przez Narodowe Centrum Nauki.

Zastosowanie metody LC-MS/MS do określenia stężenia antybiotyków ściekach w surowych i oczyszczonych

Karolina Cwynar¹, Wioleta Bolesta², Adegbenro Peter Daso^{3,4}, Barbara Kasprzyk-Hordern^{3,5},
Katarzyna Styszko¹

¹*Akademia Górniczo-Hutnicza im. Stanisława Staszica w Krakowie, Wydział Energetyki i Paliw, Katedra Technologii Paliw, A. Mickiewicza 30, 30-059 Krakow, Poland*

²*Przedsiębiorstwo Wodociągów i Kanalizacji Żory, ul. Wodociągowa 10, 44-240 Żory, Poland*

³*University of Bath, Department of Chemistry, Bath BA2 7AY, United Kingdom*

⁴*University of Bath, Research and Innovation Services, Bath BA2 7AY, United Kingdom*

⁵*Centre of Excellence in Water-Based Early Warning Systems for Health Protection, University of Bath, Bath, BA2 5RX, United Kingdom*
styszko@agh.edu.pl

Oporność na środki przeciwdrobnoustrojowe jest jednym z największych zagrożeń dla zdrowia publicznego na świecie, a oczyszczalnie ścieków są krytycznymi punktami w rozprzestrzenianiu się antybiotyków w środowisku. Niniejsze badanie miało na celu ocenę występowania i skuteczności usuwania 25 antybiotyków z różnych grup terapeutycznych w miejskiej oczyszczalni ścieków w Żorach, w Polsce, w sezonie letnim i jesiennym. Kampania monitorowania obejmowała pobór i analizę próbek ścieków surowych i oczyszczonych z zastosowaniem ekstrakcji do fazy stałej (SPE), a następnie chromatografii cieczowej sprzężonej z tandemową spektrometrią mas (LC-MS/MS) do oznaczania ilościowego. Próbkę zostały przeanalizowane pod kątem obecności sulfonamidów, penicylin, fluorochinolonów i makrolidów przy użyciu zatwierdzonych procedur analitycznych. Wyniki wykazały znaczne sezonowe wahania stężeń antybiotyków, przy czym najwyższe poziomy wykryto dla sulfasalazyny ($21\,638,77 \pm 11\,635,87$ ng / l w lecie i $17\,511,02 \pm 17\,272,27$ ng / l w jesiennych ściekach surowych), a następnie klindamycyny ($3\,546,69 \pm 1\,248,38$ ng / l w letnich ściekach surowych). Kilka antybiotyków, w tym penicylina G i V, norfloksacyna i roksytromycyna, nie zostały wykryte w żadnej próbce. Skuteczność usuwania antybiotyków różniła się znacznie między poszczególnymi związkami, przy czym niektóre antybiotyki wykazywały zwiększone stężenia w oczyszczonych ściekach, co sugeruje potencjalną transformację podczas procesu oczyszczania. Wyniki te podkreślają potrzebę zastosowania zaawansowanych technologii oczyszczania i strategii monitorowania w celu lepszej kontroli uwalniania antybiotyków do środowiska, szczególnie biorąc pod uwagę ich potencjalną rolę w rozwoju oporności na środki przeciwdrobnoustrojowe.

Charakterystyka fizykochemiczna kompleksu Cu(II) o wysokiej selektywności i aktywności przeciwnowotworowej

Agnieszka Czyłkowska¹, Bartłomiej Rogalewicz¹, Tomasz Sierański¹, Małgorzata Szczesio¹, Andrzej Olczak¹, Katarzyna Gobis², Czesława Orlewska², Agnieszka Korga-Plewko³, Magdalena Iwan⁴, Mariola Michalczuk³, Joanna Kubik³, Grzegorz Adamczuk³, Tomasz Boruta⁵, Katarzyna Gas⁶, Maciej Sawicki⁶, Waldemar Maniukiewicz¹, Marcin Świątkowski¹

¹ *Instytut Chemii Ogólnej i Ekologicznej, Wydział Chemiczny, Politechnika Łódzka, Żeromskiego 116, Łódź, 90-924, Polska*

² *Katedra i Zakład Chemii Organicznej, Wydział Farmacji, Gdański Uniwersytet Medyczny, Gen. Hallera 107, Gdańsk, 80-416, Polska*

³ *Samodzielna Pracownia Biologii Medycznej, Uniwersytet Medyczny w Lublinie, Jaczewskiego 8b, Lublin, 20-093, Polska*

⁴ *Katedra i Zakład Toksykologii, Uniwersytet Medyczny w Lublinie, Chodźki 8b, Lublin, 20-093, Polska*

⁵ *Katedra Inżynierii Bioprocessowej, Wydział Inżynierii Procesowej i Ochrony Środowiska, Politechnika Łódzka, ul. Wólczańska 213, Łódź, 93-005, Polska*

⁶ *Instytut Fizyki, Polska Akademia Nauk, Aleja Lotników 32/46, Warszawa, PL-02668, Polska*
agnieszka.czylykowska@p.lodz.pl

We współczesnej chemii medycznej poszukiwanie aktywnych biologicznie związków pozostaje jednym z kluczowych wyzwań. Projektowanie i synteza nowych kompleksów metali daje nadzieję na przezwycięzenie oporności na leki, zwiększenie efektu terapeutycznego oraz ograniczenie działań niepożądanych. Niniejsza praca skupia się na charakterystyce fizykochemicznej kompleksu Cu(II) opartego na ligandzie zawierającym fragment pirazynowy. Pomiary metodą rentgenografii strukturalnej monokryształu (SC-XRD) pozwoliły na poznanie struktury kompleksu oraz określenie typu koordynacji. Jego właściwości spektroskopowe przebadane zostały za pomocą technik FTIR oraz UV-Vis. Ponadto, zastosowane zostały również dodatkowe metody analityczne, takie jak: spektroskopia magnetycznego rezonansu jądrowego (NMR), analiza elementarna, spektrometria mas, a także pomiary właściwości magnetycznych. Badania biologiczne wykazały silne właściwości przeciwnowotworowe przeciwko komórkom HeLa (IC₅₀ = 17.50 μM), podczas gdy wolny ligand nie wykazywał aktywności. Mechanizm działania kompleksu związany był głównie z właściwościami redoks centrum koordynacyjnego Cu(II).

Zastosowanie ekstrakcji pasywnej i wysokosprawnej chromatografii cieczowej sprzężonej ze spektrometrią mas do identyfikacji zanieczyszczeń w wodach rzeki Narwi

Maja Dąbrowska, Klaudia Godlewska, Monika Paszkiewicz

*Katedra Analiz Środowiska, Wydział Chemii, Uniwersytet Gdański,
ul. Wita Stwosza 63, 80-308 Gdańsk, maja.dabrowska@phdstud.ug.edu.pl*

Narew, przepływająca przez tereny Podlasia i Mazowsza, charakteryzuje się unikalnym, anastomozującym systemem rzeczonym, obejmującym złożoną sieć wzajemnie połączonych koryt oraz starorzeczy, który stanowi cenne siedlisko dla wielu gatunków roślin i zwierząt. Rzeką tą przepływa m.in. przez Ostrołękę, gdzie w jej pobliżu znajdują się: elektrownia, fabryka produkująca wyroby papiernicze oraz oczyszczalnia ścieków, które stanowią realne zagrożenie ekologiczne. Mikrozanieczyszczenia przedostające się z tych źródeł, mogą negatywnie wpływać na jakość wód, co wymaga ich systematycznego monitorowania z zastosowaniem nowoczesnych procedur analitycznych. W związku z tym, celem niniejszych badań była identyfikacja i analiza ilościowa mikrozanieczyszczeń występujących w wodach rzeki Narew. Jako związki docelowe wybrano: sulfonamidy, β -bloker, niesteroidowe leki przeciwzapalne, leki przeciwdepresyjne, leki cytostatyczne, hormony i pochodne fenolu należące do najczęściej występujących mikrozanieczyszczeń w środowisku wodnym. Monitoring prowadzony był za pomocą pasywnego poboru próbek z zastosowaniem próbników zawierających dwa rodzaje sorbentów: modyfikowane grupą -COOH i niemodyfikowane nanorurki węglowe o średnicy zewnętrznej $< 8 \text{ nm}^{1,2}$. W pierwszej kolejności wykonano kalibrację semi-statyczną odnawialną w celu wyznaczenia współczynnika szybkości pobierania (R_s , ang. *Sampling Rate*)^{1,2}. Próbniki pasywne umieszczano w szklanych komorach kalibracyjnych zawierających 0,5 l wody środowiskowej o znanej ilości wybranych związków. Do elucji analitów zastosowano mieszaninę acetonitrylu : metanol : kwas octowy (1:1:1, v/v/v), a eluaty analizowano za pomocą techniki chromatografii cieczowej sprzężonej ze spektrometrią mas (LC-MS). R_s dla każdego z analizowanych związków chemicznych obliczono ze wzoru:

$$R_s = \frac{C_s \times M_s}{C_w \times t},$$

gdzie: C_s i C_w to stężenia analitów w próbniku (ng/g) i stężenie analitów w wodzie (ng/L), M_s to masa sorbentu (g), a t to czas ekspozycji (dni).

Uzyskane wyniki umożliwiły wyznaczenie R_s dla 48 związków w zakresie od 0,01 do 0,4 l/d. Następnie, próbki umieszczano w metalowych kanistrach i zanurzano w rzece Narwi na 14 dni w trzech wybranych punktach. Na podstawie uzyskanych wyników wyznaczono średnie ważone w czasie stężenia (C_{TWA} , ang. *Time-Weighted Average Concentration*) dla wielu mikrozanieczyszczeń, w tym: związków z grupy hormonów, leków przeciwdepresyjnych i innych. Obecność tych substancji wskazuje na konieczność dalszego monitoringu oraz wdrażania skuteczniejszych strategii ograniczania emisji zanieczyszczeń do środowiska wodnego.

1. K. Godlewska, P. Stepnowski, M. Paszkiewicz, *Sci. Total Environ.* 2022, 836, 155551
2. K. Godlewska, P. Stepnowski, M. Paszkiewicz, *Microchem. J.*, 2022, 172, 1-12

Serdeczne podziękowania dla Społecznej Straży Rybackiej przy kole PZW Narew 38 za nieocenioną pomoc, zaangażowanie i wsparcie w realizacji działań terenowych.

Badania proteomiczne oraz analiza pierwiastkowa jako narzędzia wspomagające terapię chorób skóry

Olha Dushna¹, Andrzej Gawor¹, Karol Pniewski², Witold Owczarek², Ewa Bulska¹, Anna Ruszczyńska¹

¹Uniwersytet Warszawski, Wydział Chemii, Centrum Nauk Biologiczno-Chemicznych,
ul. Żwirki i Wigury 101, 02-089 Warszawa

² Klinika Dermatologiczna, Wojskowy Instytut Medyczny – Państwowy Instytut Badawczy, ul.
Szaserów 128, 04-141 Warszawa
o.dushna@uw.edu.pl

Choroby skóry, w tym przewlekłe dermatozy zapalne, stanowią wyzwanie kliniczne pod względem diagnostyki i terapii. Przykładem jest łuszczyca – przewlekła, niezakaźna choroba skóry o złożonej etiologii, w której kluczową rolę odgrywają czynniki genetyczne, immunologiczne i środowiskowe. Nadmierna aktywacja układu odpornościowego prowadzi do przyspieszonej proliferacji keratynocytów i przewlekłego stanu zapalnego. Przebieg łuszczycy może być powiązany z homeostazą pierwiastkową, ponieważ mikro- i makroelementy regulują odpowiedź immunologiczną i regenerację tkanek. Ich zaburzenia mogą wpływać na rozwój dermatoz i skuteczność terapii. Coraz większą uwagę poświęca się roli mikroelementów i biomarkerów białkowych, co otwiera nowe perspektywy terapeutyczne.

Celem niniejszej pracy było opracowanie procedury przygotowania próbek skóry do analizy śladowej zawartości pierwiastków metodą spektrometrii mas z plazmą sprzężoną indukcyjnie (ICP-MS) oraz przeprowadzenie badań proteomicznych. W analizie proteomicznej zastosowano metodę spektrometrii mas bez znakowania (label-free mass spectrometry). Próbkę skóry pobrano od pacjentów z rozpoznaną łuszcycą – zarówno z miejsc zmienionych chorobowo, jak i z obszarów zdrowych, które stanowiły grupę kontrolną. Analiza porównawcza miała na celu ocenę różnic w profilu pierwiastkowym i ekspresji białek między obiema grupami oraz identyfikację potencjalnych zaburzeń homeostazy mikroelementów i zmian proteomicznych związanych z patogenezą łuszczycy. W ramach badań opracowano i zoptymalizowano procedurę przygotowania próbek, obejmującą proces pobierania, homogenizacji oraz mineralizacji tkanek skórnych przed analizą pierwiastkową. Otrzymane wyniki poddano analizie statystycznej, wykorzystując analizę głównych składowych (PCA). Analiza PCA otrzymanych danych wykazała istotne różnice między grupą kontrolną a badanymi grupami eksperymentalnymi.

Opracowana metoda może posłużyć do dalszych badań nad rolą mikroelementów i biomarkerów białkowych w łuszcycy oraz ich zastosowaniem jako potencjalnych wskaźników diagnostycznych i prognostycznych. Uzyskane wyniki mogą wspierać rozwój strategii terapeutycznych opartych na suplementacji pierwiastków oraz modulacji ekspresji SAA w celu poprawy skuteczności leczenia łuszczycy.

Badania były realizowane za finansowania projektu "Badania proteomiczne białka amyloidu A (SAA) oraz profilu pierwiastkowego wspomagające terapie w łuszcycy" złożony w ramach konkursu pn. "Projekty dla wspólnych zespołów badawczych z UW i WIM-PIB" Projekty dla wspólnych zespołów badawczych z UW i WIM-PIB"

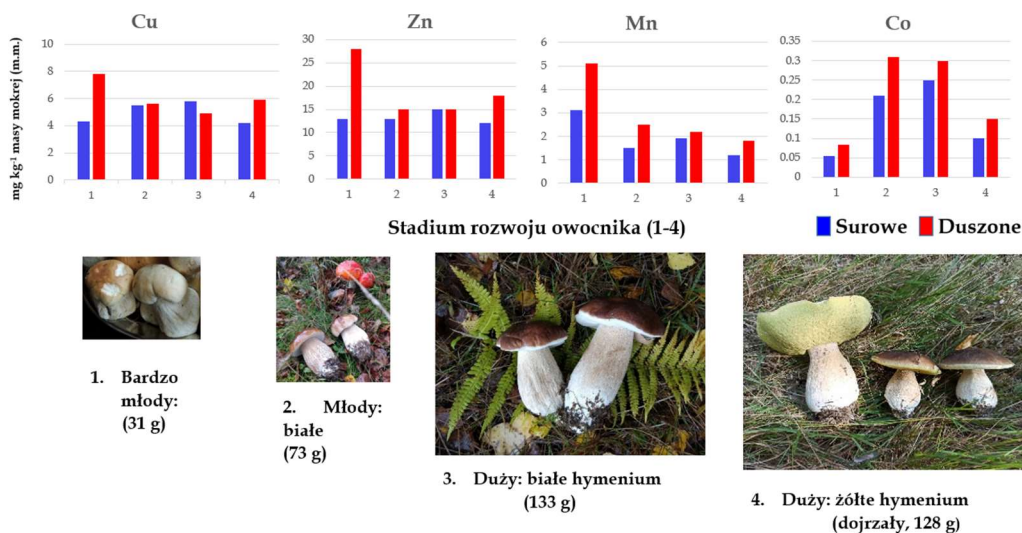
Oznaczanie Cu, Zn, Mn i Co w borowikach surowych i duszonych metodą ICPMS

Jerzy Falandysz¹, Michał Klimczak¹, Anna Kilanowicz¹, Danuta Barańkiewicz², Anetta Hanć²

¹Uniwersytet Medyczny w Łodzi, Łódź, ²Uniwersytet Adama Mickiewicza w Poznaniu, Poznań;
danuta.barańkiewicz@amu.edu.pl

Borowik szlachetny (*Boletus edulis* Bull.) i trzy inne cenione Europejskie borowiki, tzw. „*porcini mushrooms*”, jak *B. aereus*, *B. pinophilus* i *B. reticulatus*, to gatunki o dużym znaczeniu handlowym ale, ogólnie, stają się one coraz rzadziej spotykane w lasach. W niektórych krajach „*porcini mushrooms*” są chronione (ograniczenia ilościowe lub zakaz zbierania). Z drugiej strony, w celu zapewnienia popytu ze strony konsumentów w krajach takich jak np. Niemcy, Francja, Włochy, Szwajcaria czy USA, borowiki są importowane m. in. z krajów Europy Wschodniej (Litwa, Polska, Rumunia). Borowik szlachetny w Polsce, w tzw. „roku grzybowym”, może być liczny. Młode owocniki borowika (ang. *button size*), są bardzo cenione przez smakoszy a na rynku są one dwa razy droższe od tych większych, choć zawierają w sobie bardzo dużą dawkę Czarnobylskiego radiocezu – nawet teraz, a te większe już sporo mniej¹.

Celem doświadczenia było zbadanie wpływu kulinarnego przyrządzania borowików - borowiki duszone² - na zawartość pierwiastków odżywczych (Cu, Zn, Mn i Co) w serwowanym daniu grzybowym. Owocniki grzybów (makro) w składzie chemicznym zawierają w około 90 % wodę (wilgoć), ale mimo to są zasobne - w aspekcie żywieniowym - w niektóre składniki. Kwestią, w przypadku pierwiastków metalicznych, metaloidów i niemetalicznych jest ilość i wzajemne proporcje - pomijając formy występowania. Owocniki borowika poddane procesowi „duszenia” na ogół zawierały Cu, Zn, Mn i Co (talerz) w większej ilości niż wkład surowy (rys. 1). Eksperymenty przeprowadzono przy zastosowaniu aparatu ICPMS (Agilent 7700x, USA) wyposażonego w komorę ORS do redukcji interferencji.



Rys. 1. Cu, Zn, Mn i Co w borowikach surowych i duszonych (zdjęcia: Jerzy Falandysz).

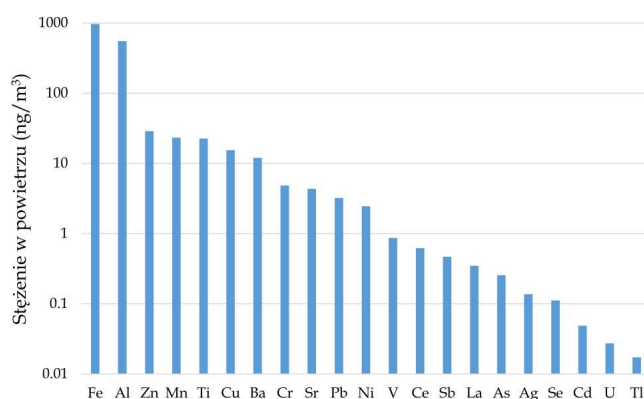
1. J. Falandysz, M. Saba, D. Strumińska-Parulska, Chemosphere, 2021, 268, 129336
2. M. Łebkowski, Kuchnia Polska – nauka gotowania. ISBN 83-904704-0-3

Pierwiastki metaliczne i metaloidy w powietrzu w Warszawie

Jerzy Falandysz¹, Jacob Mastin², Amandeep Saini², Tom Harner²

¹Zakład Toksykologii, Wydział Farmaceutyczny, Uniwersytet Medyczny w Łodzi, Łódź; ²Air Quality Processes Research Section, Air Quality Research Division, Environment and Climate Change Canada, Toronto, Kanada; jerzy.falandysz@umed.lodz.pl

W ramach sieci „Global Atmospheric Passive Sampling - Megacities (GAPS-MC)” zbadano zanieczyszczenie powietrza w Warszawie pierwiastkami metalicznymi i metaloidami (Ag, Al, As, Ba, Ce, Be, Cd, Co, Cr, Cu, Fe, La, Mn, Mo, Ni, Pb, Sb, Se, Sn, Sr, Ti, Tl, U, V i Zn) (rys. 1). Zastosowano pasywny próbnik powietrza z dyskiem z gąbki poliuretanowej (PUF-PAS). Pasywny próbnik powietrza z dyskiem PUF-PAS umożliwia pobranie próbki zanieczyszczeń gazowych i stałych (pył) w powietrzu¹. Okres ekspozycji dysku trwał 3 miesiące (lipiec-wrzesień). Pobrano ogółem 203 m³ powietrza (2,331 m³/dobę) plus ślełą próbę polową. Próbkę analizowano pod kątem zawartości analitów rozpuszczalnych w wodzie (0,25 g materiału PUF ekstrahowano w łaźni ultradźwiękowej wodą o wysokiej czystości; 18,2 MΩ) oraz po mineralizacji kwasem (0,1 g materiału PUF trawiono mieszaniną 7,5 ml 40% (v/v) HNO₃ i 2,5 ml 30% (v/v) H₂O₂ w temperaturze 100 °C przez 24 godziny przy użyciu płyty grzejnej). Ekstrakty zmineralizowane kwasem rozcieńczano 10-krotnie. Pierwiastki oznaczano techniką spektrometrii mas (Agilent 8800 ICP-QQQ-MS). Zmierzone stężenia dla standardowych materiałów odniesienia mieściły się w granicach 10% wartości certyfikowanych. Odzysk wzorców dodanych do matrycy mieścił się w granicach 85–115% dla większości pierwiastków. Pierwiastki metaliczne i metaloidy w pyłach w powietrzu w miastach są pochodzenia naturalnego (skorupa ziemna) i antropogenicznego (procesy wysokotemperaturowe – spalanie paliw, hutnictwo, cementownie, spalarnie odpadów, pojazdy mechaniczne – z opon, klocków hamulcowych i spalin)^{2,3}. Do określenia wartości udziału emisji ze źródeł antropogenicznych wykorzystywany jest współczynnik wzbogacenia, szacowany jako iloraz z zawartości pierwiastka w pył atmosferycznym do jego średniej zawartości w górnej warstwie skorupy kontynentalnej. Z analizy wynika, że pierwiastki wnoszone ze źródeł antropogenicznych do powietrza w rejonie centralnej części miasta Warszawa to Se i Sb, z źródeł mieszanych są Zn, Tl, Cd, Pb, Ni, As i Cu, a pozostałe spośród badanych są pochodzenia naturalnego.



Rys. 1. Stężenie pierwiastków metalicznych i metaloidów w powietrzu w Warszawie (Be, Co i Mo = <MDL).

1. T. Harner, M. Mitrovic, L. Ahrens, J. Schuster, *Organohalogen Compds.* 2014, 76, 442–445
2. J. C. Chow, J. G. Watson, H. Kuhns, V. Etyemezian, et al., *Chemosphere*, 2004, 54, 185–208
3. Q. Yang, G. Liu, J. Falandysz, L. Yang, Ch. Zhao, Ch. Chen, et al., *Sci. Total Environ.* 2024, 947, 174467

Rtęć (organiczna i nieorganiczna) oraz selen w glebie i grzybach w okolicy odlewni metali nieżelaznych w Sobowidzu

Martyna Saba, Jerzy Falandysz, Małgorzata Rutkowska, Anetta Hanć

¹Główny Inspektorat Jakości Handlowej Artykułów Rolno-Spożywczych, Laboratorium Specjalistyczne w Gdyni, Gdynia; ²Uniwersytet Medyczny w Łodzi, Łódź; ³Politechnika Gdańska, Gdańsk; ⁴Uniwersytet Adama Mickiewicza w Poznaniu, Poznań; jerzy.falandysz@umed.lodz.pl

Badano możliwy wpływ lokalnej odlewni metali żelaznych i nieżelaznych (Rys. 1) na środowisko przyrodnicze w Lesie Sobowidzkim i wsi Sobowidz poprzez analizę próbek wierzchniej warstwy gleby, profili glebowych i kilkunastu gatunków grzybów pod kątem zawartości Hg i Se. Eksperymenty przeprowadzono przy zastosowaniu techniki zimnych par (CV-AAS; analizatory MA-2000 i MA-3000, Nippon Inst. Corp., Japonia) dla rtęci całkowitej (THg) i organicznej (o-Hg) oraz spektrometrii mas (ICPMS; Agilent 7700x, USA) dla Se. Metodyki wsparto solidnymi testami kontroli jakości¹⁻². Najwyższe poziomy Hg (mediana: 0,41 mg·kg⁻¹ masy suchej) zaobserwowano w górnych poziomach (warstwa 0-2 cm) gleby z dziedzica odlewni w porównaniu do miejsc zalesionych (0,023 – 0,15 mg·kg⁻¹). Wierzchnie (0-2 cm) warstwy gleby leśnej wzdłuż trasy biegnącej obok starej linii kolejowej były bardziej zanieczyszczone Hg niż w innych miejscach w lesie ($p < 0,01$; test U M-W). Ilości Se były podobne, wyższe w glebie dziedzica odlewni, ale były bardziej równomiernie rozłożone, ze średnimi wartościami od 0,71 mg·kg⁻¹ w lesie do 1,3 mg·kg⁻¹ na dziedzicu odlewni. Ograniczone dane z piśmiennictwa wskazują, że wykazane ilości Se są wyższe niż w glebach rolniczych w kraju. Dla gleb brak było korelacji między występowaniem Se i Hg (test Spaermana), co sugeruje na różne źródła pochodzenia tych pierwiastków (brak lokalnego czynnika antropogenicznego dla Se). W próbkach zbiorczych całych grzybów oraz oddzielnie kapeluszy i trzonów wszystkich badanych gatunków stężenia całkowitej Hg (THg), organicznej Hg (o-Hg) i Se były, odpowiednio, od 0,004 do 5,6; 0,07–0,38 i 0,03–24 mg·kg⁻¹ m.s. U większości gatunków grzybów zaobserwowano niewielki do dużego, korzystny nadmiar molowy Se w stosunku do rtęci nieorganicznej (i-Hg) i THg. Wartości współczynnika molowego Se:o-Hg były duże, wahając się od 15 u maślaka żółtego do 5500 u borowika szlachetnego.



Rys. 1. Fragmenty historii Sobowidza na obrazkach.

1. M. Rutkowska, J. Falandysz, M. Saba, et al. Appl. Microbiol. Biotechnol. 2022, 106, 5261-5272
2. A. Hanć, A. R. Fernandes, J. Falandysz, J. Zhang, Environ. Sci. Pollut. Res. 28, 60145–60153

Badania w części wsparte przez Narodowe Centrum Nauki (projekt nr UMO-2016/23/N/NZ9/02746).

Tal w grzybach z południowego skraju łańcucha gór Hengduan w Junnannie

Jerzy Falandysz¹, Michał Klimczak¹, Yuanzhong Wang², Danuta Barańkiewicz³, Anetta Hanć³

¹Uniwersytet Medyczny w Łodzi, Łódź; ²Medicinal Plants Research Institute, Kunming, Junnan, Chiny;

³Uniwersytet Adama Mickiewicza w Poznaniu, Poznań; jerzy.falandysz@umed.lodz.pl

Góry Hengduan (Góry Sino-Tybetańskie; pasma dł. ok. 1000 km, szer. ok. 400 km) rozciągają się od rzeki Żółtej na północy do doliny rzeki Jangcy na południu. Liczne pasma gór Hengduan oddzielone są od siebie głębokimi (do 3 km) dolinami wielkich rzek (Saluin, Mekong, Jangcy) a maksymalne wysokości spadają z zachodu na wschód z od 5000-6500 do 1000–1200 m n.p.m. (rys. 1.). Góry Hengduan zamieszkuje wiele milionów ludzi a bioróżnorodność flory i fauny oraz klimat - od alpejskiego do subtropikalnego - są wyjątkowe. Gleby tamże a w tym gleby leśne są określane jako polimetaliczne o zróżnicowanym składzie pierwiastkowym skały glebotwórczej. Tal, dawniej stosowany jako rodentycyd i insektycyd, jest szerzej znany z przypadków ostrych i śmiertelnych zatruć ludzi i zwierząt w wyniku nieumyślnego, przestępczego, samobójczego lub terapeutycznego podania jego soli. Aktualne zainteresowanie talem, poza pozyskiwaniem ze złóż i nowymi zastosowaniami (elektronika, hutnictwo, farmaceutyka, medycyna, soczewki, szkło optyczne) wynika z faktu emisji (pyły, pary, roztwory) oraz ryzykiem zanieczyszczania środowiska przyrodniczego i żywności (niepowstrzymana i coraz bardziej rosnąca akumulacja i obecność - głównie na tle górnictwa i przetwarzania rud metali nieżelaznych i petrochemii) ^{1,2}. Grzybnia względnie łatwo wchłania TL z roztworu glebowego, co skutkuje jego nadmierną zawartością - znacznie ponad poziom tła geochemicznego³, w owocnikach, np. rydza czy maślaka w miejscach zanieczyszczonych talem⁴. Niemniej, faktografia o występowaniu TL w grzybach (owocnikach) gatunków jadalnych rosnących dziko czy tych z upraw jest skąpa^{3,5}. Informacje o wpływie przetwarzania kulinarnego na zawartość TL w żywności a w tym w daniach z grzybów są skąpe⁶. Zbadane (ICPMS) surowe grzyby (*Boletus shiyong*, *B. viscidipes*, *Retiboletus griseus*, *Leccinum versipelle*, *Suillus placidus* i *L. deliciosus*) zawierały TL w ilości od 0.00034±0.00001 do 0.0065±0.0002 mg kg⁻¹ masy mokrej, a po usmażeniu w woku, blanszowaniu i usmażeniu lub grillowaniu miały od 0.00036±0.00007 do 0.016±0.001 mg kg⁻¹, tj. jedno mniej (blanszowane i usmażone) a inne (smażone, grillowane) więcej niż w stanie surowym.



Rys. 1. Miejsce grzybobrania i przetwarzania kulinarnego grzybów w woku (okolice wsi Shuǐyín chǎng „Fabryka rtęci” i Shahgchang) w powiecie Lanping w Junnannie; 26°39'06.6"N, 99°11'12.8"E; 2400-2800 m n.p.m.) (Google Earths., zdjęcie własne)

1. D. Melucci, M. Locatelli, C. Locatelli, Chapter 16. Phytochemicals for Health, 2025, 423-445
2. Z. M. Migaszewski, A. Gałuszka. Rev. Environ. Sci. Biotechnol. 2021, 20, 5–30
3. J. Falandysz, K. Szymczyk, H. Ichihashi, et al., Food Addit. Contam. 2001, 18, 503-513
4. K. Dmowski, M. Badurek, Acta Biol. Cracoviensia Ser. Botanica, 2002, 44, 57-61
5. J. Zhang, D. Barańkiewicz, A. Hanć, J. Falandysz, Y. Wang, Biol. Trace Elem. Res. 2020, 195, 250-259
6. M. Drewnowska, J. Falandysz, M. Chudzińska, et al., LWT - Food Sci. Technol. 2017, 84, 861-866

Polibromowane difenylo etery, heksabromocyklododekan i tetrabromobisfenol A w powietrzu w Warszawie

Jerzy Falandysz¹, Tom Harner², Amandeep Saini²

¹Zakład Toksykologii, Wydział Farmaceutyczny, Uniwersytet Medyczny w Łodzi, Łódź; ²Air Quality Processes Research Section, Air Quality Research Division, Environment and Climate Change Canada, Toronto, Kanada; jerzy.falandysz@umed.lodz.pl

Polibromowane difenylo etery (PBDE) – nazywane też polibromowanymi eterami difenyłowymi, heksabromocyklododekan (HBDD) i tetrabromobisfenol A (TBBPA) to substancje dodawane m.in. do różnych rodzajów mas plastycznych, tekstyliów, farb, żywic i innych jako tzw. uniepalniacze (w zamyśle jako opóźniacze pożaru)¹⁻⁴. W ramach projektu „Global Atmospheric Passive Sampling-Megacities (GAPS-MC)” badano stan zanieczyszczenia uniepalniaczami powietrza w części śródmiejskiej Warszawy. Czas ekspozycji dysku z gąbki poliuretanowej⁵ wynosił 90 dni (kwiecień-czerwiec). Spośród PBDE mierzono takie kongenery jak BDE-17, BDE-28, BDE-47, BDE-66, BDE-71, BDE-85, BDE-99, BDE-100, BDE-138, BDE-153, BDE-154, BDE-183, BDE-190 i BDE-209, a w przypadku HBCDD trzy izomery: α -, β - i γ . Wzorcami wewnętrznymi były Mirex i γ -heksabromocyklododekan-d18, a wzorcami zastępczymi 2,4,4',6-tetrabromo-difenylo eter (BDE-75), 2,2',4,4'-tetrabromo-[¹³C₁₂]difenylo eter (MBDE-47), 2,2',3,4,4',6-heksabromo-[¹³C₁₂]difenylo eter (MBDE-139), 2,2',3,4,4',5,5'-heptabromo-[¹³C₁₂]difenylo eter (MBDE-180), dekabromo-[¹³C₁₂]difenylo eter (MBDE-209), α -heksabromo-[¹³C₁₂]cyklododekan (M α -HBCDD), β -heksabromo-[¹³C₁₂]cyklododekan (M β -HBCDD), γ -heksabromo-[¹³C₁₂]cyklododekan (M γ -HBCDD) i tetrabromo-[¹³C₁₂]bisfenol-A (MTBBPA). Uniepalniacze zaadsorbowane na dysku ekstrahowano (ekstrakcja przyspieszona) mieszaniną eteru naftowego i acetonu (83/17; v/v), ekstrakt dzielono na dwie połówki - jedna do analizy PBDE (z dodanym wzorcem Mirex) a druga (po oczyszczeniu na kolumnie z żelom krzemionkowym) do analizy HBCDD i TBBPA. Rozdział PBDE prowadzono w kolumnie Restek RTX-1614 (Agilent 7890B GC) a detekcję i pomiar z pomocą spektrometru QQQ MS/MS (Agilent 7010). Rozdział izomerów HBCDD i TBBPA (z wzorcami wewnętrznymi) prowadzono techniką chromatografii cieczowej na kolumnie z fazą odwróconą (Waters Acquity HSS T3) - chromatograf Waters Acquity I-class UPLC sprzężony ze spektrometrem mas Xevo TQ-S MS/MS (Waters, Boston, MS, USA).

Obecności TBBPA nie wykryto (MQL = 0.1 pg/m³). Spośród izomerów HBCDD wykryto γ -HBCDD (1.60 pg/m³) a nie wykryto α -HBCDD (MQL = 0.3 pg/m³) i β -HBCDD (MQL = 0.25 pg/m³). Techniczna mieszanina HBCDD dodawanego do pianki polistyren ekspandowanego (EPS) zawiera w ponad 70% izomer γ -HBCDD, a zawartość α -, β - i γ -HBCDD w piankach EPS wyprodukowanych w Polsce wynosiła, odpowiednio: 0,93, 0,18 i 6,9 g/kg⁴. Dla kongenerów PBDE uzyskano takie wartości jak: BDE-17 (0,08 pg/m³), BDE-28 (0,26 pg/m³), BDE-47 (0,58 pg/m³), BDE-66 (nie wykryto; MQL = 0.05 pg/m³), BDE-99 (0.45 pg/m³), BDE-100 (0,06 pg/m³), BDE-153 (nie wykryto; MQL = 0,07 pg/m³), BDE-154 (nie wykryto; MQL = 0,10 pg/m³) i BDE-209 (7.05pg/m³), a dla sumy (Σ_9) PBDE wynik wyniósł 8,48 pg/m³.

1. J. Falandysz, Bromatologia i Chemia Toksykologiczna, 1997, 30(2), 175-182
2. J. Falandysz, Bromatologia i Chemia Toksykologiczna, 1998, 31(1), 5-8
3. J. Falandysz, Uniepalniacze bromoorganiczne - problem ekotoksykologiczny dziś i jutro. Aura, 1999, 5, 6-7
4. J. Kuc, A. Grochowalski, Chemik, 2014, 68(6), 524-525
5. T. Harner, M. Mitrovic, L. Ahrens, J. Schuster, Organohalogen Compounds, 2014, 76, 442-445

Estry fosforoorganiczne w powietrzu w Warszawie

Tom Harner¹, Jerzy Falandysz², Amandeep Saini¹

¹Air Quality Processes Research Section, Air Quality Research Division, Environment and Climate Change Canada, Toronto, Kanada; ²Zakład Toksykologii, Wydział Farmaceutyczny, Uniwersytet Medyczny w Łodzi, Łódź; jerzy.falandysz@umed.lodz.pl

Estry fosforoorganiczne (OPE, organophosphate esters) są stosowane m. in. jako uniepalniacze (substancje, które we wstępnej fazie pożaru ograniczają palność materiału do którego zostały dodane) w szerokiej gamie produktów – w zamyśle jako alternatywa dla związków bromoorganicznych¹. OPE w odróżnieniu od uniepalniaczy bromoorganicznych nie są klasyfikowane jako substancje trwałe i kumulowane w ciele organizmów żywych. Podane zwierzętom doświadczalnym wykazują - w zależności od czynnika, gatunku zwierzęcia, dawki i czasu trwania narażenia - różne działanie toksyczne: neurotoksyczne, zaburzenia płodności i/lub w rozwoju płodów i nowotwory¹. Syntetyzowane i dostępne są coraz to nowe estry fosforoorganiczne już nie tylko jako uniepalniacze ale też jako plastyfikatory i do innych celów, ale problemem jest bezpieczeństwo toksykologiczne ich stosowania².

W ramach projektu „Global Atmospheric Passive Sampling - Megacities (GAPS-MC)” zbadano stan zanieczyszczenia powietrza w rejonie śródmiejskiej części Warszawy estrami fosforoorganicznymi takimi jak: fosforan trimetylu (TMP), fosforan trietylu (TEP), fosforan tri-n-propylu (TPnP, TPP), fosforan tri-n-butyłu (TNBP), fosforan tris (2-chloroetylu) (TCEP), fosforan tris (chloroizopropylu) (TCIPP), fosforan trifenylu (TPHP), fosforan 2-etyloheksylodifenylu (EHDPP), fosforan tri-*m*-tolilu (m-TMPP, m-TTP), fosforan tri-*p*-tolilu (p-TMPP, p-TTP), fosforan tri-*o*-tolilu (o-TMPP, o-TTP), fosforan tris (2-butoksyetylu) (TBOEP), fosforan tris(3,5-dimetylofenylu) (T35DMPP), fosforan tris (1,3-dichloro-2-propylu) (TDCIPP, TDCIPP), fosforan tris (2-etyloheksylu) (TEHP), fosforan tris (2-izopropylfenylu) (TIPPP, T2IPPP), fosforan (tribromoneopentylu) (TTBPP) i fosforan (2,3-dibromopropylu) (TDBPP). Wymienione związki adsorbowano na dysku z gąbki poliuretanowej³ przez 90 dni (kwiecień – czerwiec). Równolegle wykonywano próbę ślepą. Anality, po przyspieszonej ekstrakcji (ASE 350, Dionex Corporation, Sunnyvale, CA, USA) oczyszczano od balastów na kolumnie z żel krzemionkowym i rekonstruowano w roztworze metanolu (0,5 ml). Separację analitów (z wzorcami wewnętrznymi) prowadzono techniką ultrasprawną chromatografię cieczową na kolumnie z odwróconą fazą (Waters Acquity BEH C18; 50 mm, 2.1 mm i.d., uziarnienie 1.6 µm) - chromatograf Waters Acquity I-class UPLC sprzężony ze spektrometrem mas Xevo TQ-S MS/MS (Waters, Boston, MS, USA). Wzorcem wewnętrznym był fosforan d₁₅tri-fenylu (d₁₅TPHP) a wzorcami alternatywnymi fosforan d₂₁tri-n-propylu (d₂₁TPP), fosforan d₂₇tri-butyłu (d₂₇TNBP), fosforan d₁₂tris(2-chloroetylu) (d₁₂TCEP), fosforan ¹³C₁₈tri-fenylu (¹³C₁₈TPHP), fosforan ¹³C₆ tris(2-butoksyetylu) (¹³C₆TBOEP), fosforan d₁₅tris (1,3-dichloro-2-propylu) (d₁₅TDCIPP) i fosforan d₁₅tri-fenylu (d₁₅TPHP).

Powietrze w rejonie śródmiejskim Warszawy zawierało takie OPE jak: TEP (91,0 pg/m³), TPnP (53,4 pg/m³), TNBP (37,6 pg/m³), TCEP (243 pg/m³), TCIPP (689 pg/m³), TPHP (60.6 pg/m³), m-TMPP (16.4 pg/m³), TBOEP (54,3 pg/m³), TDCIPP (9,17 pg/m³) i TEHP (0.63 pg/m³) - (Σ₁₀OPE) łącznie w stężeniu 1250 pg/m³, a nie wykryto takich jak: TMP, EHDPP, o-TMPP, p-TMPP, T35DMPP, TIPPP, TTBPP i TDBPP. OPE wydają się być grupą dominującą spośród uniepalniaczy zanieczyszczających powietrze atmosferyczne – szczególnie w dużych miastach.

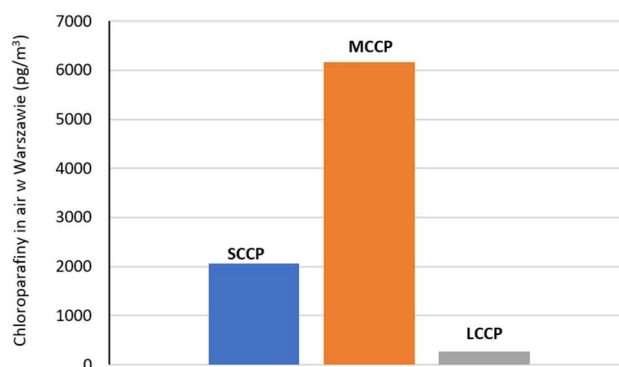
1. E. Bruchajzer, B. Frydrych, J. A. Szymańska, *Medycyna Pracy*, 2015, 66(2), 235–264
2. M. Pyambri, J. Jaumot, C. Bedia, *Toxics*, 2025, 13, 297.
3. T. Harner, M. Mitrovic, L. Ahrens, J. Schuster, *Organohalogen Compds.* 2014, 76, 442–445.

Uniepalniacze nowe oraz chloroparafiny w powietrzu w Warszawie

Amandeep Saini¹, Tom Harner¹, Jerzy Falandysz²,

¹*Air Quality Processes Research Section, Air Quality Research Division, Environment and Climate Change Canada, Toronto, Kanada;* ²*Zakład Toksykologii, Wydział Farmaceutyczny, Uniwersytet Medyczny w Łodzi, Łódź; jerzy.falandysz@umed.lodz.pl*

Badano występowanie 17 tzw. nowych uniepalniaczy, związków takich jak: eter allilo-2,4,6-tribromofenyłowy (TBP-AE, ATE), beta tetrabromotylocykloheksan (β -DBE-DBCH, TBECH), pentabromobenzen (PBBZ), pentabromoetylobenzen (PBEB), pentabromo-toluen (PBT), eter 2-bromoallilo-2,4,6-tribromofenyłowy (BATE), beta 1,2,5,6 tetrabromo-cyklooktan (β -TBCO), eter 2,3-dibromopropilo-2,4,6-tribromofenyłowy (TBP-DBPE, DPTE), Dechloran 602 (Dec-602), 2-etyloheksylo-2,3,4,5-tetrabromobenzoestan (EH-TBB, TBB), Dechloran 604 (Dec-604), 1,2-bis(2,4,6-tribromofenoksy)etan (BTBPE), bis(2-etylo-1-heksylo)-tetrabromoftalan (BEHTEBP, TBPH), syn-Dechloran plus (syn-DP), anti-Dechloran plus (anti-DP), oktabromotrimetylofenyloindan (OBTMPI, OBIND) i dekabromodifenylo etan (DBDPE) oraz polichlorowanych n-alkanów (PCA; $C_xH_{2x+2-y}Cl_y$) w powietrzu w części śródmiejskiej Warszawy. PCA są mieszaniną związków o bardzo złożonym składzie (teoretycznie wiele miliardów kongenerów) i są podstawowym komponentem produkowanych na skalę przemysłową chloroparafin (CP; do 2020r wyprodukowano około 33 miliony ton)¹⁻⁴. PCA także stosowano dawniej jako uniepalniacze ale znalazły one wiele nowych zastosowań, a w środowisku przyrodniczym są aktualnie dominującą grupą zanieczyszczeń halogenoorganicznych. W grupie PCA są wyróżniane związki o krótkim- (SCCP, C_{10-13}), średnim- (MCCP, C_{14-17}) i długim (LCCP, C_{18-30}) łańcuchu węglowodorowym, które mogą być zanieczyszczone kongenerami o mniejszej długości łańcucha (C_{6-9})⁴. Wzorcami alternatywnymi były pentabromo[¹³C₆]benzen (MPBBZ) i Cl10 Dechloran plus (aClDP). Spośród badanych 17 nowych uniepalniaczy wykryto takie jak PBBZ (0.38 pg/m³), PBT (1.41 pg/m³), PBEB (0.97 pg/m³), TBP-DBPE (0.65 pg/m³), HBB (0.20 pg/m³), EHTBB (2.19 pg/m³), Dec 604 (0.87 pg/m³), BEHTEBP (2.63 pg/m³), syn-DP (0.21 pg/m³) i anti-DP (0.51 pg/m³), a znacznie więcej było PCA (rys. 1).



Rys. 1. Chloroparafiny w powietrzu w Warszawie ((o krótkim (SCCP), średnim (MCCP) i długim (LCCP) łańcuchu węglowodorowym)).

1. L. South, A. Saini, T. Harner, S. Niu, J. M. Parnis, J. Mastin, Sci, Total Environ. 2022, 843, 157094
2. A. R. Fernandes, et al., TrAC-Trends Anal. Chem. 2023, 169, 117363
3. J. Falandysz, G. Liu, M. Rutkowska, TrAC-Trends Anal. Chem. 2024, 175(4), 117719
4. B. Yuan, R. J. Letcher, Environ. Sci. Technol. Lett. 2024, 11(6), 591–597

Rtęć organiczna i nieorganiczna oraz selen w grzybach surowych i smażonych w woku w rejonie Yuxi w centralnej części Junnanu

Jerzy Falandysz¹, Yuanzhong Wang², Małgorzata Rutkowska³, Anetta Hanć⁴,
Alwyn R. Fernandes⁵

¹Zakład Toksykologii, Wydział Farmaceutyczny, Uniwersytet Medyczny w Łodzi, Łódź; ³Medicinal Plants Research Institute, Yunnan Academy of Agricultural Sciences, Kunming, Yunnan, Chiny;

³Politechnika Gdańska, Gdańsk; ⁴Uniwersytet Adama Mickiewicza w Poznaniu, Poznań; ⁵University of East Anglia, Norwich, Anglia; jerzy.falandysz@umed.lodz.pl

Selen (Se) i współwystępująca w żywności rtęć całkowita i organiczna (THg i o-Hg) zostały zbadane w dzikich gatunkach jadalnych grzybów zebranych w części centralnej Junnanu (powiat Yuxi) w południowo-zachodnich Chinach. Obszar Junnanu miejscami jest niedoborowy pod względem Se w glebie a w konsekwencji i lokalnie produkowanej tamże żywności pochodzenia roślinnego. Choroby kojarzone z niedoborem Se to choroba Keshan i Keshan-Beck, które występują endemicznie m.in. w Junnanie.

Badanie miało na celu (i) określenie zawartości o-Hg, THg i Se w świeżych (surowych) i przetworzonych (smażonych na głębokim oleju w woku) grzybach, (ii) zbadanie wpływu smażenia (iii), oszacowania dawek pobieranych z spożywanymi posiłkami grzybowymi, a także (iv) omówienie narażenia ludzi i ryzyka oraz procedur oceny ryzyka i korzyści zastosowanych w przypadku współwystępowania Se i Hg. Eksperymenty przeprowadzono przy zastosowaniu techniki zimnych par (CV-AAS; analizator MA-3000, Nippon Inst. Corp., Japonia) dla rtęci całkowitej (THg) i organicznej (o-Hg) oraz spektrometrii mas (ICPMS; Agilent 7700x, USA) dla Se^{1,2}. Metodyki oznaczania analitów wsparto testami kontroli jakości^{1,2}.

Gatunki *Boletus bainiugan* i *Butyriboletus roseoflavus* były bogate w selen (średnio 28 i 13 mg·kg⁻¹ masy suchej), podczas gdy sześć innych (*Cantharellus cibarius*, *Laccaria vinaceoavellanea*, *Russula virescens*, *Scleroderma yunnanense*, *Termitomyces eurrhizus* i *Tricholoma matsutake*) zawierało dziesięciokrotnie mniejsze ilości. Dwa gatunki borowików zawierały odpowiednio 4,1 i 2,8 mg·kg⁻¹ m.s. THg i 0,047 i 0,038 mg·kg⁻¹ m.s. o-Hg, przy średnich wartościach 0,22 i 0,01 mg·kg⁻¹ m.s. u innych gatunków. Smażenie na głębokim oleju w woku zwiększyło stężenie analitów w serwowanym daniu grzybowym (talerz - masa mokra), faworyzując Se w stosunku do Hg, u większości gatunków, szczególnie u borowików. Oceny ryzyka i korzyści zdrowotnych ze smażonych grzybów przy użyciu zarówno ilorazu molowego Se:Hg, jak i wartości korzyści zdrowotnych Se (Selenium - Health Benefit Value, HBV_{Se}) wykazały silnie dodatnie wartości dla borowików i były korzystne dla innych gatunków z wyjątkiem *S. yunnanense*.

1. M. Rutkowska, J. Falandysz, M. Saba, et al. Appl. Microbiol. Biotechnol. 2022, 106, 5261-5272
2. A. Hanć, A. R. Fernandes, J. Falandysz, J. Zhang, Environ. Sci. Pollut. Res. 28, 60145-60153

Zastosowanie nowoczesnych sorbentów i ich mieszanin w próbnikach pasywnych do monitorowania poziomu stężeń mikrozanieczyszczeń w wodzie

Alicja Fedor, Małgorzata Adamowicz, Klaudia Godlewska, Monika Paszkiewicz

Katedra Analizy Środowiska, Wydział Chemii, Uniwersytet Gdański, ul. Wita Stwosza 63,
80-308 Gdańsk;

a.fedor.718@studms.ug.edu.pl

Mikrozanieczyszczenia występujące w środowisku wodnym, pomimo niskich stężeń (od ng/L do µg/L), stanowią rosnące zagrożenie dla ekosystemów wodnych i zdrowia publicznego, dlatego też istotne jest efektywne monitorowanie tych zanieczyszczeń. Zastosowanie próbników pasywnych (PSD, ang. *passive sampling devices*) zyskuje na znaczeniu jako alternatywa dla punktowego pobierania próbek, umożliwiając jednocześnie pobieranie i załadowanie analitów. Obecnie poszukuje się nowoczesnych materiałów sorpcyjnych oraz mieszanin sorbentów, które pozwolą na zwiększenie efektywności ekstrakcji szerokiego zakresu mikrozanieczyszczeń¹.

Celem badań było porównanie efektywności wybranych sorbentów w ekstrakcji zanieczyszczeń z grup: tricyklicznych leków przeciwdepresyjnych, niesteroidowych leków przeciwzapalnych, leków cytostatycznych, pochodnych fenolu, hormonów, β-blokerów, sulfonamidów, antybiotyków, leków nootropowych oraz ich produktów transformacji. Przetestowano sorbenty: Oasis HLB, niemodyfikowane wielościennie nanorurki węglowe (MWCNT, ang. *multi-walled carbon nanotubes*) o średnicy zewnętrznej < 8 nm (8-MWCNT), a także MWCNT modyfikowane grupą -COOH (COOH-8-MWCNT). Przeprowadzono kalibrację próbników w warunkach laboratoryjnych, określając liniowość i szybkość pobierania analitów (ang. *sampling rate*, R_s) z wody, celem wyznaczenia średnich ważonych w czasie stężeń dla tych zanieczyszczeń. Do elucji analitów zastosowano 30 ml mieszaniny ACN:MeOH:CH₃COOH (1:1:1, v/v/v), a analizy uzyskanych ekstraktów wykonano techniką LC-MS/MS.

Wyznaczone wartości R_s mieściły się w zakresie 0,022-0,137 L/d dla 8-MWCNT-PSD; 0,022-0,273 L/d dla COOH-8-MWCNT-PSD oraz 0,025-0,118 L/d dla Oasis HLB-PSD^{1,2}. Stwierdzono również zróżnicowaną efektywność sorpcji analitów w zależności od rodzaju zastosowanego sorbentu. Najwyższą efektywność sorpcji oraz liniowość krzywych pobierania dla większości badanych związków wykazano dla sorbentu 8-MWCNT. Modyfikacja powierzchni MWCNT grupami karboksylowymi (-COOH) wpływała istotnie na selektywność sorpcji poszczególnych analitów oraz równowagowy charakter pracy próbniaka. Wykazano, iż m.in. dla niesteroidowych leków przeciwzapalnych, leków nootropowych, metabolitów karbamazepiny, próbnik zawierający COOH-8-MWCNT działa w warunkach równowagi sorpcyjnej. Dlatego też, porównano działanie próbników zawierających jeden rodzaj sorbentu z próbnikami z mieszaniną trzech sorbentów: Oasis HLB, 8-MWCNT, COOH-8-MWCNT.

Podsumowując, wyniki badań wskazują na wysoki potencjał wykorzystania MWCNT do monitorowania szerokiego zakresu mikrozanieczyszczeń w środowisku wodnym. Wykazano, że właściwości sorpcyjne MWCNT można modyfikować, co pozwala na optymalizację procesu ekstrakcji. Stwierdzono, że efektywność sorpcji jest silnie uzależniona od rodzaju pobieranych związków, dlatego też zastosowanie mieszaniny sorbentów może stanowić obiecujące podejście w analizie jakości wody.

1. K. Godlewska, P. Stepnowski, M. Paszkiewicz, Environ. Chem. Lett. 2021, 19, 465-520

2. K. Godlewska, P. Stepnowski, M. Paszkiewicz, Sci. Total Environ. 2022, 836, 155551

Nowe podejście do elektrod odniesienia i elektrod jonoselektywnych wytwarzanych w strukturze papieru

Marta Fiedoruk-Pogrebniak, Izabela Majewska, Alicja Stasik, Agata Michalska-Maksymiuk, Robert Koncki

*Uniwersytet Warszawski, Wydział Chemii, ul. Pasteura 1, 02-093 Warszawa;
marta.fiedoruk@uw.edu.pl*

W literaturze naukowej pojawia się coraz więcej doniesień dotyczących mikrofluidycznych układów analitycznych. Są one wykorzystywane bardzo często do prowadzenia pomiarów w warunkach pozalaboratoryjnych. Nierzadko są to urządzenia analityczne przeznaczone do jednorazowego użytku. Najprostszymi i najczęściej wybieranymi metodami detekcji są metody optyczne. Niemniej, detekcja potencjometryczna także jest szeroko rozwijana ze względu na szerokie zakresy pomiarowe oraz łatwość prowadzenia pomiarów [1,2]. Jednym z rozwiązań w potencjometrycznych pomiarach w układach papierowych było rozdzielanie elektrody odniesienia na dwie składowe – drucik srebrny pokryty chlorkiem srebra(I) połączony z fragmentem papieru pełniącym rolę roztworu wewnętrznego [3].

W przedstawionej pracy pokazane zostanie nowe podejście do wytwarzania elektrod odniesienia w strukturze papieru. Opracowane elektrody odniesienia zostały szczegółowo przetestowane pod kątem stabilności potencjału względem konwencjonalnej elektrody referencyjnej. Zbadano również ich trwałość podczas przechowywania w różnych warunkach. Dodatkowo przedstawione zostaną papierowe elektrody jonoselektywne dedykowane do oznaczania jonów metali. Zastosowanie odpowiednio skomponowanych membran zapewniło selektywność prowadzonych pomiarów.

Opracowane wg nowej koncepcji papierowe elektrody odniesienia sparowano z nowo opracowanymi elektrodami jonoselektywnymi. Te systemy do pomiarów potencjometrycznych charakteryzują się szybkością i łatwością pomiarów, możliwością wykonywania analiz w warunkach pozalaboratoryjnych oraz prostą utylizacją.

1. E.J. Herrero , P. Bühlmann, Trends Anal. Chem. 2024, 181, 118002
2. M.M. Elhassan, A.M. Mahmoud, M.A. Hegazy, S. Mowaka, J.G. Bell, Talanta 2025, 287, 127623
3. R. Ding, M. Fiedoruk-Pogrebniak, M. Pokrzywnicka, R. Koncki, J. Bobacka, G. Lisak, Sens. Actuators B 2020, 323, 128680

Badania zostały sfinansowane przez Narodowe Centrum Nauki (projekt OPUS NCN 2022/45/B/ST4/01463).

Dwa oblicza benzimidazolu w chemii koordynacyjnej metali: Od bezpośredniego ligandu do przeciwjonu benzimidazoliowego

Ewelina Fornal, Anita Raducka, Agnieszka Czyłkowska

*Instytut Chemii Ogólnej i Ekologicznej, Wydział Chemiczny, Politechnika Łódzka, ul. Żeromskiego 116,
90-924 Łódź, Polska;
ewelina.fornal@dokt.p.lodz.pl*

Benzimidazol (Bim) i jego pochodne stanowią klasę ligandów N-heterocyklicznych, zdolnych do tworzenia różnorodnych związków koordynacyjnych z jonami metali. Połączenia te budzą zainteresowanie przede wszystkim jako substancje aktywne biologicznie ale warto również wspomnieć o ich zastosowaniu w katalizie i różnego rodzaju materiałach [1-3]. Niniejsza praca skupia się na zbadaniu zmian właściwości fizykochemicznych i biologicznych otrzymanych związków pod wpływem: zmiany jonu centralnego oraz formy występowania w połączeniu liganda organicznego.

Celem badań była synteza i charakterystyka dwóch serii związków koordynacyjnych Fe(III), Co(II), Cu(II) oraz Zn(II). Pierwsza seria połączeń obejmuje kompleksy, w których benzimidazol pełni rolę liganda bezpośrednio koordynującego atom metalu. Druga seria to sole zawierające anionowe kompleksy chlorkowe metali $[MCl_x]^{n-}$, w których protonowana forma benzimidazolu ($[BimH]^+$) znajduje się w zewnętrznej sferze koordynacji, pełniąc rolę przeciwjonu.

Strukturę otrzymanych związków określono za pomocą monokrystalicznej rentgenografii strukturalnej (SC-XRD), co pozwoliło na szczegółową analizę geometrii centrów metalicznych oraz oddziaływań w sieci krystalicznej. Sposób wiązania ligandu oraz obecność protonowanej formy benzimidazolu potwierdzono za pomocą spektroskopii w podczerwieni z transformacją Fouriera (FTIR). Skład stechiometryczny zweryfikowano metodami atomowej spektrometrii absorpcyjnej (AAS) oraz wysokorozdzielczej spektrometrii mas (HR-MS). Stabilność termiczną oraz mechanizmy rozkładu badano przy użyciu analizy termogravimetrycznej sprzężonej ze spektrometrią mas (TG-MS).

Dodatkowo, dla wszystkich zsyntezowanych związków przeprowadzono badania aktywności przeciwdrobnoustrojowej w celu oceny ich potencjału biologicznego. Wyniki eksperymentalne zostały uzupełnione badaniami *in silico*, które dostarczyły wglądu w możliwe mechanizmy interakcji na poziomie molekularnym.

1. B. Kózka, A. Kowalkowska, Biul. Wydz. Farm. WUM, 2017, 3, 16-33
2. VT. Nguyen, TK. Huynh, GT. Ho, TH. Nguyen, T. Le Anh Nguyen, DQ. Dao, TVT. Mai, LK. Huynh, TK. Hoang, R Soc Open Sci. 2022, 9, 220659
3. N.D. Mahurkar, N.D. Gawhale, M.N. Lokhande, S.J. Uke, M.M. Kodape, Results Chem., 2023, 6, 101139

Porównanie oddziaływań G-tetrazy z glikozydami flawonoidów i aglikonami

Magdalena Frańska, Olga Stężycka, Monika Beszterda-Buszcak

*Instytut Chemii i Elektrochemii Technicznej, Wydział Technologii Chemicznej, Politechnika Poznańska,
ul. Berdychowo 4, 60-965 Poznań; magdalena.franska@put.poznan.pl*

Flawonoidy to szeroka grupa związków chemicznych, które występują naturalnie w roślinach. Powszechne występowanie sprawia, że związki te są ważnym elementem diety człowieka. Flawonoidy wykazują działania prozdrowotne, które głównie wynikają z właściwości antyoksydacyjnych. Związki stosowane są w leczeniu chorób układu krążenia czy włączeniu objawów menopauzy [1,2].

G-kwadrupleks to struktura przestrzenna kwasów nukleinowych, która zbudowana jest z czterech oddziałujących ze sobą guanozyn, tzw. G-tetrazy. G-kwadrupleksy mogą wchodzić w interakcje z innymi związkami, tym samym zwiększając swoją stabilność. W kontekście tym rozpatrywane są flawonoidy, które przez swoje właściwości, mogłyby chronić guaninę, która jest najłatwiej utleniającą się zasadą azotową budującą kwasy nukleinowe [3,4].

W badaniach wykorzystano spektrometrię mas z jonizacją przez elektrorozpylanie z dysocjacją indukowaną zderzeniem ESI-CID-MS/MS. Na podstawie otrzymanych widm zostały wykreślone tzw. krzywe wydajności przetrwania (ang. *survival yield* SY), które pozwalają na ocenę stabilności analizowanych kompleksów G-tetrazy z flawonoidami. Analizowano kompleksy z glikozydami izoflawonów, daidziną, genistina i glicitiną, a najbardziej stabilnym kompleksem był ten zawierający glicitinę. Nie zaobserwowano tworzenia się kompleksów G-tetrazy z aglikonami, daidzeiną, genisteina i glicyteiną [5]. Zbadano również oddziaływanie G-tetrad z kwercetyną i jej pochodnymi (dwa 3-O-glikozydy i trzy O-metylowane pochodne). Wyznaczone wartości $E_{com50\delta}$, pozwoliły stwierdzić, że glikozylowane flawonole tworzą trwalsze kompleksy z G-tetradą niż aglikony. Największą stabilnością charakteryzował się kompleks G-tetrazy z rutyną, natomiast spośród aglikonów był to kompleks zawierający 3-O-metylokwercecinę. Struktura aglikonu jest istotna ze względu na aktywność biologiczną, dlatego właśnie 3-O-metylokwercecina jest związkiem, który wydaje się mieć największy potencjał przeciwnowotworowy [6]. Wykonana analiza pozwala wywnioskować, że na stabilność powstających kompleksów zawierających G-tetradę i flawonoidy, korzystny wpływ mają oddziaływania międzycząsteczkowe wynikające z obecności grupy cukrowej przyłączonej do flawonoidu.

1. H. Ye, H. Zhang, J. Xiang, G. Shen, F. Yang, F. Wang, J. Wang, Y. Tang, *Int. J. Biol. Macromol.* 2024, 254, 127825.
2. N. Vrachnis, D. Zygouris, D. Vrachnis, N. Antonakopoulos, A. Fotiou, P. Panagopoulos, A. Kolialexi, K. Pappa, G. Mastorakos, Z. Iliodromiti, *Nutrients* 2021, 13(7), 2363.
3. S. Asamitsu, S. Obata, Z. Yu, T. Band, H. Sugiyama, *Molecules* 2019, 24, 429.
4. T. Y. Kim, E. Leem, J. M. Lee, S. R. Kim, *Antioxidants*, 2020, 9, 583.
5. O. Stężycka, M. Frańska, M. Beszterda-Buszcak, *ChemPhysChem* 2023, 24, e202300056.
6. O. Stężycka, M. Frańska, *ACS Omega* 2023, 8(42), 39816–39821.

Analiza hydroksylowych pochodnych WWA metodą LC-MS/MS

Laura Frydel¹, Karolina Cwynar¹, Zuzanna Prus², Dominika Uchmanowicz¹, Justyna Pyssa¹,
Katarzyna Styszko¹

¹Akademia Górniczo-Hutnicza w Krakowie, Wydział Energetyki i Paliw, Al. Mickiewicza 30,
30-059 Kraków, Polska; frydel@agh.edu.pl

²Akademia Górniczo-Hutnicza w Krakowie, Wydział Inżynierii Metali i Informatyki Przemysłowej,
Al. Mickiewicza 30, 30-059 Kraków, Poland

Wielopierścieniowe węglowodory aromatyczne (WWA) stanowią grupę związków zbudowanych z dwóch lub więcej pierścieni aromatycznych [1]. Dotychczasowe badania potwierdziły ich mutagenne, kancerogenne i teratogenne działanie [2]. Związki te mogą ulegać fotochemicznej czy mikrobiologicznej degradacji, tworząc ich metabolity, w tym hydroksylowe pochodne WWA (OH-WWA) [3]. Potwierdzono, że niektóre związki należące do grupy OH-WWA, takie jak: 3-hydroksybenzo(a)piren i jego odpowiednik z grupy WWA, wykazują działanie estrogenne lub antyestrogenne [4,5]. Ponadto, OH-WWA, szczególnie 1-hydroksypyren i 1-hydroksyfenantren są często stosowane jako biomarkery narażenia na WWA [3,6].

Chromatografia cieczowa sprzężona z tandemową spektrometrią mas (LC-MS/MS) jest wszechstronną i czułą techniką analityczną [7], która umożliwia otrzymanie dokładnych wyników dotyczących analizy zanieczyszczeń takich jak OH-WWA. Metoda ta pozwala na jednoczesne oznaczenie wielu związków w próbkach.

Celem tej pracy było przygotowanie metody oznaczania hydroksylowych pochodnych WWA metodą LC-MS/MS. Badanymi związkami były izomery: naftoli, fluorenów, fenantrenów 1-hydroksypyren i 3-hydroksybenzo(a)pyren. Metoda została przygotowana przy zastosowaniu chromatografu cieczowego UHPLC Thermo Fisher Scientific sprzężonego ze spektrometrem mas z potrójnym kwadrupolem (TSQ Altis Plus Triple Quadrupole Mass Spectrometer). wyposażonego w źródło jonizacji elektrospray.

1. S. García-García, H. Martilla-González, M. N. Sánchez, A. M. Casas-Ferreira, J. L. P. Pavón, *Int. J. Environ. Res. Public Health*, 2022, 19, 13089.
2. W. Chen, W. Xian, G. He, Z. Xue, S. Li, W. Li, Y. Li, Y. Zhang, X. Jang, *Ecotoxicol. Environ. Saf.* 2023, 254, 114767.
3. G. Pojana, A. Marcomini, *Intern. J. Environ. Anal. Chem.* 2007, 87, 627-636.
4. K. C. Fertuck, S. Kumar, H. C. Sikka, J. B. Matthews, T. R. Zacharewski, *Toxicol. Lett.* 2001, 121, 167-177.
5. K. F. Arcaro, P. W. O'Keefe, Y. Yang, W. Clayton, J. F. Gierthy, *Toxicology*, 1999, 133, 115-127.
6. R. Fan, R. Ramage, D. Wang, J. Zhou, J. She, *Talanta*, 2012, 93, 383-391.
7. L. Ramadan, I. Ozturk-Ufuk, E. Yuksel, E. Topuz, *Water Air Soil Pollut.* 2024, 235, 537.

Badania finansowane w ramach projektu OPUS 23 pt. „Występowanie i śledzenie losów hydroksypochoodnych WWA w ściekach w aspekcie oceny ryzyka zdrowia publicznego ze względu na narażenia na WWA na terenach miejskich”, nr UMO-2022/45/B/ST10/02108

Badania finansowane w ramach programu AGH Inicjatywa Doskonałości – Uczelnia Badawcza

Profilowanie kwasów fenolowych i flawonoidów w pędach i korzeniach *Salicornia europaea* L.

Anna Kiełbasa¹, Anna Kuźniewska-Radke¹, Renata Gadzała-Kopciuch¹,
Katarzyna Hrynkiewicz²

¹ Katedra Chemii Środowiska i Bioanalitiky, Wydział Chemii, Uniwersytet Mikołaja Kopernika
w Toruniu, ul. Gagarina 7, 87-100 Toruń; rgadz@umk.pl

² Katedra Mikrobiologii, Wydział Nauk Biologicznych i Weterynaryjnych, Uniwersytet Mikołaja
Kopernika w Toruniu, ul. Lwowska 1, 87-100 Toruń

W ostatnich latach wzrasta zainteresowanie społeczeństwa zdrowym stylem życia, który oprócz aktywności fizycznej obejmuje stosowanie diety opartej głównie na nieprzetworzonych produktach roślinnych. Ten szeroko propagowany trend niesie za sobą potrzebę wprowadzania na rynek nowych i zróżnicowanych roślin jadalnych o unikalnych właściwościach prozdrowotnych. *Salicornia europaea* L., znana również jako soliród zielny, jest rośliną halofityczną charakteryzującą się zdolnością do akumulacji związków biologicznie aktywnych, które mogą wpływać na organizmy żywe. Należą do nich m.in. kwasy fenolowe, karotenoidy, flawonoidy, fitosterole, fitoestrogeny, glukozyzyny oraz polifenole. Związki te charakteryzują się różnorodnymi właściwościami prozdrowotnymi, w tym działaniem przeciwutleniającym, przeciwzapalnym, przeciwdrobnoustrojowym oraz przeciwalergicznym (1,2). Dlatego też, istotne jest poszukiwanie naturalnych źródeł tych substancji oraz ich identyfikacja i ilościowa analiza w różnych częściach morfologicznych roślin.

W ramach badań przeanalizowano pędy oraz korzenie roślin hodowanych pod kątem zawartości kwasów fenolowych oraz flawonoidów (15 wybranych analitów). Materiał roślinny (*Salicornia europaea* L.) zebrano w pięciu europejskich krajach: Polsce, Norwegii, Francji, Chorwacji i Hiszpanii. Zmielony materiał roślinny poddano ekstrakcji z zastosowaniem mieszaniny metanol/0,5% CH₃COOH (75/25 v/v) w temperaturze 60°C. Do analizy ilościowej wykorzystano wysokosprawną chromatografię cieczową z detekcją spektrofotometryczną. Fazą stacjonarną był sorbent oktadecylowy (Infinity 120 SB-C18), a fazę ruchomą stanowiła mieszanina MeOH/0,5% CH₃COOH (elucja gradientowa). Zidentyfikowano 15 potencjalnych związków bioaktywnych, dla których wyznaczono krzywe wzorcowe, gdzie współczynnikami korelacji liniowej mieściły się w zakresie R² = 0,9802–0,9966. Zastosowana technika ekstrakcji pozwoliła na uzyskanie najwyższej wartości odzysku dla kwercetyny (R = 99%, SD = 8), najniższej zaś dla mirycetyny (R = 19%, SD = 1). Badane związki wykryto zarówno w pędach, jak i korzeniach, przy czym ich stężenie różniło się w zależności od kraju pochodzenia roślin. W korzeniach nie wykryto jedynie kamferolu i galanginy, zaś w pędach - galanginy, ramnetyny i akacetyny. Wyniki badań potwierdzają, że badane części morfologiczne roślin stanowią bogate źródło związków fenolowych i flawonoidów. To wskazuje na ich potencjalne zastosowanie w profilaktyce i terapii wielu chorób przewlekłych, takich jak choroby układu krążenia, nowotwory oraz schorzenia neurodegeneracyjne.

1. I. Dincheva, I. Badjakov, B. Galunska, Plants, 2023, 12, 258
2. Ch. M. Galanakis, Nutraceutical and Functional Food Components, 2017

Badania zostały przeprowadzone w ramach projektu SaliFood finansowanego przez Narodowe Centrum Nauki (NCN, Polska) (UMO-2019/33/B/NZ9/02803).

Analiza β -kazomorfiny-7 w mleku krowim — związek polimorfizmu kazein z ryzykiem chorób

Adriana Leszczyńska¹, Anhelina Kupratsevich¹, Ilona Naperalska², Renata Gadzała-Kopciuch¹

¹ *Katedra Chemii Środowiska i Bioanalitiky, Wydział Chemii, Uniwersytet Mikołaja Kopernika w Toruniu, ul. Gagarina 7, 87-100 Toruń; rgadz@umk.pl*

² *AGROCOMEX Sp. z o.o. / ul. gen. W. Sikorskiego 9 / 87-330 Jabłonowo Pomorskie*

Polimorfizm genetyczny kazeiny w mleku krowim prowadzi do powstawania różnych metabolitów, będących produktami hydrolizy enzymatycznej tych białek. Najczęściej występującymi wariantami genetycznymi kazeiny w mleku są A1 i A2. Wariant A2 jest uznawany za formę pierwotną, zawierającą prolinę w pozycji 67 łańcucha aminokwasowego. Natomiast intensywna hodowla bydła, ukierunkowana na zwiększenie wydajności mlecznej, doprowadziła do mutacji skutkującej zastąpieniem proliny histydyną w wariantcie A1. Ta zmiana sekwencji aminokwasowej sprzyja uwalnianiu peptydu opioidowego β -kazomorfiny-7 (BCM-7) w zdecydowanie większych ilościach podczas trawienia enzymatycznego w porównaniu do wariantu A2 β -kazeiny. Jest to istotna różnica, ponieważ BCM-7 wykazuje działanie podobne do morfiny i jest powiązany z występowaniem licznych jednostek chorobowych, takich jak: cukrzyca, choroby sercowo-naczyniowe, schorzenia neurologiczne, choroby płuc czy nagła śmierć łóżeczkowa. Istotnym aspektem jest fakt, iż tych efektów nie obserwuje się w przypadku spożywania mleka wariantu A2.

W celu porównania zawartości BCM-7 w mleku natywnym typu A1 oraz A2 zastosowano ultrawysokosprawną chromatografię cieczową (w układzie odwróconych faz) sprzężoną ze spektrometrią mas z analizatorem czasu przelotu (QToF). Do oznaczania BCM-7 wykorzystano kolumnę chromatograficzną Poroshell 120 EC-C18 (4,6 x 150 mm; 2,7 μ m) oraz elucję gradientową, w której fazę ruchomą stanowił metanol z dodatkiem 0,1% kwasu mrówkowego (A) oraz 0,1% kwasu mrówkowego (B). Program elucji gradientowej rozpoczynano od zawartości 70% fazy B (w zakresie 1-2 min), z liniowym narostem do 100% fazy organicznej (A) w ciągu 7 minut. Następnie ten skład utrzymywano przez 5 minut, po czym powrócono do początkowego składu fazy ruchomej. Optymalizowano również parametry pracy spektrometru mas z jonizacją poprzez elektrorozpraszanie (ESI-qToF/MS) w trybie jonów dodatnich. Dobrane parametry, takie jak temperatura gazu nośnego i osłonowego, przepływ gazu, napięcie kapilar oraz fragmentor, pozwoliły na efektywną identyfikację analizowanego peptydu.

Badania nad zawartością β -kazomorfiny-7 w mleku są kluczowe w kontekście uświadamiania konsumentów na temat poziomów tego peptydu oraz jego potencjalnego wpływu na zdrowie człowieka.

Badania zostały realizowane w ramach Europejskiego Funduszu Rolnego na rzecz Rozwoju Obszarów Wiejskich: Europa inwestująca w obszary wiejskie. Operacja pn. Innowacyjne produkty mleczarskie z mleka od krów o genotypie A2A2, Program Rozwoju Obszarów Wiejskich na lata 2014-2020.

Opracowanie metody umożliwiającej oznaczanie tiolaktonu homocysteiny w moczu człowieka techniką HPLC-UV

Marta Gawel^{1,2}, Justyna Piechocka², Rafał Głowacki²

¹ Szkoła Doktorska Nauk Ścisłych i Przyrodniczych Uniwersytetu Łódzkiego; ² Katedra Chemii Środowiska, Wydział Chemii Uniwersytetu Łódzkiego; marta.gawel@edu.uni.lodz.pl

W ciągu ostatnich dziesięcioleci wyniki prowadzonych badań klinicznych wskazują na rosnącą liczbę osób cierpiących na tzw. choroby cywilizacyjne. Rozwój tych schorzeń związany jest, między innymi, z zaburzeniami w metabolizmie związków siarki, do których należy homocysteina (Hcy) oraz będący jej wewnątrzcząsteczkowym estrem - tiolakton homocysteiny (HTL). Pomimo istotnego zaangażowania badaczy różnych specjalności, dokładna rola tego związku w warunkach pato- i fizjologicznych w organizmie człowieka nie została w pełni określona. Fakt ten wpływa na konieczność tworzenia wiarygodnych, czułych oraz prostych narzędzi analitycznych, służących do monitorowania poziomu HTL w płynach biologicznych. Dotychczas opracowane metody wykorzystują techniki separacyjne, w szczególności chromatograficzne, do oznaczania HTL w próbkach osocza, moczu i śliny [1,2]. Co warto podkreślić, jak dotąd nie opracowano metody wykorzystującej wysokosprawną chromatografię cieczową sprzężoną z detektorem spektrofotometrycznym (HPLC-UV) do oznaczania HTL w moczu, pomimo iż jest to jedna z najczęściej stosowanych w laboratoriach i tanich w eksploatacji, technik bioanalitycznych. Celem prezentowanych badań było wypełnienie powstałej luki i opracowanie metody, która spełniałaby ww. kryteria. Podczas wystąpienia zaprezentowane zostaną wyniki badań z zakresu optymalizacji warunków przygotowania próbek moczu, ich analizy oraz walidacji opracowanej procedury [3].

1. J. Piechocka, R. Głowacki, *Talanta*. 2024, 272, 125791.
2. J. Piechocka, R. Głowacki, *TrAC*. 2023, 159, 116906.
3. M. Gawel, R. Głowacki, J. Piechocka, *Sci. Rep.* 2025, 15, 7310.

Chromatograficzne metody oznaczania pochodnej cysteiny i witaminy B₆ w osoczu człowieka

Marta Gawel^{1,2}, Justyna Piechocka², Rafał Głowacki²

¹ Szkoła Doktorska Nauk Ścisłych i Przyrodniczych Uniwersytetu Łódzkiego; ² Katedra Chemii Środowiska, Wydział Chemii Uniwersytetu Łódzkiego;
marta.gawel@edu.uni.lodz.pl

Związek pomiędzy zaburzeniami w metabolizmie aminokwasów tiolowych takich jak cysteina (Cys) oraz homocysteina (Hcy) i rozwojem chorób cywilizacyjnych jest szeroko udokumentowany. Badania wskazują w szczególności na powiązanie zmian w poziomach ww. związków w płynach biologicznych, m.in. z rozwojem chorób układu krążenia oraz neurodegeneracyjnych. U pacjentów pozostających w grupie wysokiego ryzyka zachorowalności na choroby sercowo-naczyniowe stosuje się suplementację witaminą B₆ w celu obniżenia poziomu Hcy w osoczu. Dokładny mechanizm działania witaminy B₆ w tym przypadku nie został jednoznacznie zidentyfikowany. Jedną z hipotez wskazuje na możliwość powstawania adduktów pomiędzy Hcy/Cys a aktywną formą witaminy B₆ w organizmie człowieka, czyli fosforanem 5'-pirydoksalu (PLP). W literaturze można znaleźć doniesienia mówiące o tym, że wspomniane aminokwasy reagują w warunkach fizjologicznych z PLP, tworząc odpowiednie kwasy tiazynowe i tiazolidynowe. Co ciekawe wykazano, że kwas 2-(3-hydroksy-5-fosfonooksymetylo-2-metylo-4-pirydylo)-1,3-tiazolidyno-4-karboksylowy (HPPTCA), będący pochodną Cys i PLP, powstaje *in vivo* w organizmie człowieka. Rola jaką HPPTCA pełni w organizmach żywych nie została do tej pory poznana, a dane na temat zawartości tego związku w płynach ustrojowych są bardzo ograniczone. Wobec przytoczonych powyżej faktów istotne okazało się opracowanie metod służących do oznaczania HPPTCA w płynach biologicznych. Dotychczas opracowano trzy metody wykorzystujące techniki separacyjne, a mianowicie chromatografię cieczową sprzężoną z detekcją spektrofotometryczną (HPLC-UV) [1] oraz z tandemowym spektrometrem mas (HPLC-MS/MS) [2], a także chromatografię gazową sprzężoną ze spektrometrem mas (GC-MS) [3]. Jeśli uwzględnimy specyfikę każdej z wymienionych metod okazuje się, że wykazują one dość znaczące różnice, szczególnie w kontekście przygotowania próbki do analizy. Celem wystąpienia posterowego jest omówienie zalet oraz ograniczeń metod oznaczania HPPTCA w osoczu człowieka.

1. J. Piechocka, M. Wyszczelska-Rokiel, R. Głowacki, Sci. Rep. 2023, 13, 9294.
2. M. Gawel, R. Głowacki, P. Kubalczyk, J. Piechocka, Sci. Rep. 2024, 14, 24425.
3. J. Piechocka, M. Wrońska, I.E. Głowacka, R. Głowacki, Int. J. Mol. Sci. 2020, 21, 3548.

Terapia szyta na miarę: nowoczesne podejście do leczenia łuszczycy z wykorzystaniem badań proteomicznych

Andrzej Gawor¹, Anna Ruszczyńska¹, Olha Dushna¹, Karol Pniewski², Witold Owczarek², Ewa Bulska¹

¹Uniwersytet Warszawski, Wydział Chemii, Centrum Nauk Biologiczno-Chemicznych,
ul. Żwirki i Wigury 101, 02-089 Warszawa, Polska;

² Wojskowy Instytut Medyczny – Państwowy Instytut Badawczy, Klinika Dermatologiczna,
ul. Szaserów 128, 04-141 Warszawa, Polska;
ag.gawor@uw.edu.pl

Łuszczyca to przewlekła, niezakaźna choroba zapalna skóry o złożonej etiologii, w której kluczową rolę odgrywają czynniki genetyczne, immunologiczne i środowiskowe. Obecne podejścia terapeutyczne często nie uwzględniają indywidualnych uwarunkowań pacjenta, co ogranicza skuteczność leczenia. Współczesna medycyna dąży do personalizacji terapii poprzez wykorzystanie nowoczesnych narzędzi diagnostycznych, takich jak badania proteomiczne i analiza profilu pierwiastkowego.

Celem niniejszej pracy było opracowanie i zastosowanie zintegrowanej metodyki badań, łączącej analizę proteomiczną (label-free mass spectrometry) oraz ocenę śladowej zawartości mikroelementów metodą ICP-MS, w kontekście leczenia łuszczycy. Próbkę skóry pobrano od pacjentów z aktywnymi zmianami łuszczycowymi oraz z miejsc zdrowych, co umożliwiło porównanie ekspresji białek i zawartości pierwiastków między obiema grupami.

Zidentyfikowano istotne różnice w profilu białek oraz zaburzenia homeostazy mikroelementów, które mogą być powiązane z patogenezą choroby. Zastosowanie analizy głównych składowych (PCA) pozwoliło na wyodrębnienie charakterystycznych wzorców zmian w obrębie analizowanych parametrów.

Uzyskane wyniki wskazują na potencjał wykorzystania proteomiki i analizy pierwiastkowej w identyfikacji biomarkerów diagnostycznych i prognostycznych oraz wspierają koncepcję terapii personalizowanej w leczeniu łuszczycy. Proponowane podejście może stanowić podstawę dla nowych strategii terapeutycznych, obejmujących m.in. suplementację mikroelementów i modulację ekspresji białek.

Badania zostały przeprowadzone w ramach projektu „Badania proteomiczne białka amyloidu A (SAA) oraz profilu pierwiastkowego wspomagające terapie w łuszczycy”, finansowanego w ramach konkursu „Projekty dla wspólnych zespołów badawczych z UW i WIM-PIB”.

Wytworzenie certyfikowanego wodnego materiału odniesienia dla zapewnienia spójności pomiarowej dla polskich laboratoriów

Andrzej Gawor¹, Jakub Karasiński¹, Marcin Wojciechowski¹, Joanna Domańska², Anna Bojanowska-Czajka², Dariusz Banaś³, Aldona Kubala-Kukuś³, Anna Ruszczyńska¹

¹ Uniwersytet Warszawski, Wydział Chemii, Centrum Nauk Biologiczno-Chemicznych,
ul. Żwirki i Wigury 101, 02-089 Warszawa, Polska;

² Główny Urząd Miar, ul. Elektoralna 2, 00-139 Warszawa, Polska;

³ Uniwersytet Jana Kochanowskiego w Kielcach, ul. Uniwersytecka 7, 25-406 Kielce, Polska;
ag.gawor@uw.edu.pl

Celem niniejszego projektu jest opracowanie oraz certyfikacja nowego, wielofunkcyjnego materiału odniesienia w matrycy wodnej, zatytułowanego Multifunkcjonalne Polskie Wody Naturalne (MPWN). Finalny materiał będzie zawierał certyfikowane poziomy metali, jonów nieorganicznych oraz mikroplastiku, umożliwiając krajowym laboratoriom środowiskowym prowadzenie pomiarów zgodnych z aktualnymi wymaganiami metrologii i normami jakości. Prace realizowane są we współpracy z Głównym Urzędem Miar (GUM), a ich nadrzędnym celem jest wzmocnienie krajowego systemu metrologicznego, wsparcie jednostek badawczych w realizacji obowiązków regulacyjnych oraz zwiększenie dostępności krajowych certyfikowanych materiałów odniesienia.

W ramach projektu dokonano szczegółowej selekcji lokalizacji do poboru próbek, wybierając Jezioro Roś (woj. warmińsko-mazurskie, okolice Pisza) jako źródło matrycy wodnej dla opracowywanego materiału. Proces przygotowania materiału obejmuje szereg etapów: filtrację, zakwaszenie oraz precyzyjne dozowanie wybranych pierwiastków w celu uzyskania stężeń umożliwiających ich detekcję i oznaczanie metodami laboratoryjnymi, a jednocześnie przekraczających poziomy graniczne wymagane przez przepisy prawa.

Szczególnym wyzwaniem w projekcie jest oznaczanie mikroplastiku, który charakteryzuje się dużą różnorodnością pod względem morfologii, wielkości i składu chemicznego. Do analizy wykorzystuje się zaawansowane techniki instrumentalne, w tym spektrometrię mas z plazmą indukcyjnie sprzężoną (ICP-MS), umożliwiającą precyzyjne oznaczanie śladowych ilości mikroplastiku w złożonych matrycach środowiskowych. Dobór metody analitycznej ma kluczowe znaczenie dla uzyskania wiarygodnych i reprezentatywnych wyników.

Materiał MPWN będzie pełnił istotną funkcję w zapewnianiu spójności pomiarowej nie tylko w analizach środowiskowych, ale również w kontekście bezpieczeństwa żywności czy kontroli jakości w przemyśle farmaceutycznym. Jednym z kluczowych etapów projektu będzie przeprowadzenie badań porównawczych między laboratoriami w celu certyfikacji opracowanego materiału. Inicjatywa ta stanowi ważny wkład w rozwój polskiej metrologii, zwiększając zgodność z regulacjami oraz dostępność certyfikowanych materiałów pochodzenia krajowego, co z kolei sprzyja poprawie jakości badań, ochronie zdrowia publicznego i zrównoważonemu rozwojowi.

Projekt pt. „Wytworzenie multifunkcjonalnego matrycowego materiału odniesienia: Multifunkcjonalne Polskie Wody Naturalne (MPWN) o certyfikowanej zawartości metali, jonów nieorganicznych oraz pozostałości mikroplastiku do zapewnienia spójności pomiarowej dla polskich laboratoriów” jest finansowany ze środków Ministerstwa Nauki i Szkolnictwa Wyższego w ramach Programu Polska Metrologia II, na podstawie umowy nr PM-II/SP/0061/2024/02 z dnia 15.02.2024 roku.

Metabolomiczne tropy choroby Parkinsona – analiza celowana w praktyce

Paulina Gątarek, Joanna Kałużna-Czaplińska

*Instytut Chemii Ogólnej i Ekologicznej, Wydział Chemiczny, Politechnika Łódzka,
ul. Żeromskiego 116, 90-924 Łódź; paulina.gatarek@p.lodz.pl*

W Polsce starzejące się społeczeństwo przyczynia się do rosnącej liczby przypadków chorób neurodegeneracyjnych, w tym choroby Parkinsona (*ang. Parkinson's disease*, PD), która stanowi istotne wyzwanie diagnostyczne i terapeutyczne. Obecnie rozpoznawanie opiera się głównie na objawach motorycznych, które pojawiają się dopiero po znacznym ubytku neuronów dopaminergicznych (60–80%). Istnieje jednak wcześniejsza, przedkliniczna faza choroby, w której proces neurodegeneracji już się rozpoczął, lecz nie występują jeszcze charakterystyczne objawy. To podkreśla potrzebę wczesnej neuroprotekcji i wdrażania nowych metod diagnostycznych. Jednym z obiecujących narzędzi jest celowana analiza metabolomiczna, umożliwiająca precyzyjne oznaczanie określonych metabolitów związanych z konkretnymi szlakami metabolicznymi. W chorobie Parkinsona pozwala to na identyfikację potencjalnych biomarkerów, monitorowanie progresji oraz ocenę zaburzeń związanych z metabolizmem energetycznym, stresem oksydacyjnym i równowagą neuroprzekaźników. Dzięki temu wspiera rozwój medycyny precyzyjnej w neurologii. Chociaż dokładna etiologia choroby pozostaje nieznana, coraz więcej badań wskazuje na jej możliwy początek w jelitach. Istnieje dwukierunkowa komunikacja między jelitami a mózgiem – tzw. oś jelitowo-mózgowa – w której kluczową rolę odgrywa mikrobiota jelitowa. Zaburzenia jej równowagi (dysbioza) mogą prowadzić do wzrostu przepuszczalności jelit i przenikania toksyn do krwiobiegu, co wywołuje reakcje zapalne wpływające również na układ nerwowy. U wielu pacjentów z PD już na wczesnym etapie występują dolegliwości żołądkowo-jelitowe, a badania potwierdzają zmiany w składzie i aktywności mikrobioty.

Celem badania była ocena możliwości identyfikacji potencjalnych markerów choroby Parkinsona oraz jej progresji na podstawie celowanej analizy metabolomicznej moczu, skupiającej się na metabolitach związanych z mikrobiotą jelitową, głównie kwasów organicznych, takich jak: kwas bursztynowy, kwas 4-hydroksyfenylooctowy, kwas 4-hydroksybenzoesowy oraz kwas adypinowy. Zastosowano techniki GC-MS oraz HPLC-UV-Vis do analizy próbek od osób zdrowych oraz od pacjentów chorych z różnym stopniem zaawansowania choroby, diagnozowanych według klasyfikacji zaawansowania klinicznego – skala Hoehn i Yahr (H-Y). Uzyskane wyniki badań pogłębiają wiedzę na temat mechanizmów molekularnych leżących u podstaw choroby, wskazały potencjalne biomarkery, które w przyszłości mogą umożliwić wcześniejsze rozpoznawanie PD oraz bardziej precyzyjne i skuteczne leczenie, zanim pojawią się objawy ruchowe. Obecny brak czułych narzędzi diagnostycznych do wczesnego wykrywania i monitorowania postępu choroby podkreśla potrzebę dalszych badań ukierunkowanych na opracowanie zindywidualizowanego podejścia terapeutycznego, uwzględniającego odpowiednie dawkowanie leków oraz wsparcie dietetyczne.

1. R.M. Voigt, *Neurobiol. Dis.* 2022, 170:105780.
2. P. Gątarek, *Biomedicines*. 2022, 10(12):3005.

Badanie zostało w całości sfinansowane przez Narodowe Centrum Nauki [numer grantu: 2024/08/X/NZ5/01417].

Badanie progresji choroby Parkinsona na poziomie molekularnym – potencjał profilowania metabolicznego z wykorzystaniem GC-TOFMS

Paulina Gatarek, Joanna Kałużna-Czaplińska

*Instytut Chemii Ogólnej i Ekologicznej, Wydział Chemiczny, Politechnika Łódzka,
ul. Żeromskiego 116, 90-924 Łódź; paulina.gatarek@p.lodz.pl*

Choroba Parkinsona (*ang. Parkinson's disease*, PD) to złożone, postępujące schorzenie neurodegeneracyjne, którego diagnostyka i monitorowanie wciąż opierają się głównie na ocenie klinicznej. Brakuje wystarczająco czułych i swoistych biomarkerów molekularnych, które pozwalałyby na wczesne wykrywanie choroby, różnicowanie jej podtypów oraz monitorowanie progresji i odpowiedzi na leczenie. W tym kontekście profilowanie metaboliczne staje się coraz bardziej obiecującą metodą badawczą. Analiza metabolomiczna może odzwierciedlać zaburzenia homeostazy biochemicznej zachodzącej na wczesnych etapach choroby, zanim pojawią się nieodwracalne zmiany neurodegeneracyjne.

W ostatnich latach szczególne znaczenie zyskała chromatografia gazowa sprzężona ze spektrometrią mas i analizatorem czasu przelotu (*ang. Gas Chromatography - Time-of-Flight Mass Spectrometry*, GC-TOFMS), jako narzędzie analityczne do identyfikacji i ilościowej analizy małocząsteczkowych metabolitów w płynach biologicznych. GC-TOFMS charakteryzuje się wysoką rozdzielczością, powtarzalnością oraz zdolnością do dokładnego profilowania szerokiej gamy analitów, w tym aminokwasów, kwasów tłuszczowych, cukrów, nukleozydów czy metabolitów cyklu kwasów trikarboksylowych (*ang. tricarboxylic acid cycle*, TCA). Zastosowanie GC-TOFMS w badaniach nad PD pozwala wykrywać specyficzne wzorce metaboliczne różnicujące osoby chore od zdrowych, a co ważniejsze, identyfikować potencjalne biomarkery progresji choroby. Zaburzenia w cyklu kwasów trikarboksylowych, metabolizmie kwasu mlekowego, puryn, metabolitach związanych z dysfunkcją mitochondrialną oraz nasilonym stresem oksydacyjnym są coraz częściej opisywane w kontekście patogenezy tej choroby. Profilowanie metaboliczne z wykorzystaniem GC-TOFMS umożliwia także ocenę wpływu leczenia farmakologicznego, w tym terapii lewodopą, na zmiany biochemiczne w organizmie pacjenta.

W niniejszym badaniu porównano profile metaboliczne pacjentów z idiopatyczną chorobą Parkinsona, zespołem parkinsonowskim oraz osób z grupy kontrolnej. Celem badania było (1) zidentyfikowanie zmian metabolicznych w osoczu osób z parkinsonizmem w porównaniu z grupą kontrolną; (2) znalezienie potencjalnych markerów oraz identyfikacja korelacji między nimi; (3) wskazanie szlaków metabolicznych istotnych dla patofizjologii PD. Do oceny zmian metabolicznych w badanych grupach wykorzystano GC-TOFMS. Zidentyfikowano znacząco zmienione poziomy stężeń metabolitów zaangażowanych w szlaki metaboliczne związane z metabolizmem aminokwasów, metabolizmem cyklu TCA i funkcją mitochondriów. Wyniki potwierdzają przydatność techniki GC-TOFMS w wykrywaniu specyficznych zaburzeń metabolicznych towarzyszących PD oraz wskazują na potencjał tej metody w identyfikacji nowych biomarkerów diagnostycznych i prognostycznych.

1. L.A. Dahabiyeh, Heliyon. 2024, 10(9):e30452.

Badanie zostało w całości sfinansowane przez Narodowe Centrum Nauki [numer grantu: 2024/08/X/NZ5/01417].

Walidacja metody oznaczania trametynibu w osoczu oraz jej zastosowanie w badaniu farmakokinetyki u małych pacjentów

Edyta Gilant¹, Katarzyna Buś-Kwaśnik¹, Edyta Pesta¹, Anna Raciborska²

¹*Sekcja Farmakokinetyki, Sieć Badawcza Łukasiewicz– Instytut Chemii Przemysłowej;*

²*Oddział Onkologii i Chirurgii Onkologicznej dla Dzieci i Młodzieży, Instytut Matki i Dziecka*

Cel: Trametynib (TRAM) stosowany jest w badaniu niekomercyjnym, którego celem jest optymalizacja leczenia pacjentów z opornymi na konwencjonalną terapię rozrostami histiocytarnymi bez obecności mutacji w genie *BRAF*. Leczenie musiało być więc celowane, indywidualne, oparte o monitorowanie stężenia leku we krwi w wyznaczonych punktach terapii. Bardzo ważnym etapem badania farmakokinetycznego była część bioanalityczna, w której opracowano metodę oznaczania TRAM w osoczu. W celu zapewnienia wiarygodności uzyskanych wyników przeprowadzono walidację zgodnie z wytycznymi European Medicines Agency (EMA)[1].

Metoda: Do opracowania metody zastosowano technikę analityczną z wykorzystaniem tandemowej spektroskopii masowej z jonizacją typu ESI (Electrospray ionization). Walidacja metody obejmowała testy oceniające selektywność, potencjalny wpływ leków stosowanych podczas terapii (ibuprofen, paracetamol, wemurafenib), efekt matrycy, liniowość, precyzję, dokładność oraz stabilności. Izolację substancji z osocza wykonano metodą ekstrakcji w układzie ciecz-ciecz. Do rozdzielania próbki zastosowano kolumnę Zorbax SB-C18 o wymiarach 100 x 3.0 mm, 3.5 µm w elucji izokratycznej z fazą ruchomą o składzie: 0.1% kwas mrówkowy : acetonitryl 30:70 v/v. [13C6]-Trametynib zastosowano jako standard wewnętrzny.

Wyniki: Krzywa kalibracyjna TRAM wykazała zależność liniową w zakresie stężeń od 0.500 – 250.000 ng/mL. Wartość LLOQ była na poziomie 0.500 ng/mL. Analiza chromatograficzna nie zarejestrowała interferencji innych stosowanych leków oraz wpływu matrycy na ilościowe oznaczanie TRAM w osoczu. Dokładność dla próbek LLOQ i kontroli jakości (1.500, 10.000, 100.000, 200.00 ng/ml) mieściła się w zakresie 94.5-103.5%, a precyzja poniżej 5%. Okres przechowywania TRAM w materiale biologicznym w temperaturze ≤ –65°C wyniósł 23 miesiące.

Podsumowanie: Metoda oznaczania TRAM w osoczu została zwalidowana zgodnie z wytycznymi EMA[1] w systemie Dobrej Praktyki Laboratoryjnej (DPL) [2,3]. Wszystkie testy walidacyjne spełniły kryteria akceptacji. Metodę zastosowano do oznaczenia stężenia trametynibu u małych pacjentów w ramach niekomercyjnego badania klinicznego o akronimie POLHISTIO nr NCT04943224.

1. European Medicines Agency (EMA) ICH guideline M10 on bioanalytical method validation and study sample analysis EMA/CHMP/ICH/172948/2019, 25 July 2022.
2. Polish Regulation of the Minister of Health on Good Laboratory Practice and performance of studies in compliance with the principles of Good Laboratory Practice (Dz. U. 2021 poz. 1422), 3 August 2021
3. OECD Principles of Good Laboratory Practice (as revised in 1997) C(97)186/Final.

Analiza występowania i ocena ryzyka środowiskowego zanieczyszczeń pochodzących z zużycia opon w wodzie i glebie

Klaudia Godlewska¹, Anna Białk-Bielińska¹, Paweł Rostkowski², Monika Paszkiewicz¹

¹Uniwersytet Gdański, Wydział Chemii, Katedra Analizy Środowiska, 80-308 Gdańsk, Polska;

²NILU, Instituttveien 18, 2007 Kjeller, Norwegia;

klaudia.godlewska@ug.edu.pl

Zanieczyszczenia powstające w wyniku zużycia opon (TWC, ang. *tire wear contaminants*) tworzą się podczas eksploatacji pojazdu na skutek tarcia pomiędzy oponami a nawierzchnią drogi, a następnie przedostają się do środowiska¹. Najnowsze badania wykazały, że substancje chemiczne pochodzące z opon, a w szczególności przeciwutleniacz 6PPD (*N*-(1,3-dimetylobutylo)-*N'*-fenylo-*p*-fenylenodiamina) i jego produkt transformacji 6PPD-chinon (6PPD-Q), stanowią poważne zagrożenie dla środowiska i zdrowia publicznego. Szczególne zaniepokojenie wzbudził fakt, iż 6PPD-Q został zidentyfikowany jako bezpośrednia przyczyna masowej śmiertelności łososa kizucz (*Oncorhynchus kisutch*) w regionie Północno-Zachodniego Pacyfiku, a ponadto związek ten wykrywany jest we wszystkich komponentach środowiska oraz w próbkach biologicznych człowieka².

Badania pokazują, że nie tylko związki macierzyste uwalniane z cząstek zużycia opon stanowią potencjalne zagrożenie dla ekosystemów, ale także produkty ich transformacji, które mogą być nawet bardziej szkodliwe². Pomimo ich wszechobecności wiedza na temat występowania w ekosystemach, przemian oraz potencjalnych zagrożeń ekologicznych TWC pozostaje ograniczona.

Stąd, w niniejszym badaniu przetestowano kilka procedur analitycznych i zastosowano najbardziej odpowiednią do oznaczania wybranych 16 TWC, w tym 2 dodatków wulkanizacyjnych, 6 dodatków ochronnych, 1 dodatku przetwórczego i 7 produktów transformacji w 10 próbkach wody oraz 4 próbkach gleby pobranych z północnej Polski. Miejsca pobierania próbek obejmowały obszary przy drogach ekspresowych, drogach miejskich, ulicach osiedlowych i odległych drogach wiejskich, aby ocenić mobilność związków docelowych. Ponadto, ze względu na przesłanki dotyczące niskiej stabilności hydrolitycznej przeciwutleniaczy, przeprowadzono kompleksową ocenę tego procesu dla wszystkich badanych zanieczyszczeń zużycia opon. W glebie zidentyfikowano dziesięć TWC, przy czym benzotiazol (BTH) wykazywał najwyższe stężenie (387 ng/g). W próbkach wody obecne były wszystkie analizowane TWC, gdzie BTH również osiągnął najwyższe stężenie (326 ng/l). Warto podkreślić, iż 6PPD-Q, 1,3-difenyloguanidyna (DPG) i BTH wykryto w każdej próbce wody. Ocena ryzyka środowiskowego wykazała, że 6PPD-Q stwarzał znaczące ryzyko we wszystkich badanych wodach powierzchniowych. Prezentowane wyniki stanowią pierwszą analizę występowania TWC w środowisku w Polsce, podkreślając konieczność dalszych badań monitoringowych i pogłębianych analiz w tym zakresie.

1. H. Y. Zhang i inni. *Environ. Int.* 2023, 171, 107715.

2. C. Liu i inni. *J. Hazard. Mater.* 2024, 476, 134818.

Studium literaturowe nad specjacją pierwiastków potencjalnie niebezpiecznych w żywności

Adrian Gołębiowski^{1,2}, Reda Dzingelevičienė¹, Bogusław Buszewski^{1,2}

¹ Wydział Nauk o Zdrowiu, Uniwersytet Kłajpedzki, Kłajpeda, Litwa;

² Kujawsko-Pomorskie Centrum Naukowo-Technologiczne im. prof. Jana Czochralskiego sp. z o.o.,
Toruń, Polska;
a.golebiowski@centrumczochralskiego.pl

Arsen, rtęć, kadm i ołów są pierwiastkami, które są szeroko rozpowszechnione w przyrodzie. Ich cechą wspólną jest to, że mogą występować w wielu różnych formach specjacyjnych w środowisku a formy wykazują odmienne właściwości fizykochemiczne i biologiczne. Przykładowo, formy tłuszczowe arsenu wykazują właściwości lipofilowe przeciwnie do pochodnych nieorganicznych kwasu metyloarsoniowego, które są hydrofilowe. Podobnie właściwości biologiczne takie jak toksyczność czy przenikalność i biodostępność tych form dla organizmów żywych może być odmienna. W przypadku toksyczności form specjacyjnych od tych uznawanych za potencjalnie bezpieczne do wykazujących silnie toksyczne działanie. Dodatkowo, formy specjacyjne mogą podlegać transformacjom w organizmie. Oznaczanie form specjacyjnych pierwiastków wymaga rozwoju metod przygotowania próbki, stabilizacji form specjacyjnych oraz oznaczania i identyfikowania jak również kontroli i zapewnienia jakości. W prezentacji przedstawiono studium literaturowe nad specjacją pierwiastków potencjalnie niebezpiecznych w żywności.

Nowe, przyjazne dla środowiska podejście do analizy specjacyjnej selenu w wodach środowiskowych z wykorzystaniem stałej mikroelektrody bizmutowej

Małgorzata Grabarczyk, Marzena Fiałek, Edyta Wlazłowska

*Katedra Chemii Analitycznej, Instytut Nauk Chemicznych, Wydział Chemii,
Uniwersytet Marii Curie-Skłodowskiej, pl. M. Curie-Skłodowskiej 3, 20-031 Lublin
malgorzata.grabarczyk@mail.umcs.pl*

Znajomość całkowitego stężenia analitu w próbce stała się obecnie niewystarczająca. Stąd szybki rozwój analizy specjacyjnej, która umożliwia określenie różnych form chemicznych i fizycznych, w jakich dany pierwiastek występuje w próbce. W naszych badaniach skupiliśmy się na analizie specjacyjnej selenu w wodach środowiskowych. Najbardziej toksycznym i biodostępnym z nieorganicznych związków selenu jest Se(IV), dlatego naszym celem było opracowanie prostej i czułej procedury oznaczania śladowych stężeń Se(IV) w wodach środowiskowych. W tym celu zastosowaliśmy technikę woltamperometrii strippingowej z wykorzystaniem stałej mikroelektrody bizmutowej, która pozwoliła na oznaczenie niskich stężeń Se(IV). Stała mikroelektroda bizmutowa oferuje szereg zalet, takich jak np. sferyczna dyfuzja, dzięki czemu pomiary mogą być wykonywane z niemieszanych roztworów, upraszczając procedurę pomiarową i ułatwiając przeprowadzenie analizy w terenie. Ponadto jest to elektroda przyjazna dla środowiska w przeciwieństwie do elektrod rtęciowych stosowanych wcześniej do analizy specjacji selenu. Również w porównaniu do filmowych elektrod bizmutowych formowanych *in situ* czy też *ex situ* stała mikroelektroda bizmutowa charakteryzuje się bardziej przyjaznymi dla środowiska właściwościami, ponieważ nie ma konieczności wprowadzania jonów bizmutu do roztworu, z którego generowane są filmowe elektrody bizmutowe. Do konstrukcji stałej mikroelektrody wykorzystano szklaną kapilarę o średnicy 25 μm wypełnioną bizmutem i umieszczoną w obudowie wykonanej z PEEK. Parametry opracowanej procedury analitycznej oznaczania Se(IV) w zoptymalizowanych warunkach pomiarowych: liniowość: 2×10^{-9} - 3×10^{-6} M a granica wykrywalności: 5×10^{-10} M. Opracowana procedura została pomyślnie zwalidowana poprzez analizę certyfikowanych materiałów odniesienia SPS SW-1 (ścieki) i TM-25.5 (woda z jeziora) zawierających następujące stężenia Se(IV) $2.00 \pm 0.02 \mu\text{g/L}$ i $29.2 \pm 3.4 \mu\text{g/L}$, odpowiednio [1].

Modyfikacja filmem miedzi elektrody z węgla szklanego jako prosta i szybka procedura do oznaczania śladowych stężeń Pb(II) w wodach naturalnych

Małgorzata Grabarczyk, Agnieszka Wawruch

*Katedra Chemii Analitycznej, Instytut Nauk Chemicznych, Wydział Chemii,
Uniwersytet Marii Curie-Skłodowskiej, pl. M. Curie-Skłodowskiej 3, 20-031 Lublin
malgorzata.grabarczyk@mail.umcs.pl*

Elektrody z warstwą metaliczną cieszą się obecnie rosnącą popularnością jako przyjazne dla środowiska czujniki elektrochemiczne stosowane w woltamperometrii strippingowej. Ich rozwój rozpoczął się, gdy zwrócono uwagę na toksyczność elektrod rtęciowych powszechnie stosowanych jako elektrody robocze w procedurach woltamperometrycznych. Jednymi z pierwszych metalicznych elektrod bezrtęciowych, które zostały opracowane przez zespół Wanga i wprowadzone w 2000 roku były elektrody bizmutowe [1]. Kolejnymi cieszącymi się dużym zainteresowaniem były elektrody ołowiowe wprowadzone przez zespół Korolczuka [2]. W niniejszej pracy chcemy zaproponować wykorzystanie filmowej elektrody miedziowej do oznaczania śladowych stężeń jonów ołowiu w wodach naturalnych. Celem pracy była optymalizacja warunków wytwarzania elektrody z warstwą miedzi na węglu szklanym jako podłożu, a następnie optymalizacja warunków zatężania analitu, którym był ołów w postaci metalicznej, a następnie uzyskanie sygnału analitycznego metodą anodowej woltamperometrii strippingowej. Optymalizacja zaproponowanej procedury obejmowała dobór szeregu parametrów, takich jak rodzaj i stężenie elektrolitu nośnego oraz stężenie jonów Cu(II) wprowadzanych do analizowanej próbki. Na podstawie tych wyników wybrano następujący optymalny skład roztworu: analizowana próbka wody naturalnej + 0,5 M HCl + $5 \cdot 10^{-5}$ M Cu(II). Uzyskane wyniki potwierdziły, że etap tworzenia filmu miedzianego może zachodzić jednocześnie z akumulacją ołowiu. Ostatecznie oba procesy zachodziły przy stałym potencjale akumulacji -0,8 V przez 80 s, a następnie woltamperogram był rejestrowany w wyniku zmiany potencjału w zakresie od -0,8 V do -0,4 V. Procedura została z sukcesem zastosowana do oznaczania jonów Pb(II) w wodach naturalnych, takich jak woda z rzeki Bystrzycy, Czerniejówki i Zalewu Zemborzyckiego.

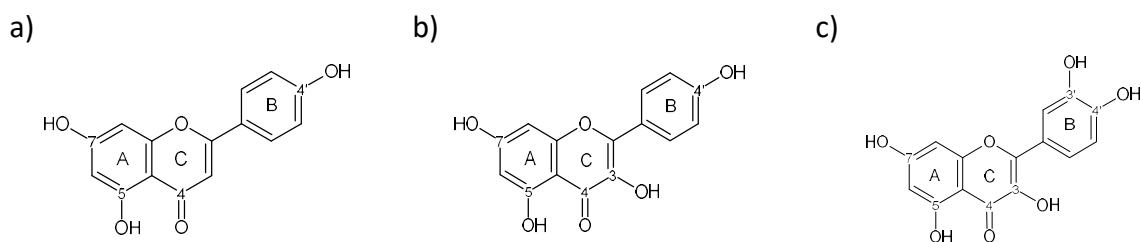
Badanie właściwości wybranych flawonoidów, takich jak apigenina, kemferol i kwercetyna pod kątem ich biodostępności

Oliwia Siewierska, Urszula Maciołek, Małgorzata Grabarczyk

*Instytut Nauk Chemicznych, Wydział Chemii,
Uniwersytet Marii Curie-Skłodowskiej, pl. M. Curie-Skłodowskiej 3, 20-031 Lublin
malgorzata.grabarczyk@mail.umcs.pl*

Flawonoidy stanowią liczną grupę związków naturalnych o szerokim spektrum działania biologicznego, w tym właściwościach przeciwutleniających, przeciwzapalnych oraz przeciwnowotworowych [1,2]. Ich potencjał terapeutyczny sprawia, że coraz częściej są one przedmiotem badań w kontekście zastosowania w przemyśle farmaceutycznym i kosmetycznym. Jednak ograniczona rozpuszczalność flawonoidów w wodzie stanowi istotną barierę dla ich biodostępności i skuteczności w zastosowaniach praktycznych.

Celem niniejszej pracy było zbadanie rozpuszczalności wybranych flawonoidów – apigeniny, kemferolu oraz kwercetyny (Rys. 1) w dwóch rozpuszczalnikach, którymi były woda i etanol. Związki te, należące do klasy polifenoli, różnią się liczbą i rozmieszczeniem grup hydroksylowych, co wpływa na ich właściwości fizykochemiczne, w tym rozpuszczalność. Ze względu na rosnące zainteresowanie zastosowaniem flawonoidów w przemyśle farmaceutycznym i spożywczym, zrozumienie ich rozpuszczalności w różnych środowiskach jest istotne z punktu widzenia ich biodostępności.



Rys. 1. Wzory strukturalne: a) apigeniny, b) kemferolu, c) kwercetyny.

W badaniach zastosowano spektrofotometrię UV-Vis, która umożliwiła ilościowe oznaczenie zawartości flawonoidów w roztworach. Rozpuszczalność flawonoidów w wodzie i etanolu zbadano metodą spektrofotometrycznego oznaczenia stężenia roztworu nasyconego [3]. Uzyskane dane wskazują jednoznacznie, że rozpuszczalność wszystkich trzech flawonoidów była istotnie wyższa w etanolu niż w wodzie. Wyniki badań podkreślają znaczenie wyboru odpowiedniego rozpuszczalnika przy projektowaniu produktów zawierających flawonoidy oraz wskazują na potrzebę dalszych badań nad modyfikacją chemiczną i/lub zastosowaniem nośników, które mogłyby zwiększyć biodostępność tych substancji w środowisku wodnym. Przeprowadzone analizy stanowią wstęp do pogłębionych badań nad właściwościami fizykochemicznymi flawonoidów i ich praktycznym zastosowaniem w preparatach o działaniu prozdrowotnym.

1. I. Oesterle et al., *Annu. Rev. Food Sci. Technol.* 2021, 12, 461.
2. A. Rana et al., *J Food Biochem.* 2022, 46, e14264.
3. A. P. Sherje., K. J Desai, *Indian J Pharm Sci.* 2011, 73, 579.

Od struktury do funkcji: katalityczne możliwości nanocząstek rdzeń–powłoka

Elżbieta Adamska, Agata Kowalska, Beata Grobelna

Uniwersytet Gdański, Wydział Chemii; ul. Wita Stwosza 63, 80-308 Gdańsk;
elzbieta.adamska@ug.edu.pl

Nanocząstki rdzeń–powłoka (ang. *core-shell*) stanowią jeden z najbardziej obiecujących nanomateriałów wykorzystywanych w katalizie heterogenicznej, szczególnie w kontekście ochrony środowiska. Ich unikalna budowa, składająca się z metalicznego rdzenia- często z metali szlachetnych, takich jak złoto czy srebro oraz otaczającej go powłoki z innego materiału (np. tlenku krzemu (IV)), pozwala na precyzyjne dostosowanie właściwości fizykochemicznych nanostruktur w zależności od docelowego zastosowania^{1,2,3,4}.

Jednym z istotnych zastosowań tych nanomateriałów jest katalityczna degradacja barwników organicznych, które stanowią poważne zanieczyszczenie środowiska wodnego ze względu na ich trwałość, toksyczność oraz odporność na konwencjonalne metody oczyszczania. Nanocząstki rdzeń–powłoka z rdzeniem z metali szlachetnych oferują wysoką aktywność katalityczną, selektywność reakcji oraz możliwość regeneracji katalizatora, co czyni je doskonałym wyborem do tego typu procesów.

Ponadto metale zawarte w rdzeniu zapewniają silne właściwości redoks, podczas gdy powłoka może pełnić funkcję stabilizującą, zapobiegającą agregacji cząstek lub zapewniającą łatwe modyfikacje do celów nośnikowych. Synergia właściwości wykazywanych przez rdzeń i powłokę często prowadzi do efektów plazmonowych i wzmacniania lokalnego pola elektromagnetycznego, co może znacząco zwiększyć wydajność procesu katalitycznego⁵.

Zastosowanie nanocząstek rdzeń–powłoka w degradacji barwników, takich jak błękit metylenowy, oranż metylowy czy pochodne fenolowe, wykazuje szybki i efektywny rozkład tych związków w warunkach laboratoryjnych. W perspektywie dalszych badań, rozwój tego typu nanomateriałów może przyczynić się do opracowania wydajnych, zrównoważonych technologii oczyszczania ścieków przemysłowych.

W ramach przedstawionego projektu dokonano syntezy nanostruktur opartych o bimetaliczny rdzeń, ich charakterystyki, a następnie pomiary właściwości katalitycznych metodą spektroskopii UV-Vis.

1. A. Kowalska, E. Adamska, A. Synak, B. Grobelna, *Mater.* 2024, 17, 2213
2. M. Bartoszewska, E. Adamska, A. Kowalska, B. Grobelna, *Mol.*, 2023, 28, 645
3. A. Synak, E. Adamska, L. Kułak, B. Grobelna, P. Niedziałkowski, P. Bojarski, *Int. J. Mol. Sci.* 2022, 23, 3182
4. E. Szczepańska, A. Synak, P. Bojarski, P. Niedziałkowski, A. Wcisło, T. Ossowski, B. Grobelna, *Mater.* 2020, 13, 5168
5. S. Sabahat, Y. Nazish, A. Akhtar, A. Shahid, *Spectrochim. Acta A Mol. Biomol. Spectrosc.* 2024, 321, 124705

Podziękowania dla Uniwersytetu Gdańskiego za sfinansowanie badań w ramach projektu służącego rozwojowi młodych naukowców oraz doktorantów na Wydziale Chemii Uniwersytetu Gdańskiego nr 539-T050-B198-25.

Mikrofluidyczny bioczuJNIK do jednoczesnej detekcji glukozy i sacharozy

Kamil Gryckiewicz, Robert Koncki, Kamil Strzelak

*Uniwersytet Warszawski, Wydział Chemii, ul. Pasteura 1, 02-093 Warszawa
k.gryckiewicz@uw.edu.pl*

Glukoza i sacharoza są ważnymi cukrami w metabolizmie, a także ważnymi analitami w kontroli jakości żywności i diagnostyce klinicznej. Standardowa analiza cukru jest zazwyczaj czasochłonna i wymaga zaawansowanej aparatury oraz wstępnej obróbki próbek. Nadmierne spożycie produktów bogatych w węglowodany, szczególnie tych o wysokiej zawartości rafinowanych cukrów, zostało powiązane z zaburzeniami metabolicznymi, takimi jak insulinooporność, otyłość i cukrzyca typu 2 [1]. Dlatego kontrolowanie zawartości określonych cukrów w produktach spożywczych ma kluczowe znaczenie zarówno dla zarządzania zdrowiem, jak i dla celów regulacyjnych.

Opracowano mikrofluidyczny, papierowy biosensor optyczny, umożliwiający jednoczesną i selektywną detekcję glukozy oraz sacharozy. Elementem chemoczułym układu jest biel pruska, która pod wpływem nadtlenu wodoru utlenia się do błękitu pruskiego, generując sygnał optyczny [2]. Wykorzystanie immobilizowanej oksydazy glukozy (EC 1.1.3.4) pozwala na detekcję glukozy poprzez katalizowane utlenianie tego cukru do H_2O_2 . Dodatkowo, obecność inwertazy (EC 3.2.1.26) umożliwia hydrolizę sacharozy do glukozy, co stanowi pierwszy etap bienzymatycznego, kaskadowego schematu detekcji. Odpowiednia architektura mikrofluidycznego biosensora umożliwia selektywne oznaczanie glukozy powstałej w wyniku reakcji enzymatycznej inwertazy, eliminując interferencję pochodzącą od glukozy obecnej w próbce. Opracowane biosensory wykazują wysoką trwałość oraz dobrą powtarzalność oznaczeń. Wstępne wyniki wskazują na ich potencjał w selektywnym oznaczaniu obu cukrów w rzeczywistych próbkach napojów.

1. S. Gibson, P. Gunn, A. Wittekind, R. Cottrell, *Critical Reviews in Food Science and Nutrition*, 2013, 53(6), 591.
2. R. Koncki, T. Lenarczuk, S. Głąb, *Analytica Chimica Acta*, 2000, 424, 27.

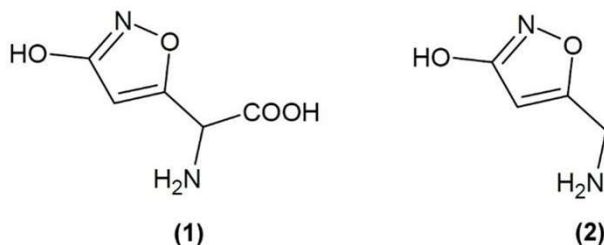
Badania finansowane przez Narodowe Centrum Nauki (projekt OPUS o numerze 2019/33/B/NZ9/00921).

Opracowanie i optymalizacja metody ekstrakcji toksyn muchomora czerwonego do analiz techniką GC-MS

Natalia Uścińowicz, Paulina Łukaszewicz, Łukasz P. Haliński

Uniwersytet Gdański, Wydział Chemii, Katedra Analizy Środowiska, ul. Wita Stwosza 63,
80-308 Gdańsk;
lukasz.halinski@ug.edu.pl

Muchomor czerwony (*Amanita muscaria* (L.) Lam.) stał się w ostatnich latach popularnym gatunkiem grzyba, spożywanym zarówno z powodu właściwości halucynogennych, jak też ze względu na domniemany pozytywny wpływ na zdrowie. Jego główne toksyny – muscymol oraz kwas ibotenowy (Rys. 1) – występują w osobnikach muchomora czerwonego w bardzo zróżnicowanych stężeniach. Zazwyczaj muchomor ten jest spożywany w formie wysuszonej, a podczas suszenia owocników część kwasu ibotenowego ulega dekarboksylacji do mniej toksycznego muscymolu. Z tego względu, toksyczność muchomora czerwonego jest dość ograniczona, choć zauważalna. Ryzyko związane z konsumpcją tego gatunku grzyba wiąże się głównie ze wspomnianą zmiennością zawartości toksyn w tkankach, ale też z możliwością omyłkowego zbioru/zakupu osobników znacznie bardziej toksycznego muchomora plamistego (*Amanita pantherina* (DC.) Krombh.), zawierającego te same toksyny w wyższych stężeniach. Celem badań było opracowanie i zoptymalizowanie szybkiej i wydajnej metody ekstrakcji toksyn muchomora czerwonego z myślą o analizach wykonywanych techniką chromatografii gazowej sprzężonej ze spektrometrią mas (GC-MS). Metoda została następnie zastosowana do analiz omawianych toksyn w szeregu gatunków muchomorów.



Rys. 1. Struktury kwasu ibotenowego (1) oraz muscymolu (2).

Eksperymenty wstępne wykazały przydatność metanolu zakwaszonego HCl jako ekstrahenta. Procedura ekstrakcji została zoptymalizowana przy użyciu metody powierzchni odpowiedzi (RSM), z uwzględnieniem parametrów takich, jak: zawartość HCl w metanolu, objętość rozpuszczalnika oraz czas ekstrakcji. Uzyskana metoda okazała się skuteczniejsza od metody odniesienia¹, została poddana walidacji i pomyślnie wdrożona do analizy toksyn obecnych w tkankach muchomorów, służąc za narzędzie do weryfikacji gatunkowej materiału oraz skutecznej oceny zawartości toksyn w materiale suszonym.

1. K. Tsujikawa i inni., Forensic Sci. Int. 2006, 164, 172-178.

Dziękujemy pracownikom Katedry Analizy Środowiska za pomoc w zbiorze materiału biologicznego do badań.

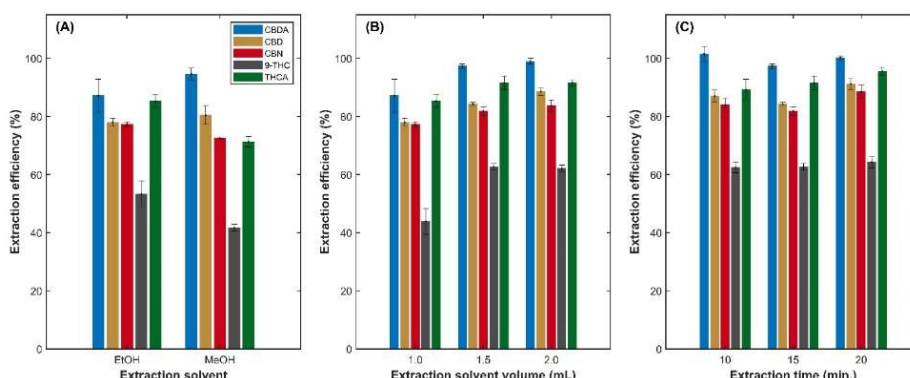
Optimalizacja warunków ekstrakcji i separacji grupy kannabinoidów w olejkach kannabinoidowych przeznaczonych dla ludzi i zwierząt

Małgorzata Herman*, Radosław Porada,

Monika Wójcik, Wiktor Krawczyk, Wojciech Piekoszewski

*Zakład Chemii Analitycznej, Wydział Chemii, Uniwersytet Jagielloński, ul. Gronostajowa 2,
30-387 Kraków; malgorzata.herman@uj.edu.pl*

Rosnące zainteresowanie produktami zawierającymi kannabinoidy prowadzi do rozwoju metod analitycznych do analizy tych suplementów, a ciągły rozwój metodyk oznaczania ma na celu usprawnienie analiz i podnoszenie jakości badań związanych z kontrolą ich zgodności z obowiązującym prawem krajowym i międzynarodowym oraz zapewnienie bezpieczeństwa użytkownikom. W tym celu stosuje się głównie techniki chromatograficzne takie jak HPLC-PDA lub tandemową spektrometrię mas (MS/MS). Najczęściej stosowanymi technikami ekstrakcji kannabinoidów są ekstrakcja wspomagana mikrofalami (MAE), ekstrakcja wspomagana ultradźwiękami (UAE), maceracja dynamiczna (DM), ekstrakcja płynem nadkrytycznym (SFE) lub ekstrakcja ciecz-ciecz (LLE)¹. Niemniej jednak klasyczna ekstrakcja ciecz-ciecz i ciało stałe-ciecz są nadal powszechnie stosowane, ponieważ wymagają jedynie podstawowego sprzętu laboratoryjnego. Prezentowana praca ilustruje zastosowanie HPLC-PDA do jakościowej i ilościowej analizy suplementów oleju konopnego, ze szczególnym uwzględnieniem optymalizacji warunków ekstrakcji i separacji przy użyciu metody simpleks. Badano różne mieszaniny roztworów ekstrakcyjnych. Ostatecznie zastosowanie etanolu jako rozpuszczalnika ekstrakcyjnego, zamiast toksycznego chloroformu i metanolu, czyni tę metodę bardziej ekologiczną. Ponadto przedstawiona technika ekstrakcji jest łatwo dostępna i możliwa do wdrożenia bez konieczności stosowania skomplikowanej aparatury. Metodę wykorzystano do analizy suplementów oleju konopnego przeznaczonych dla ludzi i zwierząt. Uzyskane wyniki porównano z wartościami podanymi przez akredytowane laboratorium i poddano analizie chemometrycznej.



Rys. 1. Wpływ (A) rozpuszczalnika ekstrakcyjnego, (B) jego objętości i (C) czasu ekstrakcji na wydajność ekstrakcji kannabinoidów z matrycy olejowej

1. P.S. Tzimas, E.A. Petrakis, M. Halabalaki, L.A. Skaltsounis, *Anal Chim Acta*, 2021, 1150.

Badania przeprowadzono z wykorzystaniem infrastruktury badawczej zakupionej ze środków Unii Europejskiej w ramach Programu Operacyjnego Inteligentny Rozwój. Działanie 4.2; Numer grantu POIR.04.02.00-00-D001/20. „ATOMIN 2.0 – Nauka w skali ATOMICZNEJ dla INnowacyjnej gospodarki”.

Wpływ procesów technologicznych na zachowanie wybranych pestycydów w owocach i zbożach

Izabela Hrynko, Bożena Łozowicka, Piotr Iwaniuk, Magdalena Jankowska,
Ewa Rutkowska, Piotr Kaczyński

*Instytut Ochrony Roślin - Państwowy Instytut Badawczy, Terenowa Stacja Doświadczalna, Białystok;
i.hrynko@iorpib.poznan.pl*

Procesy technologiczne mają na celu uzyskanie z surowców roślinnych produktów przetworzonych, o odpowiednich cechach jakościowych i spełniających normy bezpieczeństwa żywności. Chemizacja rolnictwa wiąże się z ryzykiem występowania pozostałości pestycydów w płodach rolnych, których stężenie w trakcie przetwarzania może ulec zmianie^{1,2}. Celem badań była ocena wpływu procesów technologicznych wykorzystujących medium wodne wspomagane ultradźwiękami oraz czynnik temperaturowy w kombinacji z promieniowaniem mikrofalowym, stosowanych w przetwórstwie owoców i zbóż, na zachowanie wybranego fungicydu i insektycydu. W procesach mycia zimną i ciepłą wodą, mycia wspomaganego ultradźwiękami, suszenia w zróżnicowanych temperaturach oraz wspomaganego promieniowaniem mikrofalowym, a także pasteryzacji, gotowania i pieczenia, oceniono zmiany stężeń deltametryny - insektycydu o działaniu niesystemicznym oraz difenokonazolu - fungicydu o działaniu systemicznym. Analizy przeprowadzono z wykorzystaniem technik GC/LC-MS/MS w surowcach wyjściowych jabłek, malin, truskawek, porzeczek, jęczmienia, żyta i pszenicy oraz ich produktach przetworzonych. W badaniach zaobserwowano odmienne zachowanie pestycydów w zależności od charakteru procesu. Najskuteczniej usunięto deltametrynę obecną w ziarnie zbóż w trakcie pieczenia chleba (średnia redukcja 77%)³. W procesach suszenia w temperaturach 25–60°C zaobserwowano zróżnicowaną redukcję poziomu związku, mieszczącą się w zakresie od 32 do 99%. Przeprowadzenie różnorodnych procesów technologicznych nie wpłynęło znacząco na zachowanie difenokonazolu. Zastosowanie medium wodnego w procesie mycia oraz wysokiej temperatury w suszeniu zbóż spowodowało redukcję stężenia difenokonazolu o 47%, natomiast wykorzystanie dodatkowego wspomaganie ultradźwiękami i promieniowaniem elektromagnetycznym, umożliwiło osiągnięcie 60-70% redukcji⁴. Procesy przetwarzania owoców jagodowych, w trakcie których następuje utrata wody, powodowały koncentrację pozostałości deltametryny (110%) i difenokonazolu (410%). Wyniki niniejszych badań mogą być zastosowane w praktyce przetwórczej. W przypadku występowania pozostałości deltametryny i difekonazolu w produktach roślinnych, można oszacować ich stężenie końcowe w produkcie przetworzonym, a także odpowiednio dobrać proces technologiczny, aby w jak największym stopniu zredukować poziom pestycydu.

1. I. Hrynko, P. Kaczyński, M. Pietruszyńska, B. Łozowicka. Food Control. 2023. 143, 109267.
2. P. Kaczyński, P. Iwaniuk, I. Hrynko, S. Łuniewski, B. Łozowicka. Food Control. 2024. 160, 110356.
3. I. Hrynko, M. Jankowska, P. Kaczyński, B. Łozowicka. Progress in Plant Protection. 2022. 62, 4, 233-242
4. I. Hrynko, P. Kaczyński, S. Łuniewski, B. Łozowicka. Chemosphere. 2023. 333, 138890.

Metabolomika w badaniach padaczki

Katarzyna Idzikowska, Paulina Gątarek, Joanna Kałużna-Czaplińska.

*Instytut Chemii Ogólnej i Ekologicznej, Wydział Chemiczny, Politechnika Łódzka, Łódź;
katarzyna.idzikowska@dokt.p.lodz.pl*

Padaczka jest chorobą neurodegeneracyjną dotykającą około 1% populacji ludzkiej. Wiadomo, że napady padaczkowe mają silny wpływ na gospodarkę energetyczną mózgu i metabolizm komórkowy, a tym samym na profil metaboliczny mózgu pacjenta. Dowodem na to jest ogromny sukces w zmniejszaniu liczby i intensywności napadów w wyniku stosowania terapii dietetycznych opartych głównie na tłuszczach, takich jak dieta ketogeniczna. Można zatem stwierdzić, że epilepsja jest chorobą metaboliczną.

Charakterystyczną cechą padaczki jest zamknięty cykl pomiędzy zmianami wywołanymi napadami, skutkami tych zmian i ich późniejszym wpływem na wzmocnienie aktywności napadowej. Okazuje się, że zwiększona aktywność neuronalna spowodowana napadami jest związana z przyspieszonym metabolizmem i wykorzystaniem glukozy, a konsekwencje tych zmian jest ryzyko powtarzających się epizodów padaczkowych. Drgawki wpływają na produkcję glikolityczną, która jest ściśle związana z produkcją ATP. Dodatkowo upośledzają funkcję mitochondriów poprzez zakłócenie cyklu TCA i łańcucha oddechowego. Ponadto wpływają na poziom glutaminianu, którego zwiększony poziom może ponownie wywołać tendencję do napadów.

Analiza metabolomiczna z wykorzystaniem nowoczesnych technik separacyjnych, poprzez obserwację patologicznych wzorców i nieprawidłowych ilości metabolitów w mózgu poszerza zakres możliwych metod leczenia padaczki. Zastosowanie wymienionych technik pozwala opisać padaczkę nie tylko jako zaburzenie neurologiczne, ale także jako chorobę metaboliczną. Celem prezentowanego plakatu jest przedstawienie wybranych patologicznych wzorców metabolicznych związanych z aktywnością napadową w padaczce. Wykorzystując nowoczesne techniki separacyjne zidentyfikowano wzorce związane z mitochondriami, stresem oksydacyjnym, defektami transportu energii i równowagi wapniowej, które wpływają na aktywność neuronów.

Plakat powstał na podstawie przeglądu literaturowego platformy PubMed z ostatnich 5 lat, użyte słowa kluczowe: dieta ketogeniczna, metabolizm, metabolomika, techniki separacyjne.

1. M. Rho, Nature reviews-neurology 2022, 18, 333-348.
2. E. Tore, Epilepsy Currents 2022, 22, 123-129.
3. A. Vezzani, Nature Reviews Neurology 2019, 15, 459-472.
4. A. Liotta, Int. J. Mol. Sci. 2024, 25, 9640.
5. Ł. Boguszewicz, Scientific Reports 2019, 9, 15035.
6. L. Duo, Chaos 2024, 34, 123170.

Profil kwasów organicznych dziecka z epilepsją - case study

Katarzyna Idzikowska, Paulina Gątarek, Joanna Kałużna-Czaplińska.

*Instytut Chemii Ogólnej i Ekologicznej, Wydział Chemiczny, Politechnika Łódzka, Łódź;
katarzyna.idzikowska@dokt.p.lodz.pl*

Zaburzenia metaboliczne w cyklu Krebsa odgrywają istotną rolę w patogenezie padaczki lekoopornej. Szczególną uwagę zwraca akumulacja bursztynianu, która może nasilać stres oksydacyjny prowadzący do uszkodzenia neuronów i występowania napadów padaczkowych. Nadmierna akumulacja bursztynianu może wynikać z odwrócenia reakcji enzymu dehydrogenazy bursztynianowej (SDH), szczególnie w warunkach zwiększonego stężenia fumaranu pochodzącego z transferu jabłczanu/asparaginianu (MAS) oraz cyklu nukleotydów purynowych (PNC). Analiza profilu kwasów organicznych z wykorzystaniem chromatografii gazowej sprzężonej ze spektrometrią mas (GC-MS) u dzieci z padaczką lekooporną wskazuje charakterystyczne zaburzenia stężeń metabolitów cyklu Krebsa, w tym m.in.: kwasu cytrynowego, 2-ketoglutaranowego, bursztynowego, jabłkowego i fumarowego. Równolegle, coraz większą uwagę zwraca się na rolę mikroflory jelitowej w patogenezie padaczki. Kwasy organiczne, produkowane przez mikroflorę jelitową, mogą wpływać na podatność na napady padaczkowe poprzez modulację neuroprzekaźników, stres oksydacyjny, stany zapalne oraz stres psychospołeczny. Badania sugerują, że wzbogacanie diety w probiotyki i prebiotyki, które zwiększają produkcję tych kwasów, może wykazywać działanie przeciwdrgawkowe, potencjalnie łagodząc nie tylko napady padaczkowe, ale również często towarzyszące im zaburzenia psychiczne, takie jak depresja i lęk. Identyfikacja specyficznych zaburzeń metabolicznych poprzez badanie profilu kwasów organicznych w połączeniu z analizą składu mikroflory jelitowej pozwala na całościową ocenę zaburzeń metabolizmu energetycznego neuronów oraz wskazanie potencjalnych celów terapeutycznych.

Celem prezentowanego plakatu jest przedstawienie profilu kwasów organicznych związanych z padaczką lekooporną u dzieci. Badania przeprowadzono na próbkach osocza i moczu pobranych od jednego pacjenta z rozpoznaną padaczką lekooporną znajdującego się pod opieką lekarzy z Kliniki Neurologii Rozwojowej i Epileptologii Centrum Zdrowia Matki Polki w Łodzi. Materiał biologiczny poddano procesowi ekstrakcji w celu wyizolowania kwasów organicznych, a następnie derywatyzacji dla zwiększenia ich lotności i stabilności. Analizę profilu kwasów organicznych wykonano z wykorzystaniem chromatografii gazowej sprzężonej ze spektrometrią mas (GC-MS). Warunki rozdzielania chromatograficznego oraz parametry detekcji zoptymalizowano pod kątem identyfikacji oznaczanych metabolitów. Badanie miało charakter pilotażowy i stanowi wstępny etap do projektowania szerszych badań nad metabolizmem w epilepsji.

1. Z. Yurong, Redox Biology 2020, 28, 101365.
2. K. Soomin, Nutrients 2022, 14, 2982.

„Praca finansowana w ramach programu „FU2N – Fundusz Udoskonalania Umiejętności Młodych Naukowców” wspierającego doskonałość naukową Politechniki Łódzkiej – grant nr 503/3-31-4-15”

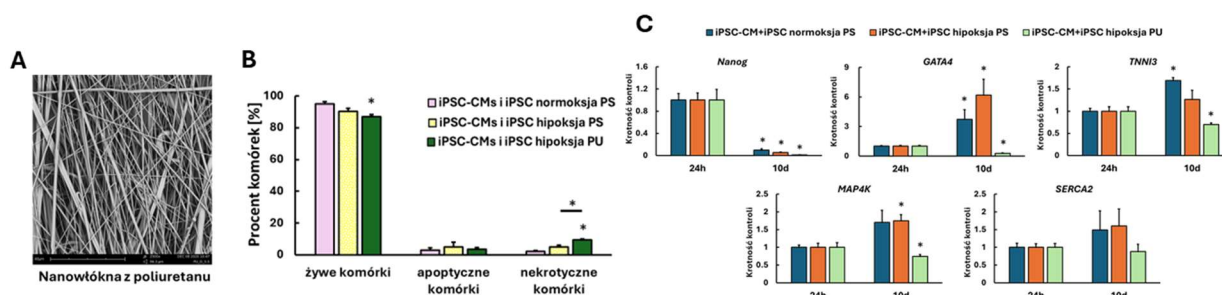
P58

Badanie niedotlenienia kardiomiocytów (iPSC-CM) oraz współhodowli z indukowanymi pluripotencjalnymi komórkami macierzystymi (iPSC) na polimerowych matach nanowłóknistych

Zuzanna Iwoń-Szczawińska^{1,2}, Julia Białota¹, Michał Wojasiński³, Ewelina Krogulec⁴, Elżbieta Jastrzębska^{1,2}

¹Katedra Biotechnologii Medycznej, Wydział Chemiczny, Politechnika Warszawska, ²Centrum Zaawansowanych Materiałów i Technologii, CEZAMAT Politechnika Warszawska, ³Katedra Biotechnologii i Inżynierii Bioprosesowej, Wydział Inżynierii Chemicznej i Procesowej, Politechnika Warszawska, ⁴Instytut Biologii Doświadczalnej im. M. Nenckiego PAN, Warszawa;
zuzanna.iwon.dokt@pw.edu.pl

Obecne leczenie zawału mięśnia sercowego opiera się na łagodzeniu objawów i brakuje metod, które skutecznie regenerują uszkodzoną tkankę serca. Z tego powodu, coraz większym zainteresowaniem cieszy się wykorzystanie ludzkich indukowanych pluripotencjalnych komórek macierzystych (ang. *pluripotent stem cells*, iPSC), które mają możliwość różnicowania się we wszystkie typy komórek w ludzkim organizmie, również w kardiomiocyty (ang. *induced pluripotent stem cell-derived cardiomyocytes*, iPSC-CM). Dzięki temu mają one potencjał do wykorzystania w medycynie regeneracyjnej i kardiologii. Nadal brakuje modeli *in vitro* ludzkiej tkanki serca, które będą odzwierciedlać jej strukturę i funkcjonowanie. Jedną z metod może być zastosowanie mat nanowłóknistych, które dzięki właściwościom strukturalnym i funkcjonalnym naśladują funkcję macierzy zewnątrzkomórkowej tkanki serca [1]. Celem pracy było sprawdzenie funkcjonowania uszkodzonych (poprzez zastosowanie warunków niedotlenienia) ludzkich kardiomiocytów we współhodowli z komórkami macierzystymi hodowanymi na matach nanowłóknistych z poliuretanu (Rys. 1A). Zbadano żywotność komórek w 10 dniowej współhodowli (Rys. 1B). Potwierdzono, że we współhodowli żywotność komórek jest wysoka. Przeprowadzono również analizę ekspresji genów. Zaobserwowano, że zmieniała się ona dla współhodowli iPSC-CM/iPSC hodowanych przez 24 h i 10 dni, co świadczy o różnicowaniu się komórek macierzystych w kardiomiocyty (Rys. 1C). Na podstawie uzyskanych wyników zauważono, że we współhodowli iPSC-CMs po hipoksji/iPSC na matach nanowłóknistych z PU ekspresja badanych genów spada.



Rys. 1. A. Nanowłókna z poliuretanu, B. Żywotność komórek po 10 dniach hodowli C. Ekspresja genów: *Nanog* - uczestniczący w utrzymywaniu pluripotencjalności komórek, *GATA4* - bierze udział w różnicowaniu komórek macierzystych w komórki serca oraz uczestniczy w naprawach dorosłej tkanki serca, *TNNI3*, *MAP4K* oraz *SERCA2* - uczestniczące w rozwoju kardiomiocytów oraz w ich funkcjonowaniu.

Wykazano, że w hodowli prowadzonej na płytkach polistyrenowych, komórki iPSC mogą różnicować się w kierunku kardiomiocytów we współhodowli z iPSC-CMs hodowanymi w warunkach normoksji i dla współhodowli, w której iPSC-CMs poddano niedotlenieniu. Wymagane są dalsze badania, w celu potwierdzenia wpływu mat nanowłóknistych i komórek macierzystych nad regeneracją kardiomiocytów.

1. A. J. Chu, E. J. Zhao, M. Chiao, and C. J. Lim, PLoS ONE, vol. 15, no. 4, p. e0230966, 2020.

Praca wykonana w ramach grantu NCN SONATA BIS 9 nr 2019/34/E/ST5/00381

Oznaczanie melatoniny przy wykorzystaniu HPLC z detekcją fluorymetryczną (FLD)

Natalia Jakubczyk, Andrzej Koziarski, Magdalena Biesaga

*Uniwersytet Warszawski, Wydział Chemii, ul. Pasteura 1, 02-093 Warszawa;
n.jakubczyk2@student.uw.edu.pl*

Melatonina jest hormonem wytwarzanym z tryptofanu głównie w szyszynce. Jej synteza zachodzi także w innych narządach i tkankach, ale produkowano poza szyszynką krąży w organizmie w niewielkim stopniu. Jej wydzielanie kontrolowane jest przez enzym N-acetylotransferazę serotoninową zależny od jądra nadskrzyżowaniowego, będącego zegarem biologicznym. Melatonina odpowiada za koordynowanie rytmów dobowych, zwłaszcza cyklu snu. Wykazuje zdolność zmniejszania stresu oksydacyjnego m.in. poprzez neutralizowanie wolnych rodników, stymulację enzymów antyoksydacyjnych, wspomaganie syntezy glutationu i zwiększanie efektywności innych antyoksydantów. Do badań poziomów melatoniny w organizmie wykorzystuje się próbki krwi, moczu i śliny. Ze względu na krótki okres półtrwania melatoniny w krwioobiegu, możliwe jest zmierzenie obecnego poziomu syntezy hormonu.

Celem badań było oznaczanie zawartości melatoniny w próbkach biologicznych z wykorzystaniem wysokosprawnej chromatografii cieczowej (HPLC) z detekcją fluorescencyjną (FLD). Zastosowano kolumnę Symmetry C18 3,5 μ m 4.6 x 75 mm (Waters) a optymalnym eluentem był roztwór kwasu mrówkowego z gradientową zmianą stężenia acetonitrylu. Oznaczano melatoninę w próbkach śliny pobieranych od zdrowych wolontariuszy. próbki, otrzymywane metodą pasywnego ślinienia, natychmiast zamrażano i przechowywano w temperaturze -20°C. Zmieszano je z acetonitrylem w proporcji 1:1, odwirowano, sączono i analizowano.

Wykazano, że zastosowanie detekcji FLD umożliwia wykrycie dużo niższych stężeń w porównaniu do detektora UV-VIS oraz że zastosowanie niższego pH pozwala na uzyskanie wyższych pików pochodzących od sprotonowanej melatoniny. Uzyskane wyniki próbek biologicznych potwierdziły dużą zmienność międzyosobniczą poziomów melatoniny u zdrowych wolontariuszy i wskazały na jej wyższą zawartość niż w innych tego typu badaniach. Wyniki wahały się w przedziale 5 a 11 ng/ml, co potwierdzono również metodą LC-MS/MS.

Topniejące torfowiska palsa- źródłem zanieczyszczeń nieorganicznych? Analiza składu chemicznego wód powierzchniowych w północnej Finlandii.

Joanna Józwik¹, Danuta Szumińska², Krystyna Kozioł², Marcin Frankowski³, Filip Pawlak¹,
Kamil Nowiński⁴, Żaneta Polkowska¹

¹*Katedra Chemii Analitycznej, Wydział Chemiczny, Politechnika Gdańska, ul. Gabriela Narutowicza 11/12, 80-233 Gdańsk; joanna.jozwik@pg.edu.pl*

²*Katedra Przemian Geochemii Środowiska, Wydział Nauk Geograficznych, Uniwersytet Kazimierza Wielkiego w Bydgoszczy, ul. Plac Kościeleckich 8, 85-033, Bydgoszcz*

³*Katedra Zakładu Analityki Chemicznej i środowiskowej, Wydział Chemii, Uniwersytet im. Adama Mickiewicza w Poznaniu, ul. Uniwersytetu Poznańskiego 8, 61-614, Poznań*

⁴*Katedra Hydrologii, Wydział Oceanografii i Geografii, Uniwersytet Gdański, ul. Jana Bażyńskiego 8 80-309 Gdańsk*

Postępujące ocieplenie klimatu sprawia, że obszar różnorodnych form kriosfery wciąż maleje. Wieloletnia zmarzlina, element tworzący kriosferę, zajmuje obszar 22% powierzchni lądowej na półkuli północnej [1]. Przykładem marginalnej cechy zanikania wieloletniej zmarzliny są torfowiska palsa, które przez wielu uważane są jako wskaźniki zmian klimatycznych [2]. Torfowisko palsa składa się z: torfu, lodu krystalicznego oraz warstwy organicznej gleby [3]. Znajdujący się na powierzchni pagórka mrozowego torf ma wysoką zdolność do akumulacji związków chemicznych. Deponowana z atmosfery rtęć może być akumulowana nawet przez ponad tysiąc lat [4]. W wyniku wzmagającego się procesu degradacji form palsa, do środowiska mogą być uwalniane liczne zanieczyszczenia, w tym z torfu.

Na terenie Finlandii obecnie przeważa proces degradacji nad formowaniem się torfowisk palsa [5]. Torf znajdujący się na terenie północnej Finlandii narażony jest na stałą depozycję atmosferyczną metali, które uwalniane są do środowiska w wyniku pobliskiej działalności przemysłowej w miejscowościach na Półwyspie Kolskim: Nikel, Zapoljarniy, Monchegorsk i w Laponii: Boliden Kevitsa, Agnico Eagle Finland, Outokumpu Chrome.

W ramach prezentacji wyników zostanie przedstawiona analiza ilościowa: metali (z zastosowaniem ICP-MS 2030, Shimadzu; ICP-OES 9820, Shimadzu), jonów (z zastosowaniem Dionex ICS 3000, Agilent), całkowitego węgla organicznego (z zastosowaniem TOC-VCSH/CSN, Shimadzu) całkowitego azotu (z zastosowaniem analizatora TOC-L z nakładką TN-L, ShimPol) oraz podstawowych parametrów fizykochemicznych dla strumieni, rzek, jezior i osadów powierzchniowych znajdujących się w północnej Finlandii, w obszarze torowisk palsa. W celu określenia korelacji pomiędzy badanymi parametrami wraz z określeniem ich źródła pochodzenia, zostanie wykorzystana analiza składowych głównych.

1. J. Obu, JGR Earth Surface, 2021, 126, 5
2. M. Luoto, S. Froznek, F. Zuidhoff, Earth Surf. Process. Landforms, 2004, 29, 1373-1387,
3. M. Seppälä, Quat. Res., 2011, 75, 366-370
4. J. Klaminder i inni, J. Geophys. 2008, Res., 112, G04034
5. M. Verdonen i inni, TC, 2023, 17, 1803-1819

Badania zostały sfinansowane w ramach projektu: „PER2Water – Uwalnianie trwałych zanieczyszczeń organicznych ze zmarzliny do wód powierzchniowych” finansowanego przez Narodowe Centrum Nauki, 2021/41/B/ST10/02947.

Wykorzystanie węgla dimetylu jako zielonego modyfikatora organicznego w RP-UHPLC do analizy metyloksantyn w ekstraktach herbacianych

Oktawia Kalisz¹, Martina Catani², Szymon Bocian¹

¹ Katedra Chemii Środowiska i Bioanalityki, Wydział Chemii, Uniwersytet Mikołaja Kopernika w Toruniu, ul. Gagarina 7, 87-100, Toruń;

² Wydział Nauk Chemicznych, Farmaceutycznych i Rolniczych, Uniwersytet w Ferrarze, Ferrara 44121, Włochy; oktawia.kalisz@doktorant.umk.pl

W ostatnich latach rośnie świadomość społeczna dotycząca globalnych zagrożeń, takich jak zmiany klimatyczne i problemy środowiskowe. Rządy promują konkretne programy umożliwiające zrównoważony rozwój, takie jak Europejski Zielony Ład, którego celem jest osiągnięcie neutralności klimatycznej do 2050 r. i pobudzenie gospodarki dzięki zielonym technologiom. W odpowiedzi na to, Zielona Chemia Analityczna (ang. green analytical chemistry, GAC) zyskuje na znaczeniu, promując m.in. zastępowanie szkodliwych rozpuszczalników bardziej ekologicznymi. Jednak GAC koncentruje się głównie na aspektach środowiskowych, pomijając efektywność i aspekty finansowe. Biała Chemia Analityczna (ang. white analytical chemistry, WAC) uzupełnia GAC, uwzględniając również niezawodność i ekonomię metod.

Najczęściej stosowane rozpuszczalniki w chromatografii cieczowej w odwróconym układzie faz (ang. reversed-phase liquid chromatography, RP LC) to acetonitryl i metanol, które są toksyczne, łatwopalne i szkodliwe dla środowiska oraz ludzi. Dlatego coraz większe znaczenie ma ich zastępowanie bezpieczniejszymi alternatywami, takimi jak etanol czy węgiel dimetylu (ang. dimethyl carbonate, DMC) [1].

W prezentowanym badaniu po raz pierwszy zastosowano DMC jako rozpuszczalnik ekstrakcyjny w ekstrakcji do fazy stałej oraz jako składnik fazy ruchomej w technice ultra-wysokosprawnej chromatografii cieczowej (UHPLC) do oznaczania teobrominy i kofeiny w herbatach. Metodę tę porównano ze standardową procedurą opartą na metanolu zarówno na etapie ekstrakcji jak i analizy techniką wysokosprawnej chromatografii cieczowej (HPLC). Obydwie metody przeanalizowano za pomocą narzędzi AGREE, AGREEprep, ChlorTox i RGB model. Obie wykazały wysoką czułość, liniowość ($R^2 > 0,999$), precyzję ($RSD < 2\%$) i dokładność (odzyski 97–101%). Zastosowanie DMC wpłynęło jednak pozytywnie na profil środowiskowy, zgodnie z ocenami AGREE, AGREEprep i ChlorTox jednocześnie nie pogarszając efektywności procedury analitycznej zgodnie z wynikiem analizy narzędziem RGB model. Ponadto, poprzez przejście z klasycznego systemu HPLC na UHPLC pozostałe zasady GAC zostały uwzględnione gdyż umożliwiło to zmniejszenie zużycia rozpuszczalników i wymagań energetycznych. Wyniki wskazują na potencjał zastosowania węgla dimetylu jako alternatywy dla konwencjonalnie stosowanego metanolu bez negatywnego wpływu na efektywność procedur, jednocześnie wspierając zrównoważone praktyki analityczne [2].

1. O. Kalisz, M. Tobiszewski, A. Nowaczyk, S. Bocian, TrAC – Trends in Analytical Chemistry. 2024, 181, 1-16, 118007.
2. O. Kalisz, M. Catani, S. Bocian, ACS Omega. 2025, 10, 12, 12432-12440.

Praca była finansowana ze środków Toruńskiego Centrum Doskonałości "W kierunku medycyny spersonalizowanej" działającego w ramach Inicjatywy Doskonałości – Uczelnia Badawcza.

Sorpcja wybranych filtrów UV na mikrocząstkach HDPE po biodegradacji glonami

Justyna Kapelewska, Patrycja Zawisłak, Izabela Ryza, Joanna Karpińska

Uniwersytet w Białymstoku, Wydział Chemii, Katedra Chemii Analitycznej i Nieorganicznej,
Pracownia Chemii Środowiska;
j.kapelewska@uwb.edu.pl

Mikroplastiki (*ang. Microplastics*, MPs) w środowisku wodnym stanowią idealną powierzchnię do tworzenia biofilmu, ułatwiając lub utrudniając transport obecnych w ich otoczeniu zanieczyszczeń. Niniejsze badanie ma na celu dostarczenie wiedzy na temat zachowania sorpcyjnego polietylenu o wysokiej gęstości (μ -HDPE) o rozmiarze cząstek 40-48 μm po biologicznej degradacji w kierunku wybranych filtrów UV. Utlenianie μ -HDPE prowadzono przy użyciu mikroalg *Acutodesmus obliquus*. Wyniki uzyskane za pomocą spektroskopii w podczerwieni (IR), skaningowej mikroskopii elektronowej (SEM) i analizy porozymetrycznej wykazały tworzenie się biofilmu na powierzchni μ -HDPE oraz obecność nowych grup funkcyjnych karbonylowych i wiązań podwójnych. Jednocześnie sorpcję benzofenonu (BPh), kamfory 4-metylobenzylidenowej (4MBC), benzofenonu 3 (BPh3) i benzofenonu 2 (BPh2) na pokrytym biofilmem HDPE (biofilm-HDPE) prowadzono w obecności wody. Sorpcja badanych zanieczyszczeń na cząstkach biofilmu-HDPE przebiegała zgodnie z kinetyką pseudo-drugiego rzędu (*ang. pseudo-second order*, PSO). Dyfuzja wewnątrzcząsteczkowa i model Boyda wskazały, że zewnętrzny transfer masy ogranicza sorpcję badanych związków na powierzchni polimeru, co może wynikać z tworzenia się biofilmu na powierzchni μ -HDPE. Model liniowy i izoterma Langmuira najlepiej opisują proces adsorpcji 4BMC, BPh, BPh3 i BPh2 na biodegradowanych cząstkach plastiku. Zdolność sorpcyjna biofilmu-HDPE wynosiła odpowiednio 4MBC > BPh3 > BPh > BPh2, co dobrze koreluje z hydrofobowością tych związków. Pokazuje to, że sorpcja filtrów UV na biofilmie-HDPE jest głównie spowodowana oddziaływaniami hydrofobowymi, którym towarzyszą siły van der Waalsa, oddziaływania elektrostatyczne i oddziaływania π - π .

Przeprowadzone badania pokazują, że oddziaływania między elementami: μ -HDPE–algi–organiczne filtry UV w środowisku wodnym są bardzo złożone. Kolonizacja cząstek mikroplastiku przez *A. obliquus* zmienia ich właściwości fizykochemiczne, powoduje wzrost hydrofilowości ich powierzchni i pojawienie się pęknięć. Zmiany te poprawiają zdolność sorpcyjną badanych cząstek polimeru w stosunku do wybranych zanieczyszczeń organicznych. Oznacza to, że μ -HDPE skolonizowany przez badany mikroorganizm staje się potencjalnym wektorem, przenoszącym te zanieczyszczenia i ułatwiającym ich penetrację do łańcucha pokarmowego.

Praca ta została dofinansowana przez Narodowe Centrum Nauki w ramach grantu „Ocena użyteczności zaawansowanych metod utleniania (AOP) oraz fitoremediacji do usuwania mikroplastików z wód” na podstawie umowy UMO-2023/51/B/ST10/00157

Zawartość wybranych pierwiastków toksycznych w borowikach szlachetnych surowych i poddanych duszeniu

Michał Klimczak¹, Jerzy Falandysz¹, Anna Kilanowicz¹, Danuta Barańkiewicz², Anetta Hanć²

¹Uniwersytet Medyczny w Łodzi, ²Uniwersytet Adama Mickiewicza w Poznaniu;
michal.klimczak@umed.lodz.pl

Grzyby jadalne od setek lat występują w diecie człowieka będąc jednym ze źródeł składników mineralnych. Borowik szlachetny (*Boletus edulis*) uznawany jest za jeden z najcenniejszych oraz najsmaczniejszych gatunków grzyba występujących w Polsce o dużym znaczeniu komercyjnym (znajduje się w wykazie grzybów dopuszczonych do obrotu lub produkcji przetworów grzybowych *Rozporządzenia z dnia 17 maja 2011 r. w sprawie grzybów dopuszczonych do obrotu lub produkcji przetworów grzybowych, środków spożywczych zawierających grzyby oraz uprawnień klasyfikatora grzybów i grzyboznawcy*). Nadaje się do suszenia, marynowania czy duszenia¹. Owocniki tego grzyba, oprócz pierwiastków niezbędnych, mogą niestety zawierać również pierwiastki toksyczne, m.in. ołów czy kadm. Celem pracy była analiza zawartości arsenu, kadmu, ołowiu i glinu w surowych borowikach szlachetnych oraz przygotowanych metodą duszenia². Grzyby pochodziły z lasów powiatu gdańskiego, a oznaczenia pierwiastków wykonano techniką spektrometrii mas z plazmą indukcyjnie sprzężoną (ICP-MS).

Najwyższe stężenia spośród badanych pierwiastków toksycznych stwierdzono dla glinu –zarówno przed, jak i po duszeniu przekraczały one 3 mg/kg, najniższe zaś dla arsenu (poniżej 0,1 mg/kg). Zawartości kadmu oraz ołowiu w borowikach szlachetnych nie przekraczały najwyższych dopuszczalnych poziomów w grzybach określonych w *Rozporządzeniu Komisji (UE) 2023/915 z dnia 25 kwietnia 2023 r. w sprawie najwyższych dopuszczalnych poziomów niektórych zanieczyszczeń w żywności oraz uchylające rozporządzenie (WE) nr 1881/2006*, tj. 0,5 mg/kg świeżej masy dla kadmu oraz 0,8 mg/kg świeżej masy dla ołowiu. Owocniki borowika poddane procesowi duszenia na ogół zawierały wyższe poziomy badanych pierwiastków toksycznych niż surowe, niezależnie od stadium rozwoju owocnika.

1. P. Zarzyński. Grzyby polskich lasów. ISBN 978-83-65659-43-9.
2. M. Łebkowski. Kuchnia Polska – nauka gotowania. ISBN 83-904704-0-3.

Oznaczanie właściwości przeciwutleniających ekstraktów z olejów kawowych, fusów kawowych i napojów z chleba

Edgar Kmiołek, Ewa Poboży

*Uniwersytet Warszawski, Wydział Chemii;
e.kmiolek@student.uw.edu.pl*

W obliczu nowych trendów związanych z gospodarką bioodpadami, coraz większe znaczenie zyskuje recykling odpadów przemysłu kawowego. Zużyte fusy kawowe są odpadem o potencjalnie szerokim wykorzystaniu ze względu na wysoką zawartość związków o właściwościach przeciwutleniających. Wśród zastosowań przeciwutleniaczy wymieniany jest m.in. przemysł kosmetyczny, spożywczy i farmaceutyczny.

Celem przeprowadzonych badań było oznaczenie właściwości przeciwutleniających olejów wytwarzanych z zużytych fusów kawowych przez polski start-up, komercyjnie dostępnych olejów tłoczonych z palonych ziaren kawy oraz suchych fusów kawowych. Po zoptymalizowaniu warunków ekstrakcji, ekstrakty wodno-etanolowe analizowano z użyciem pięciu metod spektrofotometrycznych.

Zawartość polifenoli w ekstraktach oznaczono metodą Folina-Ciocalteu. Zawartość flawonoidów oznaczono przy pomocy dwóch metod wykorzystujących reakcje kompleksowania z jonami glinu(III), selektywnych dla różnych grup flawonoidów. Sumaryczną zdolność przeciwutleniającą ekstraktów zmierzono dwiema metodami: DPPH CUPRAC.

Ekstrakty z fusów wykazały wyższą zawartość polifenoli i flawonoidów oraz wyższą zdolność przeciwutleniającą w porównaniu z olejami. Wśród olejów najlepsze wyniki uzyskano dla oleju z zużytych fusów kawowych. Dla metod DPPH i CUPRAC otrzymano różne wartości sumarycznej zdolności przeciwutleniającej, co wskazuje na niewspółmierność tych metod oraz różne mechanizmy reakcji. Badania pozwoliły także na oszacowanie względnej zawartości poszczególnych grup flawonoidów w badanych próbkach. Zarówno w fusach, jak i olejach dominują flawonoidy z grupy flawan-3-oli.

Przy pomocy metody Folina-Ciocalteu oraz metody DPPH analizowano również próbki napojów z fermentowanego chleba przygotowywanych w ramach projektu start-up, pozyskane na różnych etapach produkcji. Baza z fermentowanego chleba wykazała niższą zawartość polifenoli i niższą zdolność przeciwutleniającą niż ostateczny produkt.

Analiza wydzieliny obronnej *Eurycantha calcarata* (Phasmida: Lonchodidae) z wykorzystaniem chromatografii gazowej sprzężonej ze spektrometrią mas

Weronika Rozpędowska¹, Jacek Szwedo², Marek Gołębiowski¹

¹ Wydział Chemii Uniwersytetu Gdańskiego, Wita Stwosza 63, 80-308 Gdańsk, Polska;

² Wydział Biologii Uniwersytetu Gdańskiego, Wita Stwosza 59, 80-308 Gdańsk, Polska;

weronika.koczur@phdstud.ug.edu.pl

Współcześnie szacuje się, że na wszystkich kontynentach występuje około 5,5 miliona gatunków owadów, z czego dotychczas opisano jedynie około miliona, a niewielki odsetek został przebadany pod kątem chemicznym. Wśród nich rząd Phasmida obejmuje ponad 3000 opisanych gatunków, są to roślinożerne owady o dużych rozmiarach ciała, zasiedlające głównie obszary tropikalne i subtropikalne. Dla przedstawicieli tego rzędu charakterystyczne są dwie uzupełniające się strategie obronne. Pierwszą z nich jest mimetyzm, czyli zespół przystosowań morfologicznych i barwnych umożliwiających upodabnianie się do elementów roślinnych. Drugą formą jest obrona chemiczna, polegająca na wydzielaniu z gruczołów przedtułowiowych związków drażniących, które działają odstraszańco na potencjalnych drapieżników. Chemiczna obrona owadów to dynamicznie rozwijający się obszar badań, który otwiera możliwości odkrywania nowych związków o potencjalnym znaczeniu farmakologicznym. W tym kontekście szczególne zainteresowanie budzą owady z rzędu Phasmida. *Eurycantha calcarata* to przedstawiciel straszyków z rodziny Lonchodidae, u którego po raz pierwszy przeprowadzono analizę składu wydzieliny obronnej z użyciem chromatografii gazowej sprzężonej ze spektrometrią mas (GC-MS).

W celu pobrania wydzieliny uwalnianej przez owady podczas reakcji obronnej w badaniu wykorzystano dwa rodzaje sorbentów – żel krzemionkowy i węgiel aktywny. Łącznie zidentyfikowano 49 związków chemicznych, w tym 19 kwasów karboksylowych, 9 estrów, 10 alkoholi, 5 węglowodorów oraz inne związki organiczne. Żel krzemionkowy wykazał wyższą skuteczność sorpcyjną, wychwytyjąc większą liczbę składników niż węgiel aktywny. Wykazano, że masa użytego sorbentu nie wpływała istotnie na jakość analiz.

Co istotne, badanie to stanowi pierwsze doniesienie o składzie lotnych wydzielin obronnych pochodzących ze struktur odwłokowych, a nie jak dotąd opisywano u Phasmatodea z gruczołów na przedtułowiu. Wskazuje to na istnienie alternatywnego mechanizmu wydzielania substancji chemicznych u tego gatunku. Właściwości wykrytych związków, sugerują, że wydzieliny te pełnią istotną funkcję w odstraszeniu drapieżników. Stanowią tym samym interesujący model do dalszych badań nad chemiczną obroną straszyków oraz potencjalnym zastosowaniem ich metabolitów wtórnych.

1. A.T. Dossey, Natural Product Reports.2010, 27(12), 1737.
2. N. E. Stork, Annual Review of Entomology. 2018, 63(1), 31–45.
3. G.O. Bedford, Annual Review of Entomology. 1978, 23, 125–149.

Wpływ mechanicznej stymulacji z wykorzystaniem pola magnetycznego na dojrzewanie kardiomiocytów hodowanych w kokulturze z fibroblastami na membranach nylonowych z nanocząstkami magnetycznymi

Dominik Kołodziejek¹, Katarzyna Linek¹, Marcin Drozd^{1,2}, Elżbieta Jastrzębska¹

¹ Katedra Biotechnologii Medycznej, Wydział Chemiczny, Politechnika Warszawska,

² Centrum Zaawansowanych Materiałów i Technologii, CEZAMAT Politechnika Warszawska;
dominik.kolodziejek.dokt@pw.edu.pl

W ostatnich latach intensywnie poszukuje się nowych metod wspomagających dojrzewanie kardiomiocytów pochodzących z indukowanych pluripotencjalnych komórek macierzystych (iPSC-CMs), co ma kluczowe znaczenie dla rozwoju modeli komórkowych oraz potencjalnych zastosowań w medycynie regeneracyjnej [1]. W prezentowanych badaniach wykorzystano specjalnie zaprojektowane membrany nylonowe z nanocząstkami magnetycznymi (Fe_3O_4), które można poddawać kontrolowanej deformacji przy użyciu zmiennego pola magnetycznego. Membrany te zintegrowano z holderem, umożliwiającym ich wykorzystanie w standardowych płytkach wielodołkowych do hodowli komórkowych. Przeprowadzono współhodowlę ludzkich fibroblastów serca (HCFs) oraz kardiomiocytów uzyskanych z indukowanych pluripotencjalnych komórek macierzystych (iPSC-CMs) w stosunku (2:1) na nylonowych membranach z nanocząstkami magnetycznymi i wytworzonymi na ich powierzchni równoległymi mikrostrukturami. Zastosowano zmienne pole magnetyczne o częstotliwości 0,5 Hz, aby wywołać cykliczne odkształcenia podłoża co skutkowało mechaniczną stymulacją kardiomiocytów, a następnie, po 1. i 5. dniu hodowli, zbadano metodą RT-PCR ekspresję wybranych genów (*TNNI3*, *SERCA2*, *SCN5A*, *TNNT2*, *MYL2*, *NANOG*, *ACTN2*) związanych z dojrzałością kardiomiocytów. Jednodniowa hodowla na membranach spowodowała spadek ekspresji niektórych genów (*SCN5A*, *MYL2*, *ACTN2*) w porównaniu z kontrolą na powierzchni płytki polistyrenowej, co najprawdopodobniej wynikało z konieczności adaptacji komórek do nowych warunków hodowli. Po 5 dniach hodowli w zmiennym polu magnetycznym zaobserwowano natomiast znaczny wzrost ekspresji genu *SCN5A*, wskazujący na poprawę funkcjonalnej dojrzałości kardiomiocytów w aspekcie przewodzenia elektrycznego, przy jednoczesnym wzroście ekspresji białka *NANOG*, co może sugerować zwiększoną proliferację komórek w warunkach cyklicznych odkształceń membrany. Spadek względnej ekspresji *MYL2* w tych samych warunkach sugeruje jednak, że krótkotrwała mechaniczna stymulacja może opóźniać pewne aspekty dojrzewania strukturalnego, związane z formowaniem sarkomerów. Opracowane membrany z nanocząstkami magnetycznymi, stosowane jako podłoże do wielodniowej współhodowli fibroblastów i iPSC-CMs, mogą wspierać dojrzewanie kardiomiocytów dzięki stymulacji mechanicznej. Połączenie zmiennego pola magnetycznego z długookresową hodowlą, a także ewentualną stymulacją elektryczną lub biochemiczną, stanowi obiecującą ścieżkę dalszych badań nad dojrzałością kardiomiocytów i tworzeniem funkcjonalnych modeli serca *in vitro*.

1. C. Zuppinger, Front. Cardiovasc. Med., 2019., 6, 87

Badania finansowane przez Inicjatywę Doskonałości – Uczelnia Badawcza, Program w ramach projektu YOUNG PW 504/04496/1020/45.010026

Wypluwki pustułki *Falco tinnunculus* jako wskaźnik zanieczyszczenia środowiska pierwiastkami

Piotr Zduniak¹, Joanna Wojciechowska², Zbigniew Kasprzykowski³, Izabela Komorowicz²

¹Zakład Biologii i Ekologii Ptaków, Wydział Biologii, Uniwersytet im. Adama Mickiewicza w Poznaniu, ul. Uniwersytetu Poznańskiego 6, 61-614 Poznań

²Zakład Analizy Śladowej, Wydział Chemii, Uniwersytet im. Adama Mickiewicza w Poznaniu, ul. Uniwersytetu Poznańskiego 8, 61-614 Poznań; iza.k@amu.edu.pl

³Instytut Nauk Biologicznych, Uniwersytet w Siedlcach, ul. Bolesława Prusa 14, 08-110 Siedlce

Jedną z podstawowych działalności człowieka jest rolnictwo, które obecnie stanowi jeden z głównych sektorów gospodarki w wielu krajach. Prowadzenie opłacalnej gospodarki w tym zakresie wiąże się z intensyfikacją produkcji rolniczej, której nieodłącznym elementem jest nadmierne stosowanie nawozów syntetycznych oraz środków ochrony roślin. Z tego powodu rolnictwo uznawane jest za jedno z głównych źródeł zanieczyszczenia gleby, które wpływa na rośliny, zwierzęta, a ostatecznie także na organizmy ludzkie (Taghavi i in., 2024).

Ptaki uznawane są za dobre bioindykatory jakości środowiska i jego zmian (Morelli i in., 2021). W przypadku ptaków najczęściej analizowanymi materiałami są ich pióra i odchody, znacznie rzadziej niestrawione resztki pokarmu w postaci wypluwek. Taka sytuacja ma miejsce mimo oczywistej zalety analizy wypluwek ptaków, która pozwala określić stopień zanieczyszczenia środowiska na danym poziomie troficznym łańcuchów pokarmowych, co ma szczególne znaczenie w kontekście bioakumulacji szkodliwych substancji chemicznych, które najmocniej oddziałują na drapieżniki szczytowe.

Celem badań było określenie poziomu zanieczyszczenia gruntów rolnych pierwiastkami (As, Cd, Cr, Cu, Mn, Ni, Pb, Se, Zn), poprzez analizę wypluwek drapieżnika szczytowego ekosystemów rolniczych – pustułki zwyczajnej (*Falco tinnunculus*) – gniazdującej na terenach rolniczych wschodniej Polski. W tym celu opracowano strategię homogenizacji i mineralizacji próbek, które stanowiły kluczowe etapy zaproponowanej procedury analitycznej. Procedura została zwalidowana, poprawność metody wykazano poprzez analizę certyfikowanego materiału odniesienia Human Hair NCS ZC81002B, otrzymane odzyski mieściły się w zakresie od 84% dla Ni do 117% dla Mn. Uzyskane stężenia badanych pierwiastków w wyplawkach pustułki wskazują na niskie zanieczyszczenie gruntów ornych we wschodniej Polsce Cd, Cr, Ni, Pb, Se i Zn oraz nieznacznie podwyższone stężenia Cu i Mn, wynikające ze stosowania nawozów sztucznych i środków ochrony roślin. Przeprowadzona analiza wykazała 15 istotnych korelacji spośród 35 możliwych między stężeniami badanych pierwiastków uzyskanych z analizowanych terytoriów pustulek. Wskazuje to na zróżnicowanie stopnia zanieczyszczenia pomiędzy badanymi lokalizacjami, obejmujące jednocześnie wiele pierwiastków. Prezentowane badania stanowią wkład w wiedzę niezbędną do zrozumienia występowania i akumulacji pierwiastków chemicznych na określonym poziomie troficznym w ekosystemach rolniczych.

1. M. Taghavi, K. Bakhshi, A. Zarei et al., Sci. Rep. 2024, 14, 8971
2. F. Morelli, J. Reif, M. Díaz et al., Ecol. Indic. 2021, 133, 108397
3. P. Zduniak, J. Wojciechowska, Z. Kasprzykowski, I. Komorowicz, Chemosphere 2025, 374, 144231

Badania finansowane z projektu ID-UB 118/34/UAM/0083.

Model unaczynionego mikrośrodowiska nowotworu piersi *in vitro*

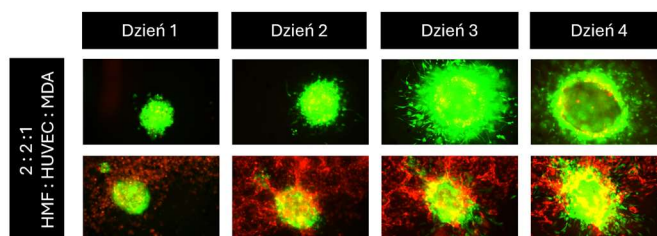
Joanna Konopka, Julia Fabisiak, Agnieszka Żuchowska, Elżbieta Jastrzębska

Katedra Biotechnologii Medycznej, Wydział Chemiczny, Politechnika Warszawska
ul. Noakowskiego 3, 00-664 Warszawa; joanna.konopka2.dokt@pw.edu.pl

Ponad jedna czwarta zdiagnozowanych przypadków na nowotwór piersi kończy się śmiercią [1]. Opracowanie skutecznych terapii spowalniają nadmiernie uproszczone modele komórkowe wykorzystywane w badaniach przedklinicznych. Ok. 95% związków odrzucanych jest dopiero po 6-7 latach analizy. Potencjalnym rozwiązaniem problemu są trójwymiarowe modele mas nowotworowych tzw. sferoidy, hodowane w warunkach *in vitro*. Pomimo wielu prób inżynierskich nie opracowano jednak jeszcze w pełni funkcjonalnego modelu guza. Jednym z kluczowych elementów modelu, który wymaga dopracowania jest sieć nowotworowych naczyń krwionośnych która wpływa na wzrost guza oraz jego lekooporność. Dlatego celem niniejszych badań była optymalizacja wytworzenia trójwymiarowego modelu unaczynionego mikrośrodowiska nowotworu piersi w warunkach *in vitro*.

Optymalizacja obejmowała analizę wpływu: (i) złośliwości linii nowotworowej, (ii) obecności komórek śródbłonna HUVEC, (iii) dodatku kolagenu, (iv) liczby komórek oraz (v) czasu hodowli na formowanie się trójwymiarowych modeli nowotworowych w warunkach *in vitro*. Przeprowadzono również analizę zmian stężenia czynników angiogennych z wykorzystaniem immunoenzymatycznego testu ELISA oraz reakcji łańcuchowej polimerazy (PCR). Ocenę potencjału modelu do testowania związków terapeutycznych wykonano z wykorzystaniem leku anty-angiogennej (paklitaksel).

Otrzymane wyniki potwierdzają wpływ złośliwości nowotworu, obecności komórek śródbłonna HUVEC oraz dodatku kolagenu o stężeniu 0.1 mg/ml na agregację komórek nowotworowych i morfologię modeli. Ponadto, wyniki analizy pod kątem ekspresji genów angiogennych wstępnie potwierdzają skuteczność odtworzenia patologicznego unaczynienia *in vitro* do badania farmaceutyków.



Rys. 1. Zmiany morfologii nowotworu piersi i ekspresji wybranych genów angiogennych.

1. M. Huerta-Reyes, A. Aguilar-Rojas., Int. J. Oncol. 2021, 58, 331–343.

Badania wykonano w ramach projektu IDUB POSTDOC (Politechnika Warszawska)
No. 04/04496/2530/45.010002.

Opracowanie i walidacja metody RP-HPLC do jednoczesnego oznaczania zanieczyszczeń w dwuskładnikowym produkcie leczniczym stosowanym w skojarzonym leczeniu nadciśnienia tętniczego oraz hipercholesterolemii

Anna Kowalczyk, Alicja Zabielska

*R&D, Dział Analityki, Adamed Pharma S.A., ul. Mariana Adamkiewicza 6A, Pieńków, 05-152 Czosnów;
Anna.Kowalczyk2@adamed.com*

Nadciśnienie tętnicze oraz hipercholesterolemia to najczęstsze czynniki ryzyka rozwoju chorób sercowo-naczyniowych, które mogą występować u chorych jednocześnie. Ze względu na liczne korzyści dla pacjentów często stosuje się skojarzone leczenie obu schorzeń poprzez połączenie substancji czynnych z grupy sartanów oraz statyn. Dbając o jakość, bezpieczeństwo i skuteczność stosowanego produktu leczniczego należy kontrolować jego czystość chemiczną. Niezbędne jest opracowanie metody analitycznej, która będzie w stanie wykryć, oddzielić i oznaczyć ilościowo wszystkie możliwe zanieczyszczenia degradacyjne mogące pojawić się przez cały okres trwałości produktu.

Celem pracy było opracowanie i walidacja metody RP-HPLC w celu kontroli głównych zanieczyszczeń degradacyjnych w tabletkach powlekanych zawierających dwie substancje czynne: Rozuwastatynę wapnia oraz Telmisartan.

Zaproponowano metodę analityczną pozwalającą na oddzielenie wszystkich zanieczyszczeń degradacyjnych pochodzących od substancji czynnych (Anty-izomer, 5-ketokwas, Lacton) w obecności pozostałych niezidentyfikowanych zanieczyszczeń. Oznaczane anality rozdzielano w czasie 37 minut z użyciem kolumny ACE5 C18 125 mm x 4 mm, 5 µm w warunkach elucji gradientowej z zastosowaniem jako fazy ruchome buforu fosforanowego o pH 3,42-3,45, acetonitrylu oraz metanolu. Detekcję analitów prowadzono przy długości fali 242 nm.

Wykonano walidację metody zgodnie z wymaganiami ICH Q2 (R2). Wykazano selektywność metody. Potwierdzono granice wykrywalności i oznaczalności dla oznaczanych zanieczyszczeń. Wykazano dokładność oraz liniowość metody w zakresie od poziomu LOQ do 120% dopuszczalnego limitu oznaczanych analitów. W badaniu dokładności uzyskano wartości odzysków 91,9% - 110,8% w całym zakresie prowadzonych badań natomiast wartości współczynników korelacji R nie były mniejsze niż 0,99. Oceniona została precyzja metody dla której uzyskiwano wartości RSD nie większe niż 4,4%.

Wyniki uzyskane w trakcie walidacji metody wykazały, że zaproponowana metoda jest odpowiednia do selektywnego oznaczania zanieczyszczeń degradacyjnych w obecności pozostałych składników formulacji i może być z powodzeniem stosowana do oceny stabilności produktu leczniczego.

1. K. Starzyk, B. Woźniakowska-Kapłon, Folia Cardiologica, 2016, tom 11, nr 5, 427-432

Projekt pt. „Opracowanie i wdrożenie nowatorskiego leku złożonego w politerapii chorób układu sercowo-naczyniowego wraz ze współistniejącymi czynnikami ryzyka (nr POIR.01.01.01-00-0188/18) realizowany w ramach Konkursu 2/1.1.1/2018 „Szybka ścieżka” duże przedsiębiorstwa i konsorcja przedsiębiorstw, Poddziałanie 1.1.1 Program Operacyjny Inteligentny Rozwój 2014-2020 współfinansowanego ze środków Europejskiego Funduszu Rozwoju Regionalnego.

Charakterystyka i ocena właściwości nanomateriałów z wykorzystaniem spektroskopii UV-Vis

Agata Kowalska, Elżbieta Adamska, Beata Grobelna

Uniwersytet Gdański, Wydział Chemii, Wita Stwosza 63, 80-308 Gdańsk;
agata.kowalska@ug.edu.pl

Nanomateriały, a w szczególności nanocząstki metali, odgrywają coraz większą rolę w nowoczesnej medycynie ze względu na swoje unikalne właściwości fizykochemiczne, biologiczne i optyczne. Spośród nich szczególne znaczenie mają nanocząstki złota (AuNPs) i srebra (AgNPs), które charakteryzują się wysoką biokompatybilnością, aktywnością powierzchniową oraz możliwością funkcjonalizacji. Ponadto szczególną uwagę przykuwają hybrydowe materiały takie jak nanostruktury typu rdzeń-otoczek, takie jak Au@SiO₂ czy Ag@SiO₂, w których metaliczny rdzeń otoczony jest cienką warstwą krzemionki. Z kolei, powłoka krzemionkowa pełni wielofunkcyjną rolę, przede wszystkim zapewnia koloidalną stabilność nanocząstek, ogranicza ich skłonność do agregacji oraz umożliwia dalszą funkcjonalizację zachowując jednocześnie właściwości wykazywane przez rdzeń nanostruktur. Z uwagi na synergiczne połączenie właściwości rdzenia i otoczki, nanostruktury typu rdzeń-otoczek stanowią obiecujące narzędzie w nanomedycynie w zastosowaniach diagnostycznych, terapeutycznych oraz jako efektywne platformy do kontrolowanego dostarczania leków [1-3].

Kluczowym etapem jest charakterystyka otrzymanych nanomateriałów zarówno przed, jak i po ich funkcjonalizacji. W tym celu szeroko stosowana jest spektroskopia UV-Vis, która wstępnie pozwala scharakteryzować nanomateriał pod względem kształtu i rozmiaru oraz ocenić efektywność pokrycia metalicznego rdzenia warstwą krzemionki. Dodatkowo metodę spektroskopową można wykorzystać do wyznaczania aktywności katalitycznej i antyoksydacyjnej, poprzez analizę reakcji barwników lub wskaźników chemicznych w obecności badanych nanostruktur. W dalszym etapie, po funkcjonalizacji powierzchni spektroskopia UV-Vis pozwala śledzić interakcje nanomateriałów z molekułami, a także monitorować procesy uwalniania leków z powierzchni nanostruktur w funkcji czasu. Dzięki temu możliwa jest ocena kinetyki uwalniania oraz efektywności systemów nośnikowych. Metoda ta, w połączeniu z innymi technikami stanowi nieodzowne narzędzie w kompleksowej charakterystyce nanomateriałów przeznaczonych do zastosowań medycznych.

1. A. Kowalska, E. Adamska, B. Grobelna, *ChemMedChem*, 2024, 19, e202300672.
2. T. Ferreira-Gonçalves, D. Ferreira, H.A. Ferreira, C.P. Reis, *Nanomed.*, 2021, 16, 2695–2723.
3. R. Kumar, K. Mondal, P. Kumar Panda, A. Kaushik, R. Abolhassani, R. Ahuja, H.-G. Rubahn, Y. Kumar Mishra, *J. Mater. Chem. B.*, 2020, 8, 8992–9027.

Podziękowania dla Uniwersytetu Gdańskiego za sfinansowanie badań w ramach Programu małych grantów – UGrants – start 5 (nr 533-BG20-GS13-25).

Oznaczanie kwasowości z wykorzystaniem miareczkowania w trybie przepływowym

Justyna Paluch, Alicja Chromiec, Daniel Kiełbasa, Joanna Kozak

Wydział Chemii, Uniwersytet Jagielloński, Gronostajowa 2, 30-387 Kraków;
j.kozak@uj.edu.pl

Kwasowość jest ważnym parametrem badanym podczas analizy surowców i produktów spożywczych. Wpływa na nią głównie obecność kwasów organicznych, kwasów tłuszczowych, ale również białek i produktów ich rozkładu. Kwasy obecne w żywności mają różne pochodzenie, są to kwasy naturalnie występujące w produktach, dodane w celu zakwaszenia, stabilizacji czy konserwacji produktu, czy też powstające w wyniku fermentacji i działania drobnoustrojów. Odstępstwa od wymaganych wartości kwasowości mogą świadczyć o zachodzących niekorzystnych procesach biologiczno-chemicznych bądź nieprawidłowo przeprowadzonych procesach technologicznych. Najczęściej stosowanym sposobem oznaczania kwasowości ogólnej jest miareczkowanie próbki zasadą.

Opracowano wiele sposobów mechanizacji miareczkowania stosując do tego celu także techniki przepływowe. Wśród nich wyróżnić można mechanizację tradycyjnej metody, a także opracowanie nowych procedur realizacji miareczkowania bazujących na przepływie segmentu lub strumienia próbki, tworzeniu monosegmentu próbki czy też kombinacji powyższych podejść¹.

Przedstawione badania dotyczą opracowania metody oznaczania kwasowości ogólnej z detekcją spektrofotometryczną z wykorzystaniem zaproponowanego sposobu prowadzenia miareczkowania w trybie przepływu ciągłego. Metoda bazuje na reakcji kwasów zawartych w próbce z wodorotlenkiem sodu, w obecności fenoloftaleiny jako wskaźnika. Badania objęły dobór warunków prowadzenia miareczkowania w trybie przepływowym, w tym m.in. przepływu strumieni próbki i titrantu oraz opracowanie sposobu wyznaczania punktu końcowego miareczkowania. Walidację metody przeprowadzono dla próbek modelowych wykonując oznaczanie kwasu cytrynowego i winowego. Otrzymano wyniki charakteryzujące się bardzo dobrą dokładnością i precyzją. Opracowana procedura miareczkowania trwa około 2 min i wymaga zużycia po 1 mL próbki i titrantu. Metodę zastosowano do oznaczania kwasowości w próbkach różnych napojów bezalkoholowych oraz wina stosując jako metodę odniesienia miareczkowanie z detekcją potencjometryczną.

1. M. Wójtowicz, J. Kozak, *Miareczkowanie w analizie przepływowej*, w K. Pyrzyńska (red.), *Analiza przepływowa. Od teorii do praktyki*, Wydawnictwo MALAMUT, Warszawa 2017.

Badania wykonano przy wsparciu finansowym Priorytetowego Obszaru Badawczego Anthropocene w ramach Programu Strategicznego Inicjatywa Doskonałości w Uniwersytecie Jagiellońskim.

System cyfrowego obrazowania jako układ detekcyjny w nefelometrycznej metodzie oznaczania jonów chlorkowych

Justyna Paluch¹, Mateusz Talik¹, Anna Samek¹, Victor Cerda², Joanna Kozak¹

¹Wydział Chemii, Uniwersytet Jagielloński, Gronostajowa 2, 30-387 Kraków;

²Sciware Systems, Bunyola, Hiszpania;

j.kozak@uj.edu.pl

Systemy cyfrowego obrazowania znajdują szerokie zastosowanie w wielu obszarach życia codziennego, przemysłu i nauki, wśród nich w analizie chemicznej. Termin systemy cyfrowego obrazowania odnosi się m.in. do urządzeń takich jak smartfony, aparaty fotograficzne, skanery i kamery internetowe stosowane jako przenośne systemy detekcyjne. Rozpowszechnienie nowoczesnych urządzeń cyfrowych oraz narzędzi do analizy i przetwarzania danych, stwarza szansę szerszej dostępności analiz chemicznych.

W systemach cyfrowego obrazowania zarejestrowany obraz przetwarzany jest przy użyciu odpowiedniego oprogramowania na sygnał analityczny. Wykrywanie i oznaczanie danej substancji można prowadzić poprzez badanie cech obrazu zależnych od stężenia, takich jak barwa czy liczba pikseli¹. W pomiarach optycznych obraz (np. zdjęcie) opisuje się za pomocą przestrzeni barw, np. RGB, CMYK, HSL, HSV. Niezależnie od wybranego modelu, po zarejestrowaniu obrazu dane są przetwarzane tak, aby przekształcić informacje o kolorze w wartości liczbowe. Zmianę wartości jednej lub kilku składowych barwy w wybranym modelu kolorów można powiązać ze zmianą stężenia analitu.

W ramach badań podjęto próbę zastosowania kamery cyfrowej, znajdującej się w zestawie przygotowanym w technologii druku 3D, jako systemu detekcji w nefelometrycznej metodzie oznaczania jonów chlorkowych. Jako źródło światła zastosowano diodę elektroluminescencyjną. Kameralę podłączono do komputera, a kontrolę jej ustawień oraz wykonywanie zdjęć realizowano z użyciem oprogramowania YouCam365. Cyfrowe wartości sygnału odczytywano przy pomocy programu ImageJ. W trakcie badań dobrano warunki prowadzenia pomiarów i reakcji będącej podstawą oznaczania, określono zakres liniowy, granice wykrywalności i oznaczalności, a także precyzję metody realizowanej za pomocą opracowanego urządzenia.

1. G.M. Fernandes, W.R. Silva, D.N. Barreto, R.S. Lamarca, P.C.F. Lima Gomes, J. Flávio Da S. Petrucu, A.D. Batista, Anal. Chim. Acta, 2020, 1135, 187–203.

Pobieranie i transport metali w ostropeście plamistym w warunkach stresu oksydacyjnego wywołanego obecnością azoksystrobiny

Dawid Krakowiak, Dorota Adamczyk – Szabela, Wojciech M. Wolf

*Instytut Chemii Ogólnej i Ekologicznej Politechnika Łódzka, ul. Żeromskiego 116, 90-924 Łódź;
dawid.krakowiak@dokt.p.lodz.pl*

Ostropest plamisty (*Silybum marianum* (L.) Gaertn.) należy do rodziny astrowatych. Surowcem zielarskim jest owoc (*Silybi mariani fructus*) zawierający kompleks flawonolignanów określanych jako sylimaryna [1,2], który nadaje mu właściwości hepatoprotekcyjne. Obecnie jest jednym z ważniejszych roślin leczniczych uprawianych prawie na całym świecie. W Polsce plantacje zlokalizowane są głównie w centralnej i północnej części kraju. Wzrost roślin w kontrolowanych warunkach pozwala na uzyskanie materiału o ściśle określonym składzie. Niestety uprawy ziół są narażone na wiele chorób. Azoksystrobina jest fungicydem z grupy strobiluryn o szerokim spektrum działania. Niezwykle ważne jest poznanie jej wpływu na wszystkie elementy środowiska.

Celem prezentowanych badań była ocena długoterminowych efektów działania azoksystrobiny na pobieranie i transport wybranych metali przez ostropest plamisty. Uprawę roślin prowadzono w kontrolowanych warunkach szklarniowych, metodą wazonową. Kondycje roślin określono wyznaczając parametry fotosyntezy tj. fotosyntezę netto (P_N), wewnątrzkomórkowe CO_2 (C_i), przewodność szparkową (G_s), transpirację (E) oraz zawartość chlorofilu. Zawartości form przyswajalnych (ekstrakty w 0.5 mol/dm³ HCl) oraz całkowitych (mineralizacja z udziałem mikrofal w układzie zamkniętym w obecności HCl...HNO₃) wybranych pierwiastków w glebie oznaczono metodą HR-CS-AAS. Stężenie pierwiastków w uprawianych roślinach oznaczono metodą ICP-OES po ich wcześniejszej mineralizacji.

1. R. Nurzyńska-Wierdak, J. Dyduch, A. Sawicka, H. Łabuda, H. Buczkowska, Ann. Horticult. 2018, 28(4).
2. R. Marceddu, L. Dinolfo, A. Carrubba, M. Sarno, G. Di Miceli, Agronomy 2022, 12, 729.

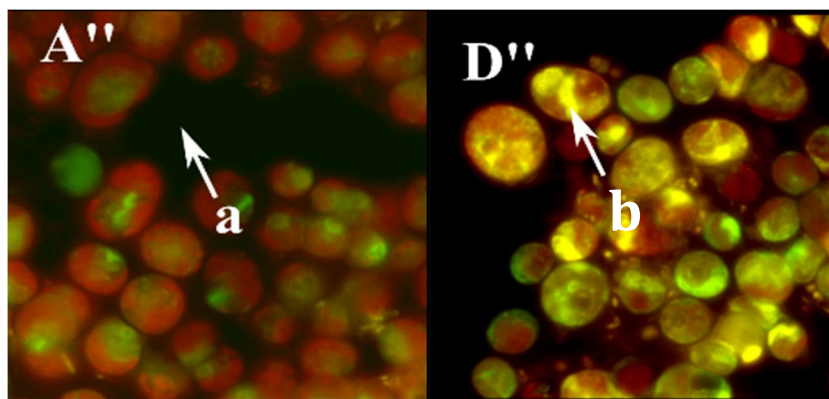
Obecność beta-blokerów w środowisku wodnym – oddziaływanie na zielenicę

Barbara Krawczyk, Andrzej Kaźmierczak, Karolina Czarny-Krzywińska, Dominik Szczukocki

Uniwersytet Łódzki, Katedra Chemii Nieorganicznej i Analitycznej, ul. Tamka 12, 91-403 Łódź;
barbara.krawczyk@chemia.uni.lodz.pl

Beta-blokery (BB) to leki wykorzystywane przede wszystkim w kardiologii. Obecność pozostałości BB w środowisku została potwierdzona w wielu krajach [1]. Spowodowane jest to nieustannie wzrastającą konsumpcją farmaceutyków. Substancje czynne leków trafiają w ogromnych ilościach do ścieków, a następnie do wód naturalnych, gdyż obecnie stosowane procesy oczyszczania ścieków nie są w tym zakresie w pełni skuteczne. W efekcie obserwuje się coraz większe niekontrolowane rozprzestrzenianie się leków i ich metabolitów w środowisku. Niestety obecność tego typu związków w ekosystemach wodnych prowadzi do zaburzenia procesów życiowych organizmów, a co za tym idzie do zmian w składzie gatunkowym flory i fauny.

Celem badań było określenie wpływu pindololu na zielenicę *Chlorella vulgaris*. Ich realizacja opierała się o testy toksykologiczne, podczas których monitorowano m.in. liczbę komórek, zawartość chlorofilu *a*, biomasę, oraz testy żywotności komórek z zastosowaniem mikroskopu epifluorescencyjnego.



Rys. 1. Zdjęcia komórek *Chlorella vulgaris* (A – próbka kontrolna, D – próbka inkubowana z lekiem, a - komórka żywa; b - komórka obumierająca)

Uzyskane dane pozwoliły na określenie ryzyka ekotoksykologicznego jakie niesie ze sobą obecność leku w środowisku wzrostu zielenicy. Z kolei pomiary intensywności fluorescencji umożliwiły rozróżnienie komórek umierających na drodze programowanej śmierci od komórek, które umarły nagle, w wyniku zadziałania bodźca, czyli komórek nekrotycznych. Przeprowadzone testy wyraźnie wskazują, że badany lek hamował wzrost zielenicy, wyzwał stres oksydacyjny oraz powodował zmiany strukturalne w komórkach narażonych hodowli.

1. A.A. Godoy, P. Kummrow, P.A.Z. Pamplin, Chemosphere 2015, 138, 281-291.

Badania sfinansowane ze środków Inicjatywa Doskonałości – Uczelnia Badawcza (13/IGB/2025)

Wykorzystanie analiz GIS do badania przestrzennego rozmieszczenia rtęci w próbkach gleby z Łodzi

Damian Kryszczak*, M. Szczesio, A. Pawlaczyk, M. I. Szynkowska- Jóźwik

Instytut Chemii Ogólnej i Ekologicznej, Wydział Chemiczny, Politechnika Łódzka, ul. Żeromskiego 116, 90-924 Łódź; damian.kryszczak@dokt.p.lodz.pl

Rtęć (Hg) jest toksycznym pierwiastkiem chemicznym naturalnie obecnym w środowisku, wykazującym silną skłonność do bioakumulacji w organizmach żywych. Chociaż procesy naturalne, takie jak wietrzenie skał, pożary lasów czy erupcje wulkaniczne, od zawsze uwalniały rtęć do atmosfery, to skala emisji znacząco wzrosła wraz z rozwojem przemysłu i zużyciem paliw kopalnych [1]. Szczególnie istotnymi źródłami antropogenicznymi są przetwórstwo rud metali, produkcja cementu, spalanie węgla oraz emisje związane z transportem drogowym. Nagromadzenie rtęci w środowisku, a następnie jej przenikanie do łańcuchów pokarmowych, stanowi poważne zagrożenie dla zdrowia ludzi i zwierząt. Prowadzi to do bioakumulacji, a w rezultacie do uszkodzeń układu nerwowego, nerek oraz zaburzeń funkcji immunologicznych. Tragicznym przykładem skutków zatrucia rtęcią jest katastrofa w Minamata w 1956 roku, gdzie spożywanie skażonych ryb doprowadziło do licznych przypadków śmierci oraz ciężkich uszkodzeń neurologicznych. W odpowiedzi na zagrożenie ustanowiono Konwencję z Minamaty, której celem jest ograniczenie emisji i stosowania rtęci. Polska podpisała konwencję w 2014 roku, a ratyfikowała ją w 2021 roku [2, 3]. W Unii Europejskiej roczne emisje tego pierwiastka są szacowane na około 80 ton rocznie, stanowiąc mniej niż 5% światowej emisji. Największy udział w emisjach tego pierwiastka w UE ma sektor spalania węgla. W Polsce według raportu Global Mercury Assessment za rok 2015 emisja rtęci roku wyniosła 11 387 kg, z czego 9409 kg pochodziło ze spalania węgla, a 881 kg z produkcji cementu [4], natomiast według raportu syntetycznego z Krajowego Ośrodka Bilansowania i Zarządzania Emisjami w 2022 roku ogólna emisja rtęci wyniosła 6,21 tony [5].

Materiał badawczy obejmował 480 próbek gleby pobranych na przestrzeni 5 lat z 80 punktów pomiarowych w Łodzi. Zebrane próbki według ustalonego schematu wysuszono, przesiano przez sito 2 mm, a następnie utarto z wykorzystaniem moździerza agatowego. Całkowitą zawartość rtęci oznaczono za pomocą techniki zimnych par w atomowej spektroskopii absorpcyjnej wykorzystując automatyczny analizator rtęci MA-3000, firmy NIC. Wpływ różnych parametrów, takich jak rodzaj drogi, głębokość czy obecność ekranów, na poziom rtęci, zweryfikowano za pomocą testów statystycznych z użyciem oprogramowania Statistica. Dane zostały również zinterpretowane przestrzennie i zwizualizowane przy użyciu Systemu Informacji Geograficznej (GIS), a mapy wygenerowano w programie Esri ArcGIS Pro 3.3.2 (Esri Polska sp. z o.o., Warszawa, Polska).

1. M. Pogrzeba, D. Cizek, R. Galimska-Stypa, B. Nowak, and A. Sas-Nowosielska, Plant Soil, 2016, 409, 1, 371–387.
2. H. Jaworska, J. Klimek, Minerals, 2021, 11(11), 1221.
3. "European Environment Agency, Dostęp: Mar. 20, 2025. [Online].
4. "Global mercury assessment | UNEP - UN Environment Programme." Dostęp: Mar. 20, 2025. [Online].
5. K. Ośrodek Bilansowania., "Krajowy bilans emisji SO₂, NO_x, CO, NH₃, NMLZO, pyłów, metali ciężkich i TZO za lata 1990-2022. Raport syntetyczny Raport przygotowany przez: Zespół autorski KOBiZE, IOŚ-PIB".

Zastosowanie smartfonu jako układu detekcyjnego do kolorymetrycznego oznaczania gentamycyny z wykorzystaniem nanocząstek srebra

Karol Kubacki^{1,2}, Justyna Paluch², Joanna Kozak²

¹*Szkoła Doktorska Nauk Ścisłych i Przyrodniczych, Uniwersytet Jagielloński,
Łojasiewicza 11, 30-348 Kraków;*

²*Wydział Chemii, Uniwersytet Jagielloński, Gronostajowa 2, 30-387 Kraków;
karol.kubacki@doctoral.uj.edu.pl*

Gentamycyna należy do antybiotyków aminoglikozydowych, które są stosowane w leczeniu ciężkich zakażeń bakteryjnych. Antybiotyk ten charakteryzuje się wąskim indeksem terapeutycznym, stąd konieczne jest monitorowanie jego stężenia we krwi, w celu zapewnienia skuteczności terapii i uniknięcia skutków ubocznych, takich jak nefrotoksyczność i ototoksyczność. Ponadto, obserwowany jest wzrost obecności aminoglikozydów w ekosystemie, co skutkuje zwiększoną lekoopornością wobec bakterii. Istotne zatem pozostaje monitorowanie zawartości tych antybiotyków w środowisku i żywności. Na przestrzeni ostatnich lat coraz większą popularność zyskuje wykorzystywanie nanomateriałów w analizie chemicznej, w tym nanocząstek srebra, które są również wykorzystywane w metodach dedykowanych oznaczaniu antybiotyków¹. Nowoczesna analiza chemiczna coraz częściej wykorzystuje smartfony jako łatwo dostępny i przenośny system detekcji. W tym celu smartfony są zwykle przystosowane do metod spektrofotometrycznych, fluorymetrycznych i chemiluminescencyjnych. Otrzymane obrazy z kamery smartfonu są przetwarzane przy użyciu różnego oprogramowania i można opisać je za pomocą przestrzeni kolorów, np. RGB, CMYK, HSL, HSV. Sygnał analityczny stanowi np. wartość jednego z kanałów reprezentujących składnik koloru w wybranej reprezentacji barw.

Przeprowadzone badania objęły opracowanie metody oznaczania gentamycyny z wykorzystaniem nanocząstek srebra i detekcji z użyciem smartfonu. W badaniach wstępnych dobrano odczynniki wymagane do syntezy nanocząstek, ich stężenia, warunki i czas reakcji, jak również stężenie otrzymanych nanocząstek srebra stosowanych do oznaczania antybiotyku. Do syntezy nanocząstek srebra wybrano kwas galusowy, który został opisany jako naturalny środek redukujący i stabilizujący do spektrofotometrycznego oznaczania streptomycyny². Dla zaproponowanej metody zostały wyznaczone parametry analityczne, takie jak zakres liniowy, granica wykrywalności, granica oznaczalności, precyzja i dokładność dla detekcji z użyciem smartfonu i spektrofotometrycznej. Zbadano również wpływ potencjalnych interferentów. Zaproponowana metoda została zweryfikowana poprzez oznaczanie gentamycyny w próbkach syntetycznych i zastosowana do oznaczania gentamycyny w produktach leczniczych. Uzyskane wyniki porównano z wynikami oznaczeń spektrofotometrycznych. Metoda wykazuje potencjał do zastosowania dla innych rodzajów próbek.

1. M. Glinka, W. Wojnowski, A. Wasik, TrAC, Trends Anal. Chem., 2020, 131, 116034.
2. G. Ghodake, S. Shinde, R.G. Saratale, A. Kadam, D. Saratale, A. Syed, N. Marraiki, A.M. Elgorban, D.Y. Kim, J. Sci. Food Agric., 2020, 100, 874-884.

Badania wykonano przy wsparciu finansowym Wydziału Chemii w ramach Programu Strategicznego Inicjatywa Doskonałości w Uniwersytecie Jagiellońskim

Interdyscyplinarność badań ekotoksykologicznych

Dominika Krawczyk¹, Lidia Mróz¹, Gustaw Ostajewski², Agnieszka Żywiecka¹, Błażej Kudłak¹

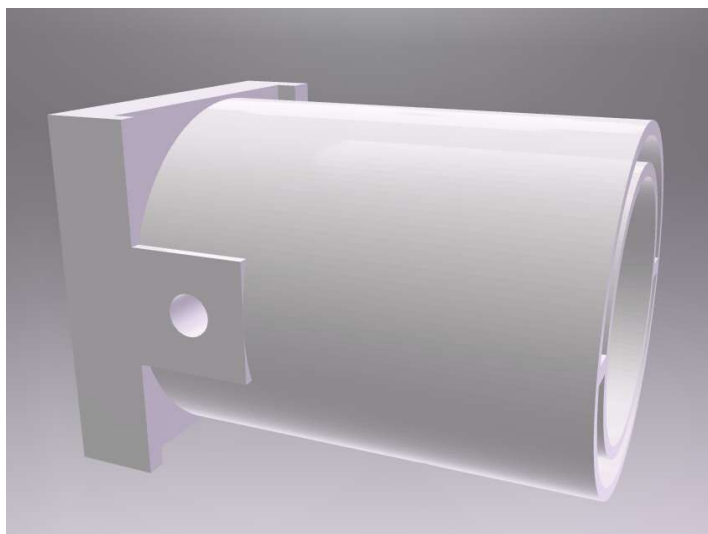
¹ Wydział Chemiczny, Politechnika Gdańska, ul. G. Narutowicza 11/12, 80-233 Gdańsk,

² Wydział Elektrotechniki i Automatyki, Politechnika Gdańska, ul. G. Narutowicza 11/12, 80-233 Gdańsk; blakudla@pg.edu.pl

Zanieczyszczenia środowiska, takie jak metale ciężkie, plastyfikatory, środki obniżające palność, surfaktanty czy filtry UV, są powszechnie obecne w otoczeniu człowieka i zostały powiązane z różnymi niekorzystnymi skutkami zdrowotnymi, w tym nowotworzeniem czy szerokim działaniem ekotoksykologicznym. Chociaż wiadomo, że związki te wywołują stres oksydacyjny, zaburzenia endokrynologiczne czy zmiany epigenetyczne, dokładne mechanizmy molekularne za pomocą których przyczyniają się do niepożądanych zmian pozostają w większości niejasne. Nowe badania sugerują, że zanieczyszczenia te mogą zakłócać metabolizm komórkowy szeregu tkanek i całych organizmów - zwłaszcza w przypadku sumarycznego działania tychże zanieczyszczeń.

W związku z tym obecność jednej substancji może wpływać na toksyczne działanie innej, a z tego powodu ocena toksyczności pojedynczego związku może nie w pełni odzwierciedlać jego oddziaływanie na organizmy żywe. Co więcej, także takie czynniki jak intensywność oświetlenia, długość fali światła padającego na organizm żywy czy też siła pola magnetycznego w którym bytują organizmy wpływają na biodostępność substancji chemicznych i siłę ich sumarycznego działania. Mając na uwadze powyższe, w wielu ośrodkach naukowych trwają prace nad rozwojem metodyk badania wpływu synergistycznego i antagonistycznego działania co również stało się podstawą do zadzierzgnięcia współpracy interdyscyplinarnej grupy chemików środowiskowych, technologów chemicznych, biotechnologów i automatyków w tym obszarze.

W czasie realizacji prac badawczych wykonywane są i kontynuowane będą usystematyzowane badania nad wpływem promieniowania elektromagnetycznego i światła o zmiennej intensywności i modulacji na toksyczność wieloskładnikowych mieszanin wobec bakterii, drożdży i komórek zwierzęcych z użyciem zaawansowanych naczyń wykonanych w technologii druku 3D.



Rys. 1. Przykład prototypu naczynka reakcyjnego do badania poziomu toksyczności mieszanin zanieczyszczeń w układzie ciągłym wykonane w technologii druku 3D.

Ocena przydatności czterech technik analitycznych do oznaczania glikoalkaloidów steroidowych roślin psiankowatych

Anna Topolewska¹, Jolanta Kumirska¹, Łukasz Piotr Haliński²

¹ Zakład Dydaktyki i Popularyzacji Nauki, Wydział Chemii, Uniwersytet Gdański

² Katedra Analizy Środowiska, Wydział Chemii, Uniwersytet Gdański;

jolanta.kumirska@ug.edu.pl

Glikoalkaloidy steroidowe (GA), heterocykliczne związki zawierające azot, są głównymi związkami obronnymi roślin z rodziny psiankowatych (Solanaceae, rodzaj *Solanum*), do której należą pomidor (*Solanum lycopersicum* L.), ziemniak (*S. tuberosum* L.) i bakłażan (*S. melongena* L.). Wykazują znaczną aktywność biologiczną, w tym również zauważalną toksyczność w stosunku do ssaków. Istotne jest zatem monitorowanie zawartości tych związków w żywności. Zalecenie w tej sprawie zostało wydane w 2022 roku przez Komisję Europejską (Zalecenie 2022/561) [1]. Z kolei ich analiza w różnych organach roślin pozwala na częściowe oszacowanie zdolności organizmu roślinnego do obrony przed żerowaniem owadów oraz infekcjami.

W związku z powyższym głównym celem badań było zaprojektowanie procedury analitycznej do analizy glikoalkaloidów techniką chromatografii gazowej, w tym sprzężonej ze spektrometrią mas, jako tańszej i bardziej powtarzalnej alternatywy dla dominującej chromatografii cieczowej. W ramach badań opracowano i porównano cztery metody analizy GA, w tym mniej popularne metody GC-FID i GC-MS oraz bardziej powszechne HPLC-UV/Vis i LC-ESI-MS/MS. Eksperymenty prowadzono dla wszystkich głównych GA występujących w roślinach pomidora (α -tomatyna), ziemniaka (α -solanina i α -chakonina) oraz bakłażana (α -solamargina i α -solasonina).

W toku badań okazało się, że spośród testowanych technik najmniej przydatne były HPLC-UV/Vis oraz GC-FID. Pierwsza z nich sprawiała największe trudności, zwłaszcza przy wykrywaniu związków nieposiadających wiązań podwójnych, reprezentowanych przez α -tomatynę. Z kolei, technika GC-FID odznaczała się niską selektywnością. Najbardziej przydatne w analizie tych związków okazały się być techniki sprzężone ze spektrometrią mas (LC-MS/MS i GC-MS). Jednak uzyskane wyniki nie wskazują jednoznacznie na wyższość którejkolwiek z nich, a raczej na ich komplementarność. LC-MS odznaczał się niskimi wartościami LOD i LOQ, z kolei GC-MS oferował wyższą rozdzielczość części chromatograficznej. Zatem wybór techniki stosowanej do analizy GA w materiale roślinnym powinien w dużej mierze zależeć od charakteru badań, a także dostępności sprzętu i kosztu pojedynczej analizy [2].

1. Zalecenie Komisji Europejskiej (UE) nr 2022/561 z dnia 6 kwietnia 2022 r. (<https://eur-lex.europa.eu/>)
2. A. Topolewska i inni., Food Chemistry, 2024, 257, 140091

Badania finansowane przez Uniwersytet Gdański w ramach projektów BMN (numery: 538-8617-B096-16, 538-8610-B803-18).

Nowoczesne narzędzia analityka – jak modele QSAR wspierają ocenę ryzyka chemicznego

Agnieszka Łakocka¹, Jolanta Kumirska¹, Agnieszka Gajewicz-Skrętna²

¹ Zakład Dydaktyki i Popularyzacji Nauki, Wydział Chemii, Uniwersytet Gdański;

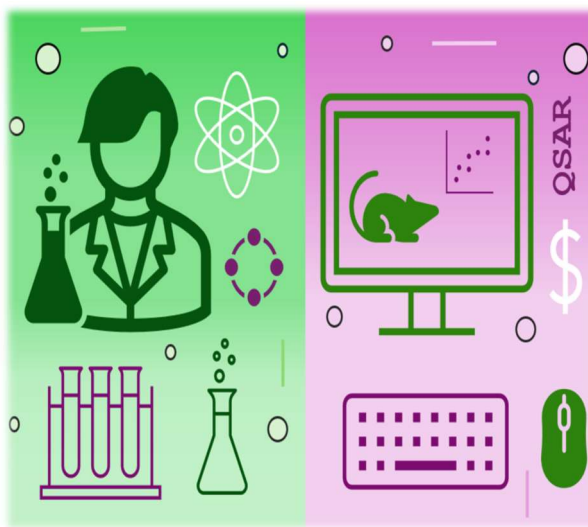
² Pracownia Chemoinformatyki Środowiska, Wydział Chemii, Uniwersytet Gdański;
jolanta.kumirska@ug.edu.pl

Rosnąca liczba analizowanych związków chemicznych, a także potrzeba szybkiej oceny ich potencjalnej toksyczności i wpływu na zdrowie ludzi oraz ekosystemy, powoduje konieczność sięgania po bardziej zautomatyzowane i wydajne narzędzia wspomagające proces badawczy. Tradycyjne metody analityczne, mimo swojej wysokiej wartości poznawczej, są często czasochłonne, kosztowne oraz niekiedy obciążone ograniczeniami etycznymi związanymi z wykorzystaniem zwierząt laboratoryjnych.

W tym kontekście coraz większego znaczenia nabierają nowoczesne techniki obliczeniowe, określane mianem metod *in silico*, wśród których metody ilościowej zależności struktura–aktywność, tzw. metody QSAR (ang. *Quantitative Structure–Activity Relationships*) zajmują szczególne miejsce. Metody QSAR pozwalają na ilościowe przewidywanie właściwości biologicznych, fizykochemicznych oraz toksyczności nowo projektowanych lub eksperymentalnie nieprzebadanych związków chemicznych. Powiązanie za pomocą modelu matematycznego struktury molekularnej związków chemicznych z ich właściwościami

biologicznymi umożliwia również odkrywanie wiedzy oraz mechanizmów tłumaczących aktywność biologiczną lub zachowanie analizowanych związków w organizmie człowieka lub środowisku przyrodniczym. Dzięki temu metody QSAR mogą stanowić wartościowe narzędzie wspierające chemików analityków na etapie wstępnej oceny ryzyka chemicznego.

Celem niniejszej prezentacji jest zaprezentowanie potencjału metod QSAR jako wsparcia tradycyjnych metod badawczych oraz zainicjowanie dyskusji na temat możliwości jej praktycznego zastosowania w nowoczesnej chemii analitycznej i ocenie bezpieczeństwa chemicznego.



Rys. 1. Idea modelowania QSAR.

1. G. Busch et al., *Livest. Sci.*, 2020, 241, 104251.
2. U. Szymańska, i inni., *Microchem. J.* 2019, 147, 729–740.
3. A. Polanski, J., Bak, *Podstawy chemoinformatyki leków*, Wyd. 2, Wydawnictwo Uniwersytet Śląski, 2018.
4. A. Świdorska-Środa, W. Łojokowska, M. Lewandowska, K.J. Kurzydłowski (redakcja), *Świat Nanocząstek*, Wyd. 1, Warszawa, Wydawnictwo PWN, 2016.

Praca finansowana przez Ministerstwo Nauki i Szkolnictwa Wyższego w ramach funduszu DS 531-T130-D507-25 oraz DS 531-T130-D777-25.

Ocena stabilności hydrolitycznej i fotolitycznej substancji chemicznych w wodzie zgodnie z najnowszymi wytycznymi OECD

Aleksandra Zahorska, Anna Topolewska, Agnieszka Łakocka, Jolanta Kumirska

*Zakład Dydaktyki i Popularyzacji Nauki, Wydział Chemii, Uniwersytet Gdański;
jolanta.kumirska@ug.edu.pl*

W obszarze dbałości o środowisko naturalne i zdrowie człowieka ocena stabilności hydrolitycznej i fotolitycznej substancji chemicznych, w szczególności farmaceutyków, jest elementem koniecznym. Pozwala ona na realną ocenę losu tych związków w układzie przyrodniczym. Bezpieczeństwo chemiczne z tym związane będzie osiągnięte tym efektywniej, im lepiej będzie się układała współpraca międzynarodowa, np. poprzez tworzenie baz eksperymentalnych danych, możliwych do porównywania. Taką szansę umożliwiają procedury i testy tworzone w obrębie Organizacji Współpracy Gospodarczej i Rozwoju (OECD), które zapewniają wiarygodność wyników badań, uznanie ich w państwach członkowskich i współpracujących z OECD, a tym samym przyczyniają się do unikania powtórnego prowadzenia często kosztownych badań.

Celem prezentacji jest: (1) podkreślenie istoty standaryzowanych testów w ocenie stabilności hydrolitycznej i fotolitycznej substancji chemicznych w wodzie, (2) syntetyczny opis odpowiednich procedur OECD [1-2], (3) omówienie ostatnich korekt w wytycznych OECD dotyczących Testu nr 316 [2] oraz (4) zapoznanie z przykładowym zastosowaniem tych procedur [3-5].

1. OECD (2004), Test No. 111: Hydrolysis as a Function of pH, OECD Guidelines for the Testing of Chemicals, Section 1, OECD Publishing, Paris.
2. OECD (2023), Test No. 316: Phototransformation of Chemicals in Water – Direct Photolysis, OECD Guidelines for the Testing of Chemicals, Section 3, OECD Publishing, Paris.
3. A. Fabiańska, A. Ofiarska, M. Władyka, A. Białk-Bielińska, J. Kumirska, E. M. Siedlecka, Proceedings of the 4th International Conference on Environmental Pollution and Remediation. 2014, 97.
4. J. Maszkowska, S. Stolte, J. Kumirska, P. Łukaszewicz, K. Mioduszevska, A. Puckowski, M. Caban, M. Wagil, P. Stepnowski, A. Białk-Bielińska, Sci. Total Environ. 2014, 1112-1121.
5. P. Łukaszewicz, J. Kumirska, A. Białk-Bielińska, J. Maszkowska, K. Mioduszevska, A. Puckowski, P. Stepnowski, Curr. Anal. Chem. 2016, 12, 324-329.

Praca finansowana przez Ministerstwo Nauki i Szkolnictwa Wyższego w ramach funduszu DS 531-T130-D507-25.

Optymalizacja procesu ekstrakcji glikoalkaloidów steroidowych z roślin psiankowatych

Anna Topolewska¹, Jolanta Kumirska¹, Łukasz Piotr Haliński²

¹ Zakład Dydaktyki i Popularyzacji Nauki, Wydział Chemii, Uniwersytet Gdański;

² Katedra Analizy Środowiska, Wydział Chemii, Uniwersytet Gdański;

jolanta.kumirska@ug.edu.pl

Rodzina psiankowatych (Solanaceae), obejmuje wiele roślin uprawnych, w tym ziemniaka (*Solanum tuberosum* L.), pomidora (*S. lycopersicum* L.) oraz bakłażana (*S. melongena* L. i spokrewnione gatunki). W 2023 roku światowa produkcja tylko tych trzech gatunków roślin wyniosła ponad 626 milionów ton owoców i bulw [1]. Rośliny te stanowią ważny element diety człowieka, jednakże ich spożycie powoduje wprowadzenie do diety oprócz substancji odżywczych, również szerokiego wachlarza metabolitów wtórnych, w tym glikoalkaloidy steroidowe. Glikoalkaloidy (GA) są naturalnymi toksynami, produkowanymi w celu ochrony rośliny przed działaniem fitopatogenów, znanymi ze swojej aktywności biologicznej, obejmującej zdolność do oddziaływania z błoną komórkową oraz inhibicję acetylocholinoesterazy. W związku z wysokim spożyciem roślin psiankowatych oraz wspomnianą aktywnością biologiczną, obejmującą również ich toksyczność, istotna jest kontrola zawartości tych związków w dostępnej na rynku żywności, co zauważyła Komisja Europejska, wydając w 2022 roku zalecenie w tej sprawie [2].

W związku z powyższym podstawowym celem badań było zastosowanie Metody Powierzchni Odpowiedzi (RSM) do zaplanowania i pełnej optymalizacji warunków ekstrakcji GA z matryc różniących się składem i strukturą. W badaniach wykorzystane zostały owoce, bulwy oraz liście ziemniaka, bakłażana oraz pomidora.

Zastosowanie modelu empirycznego jakim jest RSM pozwoliło na określenie czynników wpływających na ekstrakcję GA z badanych matryc oraz optymalizację warunków izolacji tych związków. Okazało się, że czynnikiem decydującym o ilości wyekstrahowanych alkaloidów była objętość użytej mieszaniny ekstrakcyjnej na jednostkę masy materiału biologicznego. W przypadku owocu pomidora duży wpływ miała również temperatura, w jakiej prowadzona była ekstrakcja. Zastosowanie zaprojektowanej metody do oznaczania tych związków w materiale biologicznym pozwoliło na wyizolowanie kilkukrotnie większej ilości GA w porównaniu do standardowej i ogólnie przyjętej metody ekstrakcji AOAC 997.13 [3].

Opracowana w ramach niniejszych badań metodyka ekstrakcji GA z materiału biologicznego różnego pochodzenia może stać się przydatnym narzędziem stosowanym m.in. do monitorowania zawartości tych substancji w żywności [4].

1. Food and Agriculture Organization of the United Nation (www.fao.org, dostęp z dnia 26.03.2025)
2. Zalecenie Komisji Europejskiej (UE) nr 2022/561 z dnia 6 kwietnia 2022 r. (<https://eur-lex.europa.eu/>)
3. Liquid Chromatographic Method, AOAC Official Method 997.13, 1997
4. A. Topolewska i inni., Food Chemistry, 2024, 257, 140091

Badania finansowane przez Uniwersytet Gdański w ramach projektu BMN nr 539-T010-B914-21.

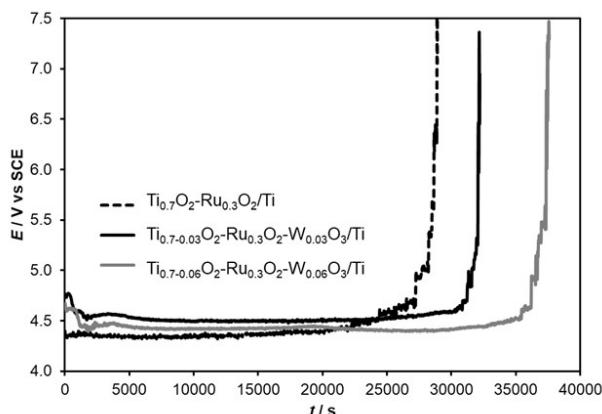
Wpływ WO_3 na trwałość i odporność korozyjną elektrod **$\text{Ti}_{0.7-x}\text{O}_2\text{-Ru}_{0.3}\text{O}_2\text{-W}_x\text{O}_3/\text{Ti}$**

Elżbieta Kuśmerek

*Instytut Chemii Ogólnej i Ekologicznej, Politechnika Łódzka, 90-924 Łódź, ul. Żeromskiego 116;
elzbieta.kusmieriek@p.lodz.pl*

Elektrody $\text{TiO}_2\text{-RuO}_2/\text{Ti}$ są stałowymi anodami (DSA), które są stosowane w elektrochemicznym unieszkodliwianiu związków organicznych. Odpowiednia modyfikacja tych elektrod powoduje zwiększenie ich zdolności do wytwarzania reaktywnych rodników $\text{HO}^\bullet$, $\text{RO}^\bullet$, $\text{ROO}^\bullet$, $\text{SO}_4^{\bullet-}$, $\text{Cl}^\bullet$ oraz O_3 , H_2O_2 i Cl_2 , biorących udział w mineralizacji organicznych zanieczyszczeń. Wprowadzenie trzeciego tlenku do warstwy tlenkowej elektrod ma na celu zwiększenie ich trwałości oraz wykorzystanie ich w procesie fotoelektrochemicznego unieszkodliwiania zanieczyszczeń. Elektrody modyfikowane WO_3 pozwalają zwiększyć mineralizację barwników azowych w procesie fotoelektrochemicznej degradacji. Jednak są one narażone na działanie procesów korozyjnych. Dlatego ważne jest określenie ich trwałości i odporności korozyjnej. W tym celu można zastosować metody elektroanalityczne.

W celu oszacowania trwałości elektrod, zostały wykonane przyspieszone testy trwałości (AST) przy stałej gęstości prądu wynoszącej $0,2 \text{ A/cm}^2$. Odporność korozyjna badanych elektrod była wyznaczona poprzez pomiar potencjału obwodu otwartego (OCP) i potencjodynamiczną polaryzację w zakresie potencjałów $\text{OCP} \pm 200 \text{ mV}$.



Rys. 1. Zmiany potencjału elektrod $\text{Ti}_{0.7}\text{O}_2\text{-Ru}_{0.3}\text{O}_2/\text{Ti}$ modyfikowanych WO_3 zarejestrowane podczas przyspieszonych testów trwałości (AST) wykonanych przy stałej gęstości prądu $0,2 \text{ A/cm}^2$ w $0.1 \text{ M Na}_2\text{SO}_4$.

Biorąc pod uwagę potencjał korozyjny, można stwierdzić, że elektrody $\text{Ti}_{0.7}\text{O}_2\text{-Ru}_{0.3}\text{O}_2/\text{Ti}$ modyfikowane WO_3 wykazują większą odporność korozyjną w roztworze Na_2SO_4 niż elektroda niemodyfikowana. Natomiast porównanie gęstości prądu korozyjnego wskazuje, że wprowadzenie WO_3 do warstwy tlenkowej elektrod powoduje wyraźne zmniejszenie szybkości korozji. Jednak po 2 i 4 godzinach zanurzenia w Na_2SO_4 , badane elektrody charakteryzowały się większą podatnością na korozję i większą szybkością korozji, ale i tak o połowę mniejszą dla elektrody modyfikowanej 6% WO_3 w porównaniu z elektrodą niemodyfikowaną. Testy AST wykazały, że modyfikacja elektrod $\text{Ti}_{0.7}\text{O}_2\text{-Ru}_{0.3}\text{O}_2/\text{Ti}$ powoduje zwiększenie trwałości tych elektrod, tym większe im większa jest zawartość WO_3 w warstwie tlenkowej.

Nowoczesne metody analizy polonu i uranu w próbkach środowiskowych

Klaudia Lanczewska, Alicja Boryło

Wydział Chemii, Uniwersytet Gdański, ul. Wita Stwosza 63, 80-306 Gdańsk;
klaudia.lanczewska@ug.edu.pl

Oznaczanie polonu (Po) i uranu (U) w próbkach środowiskowych wymaga zastosowania zaawansowanych technik analitycznych, ze względu na ich niskie stężenia oraz interferencje matrycowe. W pracy przedstawiono metodykę przygotowania próbek, obejmującą mineralizację (moką i suchą), separację jonową oraz procedury zateżniania analitów.

Do analizy polonu zastosowano **spektrometrię alfa** z osadzaniem Po na dyskach srebrnych oraz **scyntylicyjną spektrometrię ciekłą (LSC)**. Oznaczanie uranu przeprowadzono metodą **ICP-MS**, uwzględniając wpływ efektów matrycowych oraz techniki redukcji interferencji, takie jak korekcja izotopowa i zastosowanie gazów reaktywnych. Przedstawiono również chromatograficzne metody separacji, w tym ekstrakcję ciecz-ciecz oraz chromatografię jonowymienną, umożliwiające izolację analitów i eliminację zakłóceń.

Analiza porównawcza metod wskazuje na kluczowe aspekty ich zastosowania: **spektrometria alfa** zapewnia wysoką selektywność dla Po, ale wymaga długotrwałej preparatyki, **ICP-MS** umożliwia szybkie i czułe oznaczanie U na poziomie ppt, natomiast **LSC** wybiera się dla próbek o wyższej aktywności Po-210. Optymalizacja procedur separacyjnych oraz redukcja interferencji są kluczowe dla poprawy precyzji i czułości pomiarów.

1. D. Pérez Sánchez, A. Martin Sánchez, M. Jurado Vargas, *Czechoslovak Journal of Physics*, 2003, 53, A25-A30.
2. Zhou, Lei, et al, *Molecules* 2023, 28, 17, 6268.
3. Magara, Masaaki, et al. *Journal of nuclear science and technology* 2002, 39, 4, 308-311.

Autorzy pragną podziękować Ministerstwu Nauki i Szkolnictwa Wyższego za wsparcie finansowe tej pracy poprzez dotację DS-531-T030-D745-25

Wykorzystanie metody aerodynamicznego rozkładu wielkości cząstek z detekcją HPLC w badaniach in vitro leku inhalacyjnego

Ewelina Lewandowska, Marta Pstrzoch, Katarzyna Filip

Celon Pharma S.A., Kuzuń Nowy, Polska;

ewelina.lewandowska@celonpharma.com, marta.pstrzoch@celonpharma.com

Badanie in vitro produktów wdychanych doustnie (OIP) to krytyczny element rozwoju produktu leczniczego, który przeprowadza się w celu zrozumienia systemu dostarczania leku i późniejszego losu leku wdychanego do płuc. Zakres badania to ocena emitowanych dawek oraz porównanie profili rozkładu wielkości cząstek, ocenianych za pomocą impaktora kaskadowego typu E. Zrozumienie, jak zmiany cech produktu wpływają na dane in vitro oraz jak te zmiany mogą wpływać na odpowiedź pacjenta na terapię, staje się coraz ważniejsze, ponieważ coraz więcej decyzji dotyczących rozwoju produktu i jakości produktu jest podejmowanych wyłącznie na podstawie danych in vitro.

Celem badania było zebranie danych dotyczących rozkładu aerodynamicznego wielkości cząstek (APSD) przy różnych prędkościach przepływu (50 l/min, 60 l/min, 80 l/min i 100 l/min) dla produktu w postaci proszku do inhalacji, przy użyciu impaktora kaskadowego z detekcją HPLC. Celon Pharma opracował innowacyjny produkt łączący lek z urządzeniem do wdychania za pomocą inhalatora proszkowego (DPI), który jest w trakcie badań klinicznych.

Inhalacja uwalnia lek w postaci cząstek, które opuszczają inhalator z dużą prędkością i uderzają w wilgotne powierzchnie w jamie ustnej i gardle (frakcja balistyczna), pozostała część cząstek (frakcja niebalistyczna) wdychana jest do pozostałej części dróg oddechowych. Impaktor kaskadowy klasyfikuje cząstki aerozolu na podstawie średnic aerodynamicznych i grupuje na poszczególnych elementach urządzenia, które odpowiadają narządom układu oddechowego pacjenta, z których zawartość substancji czynnej oznaczana jest za pomocą zwalidowanej metody RP-HPLC (in house).

Zgodnie z szacowanym profilem produktu docelowego, produkt przeznaczony jest dla osób dorosłych (18 – 75 lat) ze średnią wydajnością oddechową. Przeprowadzone badanie pozwoliło uzyskać lepszą charakterystykę produktu w warunkach bardziej reprezentatywnych dla tego co jest osiąganym w populacji pacjentów.

Wyniki przeprowadzonego badania mogą przyczynić się do dalszego rozwoju bardziej precyzyjnych metod oceny skuteczności i jakości produktów wdychanych. Poprzez lepsze zrozumienie rozkładu cząstek, możliwe stanie się opracowanie produktów bardziej efektywnych i dostosowanych do potrzeb różnych grup pacjentów, co ma kluczowe znaczenie dla poprawy skuteczności terapii inhalacyjnej.

1. P. Forbes, P. Bäckman, D. Christopher, M. Dolovich, V. L. Bing, B., APS Journal, 2015, 17, 4.
2. F. Buttini, G. Brambilla, D. Copelli, V. Sisti, A. Balducci, R. Bettini, I. Pasquali; Journal of Aerosol Medicine and Pulmonary Drug Delivery, 2016; 29(2): 167-178;
3. P. Haidla, S. Heindl, K. Siemon, M. Bernacka, R. M. Cloes; Elsevier; Respiratory Medicine, 2016, 118, 65-75;

Optymalizacja metody oznaczania alkaloidów chinolizydynowych (ACH) w roślinach bobowatych o zróżnicowanej zawartości białka

Bożena Łozowicka, Izabela Hrynko, Ewa Rutkowska,
Magdalena Jankowska, Piotr Iwaniuk, Piotr Kaczyński

*Instytut Ochrony Roślin - Państwowy Instytut Badawczy, Terenowa Stacja Doświadczalna, Białystok;
b.lozowicka@iorpib.poznan.pl*

Alkaloidy chinolizydynowe (ACH), występujące w bobowatych (*Fabaceae*), pełnią funkcje obronne roślin i wykazują wysoką, zróżnicowaną aktywność biologiczną. W niektórych krajach UE obowiązują limity poziomu alkaloidów w paszach i produktach spożywczych (200 mg/kg)¹. Ze względu na ich potencjalne działanie toksyczne, istotne jest precyzyjne oznaczanie ich zawartości w materiałach roślinnych oraz produktach spożywczych². Celem niniejszych badań było opracowanie efektywnej i czulej metody analitycznej, umożliwiającej oznaczanie pięciu alkaloidów chinolizydynowych: lupaniny, hydroksylupaniny, angustifoliny, sparteiny i izolupaniny w matrycach roślin bobowatych o zróżnicowanej zawartości białka. Do badań wytypowano łubin wąskolistny, łubin biały, łubin żółty, bobik, groch i soczewicę. Pierwszym etapem prac była optymalizacja parametrów analizy instrumentalnej LC/MS/MS, obejmująca dobór fazy stacjonarnej i ruchomej. Największą sprawność układu oraz dobrą selektywność i specyficzność ACH uzyskano na kolumnie z wypełnieniem HILIC, zapewniającą rozdzielenie izomerów geometrycznych lupaniny i izolupaniny, przy użyciu wody z 0,1% kwasem mrówkowym (faza A) i acetonitrylem (faza B). Kolejnym etapem była optymalizacja procesu przygotowania próbki, obejmująca dobór objętości wody, rodzaju rozpuszczalnika stosowanego do ekstrakcji, rodzaju oraz obecności bufora, a także czasu ekstrakcji. Optymalne parametry otrzymano stosując 9 ml wody, 10 ml acetonitrylu jako ekstraktanta oraz ekstrakcję w obecności buforu cytrynianowego, wspomaganą ultradźwiękami w ciągu 10 minut. Po optymalizacji metody przeprowadzono pełny proces walidacji. Metoda charakteryzowała się dobrymi parametrami walidacyjnymi dla pięciu badanych matryc. Odzyski mieściły się w zakresie 70-120%. Precyzja, obliczona jako względne odchylenie standardowe, wynosiła poniżej 20%. Efekt matrycy nie wpływał istotnie na tłumienie ani wzmocnienie sygnałów, mieszcząc się w zakresie od -20% do 20%. Uzyskano zadawalającą liniowość metody ze współczynnikiem korelacji $R^2 > 0,999$. LOD wyznaczono na poziomie równym 0,001 mg/kg, a LOQ 0,005 mg/kg. Uzyskane wyniki potwierdziły, że chromatografia cieczowa połączona ze spektrometrią mas z potrójnym kwadrupolem może być z powodzeniem stosowana jako technika instrumentalna do analizy ACH w roślinach bobowatych.

1. M.R. Griffiths, B.W. Stobel, J.R. Hama, N. Cedergreen. Environ. Sci. Eur. 2021. 33, 1–12.
2. P. Kaczyński, B. Łozowicka. J Pharm Biomed Anal. 2020. 187, 113351.

Badania zostały częściowo sfinansowane przez Ministerstwo Edukacji i Nauki w Polsce w ramach grantu TSDB/BŁ/2024 - Analiza występowania alkaloidów w roślinach bobowatych i zbożach.

Znaczenie analizy pierwiastkowej w kontroli jakości suplementów diety – analiza składu przy użyciu technik ICP-OES i CVAAS

Elżbieta Maćkiewicz, Martyna Klimaszewska, Aleksandra Pawlaczyk,
Małgorzata Iwona Szynkowska-Jóźwik

*Instytut Chemii Ogólnej i Ekologicznej, Wydział Chemiczny, Politechnika Łódzka, ul. Żeromskiego 116,
90-924 Łódź;*

elzbieta.mackiewicz@p.lodz.pl

Do prawidłowego funkcjonowania organizmu oraz utrzymania homeostazy procesów metabolicznych w nim zachodzących jest pokrycie zapotrzebowania organizmu na energię i składniki odżywcze. Nadmiar lub niedobór jednego ze składników może zaburzyć tę równowagę, tym samym może być przyczyną poważnych zaburzeń lub chorób. Obecnie przy różnego rodzaju problemach z niedoborem składników mineralnych i witamin powszechnie zalecane przez lekarzy są różnego rodzaju suplementy diety. Natomiast według niektórych specjalistów od żywienia człowieka prawidłowo zbilansowana dieta jest w stanie pokryć zapotrzebowanie organizmu na wszystkie niezbędne składniki odżywcze. Ze względu na łatwość stosowania i dostępność większość ludzi wybiera najprostsze rozwiązanie i zamiast odpowiednio zbilansować swoją dietę, stosuje suplementy diety [1,2].

Suplementy diety to znane wszystkim produkty, których celem jest uzupełnienie diety przede wszystkim w witaminy i minerały lub dowolną kombinację tych składników. Składniki te mogą mieć pochodzenie naturalne (np. wyciągi roślinne), zwierzęce (np. olej rybi), a także powstawać w wyniku syntezy w laboratorium. Suplementy diety występują w różnych formach takich jak kapsułki, tabletki, oleje, roztwory do picia, tabletki musujące [1-4]. Marketing i obecne szybkie tempo życia sprawiło, że w ciągu ostatnich 15 lat ilość produkowanych i stosowanych suplementów diety wzrosła znacząco, szczególnie w krajach o większej sile nabywczej. Konsumentów suplementów diety przyciągają łatwość dostępu i stosowania suplementów diety, ich stosunkowo niski koszt, rzekome bezpieczeństwo i zapobieganie licznym chorobom i zaburzeniom [1-4].

W ramach pracy zbadano różne rodzaje suplementów diety: (i) dla kobiet (zawierające biotynę – poprawa stanu włosów, skóry i paznokci), (ii) dla kobiet w ciąży (suplementy zawierające minerały, witaminy, kwasy omega-3 i omega-6), (iii) zawierające w swym składzie żelazo i kwas foliowy. Próbkę zbadano przy użyciu analizatora rtęci na zawartość rtęci całkowitej (MA-3000 firmy Nippon Instruments Corporation) oraz zmineralizowano przy użyciu systemu mineralizacji w układzie zamkniętym (UltraWave firmy Milestone) stosując mieszaninę stężonych kwasów HNO_3 i HCl . Następnie skład pierwiastkowy próbek zbadano przy użyciu spektrometru ICP-OES iCAP 7000 Series firmy Thermo Fisher Scientific. Uzyskane wyniki pomiarów opracowano przy użyciu metod statystycznych i chemometrycznych. Zweryfikowano również zgodność z deklaracją producenta poprzez porównanie otrzymanych wyników z ulotką dołączoną do opakowań suplementów.

1. P. Smichowski, A. Londonio, Microchem. J. 2018, 136, 113.
2. A. Krejčová, I. Ludvíková, T. Černohorsky, M. Pouzar, Food Chem. 2012, 132, 588.
3. K.A. Stępień, J. Niewiarowski, A. Harasimiuk, Biul. Wydz. Farm. WUM 2019, 9, 51-59.
4. I. Uslu1, O. Alp, B. Karahalil, Biol. Trace Elem. Res. 2025, 203, 499.

Skład pierwiastkowy jaj kurzych różnego typu – od jaj z chowu klatkowego po jaja gospodarskie z województwa łódzkiego

Elżbieta Maćkiewicz, Mateusz Gieras, Małgorzata Iwona Szynkowska-Jóźwik

*Instytut Chemii Ogólnej i Ekologicznej, Wydział Chemiczny, Politechnika Łódzka, ul. Żeromskiego 116,
90-924 Łódź;*

elzbieta.mackiewicz@p.lodz.pl

Jaja kurze od wieków stanowią istotny element diety człowieka, cenione zarówno za swoje walory smakowe, jak i odżywcze. Są jednym z najbardziej kompletnych produktów spożywczych, zawierającym wysokiej jakości białko, zdrowe tłuszcze, witaminy oraz składniki mineralne [1,2]. Współczesne badania naukowe potwierdzają, że regularne, umiarkowane spożycie jaj może korzystnie wpływać na zdrowie układu sercowo-naczyniowego, odpornościowego i nerwowego. Co więcej, jaja są źródłem choliney – substancji kluczowej dla prawidłowego funkcjonowania mózgu i wątroby. Pomimo wcześniejszych kontrowersji dotyczących zawartości cholesterolu, obecnie uznaje się, że u zdrowych osób spożycie jaj nie zwiększa ryzyka chorób serca [3].

Obecnie powszechnie przyjmuje się, że jaja, oprócz roli składnika codziennej diety, mogą być również wykorzystywane jako surowiec do produkcji żywności specjalnego przeznaczenia, leków oraz kosmetyków. Aktywność biologiczna wielu substancji obecnych w jajach wiąże się z ich właściwościami przeciwdrobnoustrojowymi i przeciwnowotworowymi. Dzięki zastosowaniu m.in. nowoczesnych dodatków paszowych, możliwa jest modyfikacja składu chemicznego jaj i wzbogacenie ich o pożądane składniki, takie jak kwasy tłuszczowe omega-3, witaminy i mikroelementy. Materiał pozyskiwany z jaj znajduje również zastosowanie w produkcji biopreparatów przeznaczonych do profilaktyki chorób cywilizacyjnych, takich jak schorzenia układu sercowo-naczyniowego, nowotwory, zaburzenia neurodegeneracyjne czy choroby metaboliczne kości [4]. Z kolei skorupki jaj wykorzystywane są w gospodarstwach domowych jako cenny nawóz do roślin. Mogą być one również wykorzystane jako surowiec do produkcji suplementów diety, zwłaszcza tych przeznaczonych do wsparcia zdrowia kości zębów, gdyż skorupki jaj są cenionym źródłem wapnia i innych minerałów.

Zgromadzono jaja pochodzące z chowu klatkowego (typ 3), ściółkowego (typ 2), jaja z wolnego wybiegu (typ 1) oraz jaja ekologiczne (typ 0). Jaja te zakupiono w sklepach popularnych sieci handlowych na terenie województwa łódzkiego. Dodatkowo pozyskano jaja gospodarskie bezpośrednio od rolników. W ten sposób pozyskano 40 próbek. Jaja zbadano w niezależnych powtórzeniach, osobno żółtka, osobno białka oraz mieszanki żółtek z białkami. Próbkę jak i skorupki zbadano przy użyciu analizatora rtęci na zawartość rtęci całkowitej oraz zmineralizowano przy użyciu systemu mineralizacji w układzie zamkniętym stosując mieszaninę stężonego HNO_3 oraz H_2O_2 . Skład pierwiastkowy próbek zbadano przy użyciu spektrometru ICP-OES iCAP 7000 Series firmy Thermo Fisher Scientific. Uzyskane wyniki pomiarów opracowano przy użyciu metod statystycznych i chemometrycznych.

1. V.J. Sinanoglou, I.F. Strati, S. Miniadis-Meimaroglou, Food Chem., 2011, 124, 971.
2. E. Siepka, Ł. Robak, T. Trziszka, Żywność. Nauka. Technologia. Jakość, 2010, 6, 158.
3. J. Kijowski, G. Leśniewski, R. Cegielska-Radziejewska, Żywność. Nauka. Technologia. Jakość, 2013, 5, 29.
4. T. Trziszka, H. Różański, A. Polanowski, J. Life Sci., 2013, 7, 862.

Oznaczanie leku przeciwpsychotycznego kwetiapiny z wykorzystaniem czujnika woltamperometrycznego na bazie zeolitu

Maria Madej¹, Alicja Cader¹, Katarzyna Fendrych², Jolanta Kochana¹, Bogusław Baś²

¹Uniwersytet Jagielloński, Wydział Chemii, ul. Gronostajowa 2, 30-387 Kraków;

²Akademia Górniczo-Hutnicza im. Stanisława Staszica w Krakowie, Wydział Inżynierii Materiałowej i Ceramiki, al. A. Mickiewicza 30, 30-059 Kraków;
marysia.madej@uj.edu.pl

W ciągu ostatnich lat obserwuje się znaczny wzrost liczby osób cierpiących na choroby psychiczne, w tym depresję, zaburzenia lękowe, chorobę afektywną dwubiegunową, schizofrenię i inne psychozy. Ten trend przekłada się na szybki rozwój globalnego rynku leków psychoaktywnych, którego wartość w 2021 roku wynosiła 14,54 miliarda dolarów, a szacuje się, że do 2030 roku osiągnie 26,04 miliarda dolarów [1]. Te zmiany uzasadniają potrzebę opracowania szybkich, tanich, a jednocześnie dokładnych metod oznaczania leków przeciwpsychotycznych. Unikalną możliwość na realizację tego celu stwarza wykorzystanie czujników elektrochemicznych. Ponadto wykorzystanie różnych materiałów funkcjonalnych do ich budowy, w tym zeolitów i nanomateriałów węglowych, umożliwia wysoce czułe i selektywne oznaczanie tych związków w różnych próbkach farmaceutycznych, biologicznych, a nawet środowiskowych [2,3].

Celem niniejszej pracy było opracowanie nowego, przyjaznego dla środowiska kompozytu na bazie zeolitu i materiału węglowego do budowy czujnika woltamperometrycznego do oznaczania leku przeciwpsychotycznego – kwetiapiny (QTP). W pierwszym etapie badań zoptymalizowano skład kompozytu elektrodowego tj. wybrano zeolit i jon metalu przejściowego wprowadzonego do jego struktury, a także nanomateriał węglowy oraz polimer pełniący rolę spoiwa. Najlepszą odpowiedź elektrochemiczną względem QTP wykazała elektroda z węgla szklanego (GCE) modyfikowana kompozytem składającym się z klinoptylolitu z wbudowanymi jonami Cu^{2+} (Cu-Clin) oraz węgla mezoporowatego (MC) zdyspergowanych w matrycy polistyrenowej. Na drodze optymalizacji dobrano elektrolit podstawowy oraz parametry DPV. W zoptymalizowanych warunkach pomiarowych dokonano charakterystyki analitycznej czujnika, a przydatność opracowanej metody sprawdzono poprzez oznaczanie QTP w preparacie farmaceutycznym i syntetycznym moczu.

1. World Health Organization, World mental health report: transforming mental health for all. Geneva, 2022.
2. J. Xie, L. Zhang, Z. Liu, G. Ling, P. Zhang, Colloids Surf B Biointerfaces. 2022, 214, 112442.
3. M. Madej, K. Fendrych, R. Porada, M. Flacha, J. Kochana, B. Baś, Microchem. Journal. 2021, 160 A, 105648.

Praca została sfinansowana w ramach programu „Inicjatywa Doskonałości – Uczelnia Badawcza” na Uniwersytecie Jagiellońskim w Krakowie.

Badania nad generowanymi elektrochemicznie potencjalnymi metabolitami leków przeciwdepresyjnych z wykorzystaniem chromatografii cieczowej sprzężonej ze spektrometrią mas

Maria Madej¹, Małgorzata Szultka-Młyńska², Jolanta Kochana¹

¹Uniwersytet Jagielloński, Wydział Chemii, Zakład Chemii Analitycznej, ul. Gronostajowa 2, 30-387 Kraków;

²Uniwersytet Mikołaja Kopernika w Toruniu, Wydział Chemii, Katedra Chemii Środowiska i Bioanalityki, ul. Gagarina 7, 87-100 Toruń;
marysia.madej@uj.edu.pl

Stresujący styl życia oraz ograniczenie bezpośrednich relacji międzyludzkich w okresie pandemii COVID-19 przyczyniły się do znaczącego wzrostu liczby osób cierpiących na zaburzenia depresyjne w ostatnich latach [1]. Celem zapewnienia skuteczności leczenia poprzez utrzymanie odpowiedniego poziomu terapeutycznej substancji aktywnych w organizmie, a także w celu minimalizacji ryzyka przedawkowania, istotne jest monitorowanie stężenia leków przeciwdepresyjnych oraz ich metabolitów we krwi. Tym samym istnieje realna potrzeba badania procesów metabolizmu tych leków, w szczególności charakterystyki potencjalnych metabolitów pod kątem ich toksyczności. Taką możliwość stwarza połączenie technik elektrochemicznych (EC) ze spektrometrią mas (MS), które pozwalają na prowadzenie badań nad biotransformacją związków biologicznie czynnych zachodzących w ludzkim organizmie bez konieczności wykorzystywania rzeczywistego materiału biologicznego [2].

W pracy przedstawiono wyniki badań nad elektrochemiczną symulacją metabolizmu trzech popularnych leków przeciwdepresyjnych: mirtazapiny, sertraliny i trazodonu. W pierwszej kolejności dokonano charakterystyki fizykochemicznej oraz identyfikacji wybranych leków przeciwdepresyjnych i ich metabolitów z wykorzystaniem spektrometrii mas. Zoptymalizowano także warunki rozdzielania wzorców wybranych leków tj. dobrano rodzaj kolumny chromatograficznej, skład fazy ruchomej, warunki elucji gradientowej, a także dobrano parametry pracy spektrometru mas. Następnie przeprowadzono elektrochemiczną symulację metabolizmu wybranych leków, wykorzystując różne elektrody pracujące tj. platynową, złotą, węglową oraz diamentową w środowisku odpowiadającym pH fizjologicznemu (7,4). Produkty tych procesów poddano identyfikacji z wykorzystaniem ultrawydajnej chromatografii cieczowej sprzężonej z potrójnym kwadrupolowym spektrometrem mas (UHPLC-QqQ MS/MS) oraz spektrometru mas z desorpcją/ionizacją laserową wspomaganą matrycą typu time-of-flight (MALDI-TOF MS).

1. World Health Organization, World mental health report: transforming mental health for all. Geneva, 2022.
2. H. Faber, M. Vogel, U. Karst, Anal. Chim. Acta, 2014, 834, 9-21.

Badania zostały sfinansowane przez Narodowe Centrum Nauki w ramach konkursu „MINIATURA-7”, nr projektu 2023/07/X/ST4/01317.

Co wiemy o piwie jopejskim? Rola reakcji Maillarda w kształtowaniu smaku i aromatu piwa jopejskiego

Tomasz Majchrzak

Katedra Chemii Analitycznej, Wydział Chemiczny, Politechnika Gdańska, ul. G. Narutowicza 11/12, Gdańsk;

tomasz.majchrzak@pg.edu.pl

Jopejskie, w historycznej literaturze znane jako *jopenbier*, to tradycyjny gdański styl piwa. Początki jego ważenia datowane są na XV wiek, jednak z uwagi na blokady celne przed I wojną światową jego powszechna produkcja została wstrzymana [1]. Współcześnie, podejmowane są próby odtworzenia tego stylu piwa, co nie jest zadaniem prostym, głównie z uwagi na wysokie koszty i długi czas produkcji. Kluczowym procesem podczas jego wytwarzania jest kilkunastogodzinne gotowanie brzezki o wysokim ekstrakcie wejściowym wynoszącym 45-50°P. W trakcie gotowania, w wyniku reakcji Maillarda, brzezka zmienia kolor na ciemnobrązowy oraz powstają związki chemiczne odpowiedzialne za *melanoidynowy* aromat. Kolejne etapy warzenia obejmują fermentację pleśniami oraz fermentację drożdżami piwowarskimi. Produkt końcowy, piwo jopejskie, charakteryzuje się słodkim smakiem, wyczuwalną goryczką oraz aromatem przypominającym wino porto [2].



Rys. 1. Piwo jopejskie warzone przez *Johannesa Herberga* w Gdańskim browarze PG4

Celem badań było monitorowanie zmian chemicznych zachodzących podczas produkcji piwa jopejskiego. Szczególną uwagę skupiono na początkowym etapie warzenia, a mianowicie na etap gotowania brzezki. Zastosowanie niecelowanej analizy z wykorzystaniem chromatografii gazowej sprzężonej ze spektrometrem mas umożliwiło identyfikację lotnych produktów reakcji Maillarda oraz śledzenie zmian w ich stężeniu w trakcie produkcji piwa. Najistotniejszymi lotnymi produktami były między innymi furfural, benzaldehyd, fenyloacetaldehyd oraz metional.

1. E. Kizik, KHKM 2021, 69, 4, 541–553

2. E. Glimm, Über das Danziger Jopenbier. Technische Hochschule zu Danzig, 1927

Najszczerze podziękowania dla piwowara browaru PG4 z Gdańska, Johannesa Herberga za pomoc w pobieraniu próbek i wsparcie merytoryczne.

Lit – pierwiastek krytyczny w cieniu zielonej rewolucji

Justyna Czupioł, Magdalena Pająk, Agnieszka Dzieniszewska, Magdalena Jabłońska- Czapla,
Rajmund Michalski

*Instytut Podstaw Inżynierii Środowiska Polskiej Akademii Nauk;
rajmund.michalski@ipispan.edu.pl*

Lit, najlżejszy z metali, odgrywa kluczową rolę w globalnej transformacji energetycznej, stając się niezbędnym surowcem w produkcji akumulatorów litowo-jonowych, które są fundamentem nowoczesnej elektromobilności i systemów magazynowania energii odnawialnej. Wraz z rosnącym zapotrzebowaniem na technologie niskoemisyjne i zwiększającą się liczbę pojazdów elektrycznych znaczenie litu w gospodarce światowej nieustannie wzrasta. Produkcja, użytkowanie oraz utylizacja zużytych baterii wiążą się z istotnymi zagrożeniami dla środowiska, co stawia pod znakiem zapytania zrównoważony charakter globalnej rewolucji energetycznej. Dynamiczna eksploatacja złóż litu prowadzi do degradacji środowiska naturalnego, nadmiernego zużycia wody w regionach deficytowych, a także zanieczyszczenia gleb i wód. W rezultacie, lit, choć uznawany za symbol zielonej energii, staje się symbolem środowiskowych paradoksów współczesnego rozwoju technologii. Opracowując efektywne strategie zarządzania cyklem życia baterii litowo-jonowych, w tym recyklingu, należy zminimalizować ich wpływ na środowisko, aby zapewnić zrównoważony rozwój sektora technologii niskoemisyjnych i zrealizować cele globalnej transformacji energetycznej. Przyszłe innowacje muszą uwzględniać pełny cykl życia produktu, aby mobilność oparta na energii odnawialnej mogła rzeczywiście przyczynić się do ochrony planety, a nie stanowić kolejnego źródła zanieczyszczenia. Lit stanowi istotne wyzwanie również w obszarze analizy chemicznej. Jego obecność w środowisku naturalnym wykrywana jest na poziomach śladowych, co wymaga zastosowania zaawansowanych technik instrumentalnych. Najczęściej stosowane metody to: spektroskopia emisyjna z plazmą sprzężoną indukcyjnie (ICP-OES), spektrometria mas z plazmą wzbudzoną indukcyjnie (ICP-MS), płomieniowa spektroskopia absorpcyjna (FAAS), fluorescencja analiza rentgenowska (XRF) oraz instrumentalna analiza aktywacyjna neutronami (INAA). Każda z nich posiada ograniczenia, takie jak interferencje matrycowe, próg detekcji czy skomplikowane przygotowanie próbki, co wpływa na wiarygodność i powtarzalność oznaczeń.

Celem pracy jest syntetyczne przedstawienie zarówno problematyki środowiskowej związanej z cyklem życia litu, jak i dostępnych technik jego oznaczania w kontekście analizy śladowej. Praca ta ukazuje, że precyzyjne monitorowanie obecności litu wymaga nie tylko rozwiniętego zaplecza technologicznego, lecz także odpowiedzialnego podejścia do zrównoważonego rozwoju i oceny ryzyka ekologicznego.

1. S.T. Lancaster i in., Waste Manag. 2024, 190.
2. L. Cunha i in. Miner.Eng. 2024, 214, 108786.
3. M. Farrokhrouz i in. J.Water Process Eng. 2025, 72, 107593.
4. N. Conte i J.M. Gómez. Sep.Purif.Technol. 2024, 328, 125095.
5. J. Zhou i in. J.Clean.Prod. 2024, 437, 140523.
6. R. Reich i in. Micropor.Mesopor.Mat. 2023, 359, 112623.
7. N Conte i in. Sep.Purif.Technol. 2022, 303, 122199.
8. Q. Wang i in. Chem.Eng.J. 2023, 471, 144532.

Mikroplastiki i dodatki do tworzyw sztucznych w środowisku wodnym

Alina Pohl, Malwina Tytła, Maciej Kostecki, Michał Bodzek, Rajmund Michalski

*Instytut Podstaw Inżynierii Środowiska Polskiej Akademii Nauk, ul. M. Skłodowskiej-Curie 34,
41-819 Zabrze;
rajmund.michalski@ipispan.edu.pl*

Tworzywa sztuczne (potocznie plastiki), to syntetyczne materiały zbudowane głównie z polimerów, wzbogacone w różnego rodzaju dodatki wpływające na ich cechy chemiczne i fizyczne. Ze względu na swoją uniwersalność oraz możliwości przetwórcze, są one najczęściej stosowanymi materiałami syntetycznymi na świecie, czego efektem jest ich obecność w środowisku [1].

Procesy degradacji, którym ulegają tworzywa sztuczne w środowisku, powodują stopniową redukcję masy cząsteczkowej oraz niszczenie struktury polimerowej. W wyniku tych zmian tworzywa te tracą swoje właściwości, stają się kruche, a następnie zaczynają rozpadać się na drobniejsze fragmenty (w tym mikroplastiki), uwalniając przy tym dodatki modyfikujące dodawane podczas ich produkcji. Obecność mikroplastików oraz szeregu dodatków do tworzyw sztucznych (m.in. wypełniaczy, barwników, plastyfikatorów, stabilizatorów, środków zmniejszających palność) w środowisku wodnym, stanowi zagrożenie zarówno w wymiarze ekologicznym, jak i zdrowotnym [2].

Narastający problem związany z omawianą grupą zanieczyszczeń sprawia, że coraz większy nacisk kładziony jest na opracowanie jednolitej oraz powtarzalnej metodyki przygotowania próbek środowiskowych. W celu skutecznej identyfikacji mikroplastików w takich próbkach, niezbędne jest odpowiednie przygotowanie materiału, w tym separacja tych cząstek z matrycy, z wykorzystaniem m.in. separacji gęstościowej, magnetycznej czy elektrostatycznej. Następnie przy pomocy np. technik spektroskopowych (spektroskopia w podczerwieni z transformacją Fouriera, spektroskopia ramanowska) czy badań mikroskopowych, wykonywana jest analiza jakościowa i ilościowa tych substancji [3].

W badaniach dotyczących zanieczyszczenia środowiska wodnego tworzywami sztucznymi, nie należy pomijać dodatków do tych tworzyw, które są potencjalnie szkodliwe dla środowiska i zdrowia człowieka. Ze względu na trwałość tych związków oraz ich zdolność do migracji z produktów polimerowych do środowiska, niezbędne jest zastosowanie odpowiednich procedur przygotowania i analizy próbek. Właściwe przygotowanie wód czy osadów dennych, pozwala na uzyskanie wiarygodnych i powtarzalnych wyników analitycznych, stanowiących podstawę do poprawności dalszej oceny ryzyka środowiskowego oraz monitoringu tych zanieczyszczeń [4, 5].

Tematyka związana z zanieczyszczeniem środowiska wodnego tworzywami sztucznymi i ich pochodnymi, zwraca uwagę na konieczność poszukiwania metod umożliwiających szybką i precyzyjną analizę jakościową i ilościową mikroplastików oraz dodatków do tworzyw sztucznych w próbkach środowiskowych, co stanowi jedno z największych wyzwań dzisiejszych czasów.

1. M. Bodzek i in., Water 2024,16, 3574
2. M.S. Bućko i in., J. Hazard. Mater. 2025, 491, 137882
3. M. Huang i in., Environ. Sci. Adv. 2024, 3, 1652–1668
4. Maes T. i in., Mar. Pollut. Bull. 2023, 196, 115633
5. Pohl A. i in., Desalin. Water Treat. 2023, 315, 446–457

Zrównoważone techniki hydrometalurgiczne odzysku germanu z odpadów fotowoltaicznych

George Yandem, Katarzyna Grygoyć, Magdalena Jabłońska-Czapla, Rajmund Michalski

*Instytut Podstaw Inżynierii Środowiska Polskiej Akademii Nauk;
rajmund.michalski@ipispan.edu.pl*

W odpowiedzi na narastające zagrożenia związane ze zmianami klimatycznymi oraz degradacją środowiska w Europie i na świecie, Unia Europejska wdrożyła ambitne ramy polityczne znane jako Europejski Zielony Ład, w którym zaplanowano transformację ekologiczną i osiągnięcie zerowej emisji gazów cieplarnianych do 2050 roku [1].

Powszechna integracja paneli fotowoltaicznych (PV) stała się wyróżnikiem współczesnego krajobrazu miejskiego XXI wieku. Odnawialne źródła energii (OZE), w szczególności panele słoneczne, są obecnie szeroko instalowane w przestrzeniach publicznych. Fotowoltaika, jako kluczowa technologia w walce z globalnym ociepleniem, oferuje istotne korzyści środowiskowe. Niemniej jednak, podobnie jak inne technologie, wiąże się także z pewnymi wyzwaniami ekologicznymi - zwłaszcza w kontekście materiałów stosowanych w produkcji oraz zarządzania odpadami powstającymi po zakończeniu okresu eksploatacji urządzeń. Zużyte panele PV zawierają różnorodne substancje, w tym metale ciężkie oraz pierwiastki krytyczne technologicznie, takie jak german. Dynamiczny rozwój technologii PV prowadzi do przewidywanego wzrostu ilości zużytych paneli, które mogą stanowić wtórne źródło cennych surowców. Pomimo globalnego wzrostu produkcji germanu, jego wskaźnik odzysku pozostaje niski - w Unii Europejskiej osiąga jedynie około 2% [2]. Konwencjonalne metody odzysku, takie jak ługowanie z użyciem kwasów mineralnych, są zazwyczaj silnie żrące i mało selektywne. W przeciwieństwie do nich, kwasy organiczne umożliwiają łagodniejsze i bardziej ukierunkowane rozpuszczanie faz zawierających german [3, 4].

W niniejszym badaniu przeanalizowano ługowanie wspomagane ultradźwiękami w celu odzysku germanu z cząstek zużytych paneli PV, z zastosowaniem różnych kwasów - EDTA, kwasu cytrynowego, szczawiowego oraz azotowego - w połączeniu z różnymi metodami wstępnej obróbki, takimi jak płukanie acetonem, piroliza i obróbka mechaniczna. Najwyższą skuteczność odzysku germanu uzyskano przy zastosowaniu metody mechanicznej. Ponadto wykazano, że efektywność ługowania przy użyciu kwasów organicznych, szczególnie kwasu cytrynowego i EDTA, była porównywalna lub nawet wyższa niż w przypadku kwasu azotowego. Badania kinetyczne ujawniły również, że skuteczność reagentów ługujących zmienia się w czasie, co zaobserwowano na przykładzie kwasu szczawiowego. To czasowo-zależne zachowanie wskazuje na potencjalną strategię poprawy selektywnej ekstrakcji germanu z kompleksowych matryc odpadowych.

1. https://commission.europa.eu/strategy-and-policy/priorities-2019-2024/european-green-deal_pl
2. G. Yandem, M. Jabłońska-Czapla, Archives of Environmental Protection, 2024, 84-99.
3. C. Xin, H. Xia, Q. Zhang, L. Zhang, W. Zhang, RSC advances, 2021, 11(53), 33788-33797.
4. M. Drzazga, M. Ciszewski, S. Kozłowicz, I. Maj, M. Ochmański, A. Radoń, BMC Research Notes, 2024, 17(1), 180.

Badania zostały przeprowadzone w ramach tematu statutowego nr 1a-149/25 finansowanego przez Instytut Podstaw Inżynierii Środowiska Polskiej Akademii Nauk

Opracowanie nowej metody odzysku fosforu z popiołów po termicznej utylizacji osadów ściekowych

Aleksandra Mieczkowska, Oskar Ronda, Bartłomiej Michał Cieślik

*Katedra Chemii Analitycznej, Wydział Chemiczny, Politechnika Gdańska,
Narutowicza 11/12, 80-432 Gdańsk;
s185285@student.pg.edu.pl*

Fosfor odgrywa ważną rolę w wielu procesach biochemicznych. Przemysłowo najczęściej wykorzystywany jest w rolnictwie jako nawóz. Pozyskiwany jest głównie ze skał fosforowych (zawartość fosforu 11-15%), takich jak apatyty fosforowe i struwit [1]. Najpowszechniejszym źródłem fosforu jest fluoroapatyt. Zapotrzebowanie na nawozy na przestrzeni ostatnich kilkudziesięciu lat wzrosło kilkukrotnie, w konsekwencji czego prognozuje się, że dostępne zasoby surowca ulegną wyczerpaniu w ciągu najbliższych 50-100 lat. Największe złoża fosforytów znajdują się w Maroku (ponad 70%), a uzależnienie od jednego dostawcy niesie ze sobą ryzyko zakłóceń dostaw w przypadku konfliktów politycznych. W związku z tym opracowuje się alternatywne metody pozwalające na odzyskiwanie tego cennego pierwiastka. Jednym z obiecujących surowców są popioły po termicznej utylizacji osadów ściekowych, które charakteryzują się porównywalną do apatytów zawartością fosforu (9-13,1% w przeliczeniu na P) [1]. Istotną zaletą tej koncepcji jest zagospodarowanie kłopotliwego odpadu, którego składowanie, w nieprzetworzonej formie, jest zabronione od 2016 roku.

W prezentowanych badaniach podjęto próbę opracowania nowej metody odzysku fosforu, wraz z oszacowaniem możliwości oczyszczania produktu końcowego z zanieczyszczeń pierwiastkowych. Metoda została zaprojektowana z uwzględnieniem aspektów ekonomicznych – jako tania i prosta w wykonaniu – oraz ekologicznych – poprzez unikanie stosowania reagentów potencjalnie toksycznych oraz generowania szkodliwych produktów ubocznych. W badaniach wyznaczono optymalne warunki ekstrakcji fosforu kwasem siarkowym, a także przeprowadzono badania wstępne dotyczące wydajności wytrącania potencjalnie szkodliwych metali z ekstraktu, za pomocą organicznego czynnika strącającego z grupy kwasów karboksylowych. Oznaczenia pierwiastków zostały wykonane z wykorzystaniem optycznej spektrometrii emisyjnej z atomizacją w plazmie indukowanej mikrofalowo (MIP-OES). W ramach przeprowadzonych badań wykazano, że optymalne efekty ekstrakcji przy zachowaniu niskich kosztów uzyskuje się przy zastosowaniu 2% kwasu siarkowego. Wybrany odczynnik strącający powoduje wytrącenie znacznej części zanieczyszczeń pierwiastkowych, choć skutkuje również niewielkimi stratami fosforu w wyniku współstrącania. Stopień wytrącania w znacznym stopniu zależy od pH roztworu, zaś użycie nadmiaru odczynnika strącającego nie powoduje polepszenia efektów usuwania metali. W dalszych etapach badań planuje się zoptymalizowanie etapu oczyszczania ekstraktu.

1. Y. Xu, L. Zhang, J. Chen, T. Liu, N. Li, J. Xu, W. Yin, D. Li, Y. Zhang, X. Zhou, *J. Environ. Manag.* 2023, 344, 118691.

Chromatografia oddziaływań hydrofobowych jako nowe narzędzie izolacji i rozdzielania pęcherzyków zewnątrzkomórkowych

Michał Młynarczyk, Raphael Ewonde Ewonde, Felicja Gajdowska, Mikołaj Klimczuk, Jorge Matinha-Cardoso, Paula Tamagnini, Paulo Oliveira, Mariusz Belka, Danuta Gutowska-Owsiak, Sebastiaan Eeltink, Weronika Hewelt-Belka

*Katedra Chemii Analitycznej, Wydział Chemiczny, Politechnika Gdańska
Narutowicza 11/12, 80-233, Gdańsk
michal.mlynarczyk@pg.edu.pl*

Pęcherzyki zewnątrzkomórkowe (EV, ang. *Extracellular Vesicles*) są nanocząstkami, otoczonymi dwuwarstwą lipidową, wydzielanymi przez wszystkie typy komórek. Odgrywają kluczową rolę w procesach fizjologicznych, takich jak regulacja odpowiedzi immunologicznej, różnicowanie komórek czy rozwój chorób, a także w komunikacji międzykomórkowej. Choć istnieje wiele technik izolacji, najczęściej stosowaną pozostaje ultrawierowanie (UC). Jednakże technika ta często nie pozwala na pełne usunięcie współwystępujących składników próbki, takich jak lipoproteiny czy agregaty białkowe, co może mieć wpływ dalsze analizy.

W niniejszym badaniu przedstawiono nową strategię izolacji i rozdzielania EV z wykorzystaniem chromatografii oddziaływań hydrofobowych (HIC), połączone z charakterystyką ich profilu lipidowego poprzez zastosowanie analizy lipidomicznej techniką LC-Q-TOF-MS. Analizie poddano próbki EVs wzbogaconych we frakcje małych pęcherzyków zewnątrzkomórkowych (small EVs) wyizolowane z ludzkiej surowicy oraz mleka ludzkiego poprzez ultrawierowanie. W ramach badań sprawdzono wpływ stężenia soli oraz programu elucji gradientowej na retencję oraz rozdzielanie EVs. Do analizy EVs wykorzystano komercyjnie dostępną kolumnę chromatograficzną z nieporowatą fazą stacjonarną, której powierzchnia zmodyfikowana została grupami butylowymi.

Przeprowadzona analiza mikroskopowa (mikroskopu krioelektronowego- CryoEM) oraz transmisyjny mikroskop elektronowy- TEM) potwierdziła obecność EVs we kilku frakcjach zebranych podczas analizy HIC, eluujących przy różnych stężeniach soli, co sugeruje różnice w hydrofobowości powierzchni ich błon. Obecność nienaruszonych pęcherzyków potwierdziła, że pozostają one strukturalnie stabilne w trakcie rozdzielania chromatograficznego. Dodatkowo, w wybranych frakcjach wykryto współwystępujące globularne nanocząstki, potencjalnie lipoproteiny i micle kazeinowe, co wskazuje, że podlegają one retencji i rozdzielaniu w oparciu o ten sam mechanizm oddziaływań hydrofobowych, co EVs. Co istotne, skuteczne rozdzielanie EVs udało się uzyskać nawet poprzez bezpośrednie zadozowanie odtłuszczonej próbki mleka ludzkiego, z pominięciem etapu wielogodzinnego ultrawierowania.

Analizę lipidomiczną zebranych frakcji przeprowadzono z wykorzystaniem chromatografii cieczowej w odwróconym układzie faz sprzężonej ze spektrometrią mas. Analiza uzyskanych wyników wykazała różnice w składzie lipidowym pomiędzy poszczególnymi frakcjami, co potwierdza heterogeniczność wyizolowanych populacji pęcherzyków. Szczególną uwagę poświęcono głównym klasom lipidów, takim jak diacyloglicerofosfocholiny i ich analogi eterowe, sfingomieliny oraz estry cholesterolu.

Badania zostały sfinansowane przez Narodowe Centrum Nauki; Polska; numer grantu (2021/43/D/ST4/02872).

Zaawansowane techniki analityczne w badaniach procesów biogeochemicznych w Arktyce

Juliana Souza-Kasprzyk, Yana Tkachenko, Wiktoria Zawrzykraj, Lidia Kozak,

Przemysław Niedzielski

*Zakład Chemii Analitycznej, Wydział Chemii, Uniwersytet im. Adama Mickiewicza w Poznaniu,
Uniwersytetu Poznańskiego 8, 61-614 Poznań.*

pnied@amu.edu.pl

Pomimo swojego odległego położenia Arktyka nie jest wolna od zanieczyszczeń środowiska. Działalność antropogeniczna – zarówno lokalna (np. historyczne górnictwo), jak i globalna (np. dalekosiężny transport atmosferyczny, topnienie lodowców spowodowane zmianami klimatycznymi) – przyczyniają się do akumulacji i remobilizacji pierwiastków chemicznych w glebach, osadach, wodzie i materiałach biologicznych (np. piórach i sierści). W celu oceny tych procesów stosujemy wielotechnikowe podejście analityczne, łącząc metody terenowe i laboratoryjne: pXRF, ICP-OES, ICP MS, ATR-FTIR oraz techniki łączone. Nasze badania obejmują 10 ekspedycji arktycznych w latach 2014–2024, w trakcie których zebrano niemal 2000 próbek na wyspie Spitsbergen (Svalbard). Obecnie realizujemy cztery aktywne projekty w ramach portalu Research in Svalbard. Wyniki wskazują na złożone interakcje pomiędzy źródłami zanieczyszczeń, z wyraźnymi sygnaturami geochemicznymi pojawiającymi się w różnych obszarach. Badania prowadzone w Zatoce Petunia (2014–2019) sugerują, że procesy lodowcowe odgrywają istotną rolę w dopływie zanieczyszczeń¹. Na przykład, stężenia 20 z 31 pierwiastków oznaczonych techniką ICP-OES były podwyższone w obszarach silniejszego oddziaływania przez lodowiec, co wskazuje na uwalnianie pierwiastków w wyniku jego topnienia. Z kolei lokalizacje o mniejszym wpływie lodowców wykazywały również niższe stężenia zanieczyszczeń (18 z 31 pierwiastków), co potwierdza zależność między redukcją masy lodowej a zmianą stężeń pierwiastków¹. Wyniki analiz ATR-FTIR wykazały, że próbki z Zatoki Petunia zawierają mieszaninę minerałów, w tym kwarc, kalcyt, churchyt-(Y), sanbornit i albit. Dodatkowo, nieinwazyjne podejścia, takie jak zbieranie piór lub sierści z padłych kręgowców, wykazują obiecujące zastosowania w monitorowaniu zanieczyszczeń Arktyki bez ingerencji w chronione gatunki. Wstępne wyniki uzyskane metodą ICP MS pozwoliły oznaczyć 57 pierwiastków w próbkach pochodzących od różnych gatunków arktycznych, m.in. alczyka (*Alle alle*), fulmara północnego (*Fulmarus glacialis*), mewy bladej (*Larus hyperboreus*), renifera svalbardzkiego (*Rangifer tarandus platyrhynchus*), rybitwy popielatej (*Sterna paradisaea*), lisa polarnego (*Vulpes lagopus*) i niedźwiedzia polarnego (*Ursus maritimus*). Wyniki te podkreślają znaczenie integracji zaawansowanych technik analitycznych w badaniach polarnych. Zastosowanie różnorodnych metod umożliwia lepsze zrozumienie rozkładu pierwiastków, źródeł zanieczyszczeń oraz zmian środowiskowych wynikających z topnienia lodowców. W miarę postępu badań, takie podejścia będą kluczowe dla kształtowania polityk ochrony środowiska i doskonalenia strategii długoterminowego monitoringu w regionach polarnych.

1. J. Souza-Kasprzyk, L. Kozak, P. Niedzielski. *Sci. Total Environ.* 2024, 909, 168534.

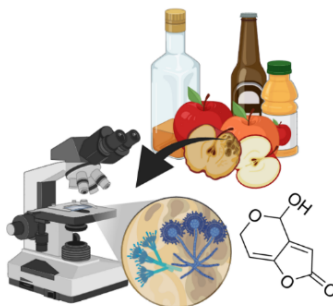
Opracowanie metody oznaczania patuliny w produktach spożywczych wytwarzanych z jabłek

Adrian Olszewski, Grażyna Chwatko

Uniwersytet Łódzki, Szkoła Doktorska Nauk Ścisłych i Przyrodniczych, Wydział Chemii, Katedra Chemii Środowiska

ul0231152@edu.uni.lodz.pl

Od roku 2013 w Polsce zbiory jabłek przekraczają 3 miliony ton (wyjątek stanowi rok 2017). To sprawia, że Polska jest jednym z wiodących producentów jabłek na całym świecie, zajmując czwarte miejsce [1]. Zarówno jabłka jak i produkty z nich wytwarzane (Rys. 1.) są narażone na obecność mykotoksyn tj. wtórnych metabolitów grzybów, które zanieczyszczają je podczas zbiorów, przechowywania oraz obróbki [2]. Wytwarzana przez różne gatunki pleśni w szczególności *Aspergillus*, *Byssosclamyces* i *Penicillium* patulina (PAT) stanowi niebezpieczeństwo dla człowieka [3]. Z różnych badań wynika, że PAT przyczynia się między innymi do zapalenia jelit, owrzodzenia, pobudzenia, czy obrzęku [4].



Rys. 1. Patulina w żywności

Między Narodowa Agencja Badań nad Rakiem zaklasyfikowała PAT do 3 grupy „Nieklasyfikowany jako rakotwórczy dla ludzi” [5]. Monitorowanie poziomu zanieczyszczenia żywności patuliną reguluje Rozporządzenie Komisji Unii Europejskiej 2023/915 z dnia 25 kwietnia 2023 r. Na podstawie norm zawartych w powyższym dokumencie opracowano prostą metodę do oznaczania PAT techniką wysokosprawnej chromatografii cieczowej sprzężonej z tandemową spektrometrią mas. Separacja odbywała się w kolumnie Reprospher 100 C18-Aqua o wymiarach 100 x 2,0 mm i średnicy ziaren 1,8 μm z elucją gradientową. Jako fazę ruchomą zastosowano 1 mmol/L kwas octowy z 2 mmol/L octanem amonu w wodzie (A) oraz metanol (B) z prędkością przepływu 0,2 mL/min. Liniowość metody uzyskano w zakresie od 0,25 do 200 ng/mL z dokładnością w przedziale 94,5 - 103,8% i precyzją 0,1 - 9,3%.

1. Strona internetowa: <https://www.gov.pl/web/rolnictwo/owoce-i-warzywa2>. Dostęp: 13.04.2025 r.
2. R. Shinde, M. Dhanshetty, A. Lakade, C.T. Elliott, K. Banerjee, Mycotoxin Res. 2021, 37, 119–127.
3. J.S. Câmara, P. Fernandes, N. Barros, R. Perestrelo, Separations 2023, 10, 149.
4. A. Vidal, S. Ouhibi, R. Ghali, A. Hedhili, S. De Saeger, M. De Boevre. Food Chem Toxicol. 2019, 129, 249-256.
5. Strona internetowa: <https://monographs.iarc.who.int/list-of-classifications>. Dostęp: 13.04.2025 r.

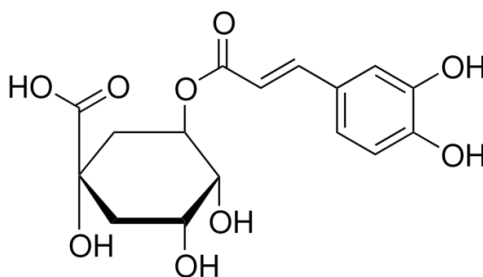
Badania sfinansowano ze środków przyznanych na realizację projektu zatytułowanego „Opracowanie metod oznaczania mykotoksyn w żywności i paszach z wykorzystaniem chromatografii cieczowej sprzężonej z detektorem mas”, w ramach Doktoranckich Grantów Badawczych IDUB UŁ 2024. Decyzja numer 68/DGB/2024.

Opracowanie metody oznaczania wybranych izomerów kwasu chlorogenowego w kawie

Adrian Olszewski, Grażyna Chwatko, Rafał Głowacki

*Uniwersytet Łódzki, Szkoła Doktorska Nauk Ścisłych i Przyrodniczych,
Wydział Chemii, Katedra Chemii Środowiska
ul0231152@edu.uni.lodz.pl*

Na przestrzeni ostatnich lat znacznie wzrosło zainteresowanie produktami spożywczymi, które są źródłem licznych związków bioaktywnych, niezbędnych do właściwego funkcjonowania organizmu. Doskonałym przykładem takiego produktu jest kawa, która stała się jednym z najpopularniejszych i najczęściej konsumowanych napojów na świecie [1]. Poza walorami zapachowymi i smakowymi posiada właściwości zdrowotne m.in. przeciwutleniające. Odpowiedzialny jest za nie w szczególności kwas chlorogenowy (ChA) oraz jego izomery tj. kwas neochlorogenowy i kryptochlorogenowy [2].



Rys. 1. Struktura kwasu chlorogenowego (ChA)

Najczęściej składniki polifenolowe w tym kwas chlorogenowy oznaczane są przy pomocy wysokosprawnej chromatografii cieczowej (HPLC) z detekcją spektrofotometryczną [4,5]. W zielonej kawie zawartość ChA szacuje się na około 5-12 g na 100 g ziarna [3]. Do oznaczenia kwasu ChA oraz jego izomerów w trzynastu próbkach kaw wykorzystano HPLC sprzężony z detektorem z matrycą diodową przy analitycznej długości fali 325 nm. Separacja analitów odbywała się w kolumnie ODS HYPERSIL C18 (125 mm x 4,6 mm, 5 µm) z elucją gradientową. Jako fazę ruchomą wykorzystano 1,5% kwas octowy w wodzie (A) oraz acetonitryl (B). Krzywa kalibracyjna sporządzona została w zakresie od 1 do 300 µg/ml z dokładnością 92 - 102% i precyzją 1,3 - 5,5%. W przebadanych próbkach stwierdzono, że zawartości ChA, kwasu neochlorogenowego i kryptochlorogenowego mieszczą się odpowiednio w granicach 25,75 - 84,75 mg, 30,69 - 93,73 mg oraz 52,57 - 161,59 mg na standardowy kubek kawy.

1. T.V. Cuong, L.H. Ling, G.K. Quan, Acta Univ. Cibiniensis Ser. E Food Technol. 2014, 17, 19-34.
2. D. Bagchi, H. Moriyama, A. Swaroop, J. Appl. Cosmetol. 2017, 35, 84-86.
3. A. Yegorova, Y. Skrypynets, I. Leonenko, A. Duerkop, Anal Bioanal Chem. 2023, 415, 235-244.
4. I.A. Ludwig, P. Mena, L. Calani, C. Cid, D. Del Rio, M.E.J. Lean, A. Crozier, Food Funct. 2014, 5, 1718-26.
5. A.P. Craig, C. Fields, N. Liang, D. Kitts, A. Erickson, Talanta. 2016, 154, 481-485.

Serdeczne podziękowania dla Pani Marty Sejda za pomoc podczas realizacji eksperymentu.

Poliimidowe mikrobioreaktory przepływoweNatalia Ostrowska, Kamil Strzelak*Uniwersytet Warszawski, Wydział Chemii, ul. Pasteura 1, 02 – 093 Warszawa
n.ostrowska3@student.uw.edu.pl*

Poliimidy w chemii analitycznej stosowane są między innymi jako komponenty czujników i elektrod oraz powłoki izolacyjne¹. Zastosowanie to zawdzięczają właściwościom takim jak odporność chemiczna na działanie rozpuszczalników organicznych i stabilność termiczna w szerokim zakresie temperatur². Materiał ten może być również zastosowany do konstrukcji komór reakcyjnych o niewielkich wymiarach, czyli elementów układów mikroprzepływowych. W badaniach nad konstrukcją bioreaktorów przepływowych wykorzystano folię poliimidową znaną pod nazwą handlową jako Kapton® HN produkowaną przez firmę DuPont. Powierzchnia tego polimeru może być funkcjonalizowana takimi metodami jak obróbka plazmowa, czy trawienie za pomocą stężonego roztworu kwasu lub roztworu zasady. Działanie roztworem wodorotlenku potasu na powierzchnię poliimidu prowadzi do wytworzenia grup karboksylowych. Jest to proces zachodzący w łagodnych warunkach, krótkim czasie i z dużą wydajnością. Dzięki reaktywnym grupom w strukturze powierzchni materiał ten może zostać wykorzystany jako podłoże do unieruchamiania enzymów, co umożliwia użycie go do budowy bioreaktorów⁴.

Prezentowane poliimidowe mikrobioreaktory przepływowe zostały wytworzone z wykorzystaniem enzymu modelowego (fosfatazy zasadowej) unieruchomionej metodą fizycznej adsorpcji i immobilizacji kowalencyjnej, na powierzchni nośnika poddanego wcześniej trawieniu zasadą. Zmiany w strukturze polimeru potwierdzone zostały w trackie pomiarów spektroskopowych w podczerwieni oraz pomiarów kąta zwilżania powierzchni. Porównano obie metody immobilizacji enzymów sprawdzając takie parametry jak powtarzalność, stabilność oraz kinetykę reakcji enzymatycznej.

1. M. Focke, D. Kosse, C. Müller, H. Reinecke, R. Zengerle, F. Von Stetten, 2010, Lab Chip., 10, 1365-1386. Microfluidics on thin and flexible films.
2. M. Shu, Z. Li, Y. Man, K. Liu, H. Liu, and Y. Gao, Corros Sci, 1026, 112, 418–425, 'Surface modification of poly (4,4'-oxydiphenylene pyromellitimide) (Kapton) by alkali solution and its applications to atomic oxygen protective coating'
3. X.D. Huang, S.M. Bhangale, P.M. Moran, N. L. Yakovlev, J. Pan, 2003, Polym. Int., 52, 1064–1069. Surface modification studies of Kapton® HN polyimide films.
4. K. Meller, M. Szumski, B. Buszewski, 2017, Elsevier B.V., 244, 84-106. 'Microfluidic reactors with immobilized enzymes—Characterization, dividing, perspectives',

Badania współfinansowane przez Narodowe Centrum Nauki (projekt OPUS o numerze 2019/33/B/NZ9/00921).

Zintegrowany system przepływowy do modyfikacji powierzchni elektrody nanocząstkami miedzi oraz woltamperometrycznego oznaczania kreatyniny

Justyna Paluch, Gabriela Kliś, Maria Madej, Jolanta Kochana, Joanna Kozak

Wydział Chemii, Uniwersytet Jagielloński, Gronostajowa 2, 30-387 Kraków

justyna.paluch@uj.edu.pl

Integracja procedur analitycznych w systemach przepływowych pozwala na kompleksowe i w pełni zmechanizowane przeprowadzanie analiz chemicznych w ramach jednej, spójnej procedury pomiarowej. Umożliwia to połączenie wszystkich kluczowych etapów procesu analitycznego, takich jak dozowanie i przygotowanie próbki, jej rozcieńczanie, mieszanie z odpowiednimi odczynnikami oraz rejestrację sygnału analitycznego. Dzięki temu znacząco zwiększa się efektywność analityczna systemu, zmniejsza się liczba błędów operacyjnych, a cały proces staje się bardziej powtarzalny i kontrolowany.

Wprowadzenie technik przepływowych do procedur analitycznych pozwala również na automatyzację procesu przygotowania i modyfikacji powierzchni elektrod, co stanowi istotny etap w konstrukcji elektrochemicznych układów detekcyjnych. Jednym z podejść w tym zakresie jest nanoszenie nanocząstek na powierzchnię elektrody roboczej.

Zastosowanie nanocząstek metali do modyfikacji powierzchni elektrod prowadzi do istotnej poprawy właściwości elektrochemicznych czujnika, w tym zwiększenia powierzchni elektroaktywnej, a co za tym idzie poprawy przewodnictwa elektronowego. Zintegrowanie tego etapu z systemem przepływowym pozwala na uproszczenie procedury przygotowania czujników, eliminację etapów wykonywanych manualnie oraz lepszą kontrolę parametrów nanoszenia nanocząstek takich jak ilość prekursora czy czas elektrodpozycji, a zatem poprawę powtarzalności przygotowania czujników. Ponadto, mechanizacja całego procesu analitycznego, obejmującego zarówno przygotowanie czujnika elektrochemicznego, jak i pomiar sygnału analitycznego, przyczynia się do skrócenia czasu analizy, zmniejszenia zużycia odczynników oraz ograniczenia ilości produkowanych odpadów chemicznych. Tego rodzaju podejście, ograniczając wpływ analizy chemicznej na środowisko, jest zgodne z zasadami Zielonej Chemii Analitycznej, przy jednoczesnym zapewnieniu wysokiej jakości wyników analitycznych.

Celem przeprowadzonych badań było opracowanie zintegrowanego systemu przepływowego z komorą pomiarową bezpośredniego wstrzyku (ang. *Direct Injection Detector*, DID), umożliwiającego zarówno elektrochemiczną modyfikację elektrody pracującej, jak i woltamperometryczne oznaczanie kreatyniny w pojedynczej procedurze realizowanej w sposób zmechanizowany. W ramach badań wstępnych zoptymalizowano warunki elektroosadzania nanocząstek miedzi na węglowej elektrodzie sitodrukowanej oraz prowadzenia oznaczania kreatyniny. Wartości wyznaczonych parametrów analitycznych pozwalają stwierdzić, że zaproponowana metoda może być zastosowana do oznaczania kreatyniny w próbkach biologicznych.

Badania zostały sfinansowane przez Narodowe Centrum Nauki w ramach konkursu „SONATA-17”, nr projektu 2021/43/D/ST4/02652.

Mikroprzepływowe urządzenie analityczne do oznaczania jonów chlorkowych z układem detekcyjnym bazującym na wykorzystaniu smartfonu

Justyna Paluch¹, Maksymilian Woryna¹, Kamil Strzelak², Joanna Kozak¹

¹Wydział Chemii, Uniwersytet Jagielloński, Gronostajowa 2, 30-387 Kraków

²Wydział Chemii, Uniwersytet Warszawski, ul. Pasteura 1, 02-093 Warszawa
justyna.paluch@uj.edu.pl

Opracowanie zminiaturyzowanych, mikroprzepływowych urządzeń analitycznych tworzonych z wykorzystaniem papieru jako materiału bazowego (μ PADs ang. *Microfluidic Paper-based Analytical Devices*), łączonych z systemami mobilnej detekcji, stanowi istotny kierunek rozwoju nowoczesnej chemii analitycznej.

Dzięki prostej konstrukcji, niskim kosztom produkcji oraz niewielkiemu zużyciu odczynników i próbek, układy tego typu doskonale wpisują się w założenia Zielonej Chemii Analitycznej. Dodatkowo, sprzężenie układów μ PAD z ogólnodostępnymi technologiami, takimi jak smartfony, umożliwiają ich wdrożenie w praktyce i wykorzystywanie przez osoby nie będące analitykami i diagnostami medycznymi poza laboratorium analitycznym. Rozwiązania te znajdują szerokie zastosowanie nie tylko w diagnostyce medycznej poprzez zastosowanie testów typu *Point-of-care*, lecz także w analizie próbek środowiskowych i przemysłowych, szczególnie tam, gdzie istotna jest możliwość szybkiej analizy na miejscu pobrania próbki.

Celem przeprowadzonych badań było opracowanie mikroprzepływowego urządzenia analitycznego z wykorzystaniem papieru jako materiału bazowego do oznaczania jonów chlorkowych. Podstawę metody stanowiła zmiana intensywności emisji fluorescencji kompleksu kwasu cytrynowego i cysteiny w ich obecności. Do rejestracji sygnałów analitycznych zastosowano smartfon umieszczony w uchwycie wykonanym metodą druku 3D, wyposażonym w diody LED (365 nm) umieszczone prostopadle do obiektywu aparatu. Uzyskane obrazy poddano analizie przy użyciu oprogramowania ImageJ. W ramach etapu wstępnego dobrano zarówno parametry instrumentalne, jak i warunki reakcji chemicznej będącej podstawą oznaczania. Uzyskane wartości parametrów analitycznych pozwalają wnioskować, że zaproponowane rozwiązanie ma szansę znaleźć zastosowanie w oznaczaniu jonów chlorkowych w próbkach biomedycznych i środowiskowych.

Badania wykonano przy wsparciu finansowym Priorytetowego Obszaru Badawczego Anthropocene w ramach Programu Strategicznego Inicjatywa Doskonałości w Uniwersytecie Jagiellońskim.

Ocena możliwości regeneracji nanorurek węglowych jako sorbentu w ekstrakcji pasywnej

Klaudia Godlewska, Monika Paszkiewicz

Katedra Analizy Środowiska, Wydział Chemii, Uniwersytet Gdański, ul. Wita Stwosza 63, 80-308

Gdańsk

monika.paszkiewicz@ug.edu.pl

Nanomateriały węglowe, dzięki swojej dużej powierzchni właściwej oraz unikalnym właściwościom fizykochemicznym, stanowią obiecującą alternatywę dla konwencjonalnych sorbentów stosowanych w technikach pasywnego monitoringu środowiska. Jedną z istotnych zalet nanorurek węglowych (CNT, ang. *Carbon Nanotubes*), często podkreślaną w literaturze, jest możliwość regeneracji i ponownego użycia tych nanomateriałów bez utraty właściwości sorpcyjnych¹⁻⁴.

Dlatego też, w ramach niniejszej pracy dokonano oceny możliwości zastosowania regenerowanych nanorurek węglowych jako sorbentu w próbnikach pasywnych do ekstrakcji pasywnej mikrozanieczyszczeń ze ścieków oczyszczonych i nieoczyszczonych. Szczególną uwagę poświęcono analizie wpływu procesu regeneracji sorbentu na jego efektywność sorpcyjną oraz trwałość w kolejnych cyklach użytkowania. Po etapie elucji analitów, CNT (niemodyfikowane i modyfikowane grupą -COOH wielościennie nanorurki węglowe o średnicy zewnętrznej < 8 nm) poddano trzem cyklom regeneracji chemicznej z użyciem metanolu¹ a następnie regeneracji termicznej w temperaturze 300°C przez 2 h³. Następnie przygotowano próbники pasywne zawierające jedno-, dwu oraz trzykrotnie regenerowane CNT i wykonano kalibrację w warunkach przepływowych w celu oceny wpływu regeneracji sorbentu na szybkość pobierania (R_s , ang. *Sampling Rate*) badanych mikrozanieczyszczeń. Nie stwierdzono istotnych statystycznie różnic między wartościami R_s uzyskanymi dla próbników zawierających CNT przed i po procesie regeneracji, co wskazuje na możliwość ich co najmniej trzykrotnego wykorzystania bez zauważalnego pogorszenia ich właściwości sorpcyjnych. Na podstawie uzyskanych danych wyznaczono R_s dla 28 związków, a uzyskane wartości mieściły się w zakresie od 0,03 do 0,27 l/d⁴. Regenerowane CNT zostały również z powodzeniem zastosowane do monitorowania poziomu stężeń wybranych 28 związków w ściekach oczyszczonych i nieoczyszczonych, w trzech różnych oczyszczalniach ścieków zlokalizowanych w północnej Polsce (Gniewino, Gdynia Dębogórze, Sztum). W każdej z oczyszczalni, zarówno w ściekach surowych, jak i oczyszczonych, wykryto obecność 10 związków, takich jak: karbamazepina, ketoprofen, naproksen, diklofenak, *p*-nitrofenol, atenolol, acebutolol, metoprolol, sulfapirydyna oraz sulfametoksazol. Uzyskane dane wskazują również na nieskuteczność konwencjonalnych procesów oczyszczania ścieków w eliminacji tych zanieczyszczeń. Zaobserwowano, że stężenie wielu zanieczyszczeń w ściekach oczyszczonych wzrasta w porównaniu do ich stężenia w ściekach dopływających, co prowadzi do tzw. ujemnej efektywności ich usuwania w oczyszczalniach ścieków.

1. M. Toński, M. Paszkiewicz, J. Dołzonek, M. Flejszar, A. Bielicka-Giełdoń, P. Stepnowski, A. Białk-Bielińska, *Colloids Surf. A: Physicochem. Eng. Asp.* 2021, 618, 126355
2. N. Arroyo-Manzanares, R. Peñalver-Soler, N. Campillo, P. Viñas, *Toxins (Basel)*. 2020, 12, 1–12
3. M. Asensio-Ramos, G. D'Orazio, J. Hernandez-Borges, A. Rocco, S. Fanali, *Anal. Bioanal. Chem.* 2011, 400, 1113–1123
4. K. Godlewska, M. Paszkiewicz, *Chemosphere*, 2023, 332, 138855

Wykorzystanie technik laserowych do różnicowania i klasyfikacji materiałów opakowaniowych w kontekście weryfikacji źródła ich pochodzenia

Aleksandra Pawlaczyk, Katarzyna Zielińska, Małgorzata Iwona Szyrkowska-Jóźwik

*Instytut Chemii Ogólnej i Ekologicznej, Wydział Chemiczny, Politechnika Łódzka, ul. Żeromskiego 116,
90-924 Łódź*

aleksandra.pawlaczyk@p.lodz.pl

W przemyśle kosmetycznym opakowania pełnią funkcję zwiększającą rozpoznawalność logo, a poza rolą ochronną, stanowią narzędzie komunikacji między marką a klientem. Opakowania współtworzą efekt pierwszego wrażenia, które istotnie wpływa na decyzje zakupowe klientów. Jednocześnie opakowania powinny w pełni odzwierciedlać charakter marki zarówno pod względem kształtu, funkcjonalności, kolorystyki, techniki drukarskiej czy użytych czcionek. W celu potwierdzenia autentyczności produktu często stosowana jest analiza wizualna opakowań. Obecnie porównania takie można prowadzić w bardziej obiektywny sposób, wykorzystując dane uzyskane za pomocą nowoczesnych technik instrumentalnych. Preferowane są metody zapewniające szeroki zakres informacji o badanym obiekcie przy minimalnym jego uszkodzeniu. W niniejszym badaniach wykorzystano dane uzyskane z technik laserowych: techniki mikropróbkowania laserowego w połączeniu ze spektrometrią mas ze wzbudzeniem w plazmie indukcyjnie sprzężonej (LA-ICP-MS) oraz techniki spektroskopii emisyjnej ze wzbudzeniem laserowym (LIBS). Znormalizowane dane o charakterze półilościowym dotyczące charakterystyki obiektów pod względem składu pierwiastkowego posłużyły do klasyfikacji próbek w odniesieniu do marki, rodzaju przechowywanego w nich produktu, partii produkcyjnej czy kraju pochodzenia. Obie techniki laserowe, zastosowane w niniejszych badaniach wykorzystują zjawisko oddziaływania wiązki laserowej z powierzchnią próbki, lecz różnią się podejściem analitycznym. W technice LIBS podstawą oznaczenia jest analiza światła emitowanego przez plazmę, podczas gdy w technice LA-ICP-MS laser pozwala na usunięcie warstw przypowierzchniowych, które następnie transportowane są do dalszych elementów spektrometru w celu ich jonizacji i analizy z wykorzystaniem spektrometru mas [1-2].

W pracy tej podjęto próbę oceny oryginalności produktów kosmetycznych na podstawie przeprowadzonej analizy pierwiastkowej papierowych opakowań (materiał kryjący wraz z podłożem papierowym) przy wykorzystaniu spektrometru mas ICP (X-Series, Thermo Electron Corporation) sprzężonego z przystawką do mikropróbkowania laserowego (LUV, New Wave) i spektrometru emisyjnego (J200, Applied Spectra). Do analizy danych zastosowano metody wielowymiarowe, których skuteczność została potwierdzona w procesie klasyfikacji oraz rozróżniania badanych obiektów. W ramach badań dokonano optymalizacji parametrów pracy obu spektrometrów oraz oceny zróżnicowania składu pierwiastkowego wybranych elementów opakowania pochodzących od tego samego producenta i z tej samej serii produkcyjnej jak i pomiędzy różnymi markami. Wyniki badań wykazały, że materiał kryjący oraz papierowe podłoże stanowią kluczowe elementy różnicujące testowane opakowania.

1. T. Trejos, A. Flores, J.R. Almirall, *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy* 2010, 65, 11
2. R.R. Hark, L.J. East, *Laser-induced Breakdown Spectroscopy: Fundamentals and Applications*, Musazzi, S., Perini, U. (Eds.), Springer-Verlag:Berlin, 2014

Chromatograficzna metoda oznaczania tioproliny w produktach leczniczych i kosmetycznych

Marta Gaweł^{1,2}, Martyna Płodzik¹, Rafał Głowacki¹, Justyna Piechocka¹

¹Uniwersytet Łódzki, Wydział Chemii, Katedra Chemii Środowiska; ²Uniwersytet Łódzki, Szkoła Doktorska Nauk Ścisłych i Przyrodniczych
justyna.piechocka@chemia.uni.lodz.pl

Tioprolina (kwas 1,3-tiazolidyno-4-karboksylowy, tymonacyk, tPro) jest koniugatem cysteiny i formaldehydu. Ze względu na swoje prozdrowotne właściwości hepatoprotekcyjne i przeciwutleniające jest powszechnie stosowana w leczeniu chorób wątroby. W ostatnich latach tPro zyskuje również popularność jako składnik dermokosmetyków do cery naczynkowej, trądzikowej i skóry z problemem bielactwa. Z roku na rok, na światowym rynku kosmetycznym, rośnie liczba produktów do pielęgnacji twarzy zawierających tPro. Fakt ten wskazuje na potrzebę opracowywania niezawodnych narzędzi do kontroli jakości takich produktów. Według danych indeksowanych w bazie Scopus, dotychczas dostarczono zaledwie trzy metody umożliwiające oznaczenie tPro w tabletkach. Metody te wykorzystują jednak techniki wolтамperometryczne czy spektroskopię UV-Vis, które charakteryzują się ograniczoną selektywnością i czułością [1-3]. W przypadku produktów kosmetycznych brak jest narzędzi umożliwiających ich analizę w celu określenia zawartości tPro. Celem naszych badań stało się wypełnienie luki w tym obszarze. Podczas konferencji zostanie przedstawiona opracowana przez nasz zespół metoda, pozwalająca na oznaczanie tPro w produktach leczniczych (tabletki) i kosmetycznych (kremy, sera, podkłady i kremy do opalania), która wykorzystuje technikę wysokosprawnej chromatografii cieczowej w połączeniu z detektorem spektrofotometrycznym (HPLC-UV) [M. Gaweł, M. Płodzik, R. Głowacki, J. Piechocka, *Versatile HPLC-UV method for the determination of thioprolin in pharmaceutical and cosmetic products*, praca w recenzji].

1. R. S. Haggag, D. A. Gawad, S. F. Belal, H. M. Elbardisy, *Anal. Methods* 2016, 8, 2479.
2. O. A. R. Amin, S. F. Belal, R. Bakry, *Port. Electrochim. Acta* 2011, 29, 115.
3. R. S. Bakry, O. A. Razak, A. F. M. El Walily, S. F. Belal, *J. Pharm. Biomed. Anal.* 1998, 17, 95.

Wykorzystanie termicznej desorpcji jako bezrozpuszczalnikowej techniki ekstrakcji związków chemicznych z grupy lotnych związków organicznych zaadsorbowanych na powierzchni kurzu domowego

Michalina Pielaszewska, Mariusz Marć

*Katedra Chemii Analitycznej, Wydział Chemiczny, Politechnika Gdańska, ul. G. Narutowicza 11/12, 80-233 Gdańsk, Polska
michalina.pielaszewska@pg.edu.pl*

Kurz domowy to jedna z najczęściej wykorzystywanych próbek do oceny jakości powietrza wewnętrznego. Do zalet jego wykorzystania można zaliczyć m.in. stosunkowo proste pobieranie próbki, które może również zostać przeprowadzone przez domowników, co znacznie przyspiesza i redukuje koszty prowadzenia badań. Kurz domowy, w głównej mierze składa się z aglomeratów cząstek różnego pochodzenia, takich jak materia zawieszona (PM), szczątki roślin oraz zwierząt, czy innych organicznych lub nieorganicznych składników [1]. Przekłada się to na stosunkowo dużą powierzchnię właściwą kurzu, szczególnie biorąc pod uwagę niewielkie średnice tworzących go cząstek oraz ich nieregularne kształty [2]. Umożliwia to adsorpcję na jego powierzchni związków obecnych w powietrzu wewnętrznym, między innymi zaliczanych do grupy lotnych (VOCs) oraz średniolotnych związków organicznych (SVOCs). W literaturze można znaleźć doniesienia wskazujące na obecność szeregu zanieczyszczeń obecnych w kurzu domowym, w tym m.in. polibromowanych difenyleterów (PBDE) [3], polichlorowanych bifenyli (PCB), czy wielopierścieniowych węglowodorów aromatycznych (WWA). Niestety, w przypadku oznaczania tego typu zanieczyszczeń, w procedurach analitycznych stosowanych jest szereg technik ekstrakcyjnych wykorzystujących rozpuszczalniki organiczne takie jak heksan, aceton czy dichlorometan. Jak dotychczas istnieje niewielka liczba publikacji, w których do oznaczenia związków zaadsorbowanych na powierzchni cząstek kurzu domowego wykorzystuje się technikę termicznej desorpcji [4]. Technika ta pozwala na przeprowadzenie procesu uwolnienia zaadsorbowanych na powierzchni kurzu związków z grupy VOC bez konieczności stosowania rozpuszczalników organicznych. Celem niniejszych badań jest sprawdzenie potencjału wykorzystania techniki dwuetapowej termicznej desorpcji (TD) do oznaczenia przedstawicieli związków z grupy VOC zaadsorbowanych na powierzchni kurzu domowego, pobranego w różnego typu pomieszczeniach. Próbki kurzu domowego zostały pobrane z mieszkań zlokalizowanych w różnych częściach kraju, w tym m.in. w Gdańsku oraz Płocku. Proces rozdzielania, identyfikacji i oznaczania związków chemicznych z grupy VOC zaadsorbowanych na powierzchni próbek kurzu domowego został przeprowadzony z wykorzystaniem techniki chromatografii gazowej z detektorem płomieniowo-jonizacyjnym (GC-FID). Dodatkowo, jako element uzupełniający informacje na temat samego kurzu domowego, przeprowadzono analizę z wykorzystaniem skaningowego mikroskopu elektronowego (SEM-EDX). Dzięki temu możliwe było uzyskanie wstępnych informacji o składzie pierwiastkowym pobranych próbek, a także dotyczących ich morfologii - w tym kształtu i wielkości cząstek tworzących kurz.

1. F. Dubocq, A. Kärrman, J. Gustavsson, T. Wang, Environ. Pollut. 2021, 276, 116701.
2. Å. Gustafsson, Å. Bergman, J. M. Weiss, Chemosphere 2022, 303, 135061.
3. S. Król, J. Namieśnik, B. Zabiegała, Chemosphere 2014, 110, 91–96
4. F. Mercier, E. Gilles, P. Soulard, C. Mandin, C. Dassonville, B. Le Bot, J. Chromatogr. A 2020, 1615, 460768.

Występowanie i charakterystyka mikrodrobin tworzyw sztucznych w narządach ryb słodkowodnych i morskich – analiza porównawcza

Paulina Piskula, Aleksander Astel, Kajetan Kociński

*Uniwersytet Pomorski w Słupsku, Katedra Nauk o Ziemi i Środowisku,
Zakład Chemii i Toksykologii Środowiska, ul. Arciszewskiego 22b, 76-200 Słupsk
paulina.piskula@upsl.edu.pl*

W ostatnich latach zaobserwowano wzrost zainteresowania problematyką obecności mikroplastików (MP) w organizmach morskich, w szczególności w tkankach ryb o wysokim znaczeniu komercyjnym [1]. Ze względu na niewielkie rozmiary i podobieństwo do naturalnego pokarmu, MP są łatwo spożywane przez ichtiofaunę. Ryby mogą wchłaniać mikrodrobiny plastiku z wody w różnicowany sposób (np. z pożywieniem lub w efekcie filtracji wody w skrzelach) [2]. Dodatkowo, MP mogą występować w treści pokarmowej, m.in. w planktonie, detrytusie oraz innych organizmach stanowiących naturalną dietę ryb. Spożycie MP może prowadzić do skutków fizycznych, takich jak uszkodzenia mechaniczne i zablokowanie przewodu pokarmowego, a także stanowić potencjalną ścieżkę wprowadzania niektórych związków chemicznych (dodatków do plastiku, ksenobiotyków itp.) i patogennych mikroorganizmów wchłanianych z otaczającego środowiska do sieci troficznej [3]. Pomimo rosnącej liczby badań poświęconych obecności MP w środowisku wodnym, badania porównawcze dotyczące ryb morskich i słodkowodnych pozostają nieliczne. Region Morza Bałtyckiego stanowi obszar, w którym niedobór takich badań jest szczególnie wyraźny. Ze względu na ograniczoną wymianę wód z Morzem Północnym, Morze Bałtyckie, jako półzamknięty akwen, charakteryzuje się wysoką podatnością na kumulację zanieczyszczeń, w tym MP.

Celem pracy była ocena obecności MP w narządach (skrzelach, wątroba, przewód pokarmowy) pięciu gatunków ryb słodkowodnych pochodzących z Jeziora Gardno i Łebsko, rzeki Słupi i Łupawy i sześciu gatunków morskich z Morza Bałtyckiego. MP zidentyfikowano we wszystkich gatunkach ryb. W przeliczeniu na jednego osobnika liczba sztuk MP wahała się w zakresie od 1 do 12, przy średniej wynoszącej 1,1 u ryb słodkowodnych i 1,6 u ryb morskich. Najniższą średnią liczbę MP stwierdzono u szprota (0,2 MP/osobnika), natomiast najwyższą u tasy (3,3 MP/osobnika). Największą liczebność MP zaobserwowano u drapieżnych ryb słodkowodnych oraz morskich gatunków bentonicznych, co wskazuje na silny związek pomiędzy obecnością MP, a siedliskiem i sposobem odżywiania. Pod względem kształtu dominowały włókna (69%). Najbardziej popularną barwą drobin był kolor niebieski (61%), a następnie czarny (12%), czerwony (11%), i przezroczysty (6%). Dominowały MP o długości w zakresie 1-5 oraz 0,1-0,5 mm. Na podstawie analizy widm FT-IR wykryto polimery zawierające celofan, polietylen, polipropylen, poliakryl i poliamid.

1. I. Clere i inni, Mar. Polut. Bull. 2022, 184, 114121
2. S. Roch i inni, Sci. Rep. 2020, 10, 3896
3. S. Wright i F. Kelly, Environ. Sci. Technol. 2017, 51, 12, 6634–6647

P107**Oznaczanie witamin z grupy B w napojach produkowanych na bazie bioodpadów**Gaja Wachowska, Ewa Poboży*Uniwersytet Warszawski, Wydział Chemii**ewapob@chem.uw.edu.pl*

Co roku na świecie marnuje się blisko 1,3 miliarda ton żywności. Najczęściej wyrzucanym produktem jest pieczywo, stanowiące w 2023 roku 52% marnowanej żywności. Odpady z chleba powodują zarówno straty ekonomiczne, jak i wpływ na środowisko, ponieważ większość odpadów trafia na wysypiska śmieci, które emitują gazy cieplarniane, takie jak dwutlenek węgla i metan.

Jedną z metod przeciwdziałania narastającemu problemowi odpadów jest ruch Zero Waste, który promuje odzyskiwanie i ponowne wykorzystanie produktów. Dbłość o środowisko to kluczowe aspekty recyklingu pieczywa. Wykorzystanie odpadów pieczywa staje się coraz bardziej popularne i otwiera to nowe możliwości jego zastosowania. Odpady piekarnicze mogą być wykorzystane do produkcji cukrów i aminokwasów, syntezy związków mających zastosowanie w przemyśle farmaceutycznym, kosmetycznym i spożywczym. Ze względu na składniki odżywcze obecne w pieczywie, odpady piekarnicze można wykorzystać również do przygotowania innego rodzaju żywności.

Celem prezentowanej pracy było oznaczenie wybranych witamin z grupy B (tiamina, ryboflawina, kwas nikotynowy, nikotynamid, kwas pantotenowy, pirydoksal, pirydoksyna, biotyna i cyjanokobalamina) oraz kofeiny w prozdrowotnym napoju bezalkoholowym, przygotowanym na bazie sfermentowanych odpadów piekarniczych w ramach projektu start-up. Jako dodatek smakowy napoju zastosowano ekstrakt z fusów kawowych. Oznaczanie zawartości analizowanych związków prowadzono z zastosowaniem HPLC-DAD i LC-MS/MS. Badane próbki napoju pobierane były na badaniach na różnych etapach produkcji.

Czy antranilan linalilu jest składnikiem olejków i ekstraktów roślinnych?

Rola retencji w weryfikacji wyników niecelowanych analiz GC-MS

Katarzyna Pokajewicz, Tomasz Biernat, Piotr P. Wieczorek

Katedra Chemii Analitycznej, Wydział Chemii i Farmacji, Uniwersytet Opolski
katarzyna.pokajewicz@uni.opole.pl

Antranilan linalilu (AL) jest związkiem, który był wielokrotnie wykrywany za pomocą GC-MS w różnych olejkach i ekstraktach roślinnych, w tym lawendy, tymianku, mięty, majeranku, i kolendry. Na skutek licznych raportów jego obecności w różnych ziołach oraz towarzyszących im badań aktywności biologicznych zyskał reputację aktywnego przeciwbakteryjnie wtórnego metabolitu roślinnego. Jednakże prezentowana w publikacjach kolejność elucji raportowanego AL nie zgadza się z jego liniowym wskaźnikiem retencji (LRI) dla kolumny typu „5” w bazie NIST [1].

Zadaniem niniejszego projektu badawczego było zebranie dokładnych danych retencyjnych dla antranilanu linalilu w celu weryfikacji czy opisane w literaturze naukowej raporty obecności AL w produktach naturalnych z roślin są poprawne, czy też są rezultatem błędnej identyfikacji GC-MS.

Antranilan linalilu zsyntetyzowano z wykorzystaniem nowej, nowej, dwuetapowej procedury. Powstały produkt uwierzytelniono przy użyciu ^1H NMR, ^{13}C NMR, i GC-MS. Następnie wyznaczono wskaźniki retencji dla antranilanu linalilu na trzech powszechnie stosowanych fazach GC: polidimetylosiloksanie, 5% difenylo–95% polidimetylosiloksanie i glikolu polietylenowym. Badanie potwierdziło poprawność wyznaczenia przez NIST liniowego indeksu retencji dla kolumny typu „5” [2].

Jednak rzekomy antranilan linalilu, raportowany w literaturze naukowej w próbkach pochodzenia roślinnego, wykrywany przez różnych badaczy, charakteryzował się znacznie niższym wskaźnikiem retencji. Uzyskane wyniki wskazują na to, że dotychczasowe raporty AL były wynikiem błędnej identyfikacji GC-MS. Systematyczny przegląd literatury nie dostarczył wiarygodnych dowodów na jego faktyczną obecność w próbkach naturalnych. Wszystko wskazuje na to, że są to błędne identyfikacje octanu linalilu spowodowane obecnością niepoprawnie opisanego widma MS w starszych wersjach bazy widm masowych NIST [2]. W związku z tym nie można uważać antranilanu jako wtórnego metabolitu roślinnego.

Błędy są nieuchronnym elementem badań naukowych, dlatego kluczowe jest stosowanie metod weryfikacji. W niecelowanej analizie GC-MS złożonych próbek fitochemicznych, zawierających mieszaniny kilkudziesięciu-kilkuset składników, stosowanie wzorców jest często ograniczone. W związku z tym co najmniej konieczna jest weryfikacja liniowych indeksów retencji w oparciu o dane z bibliotek referencyjnych.

1. NIST. 1,6-Octadien-3-ol, 3,7-dimethyl-, 2-aminobenzoate. NIST Chemistry WebBook, SRD 69.
2. K. Pokajewicz, T. Biernat, P. P. Wieczorek, J. Nat. Prod. 2024, 87, 2839-2846, 10.1021/acs.jnatprod.4c01118A.

Analiza związków lotnych zawartych w *Bunias orientalis*Victoria Łukaszyńska, Katarzyna Pokajewicz*Katedra Chemii Analitycznej, Wydział Chemii i Farmacji, Uniwersytet Opolski*
katarzyna.pokajewicz@uni.opole.pl

Rukiewnik wschodni (*Bunias orientalis*), należący do rodziny kapustowatych (*Brassicaceae*), jest rośliną pochodzącą z południowej i środkowej Europy oraz Azji Zachodniej. W Polsce, gdzie po raz pierwszy odnotowano go w 1881 roku, uznawany jest za gatunek kenofityczny [1]. Rukiewnik początkowo obecny był głównie w południowo-wschodnich regionach kraju, lecz w ciągu ostatnich dziesięcioleci rozprzestrzenił się na całym jego obszarze, stając się gatunkiem inwazyjnym. Pomimo szybkiej ekspansji i zdolności do zasiedlania różnorodnych siedlisk, rukiewnik wschodni pozostaje słabo zbadany pod względem składu chemicznego, co sprawia, że jego potencjał farmakologiczny oraz możliwe zastosowanie pozostają nieznane. Dotychczasowe prace naukowe dotyczące fitochemikaliów rukiewnika wschodniego są nieliczne i niewystarczające oraz skupiają się głównie na nielotnych metabolitach wtórnych, stanowiących glukozynolany oraz związki polifenolowe [2,3].

W niniejszym projekcie badawczym zbadano skład chemiczny ziela rukiewnika wschodniego, uzyskanego ze stanowiska o charakterze ruderalnym, znajdującego się na terenie Polski. Wolatilem analizowano za pomocą mikroekstrakcji do fazy stacjonarnej z fazy nadpowierzchniowej (HS-SPME) i chromatografu gazowego z detektorem mas (GC-MS). Zidentyfikowano ponad 120 składników lotnych, należących do różnorodnych klas związków organicznych. Dominującymi związkami we frakcji lotnej analizowanych próbek były heptan, pentan, heksahydrofarnesylaceton, salicylan heksylu oraz limonen. Dokonano również oceny zmienności profilu wolatilem w poszczególnych organach rukiewnika wschodniego oraz analizy wpływu fazy fenologicznej na jego skład. Przeprowadzone analizy statystyczne wykazały, że związkami różnicującymi organy generatywne od wegetatywnych były hydrazyd kwasu syryngowego, heksanol, oktanol, 1-okten-3-on oraz kwas tetradekanowy, których zawartość w kwiatach i tłuszczynkach była istotnie wyższa, natomiast liście rukiewnika wschodniego charakteryzowały się większą zawartością 2,4-dimetylo-benzaldehydu.

[1] A. Priede, *Bunias orientalis* (Turkish warty-cabbage), *CABI Compendium*, 2009. DOI: doi.org/10.1079/cabicompendium.109130

[2] R. Bennett, E. Rosa, F. Mellon, P. Kroon, Ontogenic Profiling of Glucosinolates, Flavonoids, and Other Secondary Metabolites in *Eruca sativa* (Salad Rocket), *Diplotaxis erucoides* (Wall Rocket), *Diplotaxis tenuifolia* (Wild Rocket), and *Bunias orientalis* (Turkish Rocket), *J. Agric. Food Chem.* 2006, 54, 4005-4015. DOI: 10.1021/jf052756t

[3] O. Vergun, M. Kačaniova, D. Rakhmetov, O. Shymanska, O. Bondarchuk, J. Brindza, E. Ivanišova, Antioxidant and Antimicrobial Activity of *Bunias Orientalis* L. and *Scorzonera Hispanica* L. Ethanol Extracts, *Agr.bio.div. Impr. Nut., Health Life Qual.* 2018, 29-38. DOI: 10.15414/agrobiodiversity.2018.2585-8246.029-038

P110

***Pleurotus ostreatus* jako źródło lotnych związków o działaniu nicieniobójczym**Julia Pawlik¹, Małgorzata Nabrdalik², Ewa Moliszewska², Katarzyna Pokajewicz¹¹ Katedra Chemii Analitycznej, Wydział Chemii i Farmacji, Uniwersytet Opolski;² Katedra Mikrobiologii i Mykologii, Wydział Przyrodniczo-Techniczny, Uniwersytet Opolski
katarzyna.pokajewicz@uni.opole.pl

Pleurotus ostreatus, znany jako boczniaak ostrygowaty, jest saprotroficznym grzybem, który wykazuje także zdolności drapieżne wobec nicieni. Strzępki grzyba wydzielają silne toksyny, które paraliżują zdobyczą w kilka minut, powodując napływ wapnia i martwicę komórek w ich układzie nerwowo-mięśniowym. Niedawne badania wskazują na to, że aktywnym składnikiem biobójczej treści toksocyst tego grzyba jest najprawdopodobniej 3-oktanon [1]. Jednak zarówno zdolności *P. ostreatus* do produkcji wtórnych metabolitów jak i ich potencjał bioaktywności pozostaje wciąż niedostatecznie poznany [2].

Celem niniejszych badań była identyfikacja lotnych związków chemicznych obecnych w grzybni różnych szczepów *P. ostreatus*. Badania obejmowały analizę profilu lotnych związków organicznych hodowli boczniaaka przy użyciu mikroekstrakcji do fazy stacjonarnej z fazy nadpowierzchniowej oraz chromatografii gazowej sprzężonej ze spektrometrią mas (HS-SPME-GC-MS). Porównano również profile chemiczne szczepów dikariotycznych o różnym pochodzeniu. Badano dziki szczep mateczny Po4 oraz jego diakrytyczną grzybnię potomną (Po4-14x17) uzyskaną z krzyżowania grzybni haploidalnych uzyskanych z jego basidiospor. Oprócz tych grzybni do badań włączono grzybnie potomne trzech szczepów dzikich uzyskane wg krzyżowania zgodnie z systemem opisanym jako efekt Bullera (krzyżowanie grzybni dikariotycznej z haploidalną), przy czym grzybnie dikariotyczne zostały wyhodowane z dwujądrowych basidiospor uzyskanych z owocników matecznych grzybni oznaczonych jako Po1, Po2 i Po4, a badane potomstwo oznaczono: Po1-5di x 27, Po2-2 20di x 23 i Po4-3di x 17. Badane grzybnie różniły się aktywnością nicieniobójczą względem *Caenorhabditis elegans* (szczep N2).

Analiza wykazała, że niektóre związki lotne, obecne w większym stężeniu w medium hodowlanym, występowały w znacznie mniejszych ilościach w hodowlach grzybni, co sugeruje ich wykorzystanie przez grzyby w procesach metabolicznych. Do takich związków należą heksanal, nonanal oraz alkohol benzylowy. Zidentyfikowano także metabolity syntetyzowane wyłącznie przez grzybnie, m. in. 1-okten-3-ol, 3-oktanol, 3-oktanon, (E)-2-oktenal, pentan-1-ol, 2-metylobutan-1-ol oraz 2-heksanon.

Uzyskane wyniki potwierdziły obecność 3-oktanonu oraz 3-oktanolu jako dominujących składników lotnych, a także ujawniły inne związki mogące odgrywać rolę w mechanizmie działania nicieniobójczego. Wyniki te mogą przyczynić się do opracowania nowych, naturalnych metod zwalczania pasożytniczych nicieni, co ma szczególne znaczenie w kontekście rosnącej oporności patogenów na syntetyczne środki przeciwpasożytnicze oraz ochronę środowiska przed skażeniem pestycydami [3].

1. C. H. Lee et al., Sci. Adv., 2023, 9, 3, 4809, 10.1126/sciadv.ade4809
2. M. E. Effiong et al., Sci. Rep., 2024, 14, 3794, 10.1038/s41598-024-54201-x
3. T. Renahan et al., PNAS, 2020, 117, 13, 6974, 10.1073/PNAS.2002662117

Badania zrealizowano w ramach projektu finansowanego przez MRiRW „Wpływ parametrów środowiskowych oraz zmienność biologiczna *Pleurotus ostreatus* w zakresie działania nicieniobójczego na *Heterodera schachtii*”

Analiza metabolomiczna LC-MS pieprzycy siewnej (*Lepidium sativum*) uprawianej w obecności glonów *Cladophora glomerata*

Katarzyna Pokajewicz¹, Ibtissem Ben Hammouda¹, Anna Piasecka², Piotr Waligórski³, Radosław Pankiewicz⁴, Bogusława Łęska⁴, Beata Messyas⁴, Piotr P. Wieczorek¹

¹Katedra Chemii Analitycznej, Wydział Chemii i Farmacji, Uniwersytet Opolski, Opole; ²Zakład Metabolomiki Funkcjonalnej Roślin, Instytut Chemii Bioorganicznej PAN, Poznań; ³Instytut Fizjologii Roślin PAN, Kraków; ⁴Zakład Fizykochemii Środowiska, Uniwersytet Im. Adama Mickiewicza, Poznań; ⁵Zakład Hydrobiologii, Uniwersytet Im. Adama Mickiewicza, Poznań
katarzyna.pokajewicz@uni.opole.pl

W związku z rosnącą potrzebą ograniczania stosowania pestycydów i nawozów syntetycznych, coraz większą uwagę poświęca się biologicznym metodom ochrony roślin i tzw. zielonym nawozom. Jednym z obiecujących źródeł nawozów organicznych i bioregulatorów są glony. Gałęzatka kłębiasta (*Cladophora glomerata*) to powszechny glon słodkowodny z gromady zielenic, bytujący w rzekach i jeziorach o dużej zawartości składników odżywczych. Ze względu na intensywny wzrost i zdolność do tworzenia znacznej biomasy, *C. glomerata* stanowi potencjalne źródło nawozów organicznych i bioregulatorów [1,2].

Dotychczasowe badania wykazały korzystny efekt dodatku ekstraktu glonowego z *Cladophora glomerata* na wzrost *Lepidium sativum* [1]. Celem niniejszej pracy było zbadanie wpływu sproszkowanej biomasy glony *C. glomerata* na metabolizm tej rośliny modelowej. W eksperymentach porównano 7 wariantów: kontrolę oraz 3 suplementy: proszek *C. glomerata* z okrzemkami epifitycznymi (AP), płukane algi (bez okrzemek, AWD) oraz ziemię okrzemkową (DE), wszystkie w dwóch stężeniach 2 i 5 mg/ml. Materiał roślinny zamrożono, zliofilizowano i zhomogenizowano. Następnie poddano analizie LC-MS, obejmującej zarówno celowaną analizę fitohormonów, jak i niecelowaną analizę metabolomiczną.

Analiza metabolomiczna wykazała występowanie istotnych statystycznie, zróżnicowanych zmian metabolomicznych, zależnych od rodzaju i dawki zastosowanego preparatu. Największe zmiany zaobserwowano po użyciu najwyższej dawki glonów z okrzemkami (AP₅), następnie płukanych glonów (AWD₅). Analiza funkcjonalna ujawniła aktywację szlaku pentozofosforanowego, cyklu Calvina, metabolizmu fosforanu inozytolu, metabolizmu skrobi i sacharozy oraz metabolizmu galaktozy oraz metabolizmu galaktozy. Może to odpowiadać za intensywniejszy wzrost nadziemnych części roślin grupy AP₅. Rośliny tej grupy wykazywały największe wydłużenie części nadziemnych, najkrótsze korzenie spośród badanych wariantów oraz najwyższe stężenie izopentyloadeniny (iPA), hormonu, który wspomaga rozwój pędów. Nie zaobserwowano istotnych zmian w poziomie głównego glukozynolanu występującego w *L. sativum* – glukotropaeoliny (glukozynolanu benzyłowego), który był dominującym związkiem wykrywanym w trybie ujemnej jonizacji LC-MS. Szlak glukozynolanowy nie został aktywowany, co wraz z wynikami pozostałych przeprowadzonych analiz i pomiarów potwierdza brak oznak stresu u badanych roślin.

1. I. B. Hammouda et al., Sc. Rep., 2024, 14, 26614; 10.1038/s41598-024-74180-3.
2. Y-C. Lee et al., Adv. Mater. Res., 2013, 664, 259; 10.4028/www.scientific.net/AMR.664.259

Projekt ten jest finansowany w ramach grantu UMO-2021/41/B/NZ9/02584 pt. „Okrzemki epifityczne rosnące na słodkowodnych makroalgach jako źródło krzemu dostępnego dla roślin” przyznanego przez Narodowe Centrum Nauki.

Badanie ścieżek fragmentacji kannabinoidów kwasowych i obojętnych techniką wysokorozdzielczej spektrometrii mas

Radosław Porada, Małgorzata Herman, Wojciech Kołodziej, Wojciech Piekoszewski

Uniwersytet Jagielloński, Wydział Chemii, ul. Gronostajowa 2, 30-387 Kraków, Polska
radoslaw.porada@uj.edu.pl

Spektrometria mas jest techniką szeroko stosowaną do ustalania struktury cząsteczek nowo syntezowanych związków, identyfikacji substancji obecnych w badanych próbkach i ich oznaczania. Istotnym krokiem było opracowanie miękkich technik jonizacji, takich jak elektrorozpylanie i chemiczna jonizacja pod ciśnieniem atmosferycznym, które umożliwiają wydajną jonizację związków niestabilnych termicznie i umiarkowanie polarnych z wytworzeniem jonów parzystoelektronowych o niskiej energii wewnętrznej. Tym samym proces fragmentacji zachodzi w pomijalnym stopniu, co umożliwia pomiar masy wyjściowej cząsteczki. Użycie wymienionych wyżej źródeł jonów w połączeniu z tandemową spektrometrią mas pozwala ustalić lub potwierdzić strukturę badanych związków na podstawie widm fragmentacyjnych.

Przedmiotem badań były procesy fragmentacji, którym ulegają kannabinoidy kwasowe i obojętne w wysokorozdzielczym spektrometrze mas złożonym ze źródła jonów typu *elektrospray* oraz analizatora kwadrupolowego i czasu przelotu z umieszczoną pomiędzy nimi celą kolizyjną. Spektrometr ten był sprzężony z chromatografem nadkrytycznym, co umożliwiło rozdzielanie mieszaniny wzorców przed rejestracją widma. Zakres badań obejmował zbadanie wpływu szybkości przepływu rozpuszczalnika uzupełniającego, trybu jonizacji (ESI+ i ESI-), napięcia kapilary źródła, energii kolizji (CE) i czasu zbierania danych na pole powierzchni i kształt pików odpowiadających badanym kannabinoidom. Szczegółowej analizie poddano widma fragmentacyjne, w tym intensywność pików i wartości stosunku m/z . Dla kannabinoidów obojętnych wielokrotnie większe sygnały uzyskano przy użyciu jonizacji dodatniej, natomiast w przypadku kannabinoidów kwasowych lepsze wyniki otrzymano stosując jonizację ujemną, co wiąże się z łatwością utraty protonu przez grupę karboksylową. Widma zarejestrowane dla CBD, 9-THC i CBC, które są izomerami, były identyczne zarówno pod względem położenia pików jak i ich względnej intensywności. Analogiczne ścieżki fragmentacji zaobserwowano w przypadku THCV, a piki na widmie były przesunięte o 28,0313 Da, co odpowiada zastąpieniu łańcucha pentyłowego obecnego w 9-THC grupą propylową. Fragmentacja CBN, którego cząsteczka składa się z trzech skondensowanych pierścieni, obejmuje odłączenie podstawników. W przypadku CBDA, THCA i CBGA na widmach widoczne są piki odpowiadające utracie wody i grupy karboksylowej, a otrzymane struktury ulegają przemianom analogicznym do ich obojętnych odpowiedników. Zarejestrowane widma dowodzą, iż identyfikacja i oznaczanie kannabinoidów wymaga sprzężenia chromatografii ze spektrometrią mas celem ich uprzedniego rozdzielania.

1. A. Steckel, G. Schlosser, *Molecules* 2019, 24, 611.
2. F. Tolomeo, F. Russo, M.A. Vandelli, G. Biagini, A.L. Capriotti, A. Laganà, L. Carbone, G. Gigli, G. Cannazza, C. Citti, J. Pharm. Biomed. Anal. 2021, 203, 114215.
3. W. Kołodziej, M. Herman, W. Piekoszewski, R. Porada, *Microchem. J.* 2024, 203, 110930.

Badania zostały wykonane z użyciem sprzętu zakupionego z funduszy Unii Europejskiej w ramach Programu Operacyjnego Inteligentny Rozwój, Działanie 4.2. Grant numer POIR.04.02.00-00-D001/20, "ATOMIN 2.0 – Centrum badań materiałowych w skali ATOMowej dla Innowacyjnej gospodarki".

Archeometryczne badania nieznanych typariuszy średniowiecznych

Jędrzej Proch^{1,2,3}, Radosław Franczak⁴, Przemysław Niedzielski^{2,3}

¹ Wydział Archeologii, Uniwersytet im. Adama Mickiewicza w Poznaniu

² Zakład Chemii Analitycznej, Wydział Chemii, Uniwersytet im. Adama Mickiewicza

³ Interdyscyplinarna Grupa Badawcza „Archeometria”, Wydział Archeologii i Wydział Chemii, Uniwersytet im. Adama Mickiewicza w Poznaniu

⁴ Wydział Historii, Uniwersytet im. Adama Mickiewicza w Poznaniu

jedrzej.proch@amu.edu.pl

W przeciwieństwie do pieczęci, średniowieczne typariusze przetrwały do czasów współczesnych w ilości śladowej. Nietrwałość i przetapianie zużytych tłoków, w celu wtórnego użycia ich materiału spowodowało, że oficjalnie zachowało się tylko kilkanaście tłoków dla stanu rycerskiego, z których część znajduje się w muzeach. Pozostałe obiekty są znane jedynie z fotografii publikowanych na forach detektorystów lub na portalach aukcyjnych [1]. Niemniej, liczba odkrytych tłoków pieczętnych może być większa, ponieważ w wyniku nielegalnych poszukiwań istnieją znaleziska, które nigdy nie zostały zidentyfikowane i upublicznione. Należy też wymienić grupę typariuszy znajdujących się w rękach prywatnych kolekcjonerów, która jest nieujawniana z braku potrzeby szerszego prezentowania swoich zbiorów przez właścicieli (lub obawy przed kradzieżą). W ten sposób pokrzywdzone jest zwłaszcza środowisko naukowe, odcięte od dostępu i możliwości rozpoznania wartościowego materiału źródłowego.

Wobec powyższego, informacja od anonimowych kolekcjonerów o istnieniu czterech nieznanych średniowiecznych typariuszy okazała się niezwykle cenna. Według przekazów, tłoki pieczętnie miały pochodzić z powiatu kościańskiego w województwie wielkopolskim. Za zgodą właścicieli wykonano analizy obiektów z wykorzystaniem technik nieniszczących z zakresu chemii analitycznej, co w przypadku innych publikowanych średniowiecznych tłoków odbywało się niezwykle rzadko.

W badaniach wykorzystano ręczny spektrometr fluorescencji rentgenowskiej z dyspersją energii (EDXRF), Tracer 5g (Bruker, USA wyposażony w detektor SDD o dużej powierzchni (20 mm²) z okienkiem grafenowym 1 μm (o zdolności rozdzielczej 140 eV). Skorzystano z wbudowanych kalibracji, dostarczonych przez producenta (Alloys2, Ancient Bronze). Ponadto, w celu odczytania inskrypcji, wykonano zdjęcia awersów stempli tłoków pieczętnych za pomocą cyfrowego mikroskopu optycznego, VHX-7000, z obiektywem VH-Z20 (KEYENCE, Japonia).

1. M. Hlebionek [w:] Kałuski, T., Hlebionek, M., & Pokora, P. (red.), *Pieczęcie – typariusz i odcisk: Kulturowe i prawne odniesienia*, Katowice, 2023, s. 29-49.

P114**Od suszu po fusy – innowacyjne podejście do badania yerba mate**Anna Różewska, Jędrzej Proch, Przemysław Niedzielski*Zakład Chemii Analitycznej, Wydział Chemii, Uniwersytet im. Adama Mickiewicza,
ul. Uniwersytecka 8, 61-614 Poznań, Polska
jedrzej.proch@amu.edu.pl*

Yerba mate (*Ilex paraguariensis*) to napój przygotowywany z liści i gałązek ostrokrzewu paragwajskiego, który rośnie w kilku krajach Ameryki Południowej [1]. W ostatnich latach yerba mate zyskała popularność poza tradycyjnymi obszarami występowania, a jej spożycie rozprzestrzeniło się także na Europę i części Azji. Spowodowało to wzrost zainteresowania nie tylko wśród konsumentów, ale także wśród naukowców. Pomimo zgłaszanego wzrostu zainteresowania matrycą yerba mate naukowych brakuje ustandaryzowanej procedury parzenia yerba mate. W literaturze zazwyczaj stosuje się wrzątek [2,3], co nie jest preferowaną temperaturą do jej przygotowania, dlatego przyjęto nowatorskie podejście do badania i porównania różnicy temperatur (20°C vs. 80°C vs. 100°C) oraz rodzaju wody używanej do ekstrakcji [4]. Zaproponowano także trójstopniową ocenę zawartości wybranych pierwiastków w yerba mate, wykorzystując nowatorską procedurę przygotowania naparu opartą na dynamicznej ekstrakcji, zapewniającej zarówno łatwość przygotowania naparu, jak i odzyskiwania fusów, które mają potencjalne zastosowanie, np. jako nawóz. Ocena trzech etapów konsumpcji yerba mate – suchych liści, naparu i fusów – przyczyniła się do lepszego zrozumienia zachowania tej matrycy w oznaczaniu zawartości pierwiastków. Zaprezentowana procedura lepiej odzwierciedla naturalne warunki parzenia yerba mate niż ekstrakcja wspomagana ultradźwiękami. W celu oceny jej skuteczności porównano ją z uprzednią wspomnianą ekstrakcją wspomaganą ultradźwiękami (USN) [5]. Ekstrakcji dynamicznej poddano trzydzieści próbek różnych produktów yerba mate o zróżnicowanym pochodzeniu, składzie i rodzaju. Wszystkie próbki analizowano za pomocą równoczesnej optycznej spektrometrii emisyjnej z wzbudzeniem w plazmie indukcyjnie sprzężonej (ICP OES).

1. Janda, K.; et al., *Pol. J. Chem. Technol.* **2020**, 22, 54–60.
2. Pozebon, D.; Dressler, V.L.; Marcelo, M.C.A.; et al., *Food Addit. Contam. Part B* **2015**, 8, 215–220.
3. Ulbrich, N.C.M.; do Prado, L.L.; Barbosa, J.Z.; et al., *Biol. Trace Elem. Res.* **2022**, 200, 1455–1463.
4. Proch, J.; Różewska, A.; Orłowska, A.; Niedzielski, P., *Foods* **2023**, 12, 1072.
5. Różewska, A.; Proch, J.; Niedzielski, P., *Foods* **2024**, 13, 509.

Analiza występowania mikroplastiku w ściekach surowych i oczyszczonych z wykorzystaniem skaningowej mikroskopii elektronowej (SEM)

Zuzanna Prus^{1*}, Karolina Cwynar², Irena Brunarska³, Katarzyna Styszko²

¹*Katedra Techniki Ciepłej i Ochrony Środowiska, Wydział Inżynierii Metali i Informatyki Przemysłowej, Akademia Górniczo-Hutnicza im. Stanisława Staszica w Krakowie,*

²*Katedra Technologii Paliw, Wydział Energetyki i Paliw, Akademia Górniczo-Hutnicza im. Stanisława Staszica w Krakowie*

³*Laboratorium Mikroskopii Elektronowej Skaningowej i Mikroanalizy, Instytut Nauk Geologicznych, Wydział Geografii i Geologii, Uniwersytet Jagielloński
zprus@agh.edu.pl*

Mikroplastiki to cząstki polimerowe o rozmiarach do 5 mm, stanowiące jedno z najpowszechniejszych zanieczyszczeń środowiska wodnego, coraz częściej wykrywane również w ściekach. Dzięki dużej powierzchni właściwej i hydrofobowości mikroplastiki mogą adsorbować zanieczyszczenia organiczne i nieorganiczne, m.in. pestycydy czy związki farmaceutyczne [1,2]. Celem badania była identyfikacja mikroplastików w ściekach surowych i oczyszczonych z komunalnej oczyszczalni, z wykorzystaniem skaningowej mikroskopii elektronowej ze spektroskopią dyspersji energii (SEM-EDS). Próbkę przygotowano poprzez filtrację próżniową, separację gęstościową w nasyconym roztworze CaCl_2 oraz trawienie materii organicznej w 15% roztworze H_2O_2 . Otrzymane cząstki analizowano pod kątem wielkości, kształtu i morfologii. Analizy SEM-EDS wykonano za pomocą mikroskopu FE-SEM Hitachi SU8600 z detektorem Bruker XFlash 7 w Instytucie Nauk Geologicznych UJ. Obrazowanie prowadzono z użyciem sygnałów SE i BSE przy napięciu 15 keV i prądzie 10 μA . Badania wykazały obecność mikroplastiku w ściekach surowych i oczyszczonych, przy czym po oczyszczaniu zaobserwowano zmniejszone rozmiary cząstek. Mimo stosowania standardowych metod oczyszczania ścieków, mikroplastiki są w stanie przedostawać się nadal do środowiska, co podkreśla potrzebę oceny ich ryzyka ekologicznego i potencjalnego wpływu ekotoksykologicznego.

Literatura:

1. E. Costigan, A. Collins, M. D. Hatinoğlu, K. Bhagat, J. MacRae, F. Perreault, O. Apul, J. Hazard. Mater. Adv. 2022, 6, 100091.
2. K. Styszko, W. Bolesta, J. Worek, D. Kaleta, A. Nalepa, J. Pyssa, K. Cwynar, Z. Prus, L. Frydel, The Occurrence of Pharmaceuticals and Other Micropollutants in Wastewater Treatment Plants in the Aspect of Interaction with Microplastics, AGH University of Krakow, Kraków, Poland.

Projekt został sfinansowany ze środków Narodowego Centrum Nauki (grant nr 2022/45/B/ST10/02108).

Badania finansowane w ramach programu AGH Inicjatywa Doskonałości – Uczelnia Badawcza.

Badania wykonano na urządzeniu zakupionym dzięki dofinansowaniu z Priorytetowego Obszaru Badawczego POB Anthropocene (Projekt Flagowy Earth System Science Core Facility) w ramach Programu Strategicznego Inicjatywa Doskonałości w Uniwersytecie Jagiellońskim.

Analiza adsorpcji i desorpcji wybranych antybiotyków na powierzchni mikroplastiku

Justyna Pyssa¹, Laura Frydel¹, Dominika Uchmanowicz¹, Zuzanna Oracz¹, Xymena Badura², Katarzyna Styszko¹

¹ *Akademia Górniczo-Hutnicza im. Stanisława Staszica w Krakowie*

² *Instytut Nafty i Gazu – Państwowy Instytut Badawczy*

jpyssa@agh.edu.pl

Jednym z najistotniejszych zagrożeń XXI, które pojawiło się wraz z rozwojem współczesnej medycyny i gwałtownym wzrostem konsumpcji farmaceutyków, jest przenikanie substancji farmaceutycznych do środowiska przyrodniczego. Wśród nich szczególne miejsce zajmują antybiotyki, które, stosowane na szeroką skalę, przedostają się do środowiska, a ich obecność może prowadzić do poważnych zagrożeń. Pozostałości antybiotyków obecne w ściekach, glebie oraz wodach powierzchniowych i gruntowych świadczą o ich zdolności do długotrwałego utrzymywania się w środowisku oraz potencjalnym ryzyku kumulacji w łańcuchu pokarmowym [1].

Równocześnie narastającym problemem jest zanieczyszczenie środowiska mikroplastikiem, którego drobiny, o średnicy poniżej 5 mm i dużej powierzchni właściwej, wykazują zdolność do adsorbowania innych zanieczyszczeń, w tym farmaceutyków. Mikroplastik, powstający zarówno w wyniku degradacji większych odpadów plastikowych, jak i produkowany bezpośrednio w formie drobnych cząsteczek, jest obecny we wszystkich ekosystemach – od oceanów po gleby, a dzięki swoim właściwościom i strukturze, pełni rolę „nośnika” substancji szkodliwych [2]. Może on transportować niebezpieczne materiały na znaczne odległości, a procesy desorpcji, uwalniając substancje trujące w nowych miejscach, zwiększają ryzyko ich rozprzestrzeniania się i wnikania do kolejnych elementów środowiska [3].

Wzajemne oddziaływanie antybiotyków i mikroplastiku stanowi istotne zagrożenie, wymagające szczegółowej analizy mechanizmów związanych z procesami adsorpcji i desorpcji.

Poznanie dróg zanieczyszczenia środowiska naturalnego farmaceutykami, zrozumienie mechanizmów oddziaływania leków na otoczenie i identyfikacja zagrożeń, jakie te oddziaływania za sobą niosą umożliwi opracowanie rozwiązań, które będą miały na celu w przyszłości ograniczenie przenikania farmaceutyków do środowiska oraz redukcję ich obecności w naturalnych ekosystemach.

Badania finansowane w ramach programu AGH Inicjatywa Doskonałości – Uczelnia Badawcza.

1. A. Zabłotni, A. Jaworski, Postępy Hig Med Dosw 2014; 68: 1040-1049
2. K. Styszko, W. Bolesta, J. Worek, Z. Prus, K. Cwynar, J. Pyssa, D. Uchmanowicz, L. Frydel, A.P. Daso, B. Kasprzyk-Hordern. Energy Reports (in press)
3. K. Styszko, W. Bolesta, J. Worek, D. Kaleta, A. Nalepa, J. Pyssa, K. Cwynar, Z. Prus, L. Frydel EGU24-20853, <https://doi.org/10.5194/egusphere-egu24-20853>

P117

Ocena potencjału terapeutycznego nowych pochodnych pirydyno-tiosemikarbazonu: od badań *in silico* po aktywność przeciwbakteryjną i cytotoksyczną

Anita Raducka¹, Ewelina Fornal¹, Marcin Świątkowski¹, Anna Gajda², Edyta Kordialik-Bogacka³, Sylwia Ścieszka³, Marek Smoluch⁴, Mateusz Jędrzejec⁵, Paweł Szymański^{5,6}, Ewa Poleszak⁷, Monika Pitucha⁸, Agnieszka Czyłkowska¹

¹*Instytut Chemii Ogólnej i Ekologicznej, Wydział Chemiczny, Politechnika Łódzka, ul. Żeromskiego 116, 90-924 Łódź, Polska*

²*Instytut Chemii Organicznej, Wydział Chemiczny, Politechnika Łódzka, ul. Żeromskiego 116, 90-924 Łódź, Polska*

³*Instytut Technologii Fermentacji i Mikrobiologii, Wydział Biotechnologii i Nauk o Żywności, Politechnika Łódzka, ul. Wólczańska 171/173, 90-924 Łódź, Polska*

⁴*Wydział Materiałoznawstwa i Ceramiki, Akademia Górniczo-Hutnicza, ul. Mickiewicza 30, 30-059 Kraków, Polska*

⁵*Katedra Chemii Farmaceutycznej, Analizy Leków i Radiofarmacji, Wydział Farmaceutyczny, Uniwersytet Medyczny w Łodzi, 90-151 Łódź, Polska*

⁶*Katedra Radiobiologii i Ochrony Radiologicznej, Wojskowy Instytut Higieny i Epidemiologii, 01-163 Warszawa, Polska*

⁷*Katedra i Zakład Farmacji Stosowanej i Społecznej, Wydział Farmaceutyczny, Uniwersytet Medyczny w Lublinie, ul. Chodzki 1, 20-093 Lublin, Polska*

⁸*Samodzielna Pracownia Radiofarmacji, Wydział Farmaceutyczny, Uniwersytet Medyczny w Lublinie, ul. Chodzki 4a, 20-093 Lublin, Polska*
anita.raducka@p.lodz.pl

Przedmiotem niniejszej pracy była synteza i ocena aktywności biologicznej nowej serii pochodnych pirydyno-tiosemikarbazonu. Zsyntezowano sześć związków (C–C5) poprzez kondensację 4-pirydynokarboksyaldehydu z odpowiednimi tiosemikarbazydami, podstawionymi atomami chloru w różnych pozycjach pierścienia fenylogo. Strukturę chemiczną uzyskanych produktów potwierdzono za pomocą spektrometrii masowej, spektroskopii FTIR oraz spektroskopii NMR.

Przeprowadzone symulacje dokowania molekularnego wskazały na potencjalne oddziaływania zidentyfikowanych związków z dwoma celami biologicznymi: regulatorem transkrypcji *Listeria monocytogenes* (PrfA) oraz kompleksem topoizomerazy II beta. Oceniono aktywność przeciwbakteryjną wobec wybranych szczepów bakterii Gram-dodatnich i Gram-ujemnych, stwierdzając najwyższą skuteczność przeciwko *Bacillus cereus*. Analiza właściwości farmakokinetycznych ADME *in silico* sugeruje brak penetracji bariery krew-mózg, umiarkowany stopień wchłaniania żołądkowo-jelitowego oraz umiarkowaną rozpuszczalność wodną badanych związków.

Potencjał antyoksydacyjny określono za pomocą testów ABTS, DPPH oraz ORAC-FL, spośród których związki C5 wykazały najwyższą aktywność. Badania cytotoksyczności wobec komórek ludzkiego raka płuc (linia A549) wykazały, że związki C1 oraz C4 cechują się najsilniejszym działaniem antyproliferacyjnym.

P118

Zastosowanie nowoczesnych sorbentów typu AttractSPE®NON-TARGET SCREENING w ekstrakcji nowo pojawiających się zanieczyszczeń z wodnych próbek środowiskowych

Anna Rojewska¹, Magda Caban¹, Klaudia Godlewska¹, Paweł Rostkowski²,
Anna Białk-Bielińska¹

¹Katedra Analizy Środowiska, Wydział Chemii UG, ul. Wita Stwosza 63, 80-308 Gdańsk

²NILU, Instituttveien 18, 2007 Kjeller, Norwegia

anna.rojewska@phdstud.ug.edu.pl

Nowo pojawiające się zanieczyszczenia to substancje chemiczne i mikroorganizmy, które nie są rutynowo monitorowane w środowisku, a które mogą mieć negatywny wpływ na zdrowie ludzi czy ekosystemy. Do tej grupy zanieczyszczeń zaliczane są pestycydy, substancje zaburzające gospodarkę hormonalną, pozostałości farmaceutyczne i produkty ich przemian. Ich obecność m. in. w wodach powierzchniowych i podziemnych stanowi rosnący problem, a w Polsce wiedza na ten temat jest nadal ograniczona [1]. Dotychczasowe badania koncentrowały się głównie na wybranych grupach zanieczyszczeń, dając jedynie ogólny zarys istniejącego problemu. Wynika to między innymi z faktu stosowania metod ekstrakcji właściwych tylko dla danej grupy związków. Obecnie stosowane sorbenty, oparte na kopolimerach N-winylopirolidonu i diwinylobenzenu (Oasis HLB) oraz kopolimerach styrenu i diwinylobenzenu (Strata-X), skutecznie zatrzymują związki o szerokim spektrum polarności, ale ich ograniczenia w ekstrakcji substancji bardzo polarnych jak i związków silnie hydrofobowych prowadzą do utraty niektórych analitów podczas procesu przygotowywania próbek. Dlatego głównym celem przeprowadzonych badań było opracowanie skutecznej metody ekstrakcji fazy stałej (SPE) próbek wody, odpowiedniej dla szerokiego zakresu zanieczyszczeń o różnych właściwościach fizykochemicznych. Przetestowano sorbenty łączące mechanizmy hydrofobowe, hydrofilowe i wymiany jonowej, których wydajność porównano z rutynowo stosowanym sorbentem Oasis HLB. Sprawdzone również wydajność różnych procedur ekstrakcji, różniących się zarówno pH badanych próbek, jak i rodzajem rozpuszczalnika użytego do etapu elucji analitów. Metoda charakteryzująca się najlepszą efektywnością została wykorzystana do analizy próbek środowiskowych tj. wód powierzchniowych i podziemnych. Badanie te prowadzone były w trybie analiz celowanych (z ang. *target analysis*), w celu określenia wydajności metod ekstrakcji. W przyszłości planuje się zastosowanie opracowanej procedury również do analiz niecelowanych (z ang. *non-target analysis*) z wykorzystaniem techniki chromatografii cieczowej sprzężonej z wysokorozdzielczym spektrometrem mas. Dodatkowo, zastosowane metody analityczne oceniono pod kątem ich wpływu na środowisko przy wykorzystaniu narzędzia AGREEprep [2].

1. K. Ślósarczyk, S. Jakóbczyk-Karpierz, J. Różkowski, A. J. Witkowski, Occurrence of pharmaceuticals and personal care products in the water environment of Poland: A review, *Water* 13(16) (2021) 2283, doi: <https://doi.org/10.3390/w13162283>
2. W. Wojnowski, M. Tobiszewski, F. Pena-Pereira, E. Psillakis, AGREEprep - Analytical Greenness Metric for Sample Preparation, *TrAC, Trends Anal. Chem.* 149 (2022) 116553, doi: <https://doi.org/10.1016/j.trac.2022.116553>

Ocena efektywności wybranych metod ekstrakcji frakcji lipidowych zachowanych w ceramice pradziejowej

Kamila Ochman, Angelina Rosiak, Joanna Kałużna-Czaplińska

*Instytut Chemii Ogólnej i Ekologicznej, Politechnika Łódzka, Żeromskiego 116, 90-924 Łódź
angelina.rosiak@p.lodz.pl*

Przygotowanie próbek do analizy pozostałości organicznych w ceramice pradziejowej stanowi kluczowy etap badań, warunkujący wiarygodność i precyzję uzyskiwanych wyników. Szczególnie istotnym elementem tego procesu jest ekstrakcja, która pozwala na izolację związków organicznych zachowanych w porowatej strukturze ceramiki. W zależności od zastosowanej metody, z ceramiki pradziejowej można ekstrahować różnorodne klasy związków organicznych, które odzwierciedlają zarówno zawartość naczyń, jak i procesy ich użytkowania. Wśród nich mogą być: wolne kwasy tłuszczowe, sterole roślinne i zwierzęce, pozostałości białkowe, związki aromatyczne, kwasy dikarboksylowe [1-3].

Celem niniejszej pracy było porównanie wybranych metod ekstrakcji pozostałości organicznych zachowanych w glinianych naczyniach archeologicznych. Do izolacji związków organicznych zastosowano dwie procedury: ekstrakcję mieszaniną dichlorometanu i metanolu, prowadzoną zarówno w aparacie Soxhleta, jak i z użyciem ultradźwięków, oraz ekstrakcję z wykorzystaniem roztworu kwasu siarkowego w metanolu również wspomaganą ultradźwiękami. Następnie otrzymane ekstrakty poddano silylacji (BSTFA/TCMS), po czym przeanalizowano je za pomocą chromatografii gazowej łączonej ze spektrometrią mas (GC-MS). Wyniki analiz pokazują, że ekstrakcja z użyciem organicznych rozpuszczalników umożliwia uzyskanie ekstraktu bogatego głównie w wolne kwasy organiczne, zwłaszcza kwasy tłuszczowe oraz kwasy dikarboksylowe. Z kolei zastosowanie metanolowego roztworu kwasu siarkowego pozwala na ekstrakcję także bardziej złożonych lipidów, takich jak triacyloglicerole oraz diacyloglicerole.

1. J. Kałużna-Czaplińska et al., Crit. Rev. Anal. Chem. 2016, 46, 67.
2. A. Irto et al., Molecules 2022, 27, 3451.
3. A. Rosiak et al., Annu. Rev. Mater. Res. 2025, 55.

Badania pozostałości mleka zachowanych w ceramice doświadczalnej – opracowanie metody oznaczania produktów hydrolizy cukrów mlecznych

Agata Wojtaszek, Angelina Rosiak, Joanna Kałużna-Czaplińska

*Instytut Chemii Ogólnej i Ekologicznej, Politechnika Łódzka, Żeromskiego 116, 90-924 Łódź
angelina.rosiak@p.lodz.pl*

Badania pozostałości archeologicznych mleka oraz jego przetworów to jedno z wielu aspektów badań prowadzących do rekonstrukcji diety naszych przodków. Jak dotąd najstarsze odkryte historyczne ślady przetwórstwa mleka na terenach dzisiejszej Polski pochodzą z Kujaw i datowane są na późną epokę kamienia - okres neolitu [1, 2]. Jednakże na całym świecie prowadzi się podobne badania pozwalające określić początki spożycia tego typu produktów. Analizy skupiają się na oznaczeniach izotopowych wybranych kwasów tłuszczowych – kwasu stearynowego i kwasu palmitynowego oraz badaniach porównawczych. Możliwe jest także opracowanie profili chromatograficznych związków charakterystycznych dla badanych pozostałości [3, 4]. Wśród oznaczanych związków mogą być białka (kazeiny) i cukry mleczne (laktoza), które są jednymi z głównych składników mleka.

Celem prezentowanych badań było opracowanie procedury oznaczania cukrów mlecznych w archeologicznych pozostałościach organicznych. W ramach pracy przygotowano doświadczalne pozostałości mleka surowego oraz gotowanego we współczesnych naczyniach glinianych. Po wysuszeniu próbki naczyń rozdrobniono i poddano ekstrakcji rozpuszczalnikowej wspomaganej ultradźwiękami. Otrzymany ekstrakt po odparowaniu poddano hydrolizie kwasowej, a następnie silylacji (BSTFA, MTBSTFA). Analizy przygotowanych próbek przeprowadzono z wykorzystaniem chromatografii gazowej łączonej ze spektrometrią mas (GC-MS). Wyniki analiz pozostałości doświadczalnych mleka pozwoliły na opracowanie ich profilu cukrowego. Obok typowych produktów hydrolizy laktozy (glukoza i galaktoza) oznaczono szereg ich pochodnych, które mogą być niezwykle pomocne w identyfikacji śladów cukrów mlecznych w próbkach archeologicznych.

1. M. Salque et al., Nature 2013, 493, 522.
2. M. Evans M et al., R. Soc. Open Sci. 2023, 10, 230124.
3. N. Tarifa-Mateo et al. Archaeol. Anthropol. Sci. 2024, 16, 101.
4. E. Casanova et al., PLOS ONE 2024, 19, e0306647.

Badania finansowane przez Narodowe Centrum Nauki w ramach działania naukowego „Na tropie pradziejowych śladów mleka - chromatograficzna charakterystyka wzorników pozostałości produktów mlecznych” (2024/08/X/HS3/00855).

Opracowanie metody LC-MS do analizy profilu oligosacharydów w mleku kobiecym na potrzeby badań nad żywieniem niemowląt

Marcelina Rusin^{1,2}, Małgorzata Gołąb², Justyna Dobrowolska-Iwanek³,
Michał Woźniakiewicz²

¹Uniwersytet Jagielloński, Szkoła Doktorska Nauk Ścisłych i Przyrodniczych, Kraków

²Uniwersytet Jagielloński, Wydział Chemii, Zakład Chemii Analitycznej, Kraków

³Uniwersytet Jagielloński Collegium Medicum, Wydział Farmacji, Zakład Bromatologii, Kraków
marcelina.rusin@doctoral.uj.edu.pl

Mleko ludzkie to optymalne źródło pożywienia dla niemowląt, dostarczające niezbędnych składników do ich wzrostu i rozwoju. Oligosacharydy mleka ludzkiego (HMO) będące złożonymi glikanami, stanowią trzecią pod względem ilości frakcję w mleku kobiecym, ustępując jedynie laktozie i lipidom [1]. HMO są odporne na trawienie i docierają do jelit w niemal niezmienionej formie, gdzie pełnią przede wszystkim funkcję prebiotyków dla rozwoju zdrowej mikrobioty jelitowej, selektywnie wzmacniając bifidogenne bakterie jelitowe. Głównymi metabolitami fermentacji HMO są krótkołańcuchowe kwasy tłuszczowe (SCFA), które wpływają m.in. na dojrzewanie komórek nabłonka jelitowego i poprawiają funkcje bariery jelitowej [2]. Ponadto, HMO wspierają ochronę organizmu przed infekcjami dzięki właściwościom antyadhezyjnym i przeciwdrobnoustrojowym, a także przenikając do krwioobiegu odgrywają istotną rolę w rozwoju mózgu [3,4].

Niniejsza praca przedstawia opracowanie metody chromatografii cieczowej sprzężonej z tandemową spektrometrią mas (UHPLC-MS/MS) do analizy profilu oligosacharydów w mleku ludzkim. Ze względu na dużą polarność analitów zastosowano kolumnę amidową. Natomiast objęcie analizami HMO będących izomerami wymusiło optymalizację elucji gradientowej pozwalającej na rozdzielenie dziesięciu związków, w tym czterech grup izomerów. W toku badań dobrano optymalne parametry aparaturowe, w tym parametry źródła jonów oraz warunki fragmentacji, aby zapewnić wysoką intensywność i dobrą powtarzalność sygnałów. Opracowana metoda umożliwia analizę wybranych HMO w próbkach mleka ludzkiego w czasie krótszym niż 16 min, a w połączeniu z efektywną i prostą procedurą przygotowania próbki, pozwala na ich oznaczanie na fizjologicznych poziomach stężeń. W kolejnych etapach badań, opracowana metoda pozwoli na uzyskanie profilu HMO w próbkach mleka pozyskanych od licznej, zrekrutowanej grupy kobiet, umożliwiając zbadanie zmienności w zawartości HMO w zależności od czynników takich jak, m.in. faza laktacji, czy indywidualne aspekty zdrowotne.

1. S. Thurl, M. Munzert, G. Boehm, C. Matthews, B. Stahl, Nutrition Reviews. 2017, 75, 920-933
2. W. Sun, L. Tao, C. Qian, P. Xue, S. Du, Y. Tao, Front. Cell. Infect. Microbiol. 2025, 14, 1386421
3. L. Bode, Early Hum. Dev. 2015, 91, 619-622
4. C. Walsh, J.A. Lane, D. van Sinderen, R.M. Hickey, JFF. 2020, 72, 104074

Badania wykonano przy wsparciu finansowym Wydziału Chemii w ramach Programu Strategicznego Inicjatywa Doskonałości w Uniwersytecie Jagiellońskim.

Projekt V4 Summer School on Smart Analytical Science – doskonalenie zawodowe analityków w krajach obszaru V4

Marcelina Rusin^{1,2}, Małgorzata Gołąb², Marcin Wieczorek², Michał Woźniakiewicz²

¹Uniwersytet Jagielloński, Szkoła Doktorska Nauk Ścisłych i Przyrodniczych, Kraków

²Uniwersytet Jagielloński, Wydział Chemii, Zakład Chemii Analitycznej, Kraków
marcelina.rusin@doctoral.uj.edu.pl, michal.wozniakiewicz@uj.edu.pl

Projekt V4 Summer School on Smart Analytical Science (V4SSSAS) to międzynarodowa inicjatywa współtworzona przez instytucje naukowe z Czech, Węgier, Polski i Słowacji, finansowana w ramach Funduszu Wyszehradzkiego¹. Projekt połączył sześć wiodących instytucji: Uniwersytet Jagielloński (Polska, lider projektu), Uniwersytet Karola (Czechy), Uniwersytet Warszawski (Polska), Politechnikę Gdańską (Polska), Instytut Chemii Analitycznej Czeskiej Akademii Nauk (Czechy), Uniwersytet Panoński w Veszprém (Węgry) oraz Uniwersytet Komeńskiego w Bratysławie (Słowacja). Celem projektu było podniesienie kompetencji młodych naukowców i studentów w zakresie nowoczesnej, zrównoważonej i zminiaturyzowanej analityki chemicznej poprzez realizację seminariów online, stacjonarnej szkoły letniej i udostępnienie otwartej platformy e-learningowej na platformie Moodle².

W trakcie seminariów omówiono m.in. systemy przepływowe i analizy sekwencyjnej, urządzenia *lab-on-paper*, elektroforezę kapilarną, automatyzację przygotowania próbek oraz wykorzystanie elektroniki DIY w analizie chemicznej. Wszystkie seminaria zostały nagrane i są dostępne online na platformie elearningowej. Letnia szkoła, zorganizowana w Pobierowie nad Bałtykiem, zgromadziła uczestników z krajów V4 i obejmowała wykłady oraz warsztaty prowadzone przez ekspertów. Dotyczyły one m.in. zielonej chemii analitycznej, urządzeń przenośnych, mikrofluidyki, przygotowania tekstów naukowych oraz budowy własnych prototypów aparatury analitycznej. Materiały z zajęć również zostały udostępnione na platformie.

Po zakończeniu aktywnej fazy projektu, Platforma e-learningowa nadal funkcjonuje i oferuje dostęp do materiałów, nagrań oraz konsultacje z ekspertami. Projekt V4SSSAS wzmacnia współpracę regionalną, wspiera rozwój zawodowy młodych naukowców oraz promuje nowoczesne rozwiązania w chemii analitycznej.

1. Project V4 Summer School on Smart Analytical Science - V4SSSAS, <https://v4sssas.project.uj.edu.pl/>
2. Rejestracja użytkownika platformy elearningowej, <https://forms.office.com/e/rAk3pU2rtq>.

Projekt (Project id.22310207) jest współfinansowany przez rządy Czech, Węgier, Polski i Słowacji w ramach Grantów Wyszehradzkich Międzynarodowego Funduszu Wyszehradzkiego. Misją funduszu jest promowanie idei zrównoważonej współpracy regionalnej w Europie Środkowej.

Wpływ substancji ochronnych na efekt matrycy w wielopozostałościowej metodzie oznaczania 236 pestycydów techniką GC-MS/MS

dr Ewa Rutkowska, prof. dr hab. Bożena Łozowicka, dr hab. Piotr Kaczyński, prof. IOR-PIB,

dr Izabela Hrynko, dr Magdalena Jankowska, dr Piotr Iwaniuk

*Instytut Ochrony Roślin - Państwowy Instytut Badawczy, Terenowa Stacja Doświadczalna,
ul. Chełmońskiego 22, 15-195 Białystok
e.rutkowska@iorpib.poznan.pl*

Wielopozostałościowe metody oznaczania pestycydów w produktach roślinnych stanowią podstawę nowoczesnych analiz śladowych. Jednym z kluczowych wyzwań, szczególnie przy analizie złożonych matryc roślinnych techniką chromatografii gazowej, jest minimalizacja efektu matrycy (ME), który może prowadzić do wzmocnienia lub tłumienia intensywności sygnału analitycznego, w rezultacie zafałszowania wyniku¹. W celu jego redukcji, jedną ze strategii, jest zastosowanie substancji ochronnych dodanych na etapie przygotowania próbek, bezpośrednio do ekstraktu lub wprowadzonych do kolumny przed właściwymi analizami². Celem badań była ocena wpływu wybranych substancji ochronnych na efekt matrycy w wielopozostałościowej metodzie oznaczania 236 pestycydów o zróżnicowanych właściwościach fizyko-chemicznych techniką GC-MS/MS w zróżnicowanych matrycach warzyw charakteryzujących się dużą zawartością wody i naturalnych pigmentów: buraki ćwikłowe, marchew, koper, papryka, szpinak i sałata. Wytypowano cztery substancje ochronne: 3-etoksy-1,2-propanediol, glukonolakton, D-sorbitol, oraz kwas szikimowy, z których sporządzono mieszaninę. Wyniki badań własnych wskazują, że zastosowanie protektantów wprowadzonych bezpośrednio do kolumny przed właściwymi analizami, pozwala istotnie zredukować zmienność sygnału. Jednakże, spośród szerokiej grupy pestycydów, niektóre związki polarne (acefat), o masie cząsteczkowej powyżej 400g/mol (propachizafop) czy karbaminianowe (np. karbaryl), nadal charakteryzowały się silnym wzmocnieniem i tłumieniem sygnału (-50%>ME>50%). Zaobserwowano przypadki, w których indywidualne substancje ochronne przeciwdziałały interakcjom badanych analitów z miejscami aktywnymi dozownika i kolumny, poprawiając intensywność ich sygnału. Dodanie protektantów o podobnych właściwościach fizyko-chemicznych do oznaczanych analitów poprawiło jakość wyników. Dodatek lotnego i polarnego 3-etoksy-1,2-propanodiolu wpłynął na poprawę sygnału dichlorfosu i 2-fenylofenolu, glukonolaktonu i D-sorbitolu - związków chloroorganicznych oraz fozalonu, kwas szikimowy znacząco poprawił sygnały związków niestabilnych w środowisku zasadowym: chlorotalonilu, dichlofluanidu czy tolilofluanidu. Zastosowanie substancji ochronnych stanowi skuteczne narzędzie w kontekście ograniczenia efektu matrycy, nie mniej jednak ich dobór wymaga indywidualnego podejścia w zależności od charakterystyki analizowanej matrycy oraz właściwości fizyko-chemicznych badanych pestycydów.

1. M. Bulaić Nevistić, M. Kovač Tomas, *Foods* 2023, 12, 3991.
2. E. Rutkowska, B. Łozowicka, P. Kaczyński, *Food Chem.* 2019, 279, 20-29.

Problem jakości powietrza wewnętrznego na przykładzie placówek opieki nad osobami starszymi i opieki nad dziećmi

Małgorzata Rutkowska, Natalia Jatkowska, Mariusz Marć, Bożena Zabiegała

*Politechnika Gdańska, Katedra Chemii Analitycznej, ul. Narutowicza 11/12, 80-233 Gdańsk
malgorzata.rutkowska@pg.edu.pl*

Zgodnie z informacjami udostępnionymi przez Światową Organizację Zdrowia, zanieczyszczone powietrze, jest przyczyną siedmiu milionów przedwczesnych zgonów na całym świecie. Wciąż jednak w społeczeństwie panuje przeświadczenie, że największe ryzyko dla zdrowia człowieka płynie z oddychania powietrzem atmosferycznym, pomijając istotność jakości powietrza wewnętrznego, które może być zanieczyszczone w podobnym stopniu lub nawet w większym niż powietrze zewnętrzne. Jest to o tyle istotne, iż szacuje się, że człowiek przeciętnie spędza ok. 90% swojego czasu w pomieszczeniach wewnętrznych. W społeczeństwie można wyróżnić dwie podgrupy szczególnie podatne na niekorzystny wpływ, jaki wywiera zanieczyszczone powietrze na organizm człowieka, są to dzieci, oraz osoby starsze. Dzieci, ponieważ ich układ oddechowy, nerwowy czy odpornościowy nie jest w pełni rozwinięty, oraz osoby starsze nie tylko ze względu na osłabiony układ immunologiczny ale również ze względu na istotny stopień narażenia na kontakt z kurzem i materią zawieszoną czy długi czas przebywania w pomieszczeniach zamkniętych takich jak sale domów opieki, przedszkoli i żłobków.

Głównym celem przeprowadzonych badań była kompleksowa ocena stopnia narażenia osób starszych i dzieci na obecność cząstek materii zawieszonych, lotnych związków organicznych i dwutlenku węgla w powietrzu wewnętrznym. Badania prowadzone były dwutorowo: w czasie rzeczywistym, bezpośrednio w placówkach, za pomocą dedykowanego przenośnego sprzętu pomiarowego, oraz w laboratorium, gdzie pobrane próbki powietrza zostały poddane wieloczynnikowej analizie. Placówki będące obiektem badań zlokalizowane były w różnych regionach Polski i zostały wyselekcjonowane na podstawie stopnia zurbanizowania, zalesienia i zanieczyszczenia powietrza atmosferycznego.

Zanieczyszczenia mikrobiologiczne środowiska wewnętrznego placówek opieki nad osobami starszymi i dziećmi – zagrożenia patogenne i alergizujące

Martyna Mroczyńska-Szeląg¹, Natalia Jatkowska², Małgorzata Rutkowska², Mariusz Marć²,
Bożena Zabiegała², Anna Brillowska-Dąbrowska¹

¹Politechnika Gdańska, Katedra Biotechnologii i Mikrobiologii, ul. Narutowicza 11/12, 80-233 Gdańsk

²Politechnika Gdańska, Katedra Chemii Analitycznej, ul. Narutowicza 11/12, 80-233 Gdańsk
natalia.jatkowska@pg.edu.pl

Celem badania była identyfikacja patogennych i alergennych mikroorganizmów w powietrzu wewnętrznym wybranych ośrodków opieki nad osobami starszymi oraz przedszkoli. Próbkę pobrano w czterech domach opieki oraz dwóch przedszkolach (Poznań i Warszawa), a następnie poddano analizie mikrobiologicznej z wykorzystaniem metod hodowlanych oraz identyfikacji molekularnej.

Na podstawie uzyskanych wyników stwierdzono, że 28,5% zidentyfikowanych mikroorganizmów to patogeny klinicznie istotne, 25,7% to silne alergeny, a 45,8% to drobnoustroje środowiskowe. Główne czynniki sprzyjające ich obecności to wilgoć, niepoprawnie działająca wentylacja oraz niewystarczająca dezynfekcja.

W środowisku wewnętrznym jednego z domu opieki wykryto obecność wielolekoopornego *Acinetobacter baumannii* oraz metycylinoopornego *Staphylococcus hominis*, wskazując na ryzyko infekcji szpitalnych. W innych domach opieki dominowały grzyby toksynotwórcze (*Aspergillus fumigatus*, *Fusarium* spp.) oraz silne alergeny (*Cladosporium* spp., *Penicillium* spp.), stwarzające zagrożenie dla pacjentów z immunosupresją. W przedszkolach zidentyfikowano głównie grzyby alergizujące. Dodatkowo wykryto *Bacillus pumilus* – bakterię odporną na procesy sterylizacji.

Z analizy danych wynika, że w badanych placówkach występują drobnoustroje patogenne i alergenne, co stanowi zagrożenie dla zdrowia osób wrażliwych. Ryzyko to jest szczególnie wysokie w przypadku domów opieki, gdzie wykryto grzyby toksynotwórcze.

Platforma analityczna do kompleksowej charakterystyki nanocząstek selenu oraz badania mechanizmu ich syntezy

Magdalena Borowska¹, Joanna Pszczoła¹, Katarzyna Pawlak¹, Lena Ruzik¹, Jesse Namu Ombugadu¹, Krzysztof Jankowski¹

¹Katedra Chemii Analitycznej, Wydział Chemiczny Politechnika Warszawska, ul. Noakowskiego 3, 00-664 Warszawa
lena.ruzik@pw.edu.pl

W ostatnich latach obserwuje się rosnące zainteresowanie nanomateriałami (NPs) i ich zastosowaniem w życiu codziennym. Kluczowe dla oceny bezpieczeństwa i funkcjonalności NPs w układach biologicznych i środowiskowych jest dokładne scharakteryzowanie ich właściwości fizykochemicznych. Otrzymanie NPs o pożądanych cechach zależy w dużej mierze od zastosowanej metody syntezy oraz modyfikacji powierzchni. Dlatego niezbędna jest kompleksowa charakterystyka NPs obejmująca, m.in. określenie rozmiaru, stężenia liczbowego, czy właściwości powierzchni. W celu określenia zależności między strukturą a funkcją NPs, proponujemy zastosowanie zintegrowanej platformy analitycznej opartej na technikach spektrometrycznych, umożliwiającej kompleksową ocenę ich parametrów.

W przeprowadzonych badaniach opracowano metodę syntezy nanocząstek selenu (SeNPs) o wysokiej selektywności pod względem rozmiaru. Proces, wspomagany promieniowaniem mikrofalowym, zgodny z zasadami zielonej syntezy, przeprowadzono w ciągu zaledwie kilku minut z użyciem łatwo dostępnych bioreagentów, takich jak sok lub ekstrakt z limonki i/lub pomarańczy. W badaniach zastosowano technikę sp-ICP-MS/MS do monitorowania wpływu stężenia prekursora Se ($80\text{--}400\text{ mg L}^{-1}$), rodzaju i ilości ekstraktu ($10\text{--}50\%$ v/v), czasu reakcji ($10\text{--}20$ minut) oraz mocy mikrofal ($90\text{--}180\text{ W}$) na rozmiar i stężenie liczbowe otrzymanych nanostruktur o sferycznym kształcie. Odpowiedni dobór parametrów prowadzenia procesu pozwoliło na kontrolę wielkości SeNPs ($70\text{--}250\text{ nm}$). Wykorzystanie tandemowej spektrometrii mas pozwala przede wszystkim na wyeliminowanie interferencji poliatomowych ($^{40}\text{Ar}^{40}\text{Ar}^+$) mających wpływ na wynik oznaczenia ^{80}Se i obniżenie granicy wykrywalności rozmiaru NPs.

Potwierdzono, że parametry procesu syntezy znacząco wpływają na nukleację i szybkość wzrostu NPs. Do identyfikacji kluczowych związków odpowiedzialnych za redukcję jonów Se oraz stabilizację i funkcjonalizację SeNPs wykorzystano technikę HPLC-ESI-MS/MS. Wyniki analizy jednoznacznie wskazały, że ekstrakty ze skórek, bogate w kwas kawowy, posiadają silniejsze warunki redukujące niż soki, co wpływa na mechanizmy syntezy SeNPs. Dodatkowo, po raz pierwszy przeprowadzono kompleksową ocenę wpływu modyfikacji powierzchni SeNPs na proces ich zdolności do adsorpcji jonów kadmu, co pozwoliło na wypełnienie istotnych luk w wiedzy dotyczących zależności między mechanizmami syntezy, funkcjonalnością nanocząstek oraz ich właściwościami adsorpcyjnymi [1]. Największą wydajnością wiązania Cd charakteryzowały się nanocząstki modyfikowane związkami obecnymi w ekstrakcie ze skórki limonki. Obecność związków bogatych w hydrofobowe grupy wiążące metale, umożliwia tworzenie wielofunkcyjnej otoczki wokół NPs, zwiększając tym samym ich aktywność chemiczną.

1. M. Borowska i in., praca wysłana do czasopisma Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects – w recenzji

Badania były finansowane ze środków Politechniki Warszawskiej w ramach Programu Inicjatywa Doskonałości – Uczelnia Badawcza (IDUB)

Optymalizacja ekstrakcji TNT, RDX i HMX z matryc roślinnych z wykorzystaniem techniki QuEChERS, enzymów i sztucznej inteligencji

Inga Sowik, Lena Ruzik

*Katedra Chemii Analitycznej, Wydział Chemiczny, Politechnika Warszawska,
ul. Noakowskiego 3, 00-664 Warszawa
lena.ruzik@pw.edu.pl*

W związku z rosnącym problemem skażenia środowiska w regionach pokonfliktowych, w szczególności gleb rolniczych, konieczne było opracowanie skutecznego postępowania analitycznego pozwalającego na wykrycie śladowych ilości materiałów wybuchowych akumulowanych w roślinach. Przedstawiono opracowanie i optymalizację metody ekstrakcji materiałów wybuchowych klasy wojskowej—trotylu (TNT, trinitrotoluen), heksogenu (RDX, cyklonit) i oktogenu (HMX, oktojen)—z matryc roślinnych, z wykorzystaniem połączenia modelowania statystycznego i algorytmów sztucznej inteligencji. Opracowana metodologia łączy klasyczne rozpuszczalniki organiczne (acetonitryl, metanol) z ekstrakcją wspomaganą enzymatycznie. Wydajność ekstrakcji oceniano w odniesieniu do wielu zmiennych, takich jak temperatura (25–45 °C), czas ekstrakcji (od 15 minut do 24 godzin) oraz techniki wspomagające ekstrakcję (ultradźwięki, mieszanie). Technika oczyszczania próbek QuEChERS została z powodzeniem zastosowana, znacząco ograniczając interferencje matrycy i poprawiając jakość wyników rozdzielania chromatograficznego.

Analiza ilościowa i jakościowa ekstraktów została przeprowadzona z wykorzystaniem techniki wysokosprawnej chromatografii cieczowej w połączeniu ze spektrometrią mas z jonizacją poprzez elektrorozpraszanie (LC-ESI-MS/MS), zapewniającej wysoką czułość i selektywność oznaczeń. Spośród wszystkich testowanych warunków, najwyższą wydajność ekstrakcji (do 100%) dla wszystkich trzech analitów uzyskano przy użyciu acetonitrylu, przy optymalnych warunkach obejmujących 2-godzinne mieszanie lub 15-minutowe mieszanie wspomagane ultradźwiękami. Enzym Flavourzyme® wykazał dużo możliwości z uzyskaniem dużych wartości odzysku RDX i TNT, jednak wymagał dłuższego czasu ekstrakcji. Optymalizacja statystyczna z zastosowaniem metody powierzchni odpowiedzi (RSM) umożliwiła trafne przewidywanie wydajności odzysku ($R^2 > 0,85$) oraz identyfikację warunków procesu maksymalizujących odzysk analitów przy jednoczesnym skróceniu czasu analizy.

Jest to pierwsze udokumentowane zastosowanie techniki QuEChERS w analizie materiałów wybuchowych w matrycach roślinnych. Zastosowane postępowanie analityczne charakteryzuje się wysoką wydajnością ekstrakcji i stanowi praktyczną oraz przyjazną środowisku metodę do monitoringu środowiskowego i kryminalistycznego pozostałości materiałów wybuchowych.

Zastosowanie GC-MS/MS do kryminalistycznej analizy porównawczej włókien poliestrowych zawierających barwniki azowe

Anna Sałdan^{1,2}, Michał Woźniakiewicz¹, Paweł Kościelniak¹

¹⁾ Zakład Chemii Analitycznej, Wydział Chemii, Uniwersytet Jagielloński,

²⁾ Szkoła Doktorska Nauk Ścisłych i Przyrodniczych, Uniwersytet Jagielloński
anna.saldan@doctoral.uj.edu.pl

Barwniki azowe stanowią obecnie 60% produkowanych na świecie barwników tekstylnych. Niektóre z nich, dzięki metabolizmowi bakterii znajdujących się na skórze człowieka, ulegają rozkładowi do toksycznych i kancerogennych amin aromatycznych [1]. Z tego powodu stosowanie wybranych barwników azowych jest zabronione w UE, a do monitorowania ich obecności w tekstyliach dedykowana jest norma ISO 14362-1:2017(E).

Celem badań było zmodyfikowanie opisanej w normie metody redukcji barwników azowych i opracowanie metody mikroekstrakcji powstałych amin aromatycznych, tak aby umożliwić różnicowanie włókien poliestrowych na podstawie zawartych w nich barwników na potrzeby ekspertyzy kryminalistycznej. Procedura obejmowała cztery etapy: ekstrakcję barwników z włókien, redukcję barwników azowych do amin aromatycznych, mikroekstrakcję techniką DLLME uzyskanych amin i analizę metodą GC-MS/MS.

Zmodyfikowany proces redukcji barwników umożliwił zmniejszenie rozmiaru badanej próbki z 1 g materiału do pojedynczych włókien o długości 2 cm. Opracowana metoda redukcji w połączeniu z mikroekstrakcją DLLME charakteryzuje się dobrą precyzją pośrednią, a współczynniki zmienności czasów retencji i pól powierzchni amin pochodzących z rozkładu 100 ng barwników, mieszczą się w przedziałach odpowiednio 0,03-0,18% i 3,1-11,5%.

Badania porównawcze włókien prowadzono na dwa sposoby. Pierwszy z nich odzwierciedlał sytuację, w której analityk dysponuje próbką dowodową (pojedyncze włókno o długości 2 cm) i próbką odniesienia o dużych rozmiarach (nitka o długości 5 cm, z której pobierano włókno o długości identycznej z materiałem dowodowym). Relatywnie duży rozmiar próbki odniesienia umożliwia identyfikację amin aromatycznych w trybie pomiarowym SCAN (skanowania jonów). Następnie optymalizowano metodę MRM, która dzięki monitorowaniu wybranych reakcji fragmentacji, charakteryzuje się większą czułością niż tryb SCAN, oraz dostarcza drugi obok czasu retencji parametr identyfikacyjny, jakim są przejścia fragmentacyjne MRM. Tak opracowana selektywna metoda MRM umożliwiła porównanie włókna dowodowego i włókna pobranego z próbki odniesienia. W drugim przypadku, materiałem dowodowym i próbką odniesienia były pojedyncze włókna. Do ich analizy stosowano metodę uniwersalną, umożliwiającą identyfikację najczęściej spotykanych amin, na podstawie utworzonej bazy, zawierającej ich charakterystyczne przejścia fragmentacyjne MRM oraz czasy retencji.

Przeprowadzony test laboratoryjny pozwolił prawidłowo rozróżnić badane próbki za pomocą metody selektywnej. Skuteczność metody uniwersalnej potwierdzono analizując 22 próbki dla których wskaźnik dyskryminacji wyniósł 87%. Otrzymane wyniki wskazują na możliwość stosowania opracowanych metod w kryminalistycznych badaniach włókien.

1. K. Ramamurthy, P. S. Priya, R. Murugan, J. Arockiaraj, *ESPR* (2024) 31:33190-33211

Badania wykonano przy wsparciu finansowym Wydziału Chemii w ramach Programu Strategicznego Inicjatywa Doskonałości w Uniwersytecie Jagiellońskim.

Weryfikacja możliwości wykorzystania próbników pasywnych i ich kalibracja do monitorowania farmakologicznie czynnych barwników w wodach powierzchniowych

Kamila Mitrowska, Katarzyna Sielska

*Dział Badań Chemicznych Żywności i Pasz, Państwowy Instytut Weterynaryjny – Państwowy Instytut Badawczy, Al. Partyzantów 57, 24-100 Puławy
katarzyna.sielska@piwet.pulawy.pl*

Barwniki farmakologicznie czynne, takie jak zieleń malachitowa, fiolet krystaliczny czy błękit metylenowy stosowane są w medycynie jako środki aseptyczne oraz w weterynarii do zwalczania grzybów chorobotwórczych, pierwotniaków, ektopasożytów i bakterii u ryb. Niemniej jednak, ze względu na ich potencjalną rakotwórczość, barwniki te nigdy nie zostały zarejestrowane w Unii Europejskiej do stosowania u zwierząt, z których pozyskuje się żywność. Ponadto ze względu na właściwości barwiące, ogromna ilość tych substancji jest wykorzystywana również jako barwniki przemysłowe. Szerokie zastosowanie tych barwników w różnych gałęziach przemysłu, m.in. tekstylnego i papierniczego, powoduje, że przenikają one do środowiska wodnego bezpośrednio lub pośrednio poprzez oczyszczalnie ścieków, gdzie są niedostatecznie eliminowane [1, 2]. Do ciągłego monitorowania zanieczyszczeń środowiskowych stosowane są pasywne próbki, które umożliwią pomiar średniego ważonego stężenia w czasie. Dotychczas przy ich użyciu monitorowano w wodzie środowiskowej takie substancje jak metale, pestycydy i farmaceutyki, ale nie barwniki farmakologicznie czynne. Dlatego celem badań było zweryfikowanie możliwości zastosowania próbników pasywnych poprzez dobór sorbentu do monitorowania 25 barwników farmakologicznie czynnych w wodach powierzchniowych. Testowano trzy rodzaje sorbentów: HLB, SCX i WCX jako fazy akceptorowe w próbnikach pasywnych typu Chemcatcher do izolacji z próbek wody barwników, takich jak akrylawina, azur A, azur B, azur C, błękit metylenowy, błękit nilowy A, błękit Wiktorii B, błękit Wiktorii R, czysty błękit Wiktorii BO, fiolet etylowy, fiolet krystaliczny, fiolet leukokrystaliczny, fiolet metylowy 2B, nowy błękit metylenowy, pararozanilina, proflawina, rodamina B, rodamina 6G, safranina O, tionina, zieleń brylantowa, zieleń leukomalachitowa, zieleń janusowa B i zieleń malachitowa. Do oznaczania stężenia barwników stosowano LC-MS/MS [3]. Najbardziej efektywnym sorbentem jako faza akceptorowa w pasywnych próbnikach do monitorowania farmakologicznie czynnych barwników w próbkach wodnych okazał się WCX. W procesie kalibracji wyznaczano wartości liczbowe stałej szybkości pobierania analitów (R_s) ze środowiska wodnego. Na podstawie uzyskanych wyników można wnioskować, że próbki pasywne z WCX mogą być wykorzystane do monitorowania barwników farmakologicznie czynnych w wodach powierzchniowych.

1. A. Tkaczyk, K. Mitrowska, A. Posyniak, Sci. Total Environ. 2020, 717, 137222, 1-19 Synthetic organic dyes as contaminants of the aquatic environment and their implications for ecosystems: A review.
2. A. Tkaczyk-Wliziło, K. Mitrowska, Chemosphere 2023, 313, 137432, 1-8 Occurrence and ecotoxicological risk assessment of pharmacologically active dyes in the environmental water of Poland.
3. A. Tkaczyk-Wliziło, K. Mitrowska, T. Błądek, Heliyon 2022, 8, e09331, 1-10 Quantification of twenty pharmacologically active dyes in water samples using UPLC-MS/MS.

Badania zostały częściowo sfinansowane przez Państwowy Instytut Weterynaryjny - Państwowy Instytut Badawczy w Puławach w ramach „Funduszu badań własnych PIWet-PIB” przyznanego na projekt nr F/125.

Woltamperometryczne oznaczanie apocyniny na elektrodzie diamentowej domieszkowanej borem

Agata Skorupa, Magdalena Jakubczyk, Sławomir Michałkiewicz

*Uniwersytet Jana Kochanowskiego w Kielcach, Instytut Chemii, ul. Uniwersytecka 7, 25-406 Kielce
agata.skorupa@ujk.edu.pl*

Apocynina (APO) jest naturalnym związkiem chemicznym pochodzenia roślinnego o właściwościach przeciwutleniających. Preparaty zawierające APO stosowane są w tradycyjnej medycynie indyjskiej (Ajurwedzie) do leczenia zaburzeń funkcjonowania wątroby oraz serca, a także w stanach zapalnych stawów [1].

Celem pracy było zastosowanie elektrody diamentowej domieszkowanej borem (BDDE) do opracowania nowej metody oznaczania apocyniny. Stwierdzono, że optymalnym środowiskiem do tego celu jest bufor fosforanowy (PBS) o pH 7.3. Z uwagi na niewielką rozpuszczalność APO w wodzie, konieczny był dodatek etanolu w ilości 5% (v/v). Jako technikę pomiarową zastosowano woltamperometrię pulsową różnicową (DPV). Proponowane środowisko pozwala na uzyskanie sygnału DPV przy potencjale 0.605 V vs. Ag/AgCl. Jest on związany z kontrolowanym dyfuzją anodowym utlenianiem APO, przebiegającym z wymianą jednego elektronu i jednego protonu (mechanizm E_qC_i).

Opracowana procedura charakteryzuje się szerokim zakresem liniowości w zakresie 0.213 – 27.08 mg L⁻¹. Granice wykrywalności (LOD) i oznaczalności (LOQ) określono odpowiednio na 0.071 i 0.213 mg L⁻¹. Metoda wykazuje zadowalającą powtarzalność oraz dokładność ($R=99.6 - 102.1\%$) i precyzję ($RSD=0.35 - 1.13\%$).

Skuteczność metody została wykazana w oznaczeniach kontrolnych i analizie APO w etanolowych ekstraktach suplementu diety oraz w ekstraktach wzbogaconych znaną ilością analitu. Opracowana procedura jest prosta, szybka, czuła, selektywna i nie wymaga skomplikowanego etapu przygotowania próbki, który ogranicza się jedynie do prostej ekstrakcji etanolem. Niskie zużycie nietoksycznych odczynników sprawia, że jest ona przyjazna dla środowiska i zgodna z zasadami „zielonej chemii” [2]. Prezentowana procedura może być wykorzystywana w laboratoriach w przemyśle spożywczym, farmaceutycznym i kosmetycznym do testowania zawartości tej biochemicznie aktywnej substancji i do kontroli jakości surowców roślinnych.

1. H.M. Anter, I.I.A. Hashim, W. Awadin, M.M. Meshali, Drug Des. Devel. Ther. 2018, 12, 2981
2. J. Wang, Acc. Chem. Res. 2002, 35, 811

Badania sfinansowane przez Ministerstwo Nauki i Szkolnictwa Wyższego (Projekt UJK nr SUPB.RN.25.215).

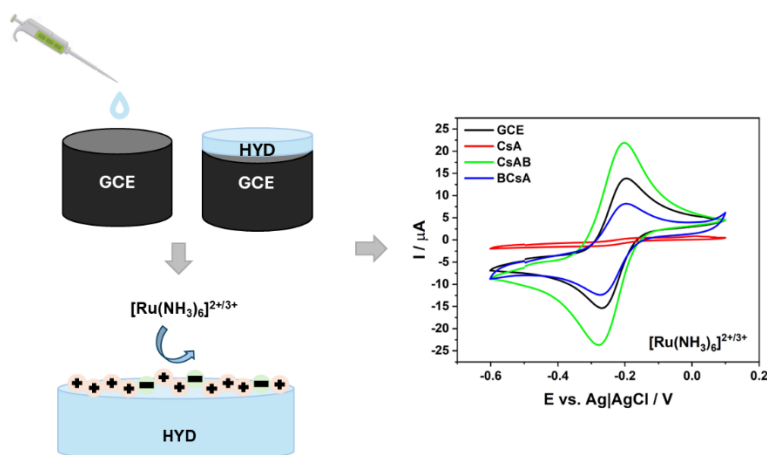
Modulacja ładunku membrany hydrożelowej sterowana pH - funkcjonalna strategia kontroli selektywności elektrochemicznej

Agata Smułka, Dorota Zarzeczańska, Tadeusz Ossowski

Uniwersytet Gdański, Wydział Chemii, Wita Stwosza 63, 80-308 Gdańsk
agata.smulka@phdstud.ug.edu.pl

Chitozan jest naturalnym polimerem, posiadającym zdolność do tworzenia membran hydrożelowych. Dzięki swojej biokompatybilności i biodegradowalności znajduje zastosowanie w wielu dziedzinach, takich jak medycyna. Ze względu na obecność grup funkcyjnych w łańcuchu polisacharydowym, hydrożel chitozanowy może być modyfikowany na różne sposoby, na przykład poprzez fosforylację, aby dostosować właściwości do konkretnych zastosowań [1]. Skład i wartość pH hydrożelu chitozanowego są istotne, ponieważ poprzez niewielką zmianę stosunku substratów można wpływać na jego interakcje z analitami [2]. Obecność grup zdolnych do jonizacji, zależnej od stężenia jonów hydroniowych (grupy aminowe, hydroksylowe), generuje ładunek, który umożliwia kontrolowanie selektywności procesów powierzchniowych.

Poprzez modyfikację warunków syntezy uzyskano hydrożele chitozanowe o różnych wartościach pH, które następnie poprzez utworzenie warstwy membrany wykorzystano do modyfikacji powierzchni elektrody GCE. Otrzymane matryce zostały przetestowane w obecności kilku standardowych układów redoks o różnym ładunku. Uzyskane wyniki badań wykazują na istotne zmiany w oddziaływaniach elektrostatycznych między powierzchnią matrycy a testowaną sondą redoks (rys. 1). Otwiera to możliwość projektowania szerokiej gamy platform do analizy próbek medycznych i środowiskowych.



Rys. 1. Schemat przygotowywania matrycy hydrożel- elektroda oraz voltamperogramy cykliczne (CV) dla 1 mM układu $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_6]^{2+/3+}$ dla GCE oraz wybranych matryc hydrożelowych.

1. P. Sahariah, M. Masson, *Biomacromolecules*, 2017, 18, 3846–3868.
2. A. Smułka, M. Cieřlik, A. Olejnik, A. Zieliński, J. Ryl, T. Ossowski, *Bioelectrochemistry*, 2025, 161, 108804.

Charakterystyka składu pierwiastkowego kawy *Arabica* jako narzędzie do identyfikacji kraju pochodzenia

Jonasz Starkiewicz, Aleksandra Pawlaczyk, Jadwiga Albińska, Małgorzata Iwona Szyrkowska-Jóźwik

*Instytut Chemii Ogólnej i Ekologicznej, Wydział Chemiczny, Politechnika Łódzka,
ul. Żeromskiego 116, 90-924 Łódź
jonasz.starkiewicz@dokt.p.lodz.pl*

Kawa jest jednym z najpopularniejszych napojów na świecie, charakteryzuje się zróżnicowanym składem chemicznym. Zawiera między innymi kwasy organiczne (fenolowe, tłuszczowe), witaminy (np. witamina E, witaminy z grupy B), składniki mineralne (np. Mg, P, F, Mn) oraz kofeinę, której zawartość jest szczególnie istotna dla konsumentów. Kawa wykazuje również właściwości prozdrowotne, w tym redukuje ryzyko chorób serca oraz obniża poziom stresu [1]. W ciągu ostatniego roku światowe ceny kawy wzrosły o ponad 100% [2]. Może to prowadzić do zwiększonego ryzyka jej fałszowania poprzez mieszanie z ziarnami niższej jakości lub dodatkami, takimi jak łupiny, kukurydza czy jęczmień, celem obniżenia kosztów produkcji i maksymalizacji zysku [3].

Celem badań jest ocena możliwości autentykacji ziaren kawy *Arabica* na podstawie analizy ich składu pierwiastkowego, co może stanowić narzędzie ochrony przed zafałszowaniami. Do analizy wybrano próbki kaw komercyjnych oraz specjality zakupione zarówno w sklepach wielkopowierzchniowych, jak i pochodzących bezpośrednio z palarni. Próbki reprezentowały dwa charakterystyczne regiony produkcji kawy – Brazylię oraz Etiopię. Oba te kraje słyną z wysokiej jakości ziaren, lecz ze względu na odmienne warunki klimatyczne, glebowe oraz metody upraw, ich skład pierwiastkowy może wykazywać istotne różnice umożliwiające jednoznaczne określenie ich pochodzenia. W badanych próbkach oznaczono zawartość wybranych pierwiastków (mikro- i makroelementów), w tym pierwiastków potencjalnie toksycznych. Stężenia pierwiastków takich jak Ca, Cu, K, Mg, P, S i Zn oznaczono techniką optycznej spektroskopii emisyjnej ze wzbudzeniem w plazmie sprzężonej indukcyjnie (ICP-OES, Thermo Fisher Scientific, iCAP 7400), natomiast zawartość As, Se metodą absorpcyjnej spektroskopii atomowej z atomizacją w piecu grafitowym (GFAAS, Thermo Scientific Elemental, SOLAAR M6 AA), po uprzedniej mineralizacji próbek w stężonym kwasie azotowym (V) z dodatkiem perhydrolu w układzie zamkniętym z udziałem energii mikrofalowej (Ultrawave, Milestone). Poprawność stosowanych procedur analitycznych potwierdzono przy użyciu certyfikowanych materiałów odniesienia: mąki ryżowej (1568b) oraz liści szpinaku (1570a) firmy NIST. Do analizy danych wykorzystano metody chemometryczne, w tym analizę głównych składowych PCA, analizę dyskryminacyjną PLS-DA oraz testy statystyczne ANOVA i Kruskala-Wallisa, w celu oceny istotności różnic w składzie pierwiastkowym ziaren kaw z Brazylii i Etiopii. Zastosowane techniki spektroskopowe w połączeniu z metodami chemometrycznymi mogą stanowić skuteczne narzędzie kontroli jakości produktów na rynku kawy. Badania dotyczące analizy składu pierwiastkowego mogą stać się w przyszłości podstawą systemów oceny autentyczności kaw.

1. C. R. Lopes, R. A. Cunha, Ageing Res. Rev. 2024, 102, 102581.
2. Trading Economics, Coffee – Price – Chart – Historical Data – News, dostęp: 24 marca 2025, <https://tradingeconomics.com/commodity/coffee>.
3. A. T. Toci, A. Farah, H. R. Pezza, L. Pezza, Crit. Rev. Anal. Chem. 2016, 46, 83.

Ocena wpływu oczyszczalni ścieków na występowanie wybranych farmaceutyków w rzece Słupi

Stec Marcin, Gierłowska Patrycja, Astel Aleksander

Zakład Chemii i Toksykologii Środowiska, Uniwersytet Pomorski w Słupsku, ul. Arciszewskiego 22a, 76-200 Słupsk

marcin.stec@upsl.edu.pl

Farmaceutyki są uznawane za stosunkowo nowe zanieczyszczenia ekosystemów wodnych, które zyskały rosnące zainteresowanie na całym świecie w ciągu ostatnich dwóch dekad. Ich obecność w środowisku wynika głównie z nieefektywnego usuwania w procesie oczyszczania ścieków. Substancje te mogą wywoływać negatywne skutki biologiczne u organizmów wodnych tj. zmiany w zachowaniu, rozrodczości lub wrażliwości na choroby. Natomiast ich obecność w wodzie pitnej może stanowić potencjalne zagrożenie dla zdrowia ludzi (Ślósarczyk i inni, 2021; Hejna i inni, 2022). W związku z tym, monitoring farmaceutyków w wodach powierzchniowych i ściekach stał się istotnym zagadnieniem ekologicznym niezbędnym do aktualizacji przepisów prawnych (European Parliament and Council of the European Union, 2024; Ślósarczyk i inni, 2025).

Celem niniejszego badania było określenie zmienności czasoprzestrzennej stężenia farmaceutyków w rzece Słupi (województwo pomorskie) z uwzględnieniem wpływu lokalnej oczyszczalni ścieków. Do badania wybrano dostępne bez recepty farmaceutyki o działaniu przeciwbólowym, przeciwgorączkowym, przeciwpalnym tj. paracetamol (PARA), kwas acetylosalicylowy (ASA), kwas salicylowy (SA), ketoprofen (KET), naproksen (NPX), ibuprofen (IBU) i diklofenak (DIC). Próbki ścieków surowych i oczyszczonych pobrano z oczyszczalni w Słupsku, a próbki wody powierzchniowej z rzeki Słupi pobrano z pięciu stanowiskach zlokalizowanych powyżej i poniżej oczyszczalni. Próbki przygotowano z zastosowaniem ekstrakcji do fazy stałej (SPE). Analizę chemiczną przeprowadzono w układzie UHPLC-DAD.

Na podstawie przeprowadzonych badań stwierdzono obecność wszystkich analizowanych farmaceutyków w ściekach surowych i oczyszczonych, których stężenia charakteryzowały się zmiennością sezonową. W próbkach wody z rzeki Słupi najczęściej oznaczano paracetamol (PARA) i ketoprofen (KET). Zaobserwowano również zmienność czasoprzestrzenną stężeń farmaceutyków w wodach powierzchniowych, przy czym ich liczba i stężenia wyraźnie wzrastały na stanowiskach zlokalizowanych w rejonie oczyszczalni ścieków.

Wyniki przeprowadzonego badania dostarczają istotnych danych na temat obecności farmaceutyków w rzece Słupi, potwierdzając wpływ lokalnej oczyszczalni ścieków na ich stężenia w wodach powierzchniowych. Ponadto, stanowią ważny element monitoringu środowiskowego, wspierając identyfikację potencjalnych zagrożeń ekologicznych.

1. European Parliament and Council of the European Union. 2024.
<https://data.consilium.europa.eu/doc/document/PE-85-2024-REV-1/en/pdf>
2. K. Ślósarczyk, F. Wolny, A.J. Witkowski. Water Resour. 2025, 33, 100283.
3. K. Ślósarczyk, S. Jakóbczyk-Karpierz, J. Różkowski, A.J. Witkowski. Water. 2021, 13, 2283.
4. M. Hejna, D. Kapuścińska, A. Aksmann. Int J Environ Res Public Health. 2022, 19(13), 7717.

Porównanie oddziaływań flawonoidów z tetradą guanozyny a tetradą deoksyguanozyny

Olga Stężycka, Magdalena Frańska, Małgorzata Kasperkowiak, Monika Beszterda-Buszcza, Damian Nowak, Marcin Hoffmann

*Instytut Chemii i Elektrochemii Technicznej, Wydział Technologii Chemicznej, Politechnika Poznańska,
ul. Berdychowo 4, 60-965 Poznań
olga.stezycka@doctorate.put.poznan.pl*

Cztery oddziałujące ze sobą guanozyny tworzą G-tetradę, która jest podstawową jednostką budującą G-kwadrupleksy. G-kwadrupleksy to struktura drugorzędowa, tworzona zarówno przez kwas deoksyrybonukleinowy (DNA) jak i kwas rybonukleinowy (RNA). Forma ta może oddziaływać z innymi związkami, które mogą wpłynąć pozytywnie na trwałość struktury [1]. Potencjał aby zostać takimi ligandami mają flawonoidy, które posiadają przeciwutleniające właściwości. Związki te powszechnie występują w roślinach, przez co stanowią ważną część diety człowieka, wykazując działanie prozdrowotne [2].

W pracy porównano różnice między oddziaływaniem flawonoidów z tetradą guanozyny a tetradą deoksyguanozyny. W badaniach wykorzystano spektrometrię mas z jonizacją przez elektrorozpylanie oraz dysocjacją indukowaną zderzeniem (ESI-CID-MS). Na podstawie otrzymanych widm masowych zostały wykreślone tzw. krzywe wydajności przetrwania (ang. survival yield SY), które umożliwiły analizę stabilności analizowanych jonów.

Zaobserwowano, że w wyniku fragmentacji powstają różne typy kompleksów, różniące się między sobą stosunkiem G-tetrazy do flawonoidu, mianowicie są to kompleksy o stosunku 1:1, 2:2, 2:1. Wykonane badania dla glikozydów izoflawonów, obecnych w suplementach diety na bazie soi, wykazały, że związki te chętnie oddziałują z jonami $[4G_r + Na]^+$ (gdzie G_r oznacza guanozynę) [3]. Wśród kolejnej grupy badanych związków tj. kwercetyny, jej pochodnych oraz glikozydów zaobserwowano, tworzenie z tetradą guanozyny kompleksów typu 2:2, natomiast z tetradą deoksyguanozyny kompleksów typu 1:1. Porównanie kompleksów o stosunku 2:1 wykazało, że kompleksy w skład, w których wchodzi tetradą guanozyny charakteryzują się większą stabilnością od tych zawierających tetradę deoksyguanozyny [4]. Wcześniejsze obserwacje potwierdziły badania wykonane dla czterech izomerycznych flawonów (zawierających jedną grupę hydroksylową i jedną grupę metoksyłową), apigeniny i 5-O-glukozydu tektochryzyny. Podczas, gdy dla tetrazy guanozyny powstały kompleksy o stosunku 1:1, 2:2 oraz 2:1, jedynie flawony o najwyższym powinowactwie do G-tetrazy tworzą kompleksy typu 2:1 z tetradą deoksyguanozyny [5]. Większa trwałość kompleksów tetrazy guanozyny wynikać może z obecności dodatkowej grupy hydroksylowej obecnej w rybozie, która powoduje wzrost oddziaływań międzycząsteczkowych (wiązań wodorowych) między G-tetradą a flawonoidem.

1. E. Ruggiero, S. N. Richter, *Nucleic Acids Research* 2018, 46, 3270–3283.
2. H. Ye, H. Zhang, J. Xiang, G. Shen, F. Yang, F. Wang, J. Wang, Y. Tang, *Int. J. Biol. Macromol.* 2024, 254, 127825.
3. O. Stężycka, M. Frańska, M. Beszterda-Buszcza, *ChemPhysChem* 2023, 24, e202300056.
4. O. Stężycka, M. Frańska, *ACS Omega* 2023, 8(42), 39816–39821.
5. O. Stężycka, M. Kasperkowiak, M. Frańska, D. Nowak, M. Hoffmann, *ChemPlusChem* 2024, 89, e202400186.

Sekwencyjna analiza radiochemiczna ameryku ^{241}Am w morskich osadach dennych

Dagmara Strumińska-Parulska, Klaudia Block

*Uniwersytet Gdańsk, Wydział Chemii, Wita Stwosza 63, 80-308 Gdańsk
dagmara.struminska@ug.edu.pl*

Rozwój energetyki jądrowej, przeprowadzanie eksperymentów i prób z bronią jądrową sprawiły, że środowisko stało się miejscem depozycji dużej ilości sztucznych emiterów promieniowania. Ameryk ^{241}Am ($T_{1/2}=432,2$ lat) jest jednym z najbardziej radiotoksycznych izotopów uwolnionych na skutek działalności człowieka. Do środowiska został wprowadzony bezpośrednio, jako produkt reakcji jądrowych, jednak obecnie jego głównym źródłem jest wprowadzony w znacznie większych ilościach, pluton ^{241}Pu ($T_{1/2}=14,3$ lat) ulegający spontanicznemu rozpadowi promieniotwórczemu β^- . Pluton z kolei występuje w postaci związków trudno rozpuszczalnych, stąd osady denne są głównym miejscem jego depozycji w środowisku morskim, a prawie cały pluton (99%) znajduje się w osadach dennych. W przeciwieństwie do plutonu związki ^{241}Am są łatwiej rozpuszczalne, co stwarza duże ryzyko migracji tego radionuklidu z osadów dennych do wody. Radiotoksyczność ^{241}Am i jego prawdopodobna remobilizacja z osadów dennych może stać się poważnym zagrożeniem dla zdrowia organizmów je zamieszkujących strefy naddenne.

Celem badania było porównanie, weryfikacja i adaptacja znanych metod sekwencyjnego rozdzielania i oczyszczania ameryku ^{241}Am w osadach dennych w celu opracowania szybkiej, skutecznej, wydajnej i taniej metody uzyskiwania czystych frakcji ameryku w próbkach geologicznych. Zweryfikowano trzy znane i szeroko stosowane procedury radiochemiczne oparte na izolacji ^{241}Am z wykorzystaniem chromatografii jonowymiennej. Porównano techniki rozdzielania radionuklidów przy użyciu wymiany jonowej na anionitach AG w połączeniu z chromatografią ekstrakcyjną z zastosowaniem żywic TRU lub żywic DGA. Procedury te zostały zaadaptowane do wstępnej metody stosowanej do rozdziału pierwiastka transuranu na żywicy AG1 stosowanej w Pracowni Toksykologii i Ochrony Radiologicznej Wydziału Chemii UG.

P136

Metoda analizy zawartości radionuklidu ^{148}Gd w próbkach środowiskowych

Grzegorz Olszewski¹, Paulina Nowicka², Alexandr Malusek³, Håkan Pettersson³, Dagmara Strumińska-Parulska¹

¹*Katedra Chemii I Radiochemii Środowiska, Wydział Chemii, Uniwersytet Gdański, Wita Stwosza 63, 80-308 Gdańsk, Polska*

²*Katedra Chemii Bionieorganicznej, Wydział Chemii, Uniwersytet Gdański, Wita Stwosza 63, 80-308 Gdańsk, Polska*

³*Department of Medical Radiation Physics, and Department of Health, Medicine and Caring Sciences, Linköping University, 58183 Linköping, Szwecja
dagmara.struminska@ug.edu.pl*

^{148}Gd , emiter α ($E_\alpha = 3,18$ MeV) o okresie półtrwania 74,6 roku, jest jednym z radionuklidów powstających w wyniku rozszczepienia wolframu i innych ciężkich pierwiastków i jest jednym z najważniejszych izotopów w przypadku problemu radiologicznego wskutek awarii w obiektach spalacyjnych wykorzystujących tarcze wolframowe. Spalacja występuje, gdy padające cząstki protonów ($E > 100$ MeV) oddziałują z pojedynczymi atomami w jądrach docelowych. W przypadku katastrofy w przypadku katastrofy źródła spalacyjnego, (np. Europejskie Źródło Spalacyjne ESS w Lund w Szwecji), ^{148}Gd może zostać wyemitowany do środowiska stwarzając realne zagrożenie dla ludności i środowiska naturalnego.

Metoda analizy ^{148}Gd wykorzystuje techniki współstrącania, chromatografii jonowymiennej oraz chromatografii ekstrakcyjnej i opracowano ją wykorzystując pomiar stabilnego gadolinu za pomocą metody ICP-MS. Wyznaczono wydajności poszczególnych etapów analizy radiochemicznej oraz sprawdzono możliwości rozdzielenia gadolinu od matrycy próbki i pozostałych metali ziem rzadkich.

Uzyskane wyniki znakowanych stabilnym gadolinem prób ślepych wskazują, że zastosowanie wieloetapowej analizy rozdzielenia gadolinu od matrycy próbki, aktywności oraz innych alfa emiterów, a na koniec wyodrębnienie gadolinu z frakcji metali ziem rzadkich, pozwala uzyskać maksymalną wydajność procesu na poziomie 75%.

Podsumowując, opracowano wieloetapową, powtarzalną metodę analizy ^{148}Gd w próbkach środowiskowych z docelowym wykorzystaniem spektrometrii alfa jako metody pomiarowej.

Zastosowanie ekstrakcji do fazy stałej przy wykorzystaniu nanocząstek magnetycznych do oznaczania wybranych fluorochinolonów w ślinie

Urszula Sudomir^{1,2}, Paweł Kubalczyk¹, M. Cichomski³, A. Kisielewska³

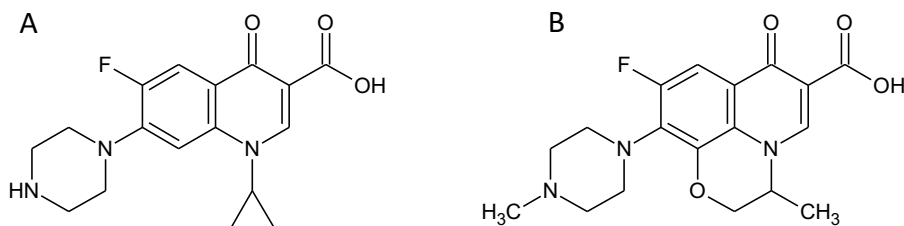
¹Uniwersytet Łódzki, Wydział Chemii, Katedra Chemii Środowiska

²Uniwersytet Łódzki, Szkoła Doktorska Nauk Ścisłych i Przyrodniczych

³Uniwersytet Łódzki, Wydział Chemii, Katedra Technologii i Chemii Materiałów
urszula.sudomir@edu.uni.lodz.pl

Powszechnie stosowanymi antybiotykami charakteryzującymi się szerokim działaniem antybakteryjnym są cyprofloksacyna (Cpx) i ofloksacyna (Ofx) z grupy fluorochinolonów. Związki te stosowane są m.in. w leczeniu chorób układu moczowego, oddechowego, pokarmowego oraz skóry i tkanek miękkich¹. Należą one do leków o zmiennej farmakokinetyce, tym samym istotna jest kontrola ich stężeń w organizmie w celu zapewnienia skuteczności terapii oraz zapobiegania oporności bakteryjnej. Coraz większe znaczenie zyskuje terapeutyczne monitorowanie leków (TDM) w organizmie człowieka. Ślina, będąca płynem biologicznym, jest łatwo dostępna i pobieranie jej odbywa się w sposób nieinwazyjny^{2,3}. Staje się obiecującą alternatywą dla TDM we krwi.

Celem badań było opracowanie i zwalidowanie czułej i szybkiej metody oznaczania Cpx i Ofx w ślinie z wykorzystaniem ekstrakcji do fazy stałej przy wykorzystaniu modyfikowanych nanocząstek magnetycznych. Zastosowano technikę elektroforezy kapilarnej sprzężonej z detektorem UV (CE-UV). Elektroforetyczne rozdzielanie prowadzono w 0,1 mol/L buforze fosforanowo-boranowym o pH 8,6, napięciu 12 kV, temperaturze kapilary 25 °C oraz detekcji UV przy długości fali 271 nm dla Cpx i 288 nm dla Ofx. Opracowana metoda umożliwiła skuteczne i ilościowe rozdzielanie obu analitów. Optymalizacji poddano parametry wpływające na wydajność ekstrakcji, m.in. pH próbki, masę nanocząstek, intensywność wytrząsania podczas adsorpcji i desorpcji oraz czas obu procesów. Opracowaną procedurę zastosowano do analizy próbek śliny i moczu człowieka na zawartość Cpx i Ofx.



Rys. 1. Wzór strukturalny (A) cyprofloksacyny oraz (B) ofloksacyny.

1. Geremia, N. et al., *Pharmaceuticals*, 2024, 17.
2. De Almeida, et al., *J Contemp Dent Pract*, 2008, 9, 72–80.
3. Elmongy, H. & Abdel-Rehim, M., *Trends Anal Chem*, 2016, 83, 70–79.

Badania są finansowane między innymi ze środków przyznanych na realizację projektu w ramach Doktoranckich Grantów Badawczych IDUB UŁ nr 12/DGB/2024 (B2510009000302.07).

Zastosowanie LC-QTOF do analizy interakcji kwasu kawowego z gliadynami

Agata Sumara¹, Katarzyna Zamtyńska¹, Anna Kozub- Pędrak¹, Agnieszka Nawrocka², Emilia Fornal¹

¹ Uniwersytet Medyczny w Lublinie, Zakład Bioanalitiky

² Instytut Agrofizyki PAN, Zakład Fizycznych Właściwości Materiałów Roślinnych
agatasumara@umlub.pl

Pszenica stanowi jedną z podstawowych roślin jadalnych na świecie. Gluten pszeniczny składa się z dwóch głównych frakcji białkowych: gliadyn i glutenin, które determinują właściwości ciasta oraz strukturę pieczywa. Gliadyny odpowiadają przede wszystkim za lepkość i rozciągliwość ciasta, natomiast gluteniny za jego sprężystość i elastyczność, dzięki zdolności tworzenia sieci polimerowych [1].

W celu wzbogacenia właściwości prozdrowotnych pieczywa, coraz częściej stosuje się suplementację kwasami fenolowymi. Związki te, mimo swoich właściwości przeciwutleniających, mogą oddziaływać z białkami glutenu, prowadząc do ich modyfikacji, co skutkuje zmniejszoną strawnością białek ze względu na utrudniony dostęp enzymów trawiennych do miejsc cięcia proteolitycznego[2].

Celem niniejszej pracy było zlokalizowanie miejsc modyfikacji gliadyn przez kwas kawowy z wykorzystaniem wysokosprawnej chromatografii cieczowej sprzężonej ze spektrometrią mas typu kwadrupol- analizator czasu przelotu (LC-QTOF). W analizach zastosowano podejście *bottom-up*, wykorzystując trypsynę jako enzym proteolityczny. Za pomocą oprogramowania Protein Metrics zidentyfikowano peptydy, w których zaszła modyfikacja wskutek reakcji z kwasem kawowym, co pozwoliło na określenie potencjalnych miejsc przyłączenia tej cząsteczki.

1. Das, M.; Duodu, S.O.; Santra, S.; Lalsangi, S.; Banerjee, R. Gluten Proteins: A Comprehensive Review. *Biocatalysis and Agricultural Biotechnology* **2024**, 62, 103437, doi:10.1016/j.bcab.2024.103437.
2. Świeca, M.; Dziki, D.; Gawlik-Dziki, U. Starch and Protein Analysis of Wheat Bread Enriched with Phenolics-Rich Sprouted Wheat Flour. *Food Chemistry* **2017**, 228, 643–648, doi:10.1016/j.foodchem.2017.02.052.

Badania zostały sfinansowane ze środków Narodowego Centrum Nauki. Grant OPUS 18 nr: 2019/35/B/NZ9/02854

Zastosowanie LRMS w ocenie na degradację glifosatu w glebie rolniczej

Agata Sumara¹, Alicja Trzpił¹, Adam Furtak², Anna Pytlak²,
Anna Szafranek- Nakonieczna³, Emilia Fornal¹

¹Uniwersytet Medyczny w Lublinie, Zakład Bioanalitiky,

²Instytut Agrofizyki PAN, Zakład Biogeochemii Środowiska Przyrodniczego

³Katolicki Uniwersytet Lubelski Jana Pawła II, Katedra Mikrobiologii i Medycyny
Translacyjnej
agatasumara@umlub.pl

Ze względu na rosnące zapotrzebowanie na żywność oraz konieczność maksymalizacji plonów roślin uprawnych, powszechnie stosuje się herbicydy jako skuteczne narzędzie ochrony przed chwastami, które mogą powodować nawet do 50% strat w uprawach. Wśród nich szczególną rolę odgrywają środki zawierające glifosat- substancję czynną o szerokim spektrum działania, skuteczną zarówno wobec roślin jedno- jak i dwuliściennych [1]. Po wnikięciu do organizmu rośliny, glifosat jest transportowany do jej organów podziemnych, prowadzących do całkowitego obumarcia chwastu. Może on również przedostać się do gleby zarówno poprzez wyciek z korzeni roślin traktowanych herbicydem, jak również w wyniku rozkładu ich biomasy [2].

Celem pracy było zastosowanie ultrasprawnej chromatografii cieczowej sprzężonej ze spektrometrią mas typu potrójny kwadrupol (LC-TQ) do oceny wpływu mikrobioty glebowej na degradację glifosatu w glebie rolnej. Przeprowadzone analizy umożliwiły określenie poziomu rozkładu glifosatu na główny metabolit – AMPA (kwas aminometylofosfonowy). Uzyskane wyniki dostarczyły cennych informacji na temat zachowania glifosatu i jego produktów przemian w środowisku glebowym.

1. Polak-Śliwińska, M. The Role of Glyphosate and Its Effects on Human Health and Life. *Postępy Techniki Przetwórstwa Spożywczego* 2021, 2, 184–193.
2. Laitinen, P.; Rämö, S.; Siimes, K. Glyphosate Translocation from Plants to Soil - Does This Constitute a Significant Proportion of Residues in Soil. *Plant and Soil* 2007, 300, 51–60, doi:10.1007/s11104-007-9387-1.

Badania zostały sfinansowane ze środków Narodowego Centrum Nauki w ramach projektu OPUS 21 Nr. 2021/41/B/NZ9/03130.

Wpływ substancji farmakologicznych na sinice

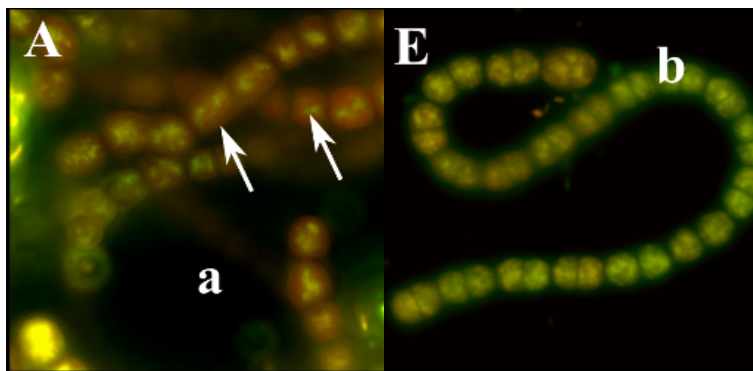
Barbara Krawczyk, Andrzej Kaźmierczak, Karolina Czarny-Krzywińska, Dominik Szczukocki

Uniwersytet Łódzki, Wydział Chemii, Katedra Chemii Nieorganicznej i Analitycznej, ul. Tamka 12,
91-403 Łódź

dominik.szczukocki@chemia.uni.lodz.pl

W ostatnich latach obserwuje się wzrost obecności pozostałości farmaceutyków w środowisku wodnym, co budzi poważne obawy ekologiczne [1]. Leki, jako związki biologicznie czynne, mogą wpływać nie tylko na organizmy docelowe, ale również na mikroorganizmy wodne, w tym sinice (*Cyanobacteria*), które odgrywają kluczową rolę w funkcjonowaniu ekosystemów wodnych.

W niniejszym badaniu podjęto próbę oceny toksyczności nadololu, leku z grupy beta-blokerów, w chronicznej ekspozycji wobec cyjanobakterii *Trichormus variabilis*. Analizowano zmiany w dynamice wzrostu, poziomie stresu oksydacyjnego oraz możliwe efekty cytotoksyczne i morfologiczne.



Rys. 1. Komórki *Trichormus variabilis* barwione bromkiem etydy i oranżem akrydynam (A – próbka kontrolna, E – próbka inkubowana z lekiem; a - komórka żywa; b - komórka obumierająca)

Uzyskane wyniki wskazują, że nadolol wpływa negatywnie na fizjologię i metabolizm sinic. Zauważono istotne zmiany w poziomie aktywności enzymów, co może świadczyć o uruchomieniu mechanizmów obronnych przed stresem oksydacyjnym. Ponadto widoczne były zmiany strukturalne w testowanych komórkach. Zaburzenia wywołane w poszczególnych komórkach mogą wpływać na funkcjonowanie całej populacji, co za tym idzie na stan równowagi troficznej w ekosystemach wodnych, bioróżnorodność i obieg węgla w przyrodzie.

1. Maszkowska J., Stolte S., Kumirska J., Łukaszewicz P., Mioduszevska K., Puckowski A., Caban M., Wagil M., Stepnowski P., Białk-Bielińska A., 2014, Beta-blockers in the environment: Part II. Ecotoxicity study, Science of the Total Environment 493, 1122–1126.

Badania sfinansowane ze środków Inicjatywa Doskonałości – Uczelnia Badawcza (13/IGB/2025)

P141**Ocena radioaktywności pieprznika jadalnego (*Cantharellus cibarius*)
i jej wpływ na zdrowie człowieka**

Karolina Szymańska¹, Dagmara Strumińska-Parulska¹, Aleksandra Moniakowska¹,
Jerzy Falandysz²

¹Katedra Chemii i Radiochemii Środowiska, Wydział Chemii, Uniwersytet Gdański,
ul. Wita Stwosza 63, 80-308 Gdańsk,

²Zakład Toksykologii, Wydział Farmaceutyczny, Uniwersytet Medyczny w Łodzi,
Muszyńskiego 1, 90-151 Łódź;
karolina.szymanska@ug.edu.pl

Badania obejmują ocenę stopnia zanieczyszczenia i akumulacji oraz potencjalnego ryzyka zdrowotnego dla konsumentów grzybów z gatunku pieprznik jadalny (kurka) (*Cantharellus cibarius*) radionuklidami ^{137}Cs , ^{210}Po , ^{210}Pb i ^{40}K . Kurki zebrano na terenie Polski, a pomiary aktywności radionuklidów zostały wykonane przy pomocy spektrometrii alfa i gamma. Wartości stężenia aktywności antropogenicznego ^{137}Cs w grzybach wynosiły od 118 do 1647 $\text{Bq}\cdot\text{kg}^{-1}$ suchej masy (s.m.), podczas gdy dla naturalnego ^{40}K od 1316 do 1895 $\text{Bq}\cdot\text{kg}^{-1}$ s.m. Stężenia aktywności ^{210}Po w owocnikach *Cantharellus cibarius* wynosiły od 2,23 do 8,57 $\text{Bq}\cdot\text{kg}^{-1}$ s.m., natomiast w glebie od 11,4 do 83,0 $\text{Bq}\cdot\text{kg}^{-1}$ s.m. Z kolei stężenie ^{210}Pb mieściło się w przedziale od 1,50 do 6,14 $\text{Bq}\cdot\text{kg}^{-1}$ w owocnikach i w zakresie 7,74-46,1 $\text{Bq}\cdot\text{kg}^{-1}$ s.m. w glebie. Ocena rocznych dawek skutecznych i ryzyko zachorowania na nowotwór związany z konsumpcją grzybów z gatunku *Cantharellus cibarius* zawierających radionuklidy ^{137}Cs , ^{40}K , ^{210}Po i ^{210}Pb wykazała, że ^{137}Cs i ^{210}Po stwarzają podobne ryzyko, zaś ryzyko wynikające z rozpadu ^{40}K i ^{210}Pb jest 2-3 rzędy wielkości niższe.

P142**Promieniotwórczość naturalna herbat i bezpieczeństwo radiologiczne ich spożywania**

Karolina Szymańska, Dagmara Strumińska-Parulska, Aleksandra Moniakowska,
Grzegorz Olszewski

*Katedra Chemii i Radiochemii Środowiska, Wydział Chemii, Uniwersytet Gdański, ul. Wita Stwosza 63,
80-308 Gdańsk;*

karolina.szymanska@ug.edu.pl

Herbata jest jednym z najpopularniejszych napojów na świecie. Uwzględniając rosnące zanieczyszczenie środowiska substancjami toksycznymi, takimi jak pestycydy, metale i radionuklidy, kluczowe jest przeprowadzenie badań monitorujących obecność pierwiastków radioaktywnych w środowisku. Zwłaszcza, iż rozporządzenie Rady UE 2016/52/Euratom usystematyzowało graniczne limity zawartości radionuklidów naturalnych, również w żywności. W badaniu przedstawiono zawartość ^{210}Po , który jest emitерem promieniowania alfa i ^{210}Pb , emitera promieniowania beta, w 141 gatunkach herbat zebranych w 18 krajach na całym świecie. Roczne dawki skuteczne i ryzyko zachorowania na raka wynikające ze spożywania naparów herbacianych obliczono na podstawie zmierzonych stężeń aktywności. Wyniki badań potwierdzają, że spożywanie badanych herbat jest bezpieczne z perspektywy ochrony radiologicznej ludności.

Analityczne zastosowanie nanocząstek srebra stabilizowanych EDTAOliwia Świerczyna^{1,2}, Justyna Paluch², Joanna Kozak²¹Szkoła Doktorska Nauk Ścisłych i Przyrodniczych, Uniwersytet Jagielloński,
Łojasiewicza 11, 30-348 Kraków²Wydział Chemii, Uniwersytet Jagielloński, Gronostajowa 2, 30-387 Kraków;
oliwia.swierczyna@doctoral.uj.edu.pl

Nanocząstki srebra zyskały dużą popularność w chemii analitycznej ze względu na ich unikalne właściwości optyczne i chemiczne, w tym wysoką reaktywność i stabilność. W celu zwiększenia selektywności i czułości nanocząstki srebra syntezowane do zastosowań analitycznych mogą być modyfikowane różnymi grupami funkcyjnymi, co czyni je cennym narzędziem do wykrywania i oznaczania analitów¹.

Synteza nanocząstek srebra, w celu zapewnienia powtarzalności oraz uzyskania pożądaných właściwości fizykochemicznych wymaga starannej kontroli warunków reakcji, takich jak stężenie odczynnika, pH, temperatura czy czas reakcji². Wymagania te z powodzeniem spełniają metody przepływowe, zapewniając stałe warunki syntezy, stąd ich zastosowanie zyskuje coraz większe zainteresowanie³.

Przeprowadzone badania miały na celu opracowanie metody oznaczania Fe(II) z wykorzystaniem nanocząstek srebra stabilizowanych EDTA z detekcją spektrofotometryczną oraz z użyciem smartfonu jako układu detekcyjnego.

W badaniach porównano powtarzalność i wydajność syntezy nanocząstek srebra stabilizowanych EDTA prowadzonej w sposób tradycyjny oraz w systemie przepływowym typu *Lab-in-Syringe*. Ponadto, dobrano stężenie AgNO₃ pod kątem oznaczania Fe(II) oraz badano wpływ ewentualnych interferentów. Wyznaczono także i porównano parametry analityczne metody, takie jak zakres liniowy, granice wykrywalności i oznaczalności, precyzja i dokładność, realizowanej z wykorzystaniem obu sposobów detekcji. Użyteczność analityczną opracowanej metody potwierdzono wstępnie, oznaczając Fe(II) w próbkach wina białego. Uzyskane wyniki porównano z wynikami oznaczeń metodą odniesienia z wykorzystaniem 1,10-fenantroliny.

1. Sajid M., Płotka-Wasyłka J., *Microchem. J.*, 154, 2020, 104623.
2. Pryshchepa O., Pomastowski P., Buszewski B., *Adv. Colloid Interface Sci.*, 284, 2020, 102246.
3. Trojanowicz M., *Talanta*, 146, 2016, 621-640.

Organizacja porównań międzylaboratoryjnych pomiarów stosunków izotopowych ołowiu

Klaudia Tetfejer, Barbara Wagner, Ludwik Halicz, Ewa Bulska, Jakub Karasiński

*Uniwersytet Warszawski, Wydział Chemii, Centrum Nauk Biologiczno-Chemicznych, Warszawa;
k.tetfejer@cncb.uw.edu.pl*

Analiza stosunków izotopowych metali, takich jak ołów, stanowi cenne narzędzie badawcze w wielu dziedzinach nauki. Znajduje zastosowanie w analizach środowiskowych, geochemicznych, a także w badaniach dziedzictwa kulturowego i archeometrii. Pozwala na identyfikację źródeł zanieczyszczeń, odtworzenie procesów transportu w środowisku, określenie pochodzenia rud, z których wytwarzano przedmioty metalowe, rekonstrukcję dawnych szlaków handlowych i technologii produkcji w przeszłości. Skuteczna interpretacja wyników badań izotopowych wymaga precyzyjnych i wiarygodnych oznaczeń, co wiąże się z wysokimi wymaganiami stawianymi laboratoriom analitycznym.

Pomiar stosunków izotopowych ołowiu, szczególnie w próbkach o niskim stężeniu tego pierwiastka i złożonej matrycy, wymaga zastosowania zaawansowanych technik instrumentalnych takich jak wielodetektorowa spektrometria mas (MC-ICP-MS) oraz odpowiedniego przygotowania próbki do analizy. W kontekście wzrastającego znaczenia danych izotopowych, szczególnie istotne staje się metrologiczne podejście do tego typu analiz. Ocena niepewności oraz nacisk na spójność pomiarową i zapewnienie ważności wyników stają się kluczowe zarówno dla zastosowań środowiskowych, jak i historycznych.

W ramach europejskiego projektu koordynowanego przez National Physical Laboratory w Wielkiej Brytanii, wzięliśmy udział w porównaniu międzylaboratoryjnym dotyczącym pomiaru stosunków izotopowych uranu i ołowiu w próbkach wody morskiej z Morza Północnego. Ze względu na bardzo niskie stężenia uranu i ołowiu (rzędu kilku $\mu\text{g/l}$), przygotowanie próbki do analizy stanowiło istotne wyzwanie, wymagające ścisłej kontroli zanieczyszczeń oraz zastosowania wydajnych procedur rozdzielania i zatężania analitów. Na podstawie doświadczenia zdobytego podczas udziału w badaniach zaplanowaliśmy przeprowadzenie porównań międzylaboratoryjnych dotyczących pomiarów stosunków izotopowych ołowiu w obiektach archeologicznych. W porównaniu wezmą udział europejskie ośrodki specjalizujące się w tego typu analizach.

Badania zostały współfinansowane ze środków Uniwersytetu Warszawskiego w ramach Programu „Inicjatywa Doskonałości – Uczelnia Badawcza (2020–2026)” w ramach działania POB IV – Nowe Idee, edycja 2, w projekcie pt. „Badanie jednorodności składu izotopowego obiektów historycznych w celu poprawy możliwości interpretacji wyników badań historycznych”.

Kompleksy Ni(II)-His2 w elektroanalityce: rozpoznawanie anionów istotnych biologicznie na podstawie woltamperometrycznych „odcisków palca”

Aleksandra Tobolska, Aleksandra Goluch, Patrycja-Ciosek Skibińska, Klaudia Głowacz,
Nina E. Wezynfeld, Wojciech Wróblewski

*Katedra Biotechnologii Medycznej, Wydział Chemiczny, Politechnika Warszawska, Warszawa, Polska;
aleksandra.tobolska@pw.edu.pl*

Aniony pełnią istotną rolę w regulacji procesów biologicznych, a także są ważnymi biomarkerami w diagnostyce klinicznej. Z tego powodu opracowanie nowych metod umożliwiających ich detekcję w złożonych, wieloskładnikowych próbkach pozostaje aktualnym i ważnym wyzwaniem chemii analitycznej. Obiecującą alternatywę dla klasycznych metod stanowią semi-selektywne sondy molekularne, takie jak metalokompleksy peptydowe, których sygnały elektrochemiczne mogą być analizowane za pomocą narzędzi chemometrycznych opartych na rozpoznawaniu wzorców odpowiedzi (ang. *pattern recognition*).

W pracy przedstawiono elektroanalityczne zastosowanie kompleksów jonów niklu(II) z peptydami zawierającymi resztę histydyny w pozycji drugiej (peptydy His2), wykazujących zróżnicowaną odpowiedź woltamperometryczną wobec szerokiego spektrum anionów istotnych biologicznie, tj. chlorków, siarczanów, octanów, mleczanów i fosforanów [1]. Zastosowanie technik woltamperometrycznych pozwoliło na zarejestrowanie charakterystycznych „odcisków palca” kompleksów Ni(II)-His2 w obecności poszczególnych anionów. W oparciu o Analizę Głównych Składowych (PCA, ang. *Principal Component Analysis*) oraz Analizę Dyskryminacyjną z pomocą Metody Częściowych Najmniejszych Kwadratów (PLS-DA, ang. *Partial-Least Squares – Discriminant Analysis*), wykazano możliwość rozróżnienia wszystkich badanych jonów oraz klasyfikację próbek symulowanego osocza, odpowiadających stanom fizjologicznym i patologicznym związanym z zaburzeniem homeostazy jonowej (hiperfosfatemia, kwasica mleczanowa).

Uzyskane rezultaty wskazują na wysoki potencjał kompleksów Ni(II)-His2 jako elektroaktywnych układów użytecznych zarówno w rozpoznawaniu anionów w złożonych matrycach biologicznych, jak i w konstrukcji nowoczesnych elektrochemicznych systemów detekcji typu „chemical tongue” do zastosowań w diagnostyce medycznej.

1. A. Tobolska, A. Goluch, P. Ciosek-Skibińska, Klaudia Głowacz, N. E. Wezynfeld, W. Wróblewski, *Talanta*, 2025, 291, 127799, 1-9.

Badania zrealizowano w ramach projektu Preludium-20 (nr 2021/41/N/ST4/00956) finansowanego przez Narodowe Centrum Nauki. Dziękujemy Dobromile Sudzik oraz prof. Wojciechowi Balowi z Instytutu Biochemii i Biofizyki PAN za przeprowadzenie syntezy i oczyszczania peptydów.

Optoelektroniczne urządzenie do oznaczania etanolu w napojach alkoholowych

Bartłomiej Trojanowski^{1,2}, Krzysztof Wasilewski¹, Robert Koncki¹, Kamil Strzelak¹

¹ Uniwersytet Warszawski, Wydział Chemii, Polska

² Uniwersytet Warszawski, Międzydziedzinowa Szkoła Doktorska, Polska;

bp.trojanowski@student.uw.edu.pl

Do oznaczania etanolu dostępny jest cały wachlarz różnorodnych metod i technik, jednakże każda z nich ma pewne ograniczenia: klasyczne metody (np. destylacja, miareczkowania) są dość żmudne i czasochłonne, metody chromatograficzne wymagają kosztownego sprzętu i doświadczonego personelu, natomiast testy enzymatyczne są kosztowne i pracochłonne.

W tej pracy przedstawiono prosty niskobudżetowy detektor optoelektroniczny zbudowany z diody elektroluminescencyjnej i fotodiody przystosowany do fotometrycznej detekcji barwnego kompleksu jonów ceru (IV) z etanolem. Niestety, jest to metoda bardzo podatna na różne interferencje pochodzące głównie od substancji redukujących (cukrów, witaminy C itp.) oraz substancji barwnych, na ogół występujących w różnych napojach. Aby wyeliminować te interferencje wspomniany detektor zintegrowano z bezmembranowym separatorem umożliwiającym wyodrębnianie etanolu z próbki, wykorzystując jego lotność. Całe urządzenie zostało wytworzone w technologii druku 3D. Może być ono stosowane w warunkach poza laboratoryjnych jako samodzielnie funkcjonujące urządzenie obsługiwane ręcznie, ale także jako moduł separacyjno-detekcyjny w bardziej zaawansowanych, zmechanizowanych systemach analitycznych. Przeprowadzono optymalizację konstrukcji urządzenia i zaproponowanej procedury analitycznej oraz wykonano charakterystyki analityczne (zakres oznaczalności, czułość, powtarzalność, selektywność). Urządzenie z powodzeniem zostało użyte do analizy różnych napojów alkoholowych. Wyniki analiz okazały się zgodne z deklaracjami producentów oraz rezultatami oznaczeń metodą porównawczą.

Badanie jednorodności multifunkcjonalnego CRM roślinnego MultiBioCRM o certyfikowanej zawartości metali i mikroplastiku

A. Tupys, A. Ruszczyńska, M. Wojciechowski, A. Gawor, J. Karasiński

*Uniwersytet Warszawski, Wydział Chemii, Centrum Nauk Biologiczno-Chemicznych,
Żwirki i Wigury 101, 02-089 Warszawa; atupys@cncb.uw.edu.pl*

W praktyce laboratoryjnej konieczne jest stosowanie materiałów odniesienia, których skład ze względu na poziom stężeń analitów, składników przeszkadzających oraz charakter matrycy możliwie najbardziej ściśle odpowiada składowi chemicznemu badanych próbek analitycznych [1]. Materiały odniesienia są stosowane na wszystkich etapach procesu pomiarowego, w tym podczas walidacji metod, wzorcowania aparatury pomiarowej i kontroli jakości wyników. Są one również wykorzystywane w porównaniach międzylaboratoryjnych oraz przy ocenie biegłości uczestniczących laboratoriów. Materiał odniesienia spełnia swoją funkcję tylko w przypadku, gdy każdy z użytkowników otrzymuje do badań obiekt o takich samych właściwościach. Można to zrealizować na dwa sposoby: rozsyłając tę samą próbkę materiału lub rozsyłając próbki materiału o takich samych parametrach (jednorodne, trwałe w trakcie przechowywania, trwałe od momentu wyprodukowania do wykorzystania).

Proces sprawdzania jednorodności polega na porównywaniu wyników uzyskanych z losowo pobranych próbek materiału odniesienia. Ten proces odbywa się po umieszczeniu materiału w odpowiednich pojemnikach i obejmuje badania dwóch rodzajów jednorodności: jednorodność w obrębie jednego opakowania (*ang.* within-bottle homogeneity) oraz jednorodność między różnymi opakowaniami (*ang.* between-bottle homogeneity). Aby zminimalizować wpływ potencjalnej niejednorodności w obrębie pojedynczego opakowania na wynik certyfikacji danej cechy, konieczne jest określenie minimalnej ilości (masy) próbki materiału odniesienia niezbędnej do wykonania oznaczenia. Wartość ta jest wyznaczana przez zespół projektowy materiału odniesienia i uwzględniana w budżecie niepewności wartości certyfikowanej.

Po wytworzeniu materiałów odniesienia, którymi były owoce oraz liście truskawek wzbogacone metalami toksycznymi (As, Cd, Hg oraz Pb), wykonano analizę ich jednorodności. Naczynia z materiałem podzielono na dziewięć zbiorów, z których losowo wybrano po jednym naczyniu. Z każdego pobrano po cztery próbki. Materiał poddano wspomaganemu mikrofalowo roztwarzaniu w układzie zamkniętym. Wykonano analizę ilościową wybranych pierwiastków w próbkach metodą spektrometrii mas z jonizacją w plazmie (ICP-MS). Następnie przeprowadzono analizę statystyczną wyników obejmującą test Grubbsa, ocenę jednorodności z zastosowaniem dwuczynnikowej analizy ANOVA i szacowanie niepewności związanej z niejednorodnością materiału.

1. E. Bulska, A. Krata, M. Kałabun, M. Wojciechowski, *Environmental Science and Pollution Research*, 2017, 24, 7889–7897.

Badania dofinansowane z projektu PM-II/SP/0062/2024/02 w ramach Konsorcjum Uniwersytetu Warszawskiego, Uniwersytetu Jana Kochanowskiego i Uniwersytetu Marii Curie-Skłodowskiej, uzyskanego z Ministerstwa Edukacji i Nauki, program „Polska Metrologia II”, tytuł: „MultiBioCRM: Multifunkcjonalny CRM roślinny o certyfikowanej zawartości metali i mikroplastiku”; kierownik – dr hab. Jakub Karasiński.

Nowe rozwiązania HTS w oznaczeniach lipofilowości na etapie screeningu cząsteczek przy użyciu chromatografii biomimetycznej.

Damian Tuz^{1,2}, Damian Smuga², Tomasz Pawiński¹

¹Warszawski Uniwersytet Medyczny, Zakład Chemii Leków; ²Celon Pharma S.A., Dział Chemii Medycznej, Marymoncka 15, 05-152 Kazuń Nowy, Polska;
damian.tuz@wum.edu.pl

Chromatografia biomimetyczna, wykorzystująca specjalnie zaprojektowane fazy stacjonarne, takie jak immobilizowana sztuczna membrana (Immobilized Artificial Membrane, IAM), umożliwia symulację interakcji molekularnych pomiędzy potencjalnymi substancjami bioaktywnymi, a kluczowymi składnikami biologicznymi, np. fosfolipidami czy białkami osocza. Technika ta stanowi cenne narzędzie we wczesnych etapach poszukiwania leków, w tym w badaniach przesiewowych o wysokiej przepustowości (High-Throughput Screening, HTS). Jednakże, pomimo rozwoju szybkich metod gradientowych^[1], w praktyce analitycznej często stosuje się wydłużone metody elucji gradientowej lub warunki izokratyczne^[2-5]. Podyktowane jest to koniecznością osiągnięcia kompromisu pomiędzy utratą rozdzielczości chromatograficznej oraz skrócenia żywotności kolumn biomimetycznych, obserwowanego przy zastosowaniu szybkich gradientów. Czas analizy stanowi istotne ograniczenie praktyczne dla uzyskania efektywności i szerszego zastosowania chromatografii biomimetycznej w kontekście aplikacyjnym, gdzie kluczowa jest wysoka przepustowość analiz.

Niniejsza praca przedstawia nowe rozwiązanie poprzez rozszerzenie powszechnie stosowanej detekcji UV-Vis i sprzężenie z detektorem spektrometrii mas (LC-MS). Zastosowanie spektrometrii mas pozwala na jednoczesną analizę kilku do kilkunastu związków w jednym cyklu analitycznym, nawet stosując elucję gradientową pozwalając na zachowanie rozdzielczości i trwałości kolumn.

[1] K. Valkó, C. Bevan, and D. Reynolds, *Anal Chem*, 1997, 69, 11, 2022–2029.

[2] M. De Vrieze, F. Lynen, K. Chen, R. Szucs, and P. Sandra, *Anal Bioanal Chem*, 2013, 405, 18, 6029–604.

[3] M. De Vrieze, D. Verzele, R. Szucs, P. Sandra, and F. Lynen, *Anal Bioanal Chem*, 2014, 406, 25, 6179–6188.

[4] M. Janicka, M. Sztanke, and K. Sztanke, *Molecules*, 2024, 29, 2.

[5] T. Vallianatou, F. Tsopelas, and A. Tsantili-Kakoulidou, *Molecules*, 2022, 27, 12.

Mikroplastik z opon - zanieczyszczenie środowiska i sorbent mikrozanieczyszczeń budzących szczególne obawy (CECs)

Dominika Uchmanowicz¹, Laura Frydel¹, Justyna Pyssa¹, Katarzyna Styszko¹

¹AGH University of Kraków, Faculty of Energy and Fuels, Al. Mickiewicza 30, 30-059 Kraków, Poland;
duchmanowicz@agh.edu.pl

Ścieranie opon stanowi jedno z głównych źródeł wtórnego mikroplastiku uwalnianego do środowiska - do gleby, wód oraz atmosfery [1]. Częstki mikroplastiku pochodzące ze ścierania opon (TWP, ang. *Tire Wear Particles*) wykazują zdolność adsorpcji różnorodnych mikrozanieczyszczeń, w tym metali ciężkich i tzw. mikrozanieczyszczeń budzących szczególne obawy (CECs, ang. *Contaminants of Emerging Concern*), takich jak farmaceutyki, związki endokrynnie czynne, pestycydy, wielopierścieniowe węglowodory aromatyczne (WWA) [2], [3].

Interakcje mikrozanieczyszczeń CECs z mikroplastikiem obecnym w środowisku, takim jak TWP, mogą zwiększać ich mobilność, trwałość oraz toksyczność, co pogłębia zagrożenie zarówno dla ekosystemów, jak i zdrowia człowieka [1]. Co więcej, w porównaniu z innymi typami mikroplastiku, TWP wykazują często silniejsze właściwości adsorpcyjne, co czyni je potencjalnie bardziej niebezpiecznymi [2].

Celem niniejszej pracy była ocena zdolności sorpcyjnych cząstek TWP względem wybranych mikrozanieczyszczeń z grupy CECs, w zależności od czasu kontaktu fazy stałej z zanieczyszczonym roztworem. Analizy przeprowadzono z wykorzystaniem techniki LC-MS, umożliwiającej identyfikację oraz ilościowe oznaczenie stopnia sorpcji. Uzyskane wyniki mogą stanowić podstawę do dalszych badań nad rolą TWP jako wektora przenoszenia innych mikrozanieczyszczeń oraz ich udziałem w procesach rozprzestrzeniania i bioakumulacji tych zanieczyszczeń.

Badania nad mechanizmami adsorpcji i desorpcji mikrozanieczyszczeń na mikroplastiku pochodzącym ze ścierania opon mają kluczowe znaczenie dla oceny ryzyka środowiskowego i zdrowotnego. Zrozumienie tych procesów jest niezbędne, by lepiej ocenić skalę rozprzestrzeniania się zanieczyszczeń oraz ich bioakumulacji w ekosystemach.

- [1] D. Uchmanowicz, C. Madawan, J. Pyssa, and K. Styszko, Review of separation techniques, in vitro toxicity, and health impacts', 2025.
- [2] X. Fan *et al*, *Science of the Total Environment*, 2021,. 771.
- [3] R. Acosta *et al.*, *J Environ Chem Eng*, 2018, 6, 1, 823–833.

Koacercwacja indukowana głęboko eutektycznym rozpuszczalnikiem w roztworze surfaktantu alkilopoliglikozydowego: zastosowanie w analizie żywności

Khrystyna Vakh, Lutfi Andre Yahya, Marek Tobiszewski

*Katedra Chemii Analitycznej, Wydział Chemiczny, Politechnika Gdańsk;
khrystyna.vakh@pg.edu.pl*

Koncepcja zielonej chemii przyczyniła się do rozwoju innowacyjnych, przyjaznych dla środowiska metod przygotowania próbek. Wysiłki te koncentrują się na zastąpieniu rozpuszczalników organicznych używanych do ekstrakcji ich bardziej zrównoważonymi alternatywami. Wśród nich, na szczególną uwagę zasługują rozpuszczalniki supramolekularne (SUPRAS), które znalazły szerokie zastosowanie w oznaczaniu wielu różnych związków. Termin „rozpuszczalnik supramolekularny” został po raz pierwszy wprowadzony w 2009 roku przez D. Péreza-Bendito i S. Rubio [1]. SUPRAS powstają w roztworach micelarnych w wyniku dwóch procesów samoorganizacji: agregacji amfifilów oraz koacercwacji, prowadzącej do utworzenia nanostrukturalnych, niemieszających się faz. SUPRAS mają ogromny potencjał w przygotowaniu próbek i analizie wieloskładnikowej, dzięki różnorodnym oddziaływaniom (np. jonowym, wodorowym, hydrofobowym) z analitami, oraz możliwości regulacji polarności poprzez zmianę rodzaju amfifilu. W zależności od rodzaju amfifilu oraz czynnika indukującego koacercwację, SUPRAS mogą być stosowane do izolacji zarówno polarnych, jak i niepolarnych analitów.

Obecne badania koncentrują się na wykorzystaniu biodegradowalnego surfaktantu alkilopoliglikozydowego (APG) oraz jego interakcji z rozpuszczalnikami głęboko eutektycznymi (DES) na bazie kwasów tłuszczowych w celu tworzenia SUPRAS. W badaniach wykorzystano DES jako czynniki koacercwujące i indukujące rozdzielanie faz w micelarnych roztworach APG. Prekursory DES integrują się ze strukturą miceli, wzmacniając oddziaływania z docelowymi związkami oraz wspomagając rozdzielanie faz poprzez zwiększenie rozmiaru agregatów micelarnych.

Podejście to, oparte na zasadach zielonej chemii, znajduje swoje zastosowanie do ekstrakcji kapsaicynoidów z próbek sosu chili, gdzie uzyskano wartości odzysków powyżej 75% i granice wykrywalności na poziomie 1,7 µg/g dla kapsaicyny i dihydrokapsaicyny [2].

Omówione zostaną wyzwania, postępy oraz wskazówki dotyczące efektywnej ekstrakcji i skutecznego oznaczania analitów z zastosowaniem HPLC-UV. Temat ten dostarcza wiedzy o chemizmie nowych SUPRAS i przedstawia ich potencjał w zastosowaniach analitycznych.

1. A. Ballesteros-Gómez, S. Rubio, D., J Chromatogr A. 2009, 1216, 530–539.
2. Ch. Vakh, L. A. Yahya, P. Makoś-Chełstowska, M. Tobiszewski, , Talanta. 2025, 292, 127930.

BioczuJNIki elektrochemiczne do oznaczania estradiolu- wpływ modyfikacji elektrody podłożowej na właściwości czujnika

Cecylia Wardak¹, Hubert Wólczyński¹, Małgorzata Grabarczyk¹, Beata Paczosa-Bator², Szymon Malinowski³,

¹Uniwersytet Marii Curie Skłodowskiej, Wydział Chemii, Instytut Nauk Chemicznych, Katedra Chemii Analitycznej, Pl. Marii Curie Skłodowskiej 3, 20-031 Lublin; ²Akademia Górniczo-Hutnicza im. Stanisława Staszica w Krakowie, Wydział Inżynierii Materiałowej i Ceramiki, Katedra Chemii Analitycznej i Biochemii, al. Adama Mickiewicza 30, 30-059 Kraków; ³Politechnika Lubelska, Wydział Budownictwa i Architektury, Katedra Inżynierii Materiałów Budowlanych i Geoinżynierii, ul. Nadbystrzycka 40, 20-618 Lublin; cecylia.wardak@mail.umcs.pl

Estradiol to estrogen z grupy naturalnych hormonów steroidowych. Odgrywa znaczącą rolę zarówno u kobiet jak i mężczyzn. Kontroluje wiele procesów fizjologicznych, takich jak cykl menstruacyjny, metabolizm minerałów, węglowodanów, białek i lipidów u kobiet oraz wpływa na kości, spermatogenezę i zachowanie u mężczyzn. Niedobór estradiolu powoduje zwiększone ryzyko występowania chorób serca i osteoporozy, a z drugiej strony hormon ten jest uważany za czynnik rakotwórczy, zwiększający ryzyko raka jajnika i piersi. Estradiol podobnie jak inne farmaceutyki trafia do środowiska naturalnego, dlatego opracowywanie tanich i skutecznych metod monitorowania tego związku jest bardzo potrzebne.

W niniejszej pracy przedstawiono badania właściwości nowych enzymatycznych bioczuJNIków elektrochemicznych do oznaczania β -estradiolu. Warstwę receptorową czujnika stanowi enzym-lakaza, który nanoszono na powierzchnię elektrody materiału podłoża metodą niskotemperaturowej polimeryzacji plazmowej. Jest to prosta, tania i szybka metoda pozwalająca na otrzymywanie biologicznie aktywnych warstw receptorowych w krótkim jednoetapowym procesie, nie wymagającym stosowania dodatkowych odczynników [1,2]. Jako materiał podłoża stosowano elektrody z węgla szklanego modyfikowane nanomateriałami tj. nanorurki węglowe, nanowłókna węglowe, nanocząstki CuO oraz mieszaniny tych materiałów. Efekt wprowadzenia warstwy nanomateriału oceniono wyznaczając parametry czuJNIków tj. zakres liniowości krzywej kalibracyjnej, granica oznaczalności oraz czułość. Pomiary wykonano metodą woltamperometrii impulsowej różnicowej w zoptymalizowanych warunkach. Najlepsze parametry uzyskano dla czujnika opartego na nanokompozycie nanowłókna węglowe/nanocząstki CuO. Przydatność analityczną proponowanego bioczuJNIka potwierdzono stosując go do oznaczania estradiolu w preparatach farmaceutycznych oraz w wodzie rzecznej.

1. C. Wardak, B. Paczosa-Bator, S. Malinowski Mat. Sci. Eng. C-Mater. 2020, 116, 111199 9.
2. S. Malinowski, M. Wardak, C. Wardak, Langmuir 2024, 40, 3472 –3485 A. Abacki, Pol. J. Chem. 2005, 77,

Właściwości amonowych elektrod jonoselektywnych ze stałym kontaktem otrzymanych na różnych podłożach- badania porównawcze

Cecylia Wardak, Klaudia Morawska, Joanna Lenik

*Uniwersytet Marii Curie Skłodowskiej, Wydział Chemii, Instytut Nauk Chemicznych, Katedra Chemii Analitycznej, Pl. Marii Curie Skłodowskiej 3, 20-031 Lublin;
cecylia.wardak@mail.umcs.pl*

Jony amonowe należą do jonów, których zawartość w środowisku naturalnym powinna być monitorowana. Ich nadmiar powoduje m.in. eutrofizację wód, co prowadzi do niszczenia środowiska wodnego, ale jest też niezdrowe dla człowieka [1]. Prosta i tania metoda kontroli poziomu jonów NH_4^+ jest potencjometria, w której jako elektrodę wskaźnikową stosuje się elektrody jonoselektywne (ISE) czułe na te jony. Warunkiem uzyskania poprawnych wyników oznaczeń jest zastosowanie czujnika charakteryzującego się dobrymi parametrami analitycznymi. W pomiarach środowiskowych przeprowadzanych bezpośrednio w terenie bardzo dobrze sprawdzają się elektrody jonoselektywne bez roztworu elektrolitu wewnętrznego tzw. elektrody ze stałym kontaktem. W przypadku tego typu elektrod uzyskanie stabilnych wskazań czujnika wymaga odpowiedniej modyfikacji elektrody podłożowej poprzez wprowadzenie dodatkowego materiału usprawniającego transport ładunku na granicy faz polimerowa membrana jonoselektywna/elektroda wewnętrzna [2].

W niniejszej pracy przedstawiono badania właściwości amonowych elektrod jonoselektywnych otrzymanych z użyciem różnych elektrod wewnętrznych: elektrody z węgla szklatego, elektrody z węgla szklatego modyfikowanej nanokompozytem wielościennych nanorurek węglowych i nanowłókien węglowych oraz nowego typu podłoża w postaci kilkuset mikroelektrod złotych zespolonych w jedno podłożo w uporządkowany sposób. Wszystkie elektrody zawierały taką samą membranę zawierającą 3% nonactyny, 0,86% boranu tetrakis parachlorfenylo potasu, 30% polichlorku winylu oraz 66,14% adypinianu bisbutylopentylowego (% wagowy). Wpływ rodzaju podłoża na właściwości elektrod oceniono wyznaczając ich parametry analityczne tj. nachylenie charakterystyki, zakres liniowości krzywej kalibracyjnej, granicę wykrywalności, selektywność, stabilność i odtwarzalność potencjału. Wykonano również test warstwy wodnej oraz sprawdzono wrażliwość elektrod na zmiany warunków pomiaru (światło, zmienna zawartość gazów w próbce, potencjał redox próbki, mieszanie roztworu, kierunek kalibracji). Na podstawie uzyskanych wyników stwierdzono, że rodzaj zastosowanego podłoża istotnie wpływa na parametry czujnika, w największym stopniu na stabilność i odtwarzalność potencjału oraz wrażliwość na zmiany warunków pomiarowych. Najlepsze parametry wykazywała elektroda, w której elektrodą wewnętrzną były mikroelektrody zespolone. Elektrode tę z sukcesem zastosowano do oznaczania jonów amonowych w wodach gruntowych.

1. R. Esteban, I. Ariz, C. Cruz, J.F. Moran, Plant Science 2016, 248, 92.
2. K. Morawska, C. Wardak, ChemPhysChem Sensors 2024, 25 e20230081823

Nowe oblicze analizy jonów metali ziem rzadkich: funkcjonalizowane nanocząstki w roli sorbentów i narzędzi analitycznych

Piotr Świder, Anna Wcisło, Tadeusz Ossowski

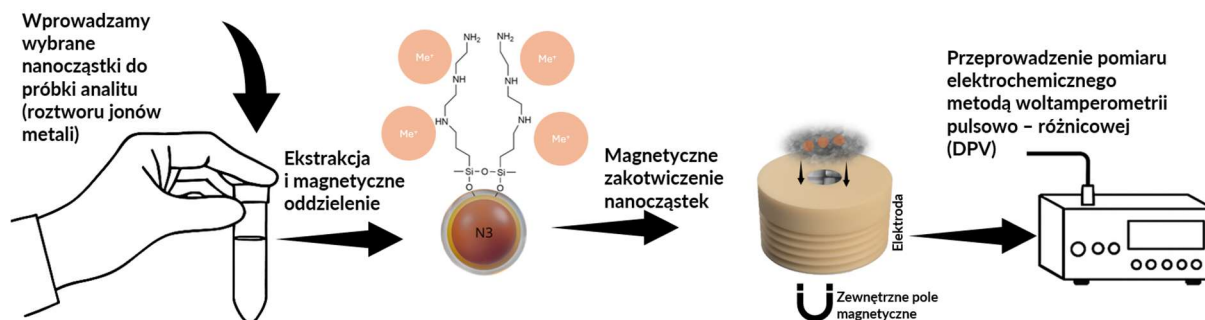
Katedra Chemii Analitycznej, Wydział Chemii, Uniwersytet Gdański, ul. Wita Stwosza 63,
80-308 Gdańsk;
anna.wcislo@ug.edu.pl

Metale ziem rzadkich (MZR) odgrywają kluczową rolę w nowoczesnych technologiach, takich jak elektronika, energetyka czy przemysł obronny. Ze względu na rosnące zapotrzebowanie oraz ograniczoną dostępność zasobów naturalnych, efektywna separacja i odzysk tych pierwiastków uznawane są za priorytetowe z perspektywy zarówno naukowej, jak i przemysłowej[1].

Zastosowanie hybrydowych nanocząstek magnetycznych do selektywnego wiązania i separacji jonów MZR omówiono na przykładzie nanocząstek magnetytu, które dzięki właściwościom superparamagnetycznym [2], posłużyły jako matryca sorpcyjna. Ich powierzchnię modyfikowano aminosilanami, wprowadzając grupy aminowe zdolne do kompleksowania jonów metali.

Do oznaczania wykorzystano różnicową woltamperometrię pulsową (DPV) stosując tzw. magnetyczne zakotwiczenie nanocząstek na elektrodzie (Rys. 1.). Podejście to umożliwiło przeprowadzenie jakościowej analizy jonów metali z podwyższoną czułością oznaczenia. Połączenie technik sorpcyjnych i elektrochemicznych stanowi nowatorską strategię zwiększającą efektywność odzysku i oczyszczania MZR, co wpisuje się w ideę zrównoważonego zarządzania zasobami.

Celem badań jest opracowanie wydajnej, zintegrowanej metody separacji i analizy MZR możliwej do zastosowania w procesach recyklingu oraz ochronie zasobów krytycznych. Integracja nanotechnologii z technikami elektrochemicznymi może przyczynić się do rozwoju innowacyjnych rozwiązań w zakresie odzysku i separacji tych cennych pierwiastków.



Rys. 1. Schemat pomiaru z wykorzystaniem magnetycznej ekstrakcji i osadzania na elektrodzie

1. S. S. V. Vuppaladadiyam, B. S. Thomas, C. Kundu, A. K. Vuppaladadiyam, H. Duan, and S. Bhattacharya,, Science of The Total Environment, 2024, 924, 171453,
2. S. K. Sharma, Ed., Complex Magnetic Nanostructures. Cham: Springer International Publishing, 2017.

Projekt został sfinansowany ze środków w ramach grantu BMN Nr 539-T050-B220-25

Nowe sorbenty na bazie naturalnych rozpuszczalników głęboko eutektycznych i odpadowego granulatu korkowego do zastosowania w technikach przygotowania próbek środowiskowych

Justyna Werner¹, Daria Mysiak¹, Julia Płatkiewicz¹, Łukasz Ławniczak²,
Agnieszka Zgoła-Grześkowiak¹, Justyna Płotka-Wasyłka³

¹*Instytut Chemii i Elektrochemii Technicznej, Wydział Technologii Chemicznej Politechnika Poznańska,*

²*Instytut Technologii i Inżynierii Chemicznej, Wydział Technologii Chemicznej Politechnika Poznańska,*

³*Zakład Chemii Analitycznej, Wydział Chemiczny, Politechnika Gdańska;
justyna.werner@put.poznan.pl*

Priorytetowym wyzwaniem współczesnej chemii analitycznej jest włączanie zielonych praktyk do etapu przygotowania próbek. Podejmując te wyzwania należy brać pod uwagę zasady Zielonej Chemii Analitycznej - istotne dla zwiększenia bezpieczeństwa ekologicznego procedury analitycznej, m.in. ograniczenie wytwarzania szkodliwych, nieprzetwarzalnych odpadów. Dlatego też, trendem ostatnich lat jest stosowanie mediów ekstrakcyjnych (ekstrahentów, jak i sorbentów) „przyjaznych środowisku”, coraz częściej opartych na związkach pochodzenia naturalnego, związkach odnawialnych, nietoksycznych i biodegradowalnych. Z drugiej strony, nadal należy pamiętać o osiągnięciu bardzo dobrych parametrów wydajności analitycznej. „Zielone” podejścia do procedury analitycznej ma ogromne znaczenie, szczególnie w kontekście oznaczania śladowych ilości ksenobiotyków.

Naturalne rozpuszczalniki głęboko eutektyczne (NADESS) definiowane są jako mieszaniny przynajmniej jednego donora wiązania wodorowego i przynajmniej jednego akceptora wiązania wodorowego, którymi są związki występujące w metabolizmie i komórkach organizmów żywych lub występujące naturalnie w środowisku. Powstanie wiązań wodorowych determinuje właściwości NADESS, np. ich niską temperaturę topnienia, co wpływa na osiągnięcie punktu eutektycznego [1].

Wykorzystanie bioodpadów do przygotowania próbek wynika zarówno z potrzeby wprowadzenia ekologicznych materiałów do procedur analitycznych, jak i z dążenia do zagospodarowania odpadów przemysłowych i rolniczych. Surowce takie jak korek, skórki owoców czy bawełna, dzięki swojej włóknistej lub porowatej strukturze, mają duży potencjał jako sorbenty, co może przyczynić się do ograniczenia dodatkowych zanieczyszczeń i zwiększenia zrównoważonego charakteru procesów analitycznych [2].

Przedmiotem badań było wprowadzenie do procedur analitycznych nowych materiałów sorpcyjnych, które łączą w sobie zalety naturalnych rozpuszczalników głęboko eutektycznych oraz odpadowego granulatu korkowego. Przygotowane materiały były scharakteryzowane pod kątem właściwości fizykochemicznych, sorpcyjnych, ale również ich toksyczności, biodegradowalności i możliwości wielokrotnego użycia w cyklach ekstrakcji/desorpcji. Proponowane naturalne sorbenty zostały naniesione na siatki teflonowe w formie cienkiego filmu i zastosowane w technice mikroekstrakcji do fazy stałej. Wykorzystano je do izolacji i wzbogacenia śladowych ilości wybranych ksenobiotyków, w tym alergenów zapachowych oraz filtrów UV, z wodnych próbek środowiskowych [3].

1. M.A., Fernández, J. Boiteux, M. Espino, F.J.V. Gomez, M.F. Silva, *Anal. Chim. Acta* 2018, 1038, 1-10.

2. J. Werner, R. Frankowski, T. Grześkowiak, A. Zgoła-Grześkowiak, *TrAC Trends Anal. Chem.* 2024, 176 117772

3. J. Werner, J. Płatkiewicz, D. Mysiak, Ł. Ławniczak, J. Płotka-Wasyłka, *Green Anal. Chem.* 2025, 13, 100256
Badania zostały sfinansowane przez Narodowe Centrum Nauki w ramach projektu nr 2020/37/B/ST4/02886 oraz przez Ministerstwo Edukacji Narodowej i Nauki projekt nr 0911/SBAD/2506.

Zastosowanie SPME-GC-FID i chemometrii w monitorowaniu rozwoju patogenów grzybowych roślin

M. Milner-Krawczyk¹, M. Roszko¹, Z. Mazur², M. Borowska³, J. Mierzejewska¹,
W. Wróblewski², M. Wesoly²

¹Katedra Biotechnologii Środków Lecznicych i Kosmetyków, Wydział Chemiczny Politechnika Warszawska, ul. Noakowskiego 3, 00-664 Warszawa;

²Katedra Biotechnologii Medycznej, Wydział Chemiczny Politechnika Warszawska, ul. Noakowskiego 3, 00-664 Warszawa;

³Katedra Chemii Analitycznej, Wydział Chemiczny Politechnika Warszawska, ul. Noakowskiego 3, 00-664 Warszawa;
malgorzata.wesoly@pw.edu.pl

Rosnące zapotrzebowanie na żywność sprawia, że problem chorób roślin i strat plonów nabiera coraz większego znaczenia. Szacuje się, że każdego roku aż 17–23% globalnych zbiorów pięciu najważniejszych upraw (pszenica, ryż, kukurydza, ziemniak, soja) ulega zniszczeniu wskutek działania szkodników i patogenów [1], co przekłada się na ogromne straty finansowe. Wśród patogenów roślinnych największą grupę stanowią grzyby, to około 30% ze 100 000 znanych gatunków.

Skuteczne, szybkie i nieinwazyjne metody diagnostyki chorób roślin to jeden z dynamicznie rozwijanych kierunków badań. Wśród obiecujących podejść szczególne zainteresowanie budzi analiza charakterystycznych profili lotnych związków organicznych (VOCs, Volatile Organic Compounds) uwalnianych przez zainfekowane rośliny oraz same patogeny. Choć w tym obszarze najczęściej stosowaną techniką analityczną pozostaje chromatografia gazowa w połączeniu ze spektrometrią mas (GC-MS), coraz większe zainteresowanie budzi zastosowanie prostszych i bardziej dostępnych metod, takich jak GC-FID (chromatografia gazowa z detekcją płomieniowo-jonizacyjną).

Celem badań była ocena możliwości zastosowania GC-FID w połączeniu z mikroekstrakcją do fazy stacjonarnej (SPME) oraz metodami chemometrycznymi, do monitorowania rozwoju patogenów grzybowych. Analizie poddano hodowle dwóch fitopatogenów – *Botrytis cinerea* i *Sclerotinia sclerotiorum* – wraz z próbami kontrolnymi (pożywka PDA, Potato Dextrose Agar). Chromatogramy lotnych związków uwalnianych przez patogeny oraz pożywkę były rejestrowane w okresie 30 dni (co 3 dni), a uzyskane dane poddano analizie statystycznej z wykorzystaniem analizy głównych składowych (PCA) oraz metod nadzorowanych takich jak PLS-DA (Partial Least Squares – Discriminant Analysis). Równolegle monitorowano przyrost grzybów metodami biologicznymi.

Otrzymane wyniki pokazują wyraźne różnice w profilach lotnych związków w zależności od patogenu oraz jego etapu rozwoju, co wskazuje na znaczący potencjał SPME-GC-FID jako efektywnego narzędzia wczesnej diagnostyki grzybowych chorób roślin.

1. S. Savary S. i in., Nat. Ecol. Evol. 2019, 3, 430

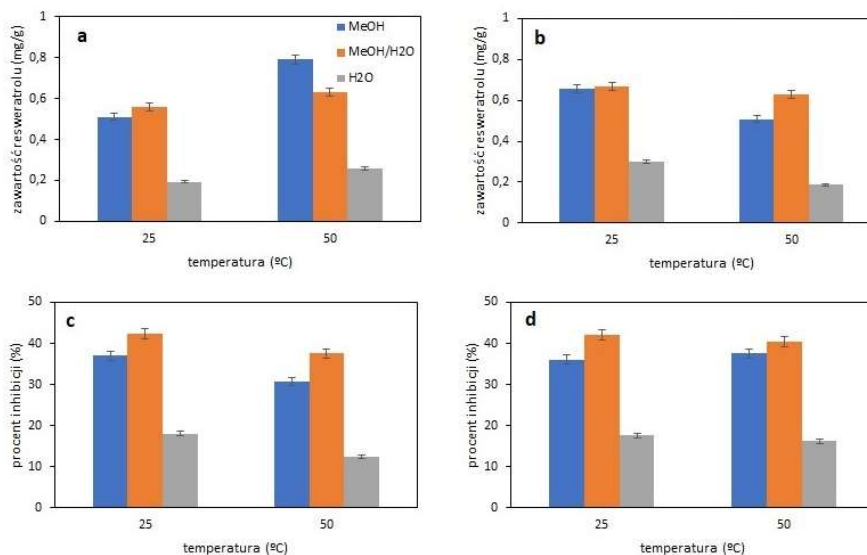
Niniejsza praca była współfinansowana przez Politechnikę Warszawską w ramach programu Inicjatywa Doskonałości – Uczelnia Badawcza (IDUB) Welcome on board: „Wykorzystanie GC-FID do wczesnego wykrywania choroby w produktach rolnych”.

Wpływ wybranych parametrów ekstrakcji rozpuszczalnikiem wspomaganym ultradźwiękami na zawartość resweratrolu oraz aktywność antyutleniającą ekstraktów otrzymanych z *Polygonum Cuspidatum*

Małgorzata Olszowy-Tomczyk, Dorota Wianowska

Uniwersytet Marii Curie-Skłodowskiej, Wydział Chemii, Instytut nauk chemicznych, Katedra chromatografii, Lublin;
dorota.wianowska@mail.umcs.pl

Rdestowiec japoński (*Polygonum Cuspidatum*) to popularna w krajach azjatyckich roślina lecznicza. W Polsce jest zaliczana do stwarzających zagrożenie gatunków inwazyjnych. Niemniej obecnie stanowi źródło cennego dla zdrowia resweratrolu, wykorzystywanego przy produkcji praktycznie wszystkich dostępnych na rynku suplementów diety.



Rys. 1. Wpływ temperatury na zawartość resweratrolu w ekstraktach otrzymanych techniką UASE (37kHz) przy użyciu trzech ekstrahentów w czasie 10 i 20min (odpowiednio wykres a i b) oraz aktywność antyutleniającą otrzymanych ekstraktów ocenianą metodą ABTS.

Celem podjętych badań było sprawdzenie słuszności hipotezy o korelacji zawartości resweratrolu z właściwościami antyutleniającymi ekstraktów otrzymanych techniką ekstrakcji rozpuszczalnikiem wspomaganym ultradźwiękami (UASE), przy użyciu różnych ekstrahentów (metanolu, mieszaniny metanolu i wody oraz wody). Do badania właściwości antyoksydacyjnych wykorzystano metodę ABTS (kwas 2,2'-azino-bis(3-etylobenzotiazolino-6-sulfonowy)). Wykazano, że o ile zawartość resweratrolu różnicują warunki izolacji, to nie ma ona wpływu na aktywność antyutleniającą ekstraktów, dowodząc braku słuszności postawionej hipotezy. Inne składniki ekstraktów uczestniczą w wykazywanej aktywności.

1. B.D. Arbo, C. André-Miral, R.G. Nasre-Nasser, L.E. Schimith, M.G. Santos, D. Costa-Silva, A.L. Muccillo-Baisch, M.A. Hort, Front. Aging Neurosci. 2020, 12, 103.

Niecelowana analiza metabolomiczna z użyciem chromatografii cieczowej sprzężonej ze spektrometrią mas w badaniach interakcji kofeiny z topiramatem w epilepsji

Adrian Bartoszek, Ewa Paszkowska, Alicja Wielgosz, Anna Stachniuk, Agata Sumara, Emilia Fornal

*Zakład Bioanalitiky, Katedra Dietetyki i Bioanalitiky, Wydział Biomedyczny, Uniwersytet Medyczny w Lublinie, ul. Jaczewskiego 8b, 20-090, Lublin;
alicja.wielgosz@umlub.pl*

Epilepsja dotyka około 70 milionów osób na całym świecie, stanowiąc istotne wyzwanie dla epileptologów. Pomimo dostępności wielu leków przeciwepileptycznych, około jedna trzecia pacjentów pozostaje oporna na terapię. Kofeina (KOF) wydaje się mieć wpływ na napady padaczkowe jednak jej interakcje z lekami przeciwpadaczkowymi, takimi jak topiramatem (TPM), są słabo poznane. Danio pręgowany (zebrafish), który wykazuje około 70% homologii genetycznej z człowiekiem, stanowi obiecujący model badawczy tej choroby. Celem niniejszej pracy jest zbadanie zmian metabolomicznych u larw danio pręgowanego poddanych napadom padaczkowym wywołanych pentylentetrazolem (PTZ), ze szczególnym uwzględnieniem wpływu KOF na działanie TPM. Metody: Larwy w wieku czterech dni po zapłodnieniu inkubowano przez 18h z KOF, TPM lub ich kombinacją. Napady padaczkowe wywoływano poprzez dodanie roztworu PTZ do osiągnięcia końcowego stężenia 20 mM. Identyfikację metabolitów przeprowadzono za pomocą chromatografii cieczowej sprzężonej ze spektrometrią mas (Agilent Technologies Infinity 1290 HPLC, Agilent Technologies 6550 iFunnel LC/QTOF). Nasze wyniki wskazują na zaburzenia gospodarki lipidowej, przejawiające się obniżonym poziomem Lyso-PC, Lyso-PE i Lyso-PAF u epileptycznych larw. Podanie TPM nasilało nieprawidłowości lipidowe, podczas gdy CAF wykazywała działanie stabilizujące. Uzyskane wyniki podkreślają potencjał analiz metabolomicznych w odkrywaniu nowych biomarkerów, które mogą usprawnić leczenie i rozwój strategii terapeutycznych w epilepsji. Ponadto zwracamy uwagę na złożone interakcje między KOF a lekami przeciwpadaczkowymi (TPM). Nasze badania stanowią podstawę do dalszych analiz nad metabolizmem lipidów i ich znaczeniem w epilepsji, co może mieć wpływ na przyszłe strategie terapeutyczne.

Finansowanie: Badania sfinansowano ze środków Ministerstwa Nauki i Szkolnictwa Wyższego na naukę w latach 2020-2024, jako projekt badawczy w ramach programu „Diamantowy Grant” (0088/DIA/2020/49)

Zastosowanie markerów peptydowych w weryfikacji tkankowej produktów spożywczych z wieprzowiny

Alicja Wielgosz¹, Anna Stachniuk¹, Magdalena Montowska², Natalia Kasałka-Czarna²,
Emilia Fornal¹

¹*Zakład Bioanalitiky, Uniwersytet Medyczny w Lublinie, ul. Jaczewskiego 8b, 20-090 Lublin;
alicja.wielgosz@umlub.pl*

²*Katedra Technologii Mięsa, Uniwersytet Przyrodniczy w Poznaniu ul. Wojska Polskiego 31,
60-624 Poznań*

Czerwone mięso, ale również podroby, są powszechnie spożywane na całym świecie [1]. Podroby definiuje się jako jadalne narządy wewnętrzne zwierząt takie jak na przykład wątroba, nerki, żołądek, płuca, serce [1]. Tkanki podrobowe uważane są za mniej wartościowe oraz mające niższą wartość rynkową w porównaniu do mięsa. Istnieje więc wysokie ryzyko motywowane chęcią zwiększenia zysków fałszowania produktów mięsnych zawierających w składzie mięso wieprzowe podrobami. Dlatego ogromne znaczenie dla ochrony praw konsumentów ma ciągły rozwój wiarygodnych, czułych i selektywnych metod analitycznych umożliwiających potwierdzenie autentyczności oraz weryfikację składu tkankowego produktów spożywczych [3]. Jest to szczególnie istotne w przypadku mielonych i wysoko przetworzonych produktów mięsnych w których poszczególne składniki produktu są trudne do zidentyfikowania. Co więcej wszelkie procesy technologiczne takie jak pieczenie, wędzenie, sterylizacja, pasteryzacja wykorzystywane przy produkcji przetworów mięsnych utrudniają identyfikację składu gatunkowego [4]. W niniejszym komunikacie przedstawiono wyniki badań obejmujące zastosowanie stabilnych termicznie markerów peptydowych do weryfikacji składu tkankowego wybranych wysoko przetworzonych produktów mięsnych dostępnych na polskim rynku. Poddane trawieniu trypsyną produkty mięsne analizowano przy użyciu chromatografu cieczonego sprzężonego z tandemowym spektrometrem mas typu kwadrupol - analizator czasu przelotu (Agilent LC/QTOF 6550). Identyfikacje białek prowadzono przy pomocy programów SpectrumMill oraz MassHunter BioConfirm (Agilent Technologies). Uzyskane wyniki umożliwiły precyzyjne określenie składu tkankowego badanych produktów spożywczych.

1. C. Black, O.P. Chevallier, K.M. Cooper, S.A. Haughey, J. Takats, C.T. Elliott, C. Cavin, Scientific Reports. 2019, 9(1), 6295
2. F. Vicente, P.C. Pereira, Foods. 2024, 13(12), 1905
3. M. Valletta, S. Ragucci, N. Landi, A. Di. Maro, P.V. Peone, R. Russo, A. Chambery, Food Chemistry. 2021, 365, 130456
4. M. Montowska, E. Fornal, Food Chemistry. 2019, 274, 857-864

Finansowanie: Badania zostały sfinansowane ze środków Narodowego Centrum Nauki, grant nr 2024/53/B/NZ9/00536

Metody spektroskopowe jako narzędzie wspomagające wstępne rozpoznanie zaburzeń nastroju

Gabriela Tajduś^{1,2}, Aleksandra Zając², Renata Wietecha-Posłuszny²

¹*Szkoła Doktorska Nauk Ścisłych i Przyrodniczych, Uniwersytet Jagielloński,
Łojasiewicza 11, 30-387 Kraków;*

²*Wydział Chemii, Uniwersytet Jagielloński, Gronostajowa 2, 30-837 Kraków;
gabriela.tajdus@doctoral.uj.edu.pl*

Zaburzenia nastroju, takie jak depresja i choroba afektywna dwubiegunowa, należą do najczęściej diagnozowanych schorzeń psychicznych, a ich prawidłowe rozpoznanie stanowi istotne wyzwanie diagnostyczne. Włosy, jako stabilna i łatwo dostępna matryca biologiczna, mogą odzwierciedlać długoterminowe zmiany biochemiczne zachodzące w organizmie, co czyni je potencjalnym źródłem informacji o stanie zdrowia pacjenta¹.

W prezentowanym badaniu zastosowano mikroskopię w podczerwieni z transformatą Fouriera w trybie osłabionego całkowitego wewnętrznego odbicia (ATR). Wybór techniki μ -ATR-FTIR umożliwił nieniszczącą analizę próbek włosów pobranych od pacjentów z różnego rodzaju zaburzeniami nastroju. Celem badania jest opracowanie nieinwazyjnej metody wspomagającej wstępne rozpoznanie zaburzeń nastroju na podstawie analizy próbek włosów techniką μ -ATR-FTIR. Prezentowane podejście umożliwi klasyfikację pacjentów w zależności od rodzaju zaburzenia oraz pozwoli na rozróżnienie między osobami z zaburzeniami nastroju a niezdiagnozowanymi.

Badania prowadzono na włosach pochodzących od grupy pacjentów ze zdiagnozowanymi zaburzeniami nastroju. Przed wykonaniem analizy próbki włosów oczyszczono za pomocą metanolu i wody, a następnie wysuszono. Uzyskane widma poddano analizie statystycznej, w tym metodom chemometrycznym, w celu identyfikacji potencjalnych wzorców pozwalających na klasyfikację pacjentów z danymi zaburzeniami nastroju oraz na rozróżnienie od osób bez postawionej diagnozy. Wyniki badań mogą stanowić podstawę do dalszych prac nad opracowaniem szybkiej, nieinwazyjnej metody wspomagającej diagnostykę psychiatryczną.

1. M. Świądro-Piętoń,; K.A. Morawiec, A. Wójtowicz; S. Świądro, R. Kurczab, D. Dudek, R. Wietecha-Posłuszny, *Molecules* 2022, 27, 5318.

Badania stabilności wybranych substancji psychotropowych z wykorzystaniem tkanki wątroby jako klasycznego materiału biologicznego

Anna Wójtowicz^{1,2}, Renata Wietecha-Posłuszny²

¹*Szkoła Doktorska Nauk Ścisłych i Przyrodniczych, Uniwersytet Jagielloński, Łojasiewicza 11, 30-387 Kraków*

²*Wydział Chemii, Uniwersytet Jagielloński, Gronostajowa 2, 30-837 Kraków; renata.wietecha-posluszny@uj.edu.pl*

Celem przeprowadzonych badań było badanie stabilności substancji psychoaktywnych w tkance wątroby. Z punktu widzenia toksykologii sądowej istotne jest prowadzenie badań stabilności samej matrycy biologicznej, jak i ksenobiotyków obecnych w tej matrycy. Często bowiem próbki dostarczane do laboratorium nie są od razu analizowane przez pracowników i do czasu analizy muszą być przechowywane w odpowiednich warunkach. W tym celu stosuje się zamrożenie ($T = -20^{\circ}\text{C}$) lub umieszczenie ich w lodówce ($T = 4^{\circ}\text{C}$). Należy mieć jednak na uwadze fakt, że wraz z upływem czasu może dochodzić do zmian biochemicznych w badanej matrycy, a konsekwencji nawet do rozkładu analitów, co ostatecznie może prowadzić do błędów w analizie toksykologicznej. [1] Jednym z materiałów biologicznych wykorzystywanych w badaniach toksykologicznych jest wątroba. W badaniach wykorzystano technikę chromatografii cieczowej z mikroekstrakcją do fazy stałej (DI-SPME LC-MS) do zbadania stabilności 15-tu analitów (leków psychotropowych z grupy benzodiazepin, trójkcyjicznych antydepresantów, SSRI, SNRI, a także narkotyków i ich metabolitów) w homogenacie wątroby podczas przechowywania przez 30 dni w trzech różnych temperaturach -20 , 4 i 20°C . Analizę uzyskanych wyników przeprowadzono z wykorzystaniem metody analizy wariancji ANOVA. Z badań stabilności analitów w homogenacie wątroby wynika, że podczas przechowywania w czasie jednego miesiąca, stabilność w temperaturze -20°C wykazało jedynie 8 z 15 analitów, co może prowadzić do wniosku, że proces przechowywania ma istotny wpływ na stężenie analitu w materiale biologicznym i trzeba na to zwracać większą uwagę w badaniach toksykologicznych [2].

1. T. Huertas, C. Jurado, M. Salguero, T. Soriano, J. Gamero, J Anal Toxicol. 2020 Dec 12;44(8):864-870
2. A. Wójtowicz, M. Reciak, P.M. Nowak, R. Wietecha-Posłuszny, "A sustainable approach for the stability study of psychotropic substances using vitreous humor and liver as alternative matrices", Anal. Bioanal. Chem., 414 (2022) 6355-6370.

Podziękowania, finansowanie: Autorzy dziękują Ministerstwu Edukacji i Nauki, Narodowemu Centrum Nauki za wsparcie finansowe w ramach projektu Opus 19 (R. Wietecha-Posłuszny, A. Wójtowicz, nr 2020/37/B/ST4/01364).

Analizy ciała szklistego oka - badanie stabilności substancji psychoaktywnych

Anna Wójtowicz^{1,2}, Renata Wietecha-Postłuszny²

¹*Szkoła Doktorska Nauk Ścisłych i Przyrodniczych, Uniwersytet Jagielloński,
Łojasiewicza 11, 30-387 Kraków;*

²*Wydział Chemii, Uniwersytet Jagielloński, Gronostajowa 2, 30-837 Kraków;
gabriela.tajdus@doctoral.uj.edu.pl*

W badaniach toksykologiczno-sądowych ciało szkliste oka jest jedną z często stosowanych alternatywnych matryc biologicznych. Podstawową zaletę tej matrycy stanowi jej izolacja wewnątrz gałki ocznej, zapewniająca ochronę przed degradacją i redystrybucją pośmiertną. [1] Celem badań było zbadanie stabilności w ciele szklistym oka substancji psychoaktywnych reprezentujących różne grupy leków istotnych z punktu widzenia analiz toksykologiczno-sądowych tj. benzodiazepin, leków przeciwdepresyjnych, karbamazepiny, kokainy oraz ich wybranych metabolitów. Badania prowadzono przez okres jednego miesiąca w trzech różnych warunków przechowywania termicznego (-20, 4 i 20 °C). W toku analiz wykorzystano metodę chromatografii cieczowej ze spektrometrią masową (LC-MS) poprzedzoną procedurą mikroekstrakcji do fazy stałej (SPME). Uzyskane wyniki analizowano statystycznie przy użyciu jednoczynnikowej analizy ANOVA. W wyniku przeprowadzonych badań dokonano podziału analitów na cztery grupy: stabilne we wszystkich badanych warunkach, tylko w temperaturze -20 i 4°C, tylko w 20°C i niestabilne we wszystkich badanych warunkach. Najbardziej niestabilnymi substancjami okazały się być nordiazepam, wenlafaksyna i kokaina, zaś za najbardziej stabilne uznano karbamazepinę, citalopram, diazepam, doksepinę, fluoksetynę i temazepam. Metoda SPME/LC-MS została kompleksowo oceniona zgodnie z zasadami White Analytical Chemistry (WAC), które pozwalają na uwzględnienie zarówno zasad Zielonej Chemii jak i funkcjonalności metody. Wynik bieli bliski 100% potwierdził stosowalność wybranej metody analitycznej [2].

1. A. Wójtowicz, R. Wietecha-Postłuszny, M. Snamina, TrAC Trends Anal Chem. 2020 138, 116223
2. A. Wójtowicz, M. Reciak, P.M. Nowak, R. Wietecha-Postłuszny, Anal. Bioanal. Chem. 2022, 414 6355-6370.

Podziękowania, finansowanie: Autorzy dziękują Ministerstwu Edukacji i Nauki, Narodowemu Centrum Nauki za wsparcie finansowe w ramach projektu Opus 19 (R. Wietecha-Postłuszny, A. Wójtowicz, nr 2020/37/B/ST4/01364).

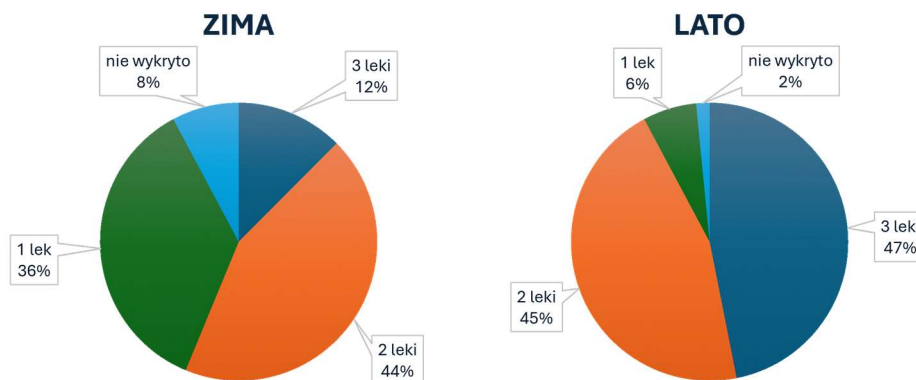
Występowanie „rezerwowych” karbapenemów w ściekach szpitalnych

Joanna Wilk, Sylwia Bajkacz

*Katedra Chemii Nieorganicznej, Analitycznej i Elektrochemii, Wydział Chemiczny, Politechnika Śląska;
joanna.wilk@polsl.pl*

Farmaceutyki po spożyciu są częściowo wydalane w niezmienionej, aktywnej postaci. Tak przedostają się najpierw do ścieków, a następnie do środowiska naturalnego. Jest to szczególnie niebezpieczne w przypadku leków przeciwbakteryjnych, ponieważ sprzyja rozwojowi i rozprzestrzenianiu antybiotykooporności. Karbapenemy to antybiotyki o szerokim spektrum działania, wykazujące zwiększoną odporność na β -laktamazy, enzymy bakteryjne inaktywujące β -laktamy. Klasyfikacja AWARe opracowana przez Światową Organizację Zdrowia dzieli leki przeciwbakteryjne na trzy kategorie: Access, Watch i Reserve. Do grupy Reserve należą leki, których ochrona przed wytworzeniem oporności jest kluczowa, gdyż stanowią ostatnią linię obrony przed wielolekoopornymi bakteriami. Do tej grupy zaliczają się także karbapenemy w połączeniu z inhibitorami ich rozkładu np. meropenem z waborbaktamem, które stosowane są głównie w warunkach szpitalnych. Ich uwalnianie do środowiska rozpoczyna się od odpływu ścieków szpitalnych, które, ze względu na brak przyszpitalnych oczyszczalni, łączą się dalej ze ściekami komunalnymi.

Badania obejmowały ilościowe oznaczenie 3 leków: meropenemu, waborbaktamu oraz cilastatyny w próbkach ścieków pobieranych w dwóch sezonach z 64 szpitali z terenu całej Polski (3 – 4 szpitale w każdym województwie). Opracowano procedurę ekstrakcji do fazy stałej (SPE) oraz metodę oznaczania z wykorzystaniem chromatografii cieczowej sprzężonej z tandemowym spektrometrem mas (LC-MS/MS). Po zwalidowaniu metodę SPE-LC-MS/MS wykorzystano do oznaczania zawartości antybiotyków w próbkach rzeczywistych. Ich rozpowszechnienie przedstawiono na rys. 1.



Rys. 1. Procentowy rozkład próbek ścieków szpitalnych według liczby wykrytych leków w sezonie zimowym i letnim

W znacznej większości wykryto przynajmniej jeden z analitów, co sugeruje ryzyko przenoszenia się karbapenemów, w tym tych z grupy Reserve, do środowiska.

1. J. Wilk, S. Bajkacz, Crit. Rev. Anal. Chem. 2024, 1–19.

Badania sfinansowano z projektu NCN (OPUS 23) nr 2022/45/B/NZ7/00793.

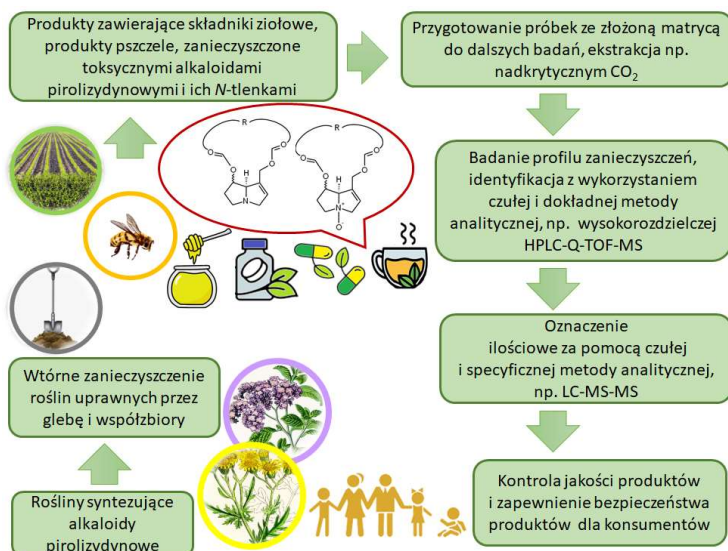
Opracowanie metody oznaczania alkaloidów pirolizydynowych w produktach ziołowych po ekstrakcji nadkrytycznej

Agnieszka Lis-Cieplak, Anna B. Witkowska, Elżbieta U. Stolarczyk

Zakład Metod Spektrometrycznych, Narodowy Instytut Leków, ul. Chełmska 30/34,
00-725 Warszawa;
a.lis@nil.gov.pl

Alkaloidy pirolizydynowe, jako związki chemiczne o udokumentowanej toksyczności, budzą rosnące zainteresowanie ze względu na ich negatywny wpływ na zdrowie, zwłaszcza w kontekście hepatotoksyczności. Obecnie alkaloidy te stały się istotnym problemem zdrowia publicznego, w związku z wysokim ryzykiem zanieczyszczenia produktów ziołowych i suplementów diety [1]. W samym pierwszym kwartale 2025 r. na terenie UE wycofano z tego powodu 16 produktów ziołowych i przypraw [2] i co kilka dni pojawiają się nowe decyzje.

Rysunek przedstawia drogę narażenia na alkaloidy pirolizydynowe a także drogę zapewnienia bezpieczeństwa produktów pochodzenia roślinnego.



Celem badań było opracowanie nowej metody oznaczania alkaloidów pirolizydynowych w produktach zawierających materiał ziołowy, opartej na połączeniu wysokosprawnej chromatografii cieczowej (HPLC) z wysokorozdzielczą spektrometrią mas z analizatorem czasu przelotu *Quad Time-of-Flight* (Q-TOF-MS). Proponowane tu podejście uwzględniło zoptymalizowanie procedury przygotowania próbek oraz umożliwiło precyzyjną identyfikację i ilościową ocenę

śladowych ilości alkaloidów pirolizydynowych w złożonych matrycach roślinnych. Dobór warunków ekstrakcji nadkrytycznej przyczynił się do znacznego zwiększenia czułości analizy.

Przedstawiona metodologia może być przydatna w przyszłości w systemach kontroli jakości żywności i ziołowych produktów leczniczych oraz monitoringu środowiskowego. Wyniki niniejszych badań stanowią solidną podstawę dla dalszych prac nad udoskonaleniem metod analitycznych, które mogą wspierać działania prewencyjne w ochronie zdrowia konsumentów.

1. Lis-Cieplak, A.; Trzeźniowska, K.; Stolarczyk, K.; Stolarczyk, E. U. *Molecules*. 2024, 29(14), 3269.
2. European Commission (2025) RASFF Window. https://food.ec.europa.eu/safety/rasff_en. Accessed 28 March 2025.

Praca powstała w wyniku realizacji projektu badawczego o nr 2024/08/X/NZ7/00500 finansowanego ze środków Narodowego Centrum Nauki.

Opracowanie metody oznaczania *N*-nitrozodimetyloaminy w produktach leczniczych z furazydyną

Anna B. Witkowska^{1,2}, Agnieszka Lis-Cieplak¹, Elżbieta U. Stolarczyk¹

¹*Zakład Metod Spektrometrycznych, Narodowy Instytut Leków, ul. Chełmska 30/34, 00-725 Warszawa;*

²*Katedra Chemii Leków, Analiza Farmaceutyczna i Biomedyczna, Warszawski Uniwersytet Medyczny, ul. Żwirki i Wigury 61, 02-091 Warszawa;
a.witkowska@nil.gov.pl*

Światowy kryzys związany z zanieczyszczeniem produktów leczniczych rakotwórczymi *N*-nitrozoaminami rozpoczął się w 2018 roku. Od tego czasu Europejska Agencja Leków (EMA) oraz Amerykańska Agencja Żywności i Leków (US FDA) prowadzą szeroko zakrojone badania dotyczące zawartości *N*-nitrozoamin w lekach. Zgodnie z nowo ustalonymi wytycznymi, każdy posiadacz pozwolenia na dopuszczenie do obrotu musi ocenić ryzyko powstawania *N*-nitrozoamin lub ich krzyżowego zanieczyszczenia podczas produkcji i przechowywania leków. Do tej pory z rynku wycofano ponad tysiąc serii produktów leczniczych z powodu wykrycia szkodliwych *N*-nitrozoamin. Liczne badania doprowadziły również do wprowadzenia nowego, bardziej restrykcyjnego ustawodawstwa regulującego stężenie *N*-nitrozoamin w produktach leczniczych. W związku z tym analiza śladowych ilości *N*-nitrozoamin stała się istotnym tematem w dziedzinie kontroli jakości produktów leczniczych [1,2]. Ich oznaczanie, za pomocą właściwych metod, stało się kluczowe dla zapewnienia bezpieczeństwa pacjentów. Celem badań było opracowanie czułej i specyficznej metody GC-MS/MS oznaczania *N*-nitrozodimetyloaminy (NDMA) w produktach leczniczych zawierających furazydynę. Szczególną uwagę zwrócono na sposób przygotowania próbki, gdyż furazydyna jest substancją trudno rozpuszczalną w wodzie, oraz ulega rozkładowi w podwyższonej temperaturze. Furazydyna, syntetyczny, antybakteryjny lek z grupy nitrofuranów, stosowana jest powszechnie w niepowikłanych zakażeniach dolnych dróg moczowych również u dzieci. *N*-nitrozoaminy w furazydynie mogą powstawać w wyniku reakcji nitrozowania amin wtórnych (np. dimetyloaminy) azotynami / tlenkami azotu, pochodzącymi z zanieczyszczeń surowców, wypełniaczy, procesów produkcyjnych lub degradacji.

Metoda GC-MS/MS umożliwia detekcję śladowych ilości NDMA w złożonych matrycach farmaceutycznych, zapewniając wysoką selektywność i powtarzalność, kluczową dla rutynowej kontroli jakości. Przeprowadzone badania podkreślają znaczenie monitorowania *N*-nitrozoamin w niezbadanych API, oferując narzędzie do analizy innych produktów leczniczych.

1. Bodin Tuesuwan, Vorasit Vongsutilers, „Journal of Pharmaceutical Sciences, 2021, 110, 9, 3118-3128.
2. Krishna Moorthy Manchuri, Mahammad Ali Shaik, Venkata Subba Reddy Gopireddy, Naziya Sultana, and Sreenivasarao Gogineni, Chemical Research in Toxicology, 2024 37 (9), 1456-1483,

Badania zostały sfinansowane przez Ministerstwo Nauki i Szkolnictwa Wyższego: umowa nr DWD/5/0401/2021.

Analiza elektrochemiczna API z ugrupowaniem hydrazonowym – nowe spojrzenie na stabilność i jakość leków

Elżbieta U. Stolarczyk¹, Anna B. Witkowska^{1,2}, Krzysztof Stolarczyk³, Massimo Fusaro³, Andrzej Leś³, and Joanna Giebułtowicz²

¹*Zakład Metod Spektrometrycznych, Narodowy Instytut Leków, ul. Chełmska 30/34, 00-725 Warszawa; e.stolarczyk@nil.gov.pl*

²*Katedra Chemii Leków, Analiza Farmaceutyczna i Biomedyczna, Warszawski Uniwersytet Medyczny, ul. Żwirki i Wigury 61, 02-091 Warszawa;*

³*Pracownia Teorii i Zastosowań Elektrod, Zakład Chemii Nieorganicznej i Analitycznej, Wydział Chemii Uniwersytetu Warszawskiego, ul. Pasteura 1, 02-093 Warszawa;*

Leki z ugrupowaniem hydrazonowym, takie jak dantrolen, nitrofurantoina, furazydyna i nitrofural, ulegają procesom utleniania i redukcji w trakcie metabolizmu lub przechowywania, tworząc produkty degradacji, które mogą wpłynąć na ich stabilność i bezpieczeństwo. Celem badań było opracowanie metod do generowania i charakterystyki produktów redukcji tych API.

Woltamperometria cykliczna posłużyła do oceny elektroaktywności związków, natomiast system ROXY EC z celką μ -PrepCell™ 2.0 sprzężony ze spektrometrem mas Q-TOF o wysokiej rozdzielczości umożliwił identyfikację produktów degradacji [1]. Analiza HRMS pozwoliła na wykrycie dziesięciu zanieczyszczeń na podstawie dokładnego pomiaru masy, rozkładu izotopowego i widm fragmentacyjnych, przyczyniając się do wglądu w stabilność leków zawierających badane API jak i wskazanie potencjalnych zagrożeń związanych z ich wytwarzaniem. Wyniki badań wykazały, że redukcja badanych API prowadzi do powstawania różnorodnych produktów degradacji. W przypadku dantrolenu i nitrofuralu zidentyfikowano związki powstające w wyniku redukcji grupy nitrowej oraz nowe, dotychczas nieopisane zanieczyszczenia. Dla furazydyny zaobserwowano powstawanie amin i hydroksyloamin, co wskazuje na różne ścieżki redukcji zależne od zastosowanego potencjału. Redukcja nitrofurantoiny ujawniła zarówno produkty z otwartym pierścieniem nitrofuranowym, jak i związki o charakterze aminowym i hydroksyloaminowym. Wyniki eksperymentalne zostały poparte kwantowo-mechanicznymi obliczeniami DFT energii wewnętrznych. Ponadto, przy użyciu komercyjnie dostępnego oprogramowania *in silico*, przewidywane produkty metabolizmu zostały porównane z tymi uzyskanymi metodami eksperymentalnymi.

Badania elektrochemiczne w konfiguracji EC-MS-QTOF okazały się przydatne do określania stabilności związków, wykrywania nowych zanieczyszczeń i określania ich struktury, co jest kluczowe dla minimalizacji ryzyka w procesach produkcyjnych i zapewnienia jakości leków.

1. Stolarczyk, E.U.; Strzempek, W.; Łaszczyk, M.; Leś, A.; Menaszek, E.; Stolarczyk, K. *Int. J. Mol. Sci.* 2022, 23(14), 7816.
2. Amano, T.; Fukami, T.; Ogiso, T.; Hirose, D.; Jones, J.P.; Taniguchi, T.; Nakajima, M. *Biochem Pharmacol* 2018, 151, 69–78.

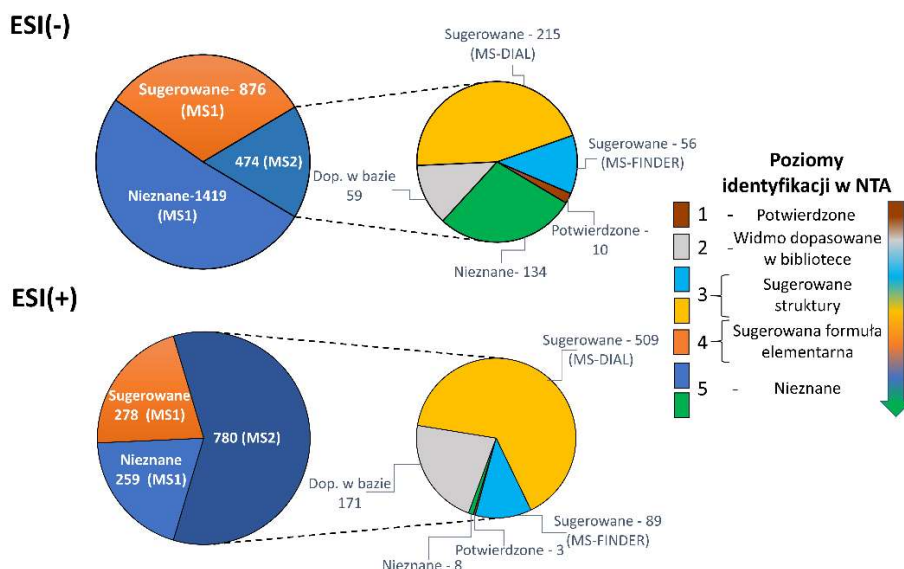
Projekt był wspierany finansowo przez polskie Ministerstwo Nauki i Szkolnictwa Wyższego: subwencja nr 10/2025.

Analiza zanieczyszczeń organicznych w drobnych pyłach zawieszonych, emitowanych podczas spalania drewna, za pomocą analiz niecelowanych

Vinh Nguyen, Bartłomiej Witkowski, Tomasz Gierczak

Wydział Chemii, Uniwersytet Warszawski. bwitk@chem.uw.edu.pl.

Celem pracy była analiza zanieczyszczeń powietrza wchodzących w skład drobnych cząstek (PM_3) emitowanych podczas spalania biomasy. Aerozole emitowane m.in. podczas pożarów lasów charakteryzują się wysoką toksycznością oraz silną absorpcją promieniowania w zakresie UV-Vis, co powoduje, że nazywane są atmosferycznym brązowym węglem (*brown carbon*, BrC). Aerozole typu BrC istotnie wpływają na klimat i zdrowie publiczne; wyróżnia je także niezwykle złożony skład, obejmujący kilka tysięcy, w większości nieznanych, związków organicznych [1]. W tej pracy analizy niecelowane (*non-target analyses*, NTA) rozpuszczalnego w wodzie BrC przeprowadzono za pomocą ultrasprawnej chromatografii cieczowej połączonej ze spektrometrią mas wysokiej rozdzielczości z jonizacją przez elektrorozpylanie.



Rys. 1. Wyniki analizy niecelowanej (NTA) brązowego węgla wytworzonego przez pirolizę drewna w 350°C uzyskane dla ujemnej i dodatniej polaryzacji

Analizę danych MS oraz MS/MS przeprowadzono, wykorzystując programy MS-DIAL i MS-FINDER, za pomocą których uzyskano najlepsze wyniki analizy identyfikacyjnej mieszaniny wzorcowych zanieczyszczeń spośród pięciu przetestowanych programów do analizy NTA [2]. Dostępność bibliotek, algorytmy ekstrakcji dokładnej masy oraz metody porównywania widm MS/MS, wykorzystujące zaawansowane techniki usuwania niepożądanych jonów fragmentacyjnych, miały kluczowy wpływ na wyniki identyfikacji w NTA. Otrzymane dane umożliwiły zaproponowanie struktur 420 związków organicznych wchodzących w skład BrC, z czego 361 zidentyfikowano po raz pierwszy na poziomie >3 (Rys. 1).

1. A. Laskin, C. P. West and A. P. S. Hettiyadura, *Chem. Soc. Rev.*, 2025,54, 1583.
2. H. Tsugawa, T. Cajka, T. Kind, Y. Ma, B. Higgins, K. Ikeda, et al, et al. *Nature Methods* 2015, 12, 6, 523.

Praca została sfinansowana ze środków Narodowego Centrum Nauki: projekt Opus 2021/43/B/ST10/00931. Badania przeprowadzono w Centrum Nauk Biologiczno-Chemicznych Uniwersytetu Warszawskiego.

P167**Kompleksowa analiza obiektów skórzanych pochodzących ze zbiorów Państwowego Muzeum Auschwitz-Birkenau w Oświęcimiu: badania metagenomiczne i określenie mechanizmów procesów degradacji zachodzących w strukturze skóry**

Dorota Rybitwa, Marta Kościelniak

*Państwowe Muzeum Auschwitz-Birkenau w Oświęcimiu, Dział Konserwacji, Pracownia Konserwatorskie, Laboratorium
dorota.rybitwa@auschwitz.org*

W zbiorach Państwowego Muzeum Auschwitz-Birkenau w Oświęcimiu znajduje się w sumie ponad 110 tysięcy sztuk butów, w większości skórzanych, stanowiących pozostałości po osobach deportowanych do obozu. Głównym założeniem prac konserwatorskich jest indywidualne potraktowanie każdej sztuki obuwia. Stąd, od kilku lat, wytypowane obiekty historyczne, przed rozpoczęciem prac konserwatorskich, poddawane są interdyscyplinarnym badaniom mikrobiologicznym, genetycznym i fizykochemicznym. Celem niniejszych badań jest wykrycie obecności mikroorganizmów potencjalnie szkodliwych dla zdrowia ludzi oraz stanu zachowania obiektów, natomiast analiza materiałowa elementów skórzanych służy do dobrania odpowiednich metod konserwacji. Badania molekularne historycznych butów obejmują ocenę zanieczyszczenia drobnoustrojami miejsc z widocznymi objawami biodeterioracji z wykorzystaniem metod opartych na hodowli (bakterie: MALDI-TOF MS i sekwencjonowanie 16S rRNA; grzyby: obserwacje makro- i mikroskopowe). W celu wykrycia możliwie największej różnorodności taksonów mikroorganizmów stosuje się analizę metagenomiczną opartą na sekwencjonowaniu NGS. Analiza fizykochemiczna obiektów skórzanych opiera się w głównej mierze na badaniach technikami FT-IR, XRF oraz SEM-EDS. Dla poszczególnych obiektów wykonywane są również badania z użyciem mikroskopii optycznej oraz cyfrowej. Wnikliwa analiza pozwoliła na wykrycie niepożądanych drobnoustrojów i ognisk korozji występujących na powierzchniach niektórych obiektów skórzanych. Ponadto stwierdzono, iż oprócz bakterii i grzybów hodowanych w warunkach laboratoryjnych, na skórze występują również mikroorganizmy w stanie VBNC oraz niesklasyfikowane i nieopisane dotychczas drobnoustroje. Zaobserwowane procesy degradacyjne zachodzą według jednego z dwóch mechanizmów. Korozja czerwona polega na destrukcji skóry garbowanej garbnikami roślinnymi pod wpływem skorodowanego metalu, w warunkach podwyższonej wilgotności. Natomiast korozja czarna prowadzi do rozproszenia włókien objętych degradacją lub ich krystalizacji na skutek procesu utleniania skóry oraz hydrolizy kwasowej. Obecnie poszukuje się metod mających na celu zniwelowanie powstawania nowych ognisk korozyjnych oraz powstrzymanie już istniejących zmian w strukturze przed dalszą degradacją.

Zastosowanie techniki LIBS w analizie pigmentów historycznych nawarstwień malarskich

Szymon Wojak, Natalia Uroda

*Państwowe Muzeum Auschwitz-Birkenau w Oświęcimiu, Dział Konserwacji, Pracownie
Konserwatorskie, Laboratorium*

Malowidła ściennie stanowią historyczny i niezwykle cenny element występujący na powierzchniach wewnątrz budynków poobozowych na terenie Państwowego Muzeum Auschwitz-Birkenau w Oświęcimiu. Przez wzgląd na ich unikatowy charakter, istotnym aspektem jest ich profesjonalne zabezpieczenie oraz odpowiednia konserwacja. W tym celu wykonuje się analizę i identyfikację pigmentów występujących w poszczególnych warstwach pokrywających ściany, co umożliwia ustalenie ich oryginalności.

Pierwotnymi technikami stosowanymi we wspomnianych analizach była fluorescencja rentgenowska (XRF) oraz badania mikrochemiczne. Niestety, przez wzgląd na specyfikę obiektów poddawanych badaniom, niewielką ilość oraz trudną dostępność próbek, techniki te okazały się niewystarczające. Spektrometr XRF firmy Bruker, który był wykorzystywany w niniejszych zastosowaniach, dysponował zbyt dużym oknem pomiarowym, co uniemożliwiało precyzyjny pomiar poszczególnych elementów mikropróbek. Natomiast, metody mikrochemiczne były czasochłonne i wymagały starannego rozdzielenia poszczególnych elementów badanego materiału. W ostatnim czasie Muzeum pozyskało mikroskop cyfrowy z głowicą do laserowej analizy elementarnej techniką spektroskopii rozkładu indukowanego laserem (LIBS) firmy Keyence. Technika ta pozwala oszacować ilość warstw malarskich występujących w badanym malowidle oraz jednocześnie wykonać analizę składu pierwiastkowego pigmentów w poszczególnych warstwach. Niemniej jednak fragmenty ściany muszą być wcześniej odpowiednio przygotowane, tak aby uwidocznić ich przekrój poprzeczny. Liczne testy przeprowadzone na znacznej ilości próbek pozwoliły stwierdzić, że zastosowana metoda jest odpowiednia do wykonywania stratygrafii warstw malarskich na podstawie próbek o niewielkich rozmiarach.

P169

Zastosowanie wysokosprawnej chromatografii cieczowej z detekcją UV do badania profili uwalniania substancji czynnych dla produktu leczniczego Rozuwastatyna/Amlodypina/Ramipril, kapsułki, w mediach farmakopealnych

Lena Wójcik, Małgorzata Środek, Artur Brzezicki

*Adamed Pharma S.A., Obszar Badań i Rozwoju, Dział Analityki,
ul. Mariana Adamkiewicza 6A, 05 – 152 Czosnów, Polska;
Lena.Wojcik@adamed.com*

Celem badania było opracowanie metody ilościowego oznaczania substancji czynnej Rozuwastatyny stosowanej w leczeniu hipercholesterolemii oraz Amlodypiny i Ramiprilu stosowanych w leczeniu samoistnego nadciśnienia tętniczego, w roztworach prób pobieranych w określonych punktach czasowych profili uwalniania, w mediach farmakopealnych z zakresu fizjologicznego przedziału pH, z zastosowaniem wysokosprawnej chromatografii cieczowej z detekcją UV. Dla opracowanej metody wykazano selektywność w stosunku do placebo, kapsułki oraz zanieczyszczeń degradacyjnych, jak również dobrano odpowiednie filtry strzykawkowe i objętość odrzutu dla roztworów prób badanych.

Zbadano liniowość dla trzech substancji czynnych w zakresie obejmującym skrajne moce 20mg/10mg/10mg, 10mg/5mg/5mg. Potwierdzono dokładność metody HPLC dla stężeń obejmujących wszystkie sześć mocy produktu Rozuwastatyna/Amlodypina/Ramipril, kapsułki, 20mg/10mg/10mg, 20mg/5mg/10mg, 20mg/5mg/5mg, 10mg/10mg/10mg, 10mg/5mg/10mg, 10mg/5mg/5mg na poziomie 40 %, 80 %, 120 % w objętości medium 500 ml. Potwierdzono powtarzalność i precyzję pośrednią metody.

Udowodniono odporność metody chromatograficznej badając wpływ zmiany temperatury kolumny, szybkości przepływu, składu oraz wartości pH fazy ruchomej. Potwierdzono również brak wpływu medium odgazowanego na uwalnianie oraz brak znaczącej różnicy w uwolnieniu substancji czynnych dla specyfikowanego punktu czasowego poboru prób, zarówno dla testu uwalniania jak i profilu uwalniania. Opracowana metoda chromatograficzna pozwoliła określić stabilność roztworów wzorców i prób badanych w trakcie wykonywania porównawczych badań in vitro profili uwalniania dla produktu złożonego Rozuwastatyna/Amlodypina/Ramipril oraz mono referentów Crestor, Norvasc, Tritace, przeznaczonych na badanie biorównoważności, jak również wykazać podobieństwo profili metodą biowaiver.

Badania wykonano uwzględniając wymagania Wytycznych¹⁻³ Europejskiej Agencji Leków.

1. ICH Q2(R2) „Guideline on validation of analytical procedures” EMA/CHMP/ICH/82072/2006,
2. ICH Q14 „Guideline on analytical procedure development” EMA/CHMP/ICH/195040/2022,
3. „Guideline on the Investigation of Bioequivalence” (CPMP/EWP/QWP/1401/98 Rev. 1/ Corr**).

Prezentowane badania to wyniki Projektu „Opracowanie i wdrożenie nowoczesnego SPC hybrydowego w terapii nadciśnienia tętniczego i dyslipidemii - dwóch najistotniejszych, modyfikowalnych farmakologicznie czynników ryzyka sercowo-naczyniowego (nr POIR.01.01.01-00-1271/20-00), współfinansowanego ze środków Europejskiego Funduszu Rozwoju Regionalnego (w ramach Poddziałania 1.1.1 Programu Operacyjnego Inteligentny Rozwój 2014-2020).

Wpływ diety na zawartość związków fenolowych pochodzenia roślinnego w mleku matki

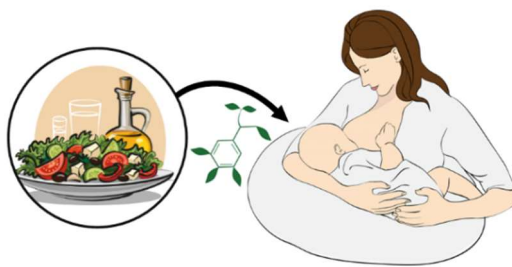
Izabela Wysocka¹, Edyta Nalewajko-Sieliwoniuk², Marta Hryniewicka², Monika Kamianowska³, Barbara Bebeko³, Aleksander Kamianowski³

¹ Szkoła Doktorska Uniwersytetu w Białymstoku; ² Katedra Chemii Analitycznej i Nieorganicznej, Wydział Chemii, Uniwersytet w Białymstoku; ³ Klinika Neonatologii i Intensywnej Terapii Noworodka, Uniwersytet Medyczny w Białymstoku;
i.wysocka@uwb.edu.pl

Mleko matki uważane jest za najlepszy i najzdrowszy pokarm dla noworodków ze względu na swoje naturalne pochodzenie oraz bogactwo cennych składników odżywczych. Światowa Organizacja Zdrowia (WHO) zaleca, aby noworodki przez pierwsze sześć miesięcy życia były karmione wyłącznie piersią, a następnie zachęca do kontynuowania karmienia piersią i uzupełnianie diety o inne pokarmy, aż do drugiego roku życia lub dłużej [1]. Wraz z upływem czasu, procentowy udział poszczególnych składowych mleka ulega zmianie, dostosowując się przy tym do nowego zapotrzebowania pokarmowego rozwijającego się dziecka. Poza podstawowymi składnikami, takimi jak woda, węglowodany, tłuszcze czy białka, w mleku matek znajdują się również witaminy, minerały, hormony, przeciwciężła i związki bioaktywne, które wspierają prawidłowy rozwój niemowląt [2].

Związki fenolowe pochodzenia roślinnego to wtórne metabolity roślin, które mają zdolność przenikania z pożywienia do mleka matki. Wykazują one szereg właściwości prozdrowotnych i mają pozytywny wpływ na rozwój układu odpornościowego niemowląt. Substancje te występują m.in. w warzywach, owocach, olejach roślinnych czy napojach, np. w herbacie, sokach owocowych [3].

Przedmiotem badań było sprawdzenie wpływu diety matek karmiących piersią na zawartość związków fenolowych pochodzenia roślinnego w ich mleku. Analizę prowadzono z zastosowaniem ekstrakcji μ -QuEChERS oraz chromatografii cieczowej sprzężonej z tandemową spektrometrią mas (LC-MC/MS).



Rys. 1. Przenikanie związków fenolowych pochodzenia roślinnego z pokarmu do mleka matki [4].

1. World Health Organization. Infant and young child feeding. 2021. <https://www.who.int/news-room/fact-sheets/detail/infant-and-young-child-feeding> (15.04.2025)
2. C. R. Martin, P.-R. Ling, G. L. Blackburn, *Nutrients* 2016, 8, 279
3. Z. Lu et al. *Food Funct.* 2021, 12, 12683
4. <https://www.pngwing.com> (14.04.2025)

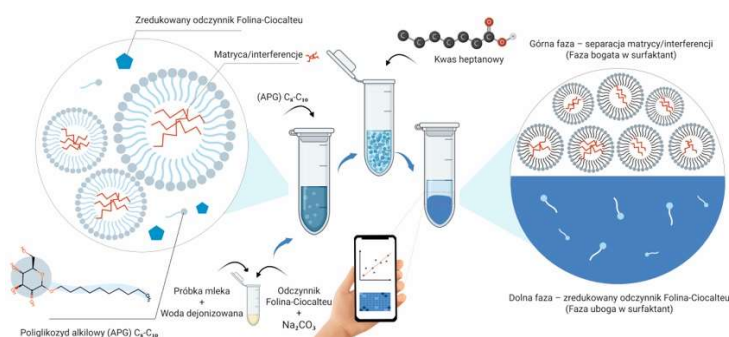
Aparatura stosowana w badaniach była częściowo sfinansowana przez Unię Europejską w ramach projektu nr POPW.01.03.00-20-004/11.

Selektywna separacja wspomagana poliglikozydem alkilowym i kolorymetria cyfrowa oparta na smartfonie do oznaczania całkowitej zawartości związków fenolowych w roślinnych alternatywach mleka

Lutfi Andre Yahya, Christina Vakh, Marek Tobiszewski.

*Department of Analytical Chemistry, Faculty of Chemistry, Gdańsk University of Technology (GUT),
ul. G. Narutowicza 11/12, 80-233 Gdańsk, Poland;
lutfi.yahya@pg.edu.pl*

Po raz pierwszy zaproponowano laboratorium na smartfonie jako niskokosztową platformę do szybkiej i terenowej oceny całkowitej zawartości związków fenolowych w roślinnych alternatywach mleka. Metoda wykorzystuje klasycznie stosowany odczynnik Folina-Ciocalteu do przeprowadzenia reakcji barwnej oraz ekologiczny surfaktant – poliglikozyd alkilowy C₈-C₁₀ – do separacji pochodnych i zanieczyszczeń matrycy próbki. Zjawisko koacerwacji, zachodzące dzięki dodaniu kwasu heptanowego do roztworu micelnarnego, ułatwia skuteczną separację faz i pozwala przezwyciężyć wyzwania związane z obecnością składników matrycy, takich jak popiół, białka, węglowodany i błonnik surowy. Jednocześnie eliminowana jest konieczność stosowania wirowania i filtracji, ponieważ składniki matrycy izolowane są do otrzymanego supramolekularnego rozpuszczalnika [1]. Cyfrowe obrazy próbek rejestrowano wewnątrz platformy laboratorium na smartfonie w kontrolowanych warunkach oświetleniowych (Rys. 1). Przeanalizowano różne rodzaje roślinnych alternatyw mleka, w tym ekstrakty ze zbóż, roślin strączkowych, orzechów, nasion i pseudozbóż. Całkowita zawartość związków fenolowych mieściła się w zakresie od 34,6 do 2748,7 mg GAE L⁻¹. Porównanie wyników z metodą referencyjną wykazało istotną zgodność – nachylenie regresji Passing-Bablok wyniosło 1,0049, co wskazuje na dobrą korelację. Zakres liniowości określono na 25–110 mg GAE L⁻¹, przy współczynniku determinacji równym 0,9957. Limit oznaczalności i limit detekcji wyniosły odpowiednio 25 mg GAE L⁻¹ oraz 15 mg GAE L⁻¹. Precyzja międzydniowa i wewnątrzdniowa, wyrażona jako współczynnik zmienności (% CV), wyniosła odpowiednio 7,28 % i 2,29 %, natomiast odzyski mieściły się w zakresie od 73 % do 154 %. Ocena ekologiczności metodą AGREE wykazała ogólny wynik 0,84 [2], co wskazuje na niski wpływ środowiskowy proponowanej metody opartej na smartfonie. Całkowity czas analizy nie przekroczył 10 minut, co czyni ją odpowiednią do zastosowań terenowych.



Rys. 1. Szybka analiza całkowitej zawartości związków fenolowych przy użyciu smartfona.

1. Vakh, C., & Koronkiewicz, S. (2023). TrAC Trends in Analytical Chemistry, 165, 117143.
2. Pena-Pereira, F., Wojnowski, W., & Tobiszewski, M.. Analytical Chemistry, 2020, 92(14), 10076–10082.

Jednoczesne wydzielanie rod, palladu i platyny z e-odpadów techniką ekstrakcji do fazy stałej z wykorzystaniem nowego sorbentu polimerowego

Magda Zabielska-Konopka¹, Elżbieta Zambrzycka-Szelewa², Beata Godlewska-Żyłkiewicz²

¹ Szkoła Doktorska, Uniwersytet w Białymstoku, ul. K. Ciołkowskiego 1K, 15-245 Białystok;

² Wydział Chemii, Uniwersytet w Białymstoku, ul. K. Ciołkowskiego 1K, 15-245 Białystok;
m.zabielska@uwb.edu.pl

Metale z grupy platynowców (PGE) od 2011 roku należą do grupy metali krytycznych technologicznie o kluczowym znaczeniu dla gospodarki, których dostępność jest ograniczona z powodu szybko wyczerpujących się globalnych zasobów zlokalizowanych poza granicami Unii Europejskiej, wysokich kosztów wydobycia oraz szerokiego zastosowania w wielu gałęziach przemysłu [1].

Rod, pallad i platyna, ze względu na dobrą przewodność elektryczną, odporność na korozję i działanie wysokich temperatur oraz właściwości katalityczne, są powszechnie stosowane w przemyśle motoryzacyjnym, chemicznym, elektrycznym i elektronicznym. Postępujący rozwój technologii oraz rosnący poziom innowacyjności sektora elektronicznego powodują ciągły wzrost zapotrzebowania na te metale. PGE odgrywają kluczową rolę w produkcji komponentów do komputerów, smartfonów czy telewizorów. Szacuje się, że płyta główna, moduł kamery tylnej oraz elementy układu bezprzewodowego w smartfonie zawierają wagowo aż 60–70 % metali nadających się do recyklingu, z czego około 70 % stanowią metale szlachetne. Płyta drukowana zawiera powyżej 10 µg/g Rh oraz do 1000 µg/g Pd i Pt, co oznacza, że w miliardzie smartfonów znajduje się około 16 ton Pd [2]. Z tego powodu PGE są coraz częściej poddawane recyklingowi z e-odpadów, szczególnie za pomocą metod hydrometalurgicznych na stałych sorbentach. Kluczowe znaczenie mają właściwości stosowanych sorbentów – ich odporność na silnie kwasowe środowisko, selektywność, szybka kinetyka procesów sorpcji i elucji oraz możliwość wielokrotnego użycia.

W pracy zaprezentowano nowy materiał polimerowy zsyntetyzowany przez kopolimeryzację tiosemikarbazydu z 1-winyloimidazolem jako monomerem funkcyjnym i dimetakrylanem glikolu etylenowego jako środkiem sieciującym w obecności 2,2-azoizobutyronitrylu jako inicjatora. Metodą ekstrakcji statycznej zoptymalizowano warunki jednoczesnej sorpcji jonów Rh(III), Pd(II) i Pt(IV) na tym sorbencie (pH = 1,8, czas kontaktu analitu z sorbentem = 15 min, temperatura = 60 °C). Następnie zbadano selektywność oraz parametry kinetyczne i równowagowe procesu sorpcji. W optymalnych warunkach wydajność sorpcji Pd(II) i Pt(IV) była bliska 100 %, natomiast dla Rh(III) wynosiła około 70 %. Maksymalna pojemność sorpcyjna materiału wynosiła 3,34 mg/g dla Rh i 44,7 mg/g dla Pd.

Pomiary stężeń PGE w odpadach i podczas kontroli procesu odzyskiwania metali z próbek e-odpadów, prowadzono sekwencyjną metodą oznaczania Rh, Pd i Pt przy użyciu wysokorozdzielczej atomowej spektrometrii absorpcyjnej (HR-CS FAAS) [3]. Użyteczność opracowanego sorbentu potwierdzono stosując go do jednoczesnego wydzielania platynowców z próbek e-odpadów (płyty drukowane).

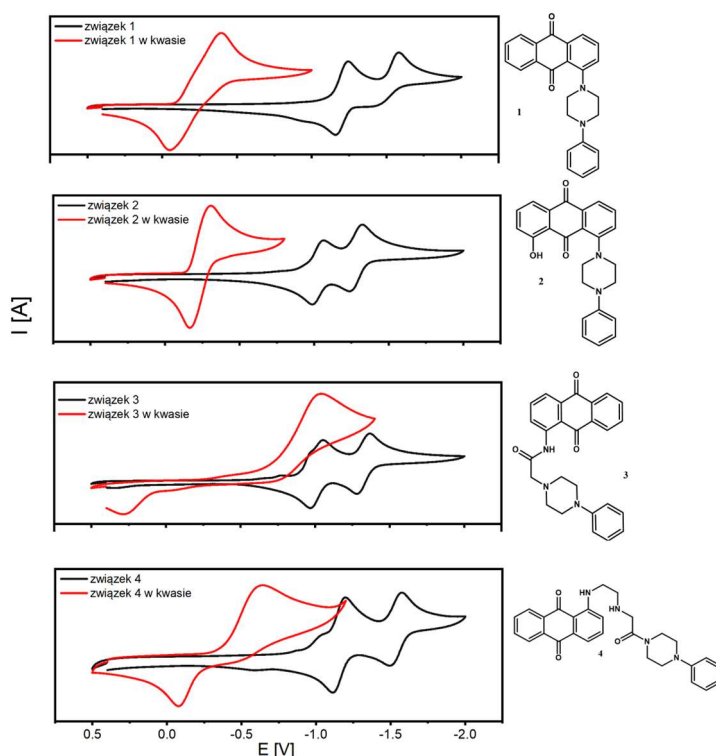
1. L. MacDonald, D. Zhang, A. Karamalidis, RCR. 2024, 205, 107590
2. O. Tantawi, I. Hua, RCR. 2021, 175(1), 105886-105923
3. M. Zabielska-Konopka, E. Zambrzycka-Szelewa, Z. Kowalewska, B. Godlewska-Żyłkiewicz, Talanta 2025, 281, 126894

Jak mocny kwas wpływa na właściwości elektrochemiczne pochodnych aminoantrachinonu?

Dorota Zarzeczńska, Anna Wcisło, Agata Smułka

Uniwersytet Gdański, Wydział Chemii, Katedra Chemii Analitycznej, Gdańsk, ul. Wita Stwosza 63;
dorota.zarzeczanska@ug.edu.pl

Antrachinon w rozpuszczalnikach aprotycznych, takich jak acetonitryl, ulega dwuetapowej, jednoelektronowej redukcji (mechanizm EE). Zasadniczy wpływ na przebieg tych reakcji ma obecność mocnego kwasu, który zmienia mechanizm tego procesu na jednoetapowy, dwuelektronowy. Jeśli w pierścieniu antrachinonowym obecny jest podstawnik o charakterze zasadowym, taki jak grupa aminowa, przebieg tych reakcji jest bardziej złożony.



Rys. 1. Krzywe CV pochodnych aminoantrachinonu zarejestrowane w acetonitrylu i z dodatkiem kwasu metanosulfonowego.

Zaprezentowane zostaną wyniki badań woltamperometrycznych grupy pochodnych aminoantrachinonu oraz wpływ mocnego kwasu na przebieg procesów redoks w roztworze acetonitrylu. Na podstawie kombinacji pomiarów woltamperometrycznych i pH-metrycznych wyznaczono stałe dysocjacji kwasowej form sprotonowanych, które będą porównane do wartości wyznaczonych spektrofotometrycznie.

1. D. Zarzeczńska i inni, Struct. Chem. 2014, 25 (2), 625–634
2. S. Ramotowska i inni, Spectrochim. Acta. A. Mol. Biomol. Spectrosc. 2019, 222, 117226
3. M. Gómez i inni, Electroanalysis 2003, 15 (7), 635–645

Obecność azolowych związków przeciwgrzybiczych w ściekach oczyszczonych oraz ich fotolityczne usuwanie

Agnieszka Zgoła-Grześkowiak, Julia Płatkiewicz, Robert Frankowski

*Politechnika Poznańska, Instytut Chemii i Elektrochemii Technicznej;
agnieszka.zgola-grzeskowiak@put.poznan.pl*

Azole to związki o działaniu przeciwgrzybiczym stosowane zarówno w leczeniu chorób, jak i w ochronie plonów. Ich działanie polega na hamowaniu działania enzymu 14 α -demetylazy biorącego udział w biosyntezie ergosterolu przez inhibicję cytochromu P-450 [1]. Jednakże związki azolowe mogą też wykazywać szkodliwe działanie na system endokrynnny organizmów niebędących grzybami, w tym na ludzi [1-4]. Stąd ich niepełna biodegradacja w oczyszczalniach ścieków może zagrozić środowisku i wskazywać na konieczność doczyszczania ścieków metodami niebiologicznymi.

Przeprowadzone badania pokazują, jakie ilości niezbiodegradowanych azoli przedostają się do środowiska z oczyszczalni ścieków oraz jakie istnieją sposoby dalszego usuwania azoli w celu zapobieżenia przedostawania się ich do środowiska. Wykonano oznaczenie zawartości 8 różnych azoli w ściekach oczyszczonych z 6 oczyszczalni ścieków zlokalizowanych w Poznaniu i okolicach. We wszystkich próbkach odnotowano obecność każdego z 8 oznaczanych azoli. Najwyższe stężenia oznaczono w przypadku flukonazolu i klimbazolu.

Z uwagi na niepełne usunięcie azoli w oczyszczalniach ścieków wykonane zostały badania nad ich usuwaniem z próbek wody na drodze fotolizy. W testach zastosowana została lampa o mocy 150 W emitująca promieniowanie ultrafioletowe. Pozwoliło to na usunięcie wszystkich badanych związków w czasie zaledwie 10 do 20 minut. Warto podkreślić, że w niektórych krajach promieniowanie ultrafioletowe stosuje się do dezynfekcji ścieków, co pozwala usunąć chorobotwórcze organizmy [5]. Użycie promieniowania ultrafioletowego do usuwania zanieczyszczeń nie generuje więc w takim przypadku dodatkowych kosztów.

1. A.I. García-Valcárcel, J.L. Tadeo, Environ. Toxicol. Chem. 2012, 31, 501–507.
2. I. Gyllenhammar, H. Eriksson, A. Söderqvist, R.H. Lindberg, J. Fick, C. Berg, Aquat. Toxicol. 2009, 91, 102–109.
3. Z.-F. Chen, G.-G. Ying, Y.-B. Ma, H.-J. Lai, F. Chen, C.-G. Pan, J. Agric. Food Chem. 2013, 61, 6198–6206.
4. E.R. Trösken, K. Scholz, R.W. Lutz, W. Völkel, J.A. Zarn, W.K. Lutz, Endocr. Res. 2004, 30, 387–394.
5. S.A. MacIsaac, B. Reid, C. Ontiveros, K.G. Linden, A.K. Stoddart, G.A. Gagnon, UV LED wastewater disinfection: The future is upon us. Wat. Res. X 2024, 24, 100236.

Autorzy dziękują za finansowanie pracy w ramach grantu SBAD 0911/SBAD/2506.

Obecność wybranych pierwiastków w pokrzywie pospolitej (*Urtica dioica* L.) w zależności od miejsca jej występowania

Ewa Stanisław, Agnieszka Zgoła-Grześkowiak

Politechnika Poznańska, Instytut Chemii i Elektrochemii Technicznej;
ewa.stanislaw@put.poznan.pl

Pokrzywa zwyczajna (*Urtica dioica* L.) jest chwastem szeroko rozpowszechnionym na całym świecie, który porasta głównie tereny nieużytków rolnych. Roślina ta charakteryzuje się dużym potencjałem ekonomicznym. Wynika on z jej różnorodnego zastosowania ze względu na obecność cennych związków biologicznie ważnych, takich jak białka, witaminy, składniki fenolowe, makro- i mikroelementy, garbniki, flawonoidy, sterole, kwasy tłuszczowe, karotenoidy i chlorofile [1]. Wysoka wartość odżywcza liści pokrzywy spowodowała, że zaczęto je stosować w diecie człowieka jako środek wzmacniający organizm. Z kolei ekstrakt z liści pokrzywy jest stosowany w produkcji środków do pielęgnacji ciała i produktów farmaceutycznych. Przy rosnącym zastosowaniu tej rośliny, należy wziąć jednak pod uwagę, że na nieużytkach, na których rośnie, gleba może zawierać szkodliwe metale ciężkie. Metale te mogą akumulować się w pokrzywie i tym samym stwarzać zagrożenie dla zdrowia.

Badania ekotoksykologiczne dowodzą, że pierwiastki śladowe są selektywnie pobierane przez rośliny, które wbudowują je we własne tkanki i tym samym pierwiastki te biorą udział w wielu przemianach metabolicznych [2,3]. Zaobserwowano, że rośliny mają tendencję do pobierania i kumulowania określonych pierwiastków. Przykładowo Cd charakteryzuje się wysokim stopniem kumulacji, Zn, Mo, Cu, Co i Pb średnim, Mn, Ni, Cr słabym, natomiast Fe nie wykazuje takiej własności [2]. Pobieranie składników nieorganicznych z gleby przez rośliny jest uwarunkowane fizjologicznym zapotrzebowaniem na niektóre z nich (Fe, Mn, Zn, Cu), jak również może być powiązane ze zwiększonym zanieczyszczeniem środowiska.

Celem przeprowadzonych badań było sprawdzenie obecności 7 metali ciężkich (Fe, Mn, Ni, Cr, Cu, Cd, Pb) oraz glinu i krzemu. Wykonano również oznaczenia zawartości tych pierwiastków w poszczególnych częściach roślin (korzeniach, łodygach, liściach). Wykazano, że pokrzywy są bardzo dobrym źródłem żelaza (182-1061 mg/kg) i krzemu (346-7655 mg/kg). Niestety charakteryzuje się również dużą zawartością glinu (462-2529 mg/kg). Zaobserwowano też akumulację Cr i Ni w korzeniach roślin oraz niską zawartość Si w łodygach.

1. D. Nica, D.M. Bordean, I. Gergen, M. Bura, T. Vintila, JHFB. 2012, 16, 217- 220.
2. A. Kabata-Pendias, H. Pendias, Biogeochemia pierwiastków śladowych, PWN, Warszawa, 1999.
3. J. Mirosławski, D. Wiechuła, J. Kwapuliński, R. Rochel, K. Loska, J. Ciba, Występowanie Pb, Cu, Mn, Co i Cr w wybranych gatunkach roślin leczniczych na terenie Polski. Bromat. Chem. Toksykol. 1995, 4, 363-368.

Autorzy dziękują za finansowanie pracy w ramach grantu SBAD 0911/SBAD/2507.

Zastosowanie techniki TOF-SIMS w analizie mikrookruchów szkła pochodzących z ekranów urządzeń mobilnych

Katarzyna Zielińska¹, Aleksandra Bednarek¹, Aleksandra Pawlaczyk¹,
Jacek Rogowski¹, Grzegorz Zadora^{2, 3}, Małgorzata I. Szynkowska-Jozwik¹

¹*Instytut Chemii Ogólnej i Ekologicznej, Wydział Chemiczny, Politechnika Łódzka,
ul. Żeromskiego 114, 90-543 Łódź;*

²*Instytut Ekspertyz Sądowych im. Prof. dra Jana Sehna, ul. Westerplatte 9, 31-033 Kraków;*

³*Zespół Chemii Sądowej, Wydział Nauk Ścisłych i Technicznych, Uniwersytet Śląski
ul. Szkolna 9, 40-006 Katowice;
katarzyna.zielinska@dokt.p.lodz.pl*

Analiza mikrookruchów szkła stanowi cenne źródło informacji, które potencjalnie mogą pozwolić na powiązanie osoby podejrzanej lub ofiary z danym przestępstwem. Związane jest to z bardzo łatwym przenoszeniem się takich okruchów ze stłuczonych szklanych obiektów na odzież lub ciało osób biorących udział w zdarzeniu [1, 2]. Źródłem mikrofragmentów szkła, poza szybami (CW) czy pojemnikami szklanymi (P), mogą być również urządzenia mobilne, które stały się nieodłącznym elementem naszego życia. Szacuje się, że w 2023 roku na 100 mieszkańców naszego globu przypadało aż 111 abonamentów komórkowych [3]. W związku z tak szerokim rozpowszechnieniem telefonów komórkowych, można przypuszczać, że część odłamków szkła ujawnionych na miejscu zdarzenia może pochodzić właśnie z ich stłuczonych ekranów. Jednakże, do tej pory nie zostały przeprowadzone stosowne badania, które umożliwiłyby nadanie im wartości dowodowej.

Celem niniejszych badań było opracowanie procedury badawczej pozwalającej na szybką analizę screeningową umożliwiającą wstępne rozróżnienie próbek szkła pochodzących z rozbitych telefonów komórkowych (PED) od okruchów pochodzących z pozostałych kategorii badanych obiektów szklanych (CW i P) przy użyciu Spektrometrii Mas Jonów Wtórnych z Analizatorem Czasu Przelotu (TOF-SIMS). Na podstawie oceny występowania charakterystycznych jonów wtórnych możliwe było rozróżnienie wszystkich przebadanych próbek pochodzących z telefonów komórkowych względem pozostałych badanych grup. Uzyskany wynik potwierdza ogromny potencjał techniki TOF-SIMS jako uzupełniającej techniki screeningowej dla powszechnie stosowanych metod analizy szklanych mikrookruchów takich jak m.in. Skaningowa Mikroskopia Elektronowa z Mikroanalizą Rentgenowską (SEM-EDS).

1. J. M. Curran, T. N. Hicks, J. S. Buckleton, *Forensic Interpretation of Glass Evidence*, CRC Press, USA 2000.
2. G. Zadora, *J. Chemometrics*, 21, 174-186, 2007.
3. <https://data.worldbank.org/indicator/IT.CEL.SETS.P2>. [dostęp: 17.03.2025]

Finansowanie: Badania sfinansowano z grantów wewnętrznych w ramach „Funduszu Młodych Naukowców na Wydziale Chemicznym Politechniki Łódzkiej” (grant nr W-3D/FMN/20G/2023) oraz z „FU2N – Funduszu Udoskonalania Umiejętności Młodych Naukowców” (grant nr W-3D/FU2N/5/2024), a także ze środków projektu badawczego Instytutu Ekspertyz Sądowych im. Prof. dra Jana Sehna w Krakowie nr II/K/2025-2026.

Bioanalitka bardzo długo łańcuchowych kwasów tłuszczowych w mysim modelu choroby IKSHD

Agata Zwara¹, Agnieszka Jakubiak², Alicja Sztendel³, Andrzej Dziembowski⁴, Rafał Płoski⁵, Tomasz Śledziński³, Adriana Mika^{1,3}

¹Katedra Analizy Środowiska, Wydział Chemii, Uniwersytet Gdański; ²Trójmiejska Akademicka Zwierzętarnia Doświadczalna, Gdański Uniwersytet Medyczny; ³Katedra I Zakład Biochemii Farmaceutycznej, Wydział Farmacji, Gdański Uniwersytet Medyczny; ⁴Instytut Biochemii i Biofizyki Polskiej Akademii Nauk; ⁵Zakład Genetyki Medycznej, Warszawski Uniwersytet Medyczny; agata.zwara@phdstud.ug.edu.pl

IKSHD (ang. *ichthyotic keratoderma, spasticity hypomyelination, dysmorphic features*) jest chorobą genetyczną spowodowana mutacją p.S165F w genie kodującym elongazę kwasów tłuszczowych 1 (ang. *fatty acid elongase 1, ELOVL1*) [1]. Objawy chorobowe obejmują głównie ośrodkowy układ nerwowy oraz skórę. Mutacja wpływa na metabolizm lipidów, powodując zmiany w zawartości kwasów tłuszczowych (ang. *fatty acids, FA*), w tym bardzo długołańcuchowych FA (ang. *very long-chain FA, VLCFA*), które odgrywają kluczową rolę w utrzymaniu bariery skórnej oraz w integralności mieliny [2]. Celem badań było określenie wpływu mutacji na zawartość VLCFA oraz poziom ekspresji wybranych enzymów lipogennych w tkankach mysiego modelu choroby IKSHD. Dodatkowo zbadano wpływ suplementacji wybranymi VLCFA, takimi jak C24, C24:1 i C26, na skórę i surowicę myszy HM, a pobrane tkanki zanalizowano z użyciem chromatografii gazowej sprzężonej ze spektrometrią mas (ang. *gas chromatography-mass spectrometry, GC-MS*).

Skóra, mózg i surowica, zostały pobrane od myszy Elov1^{p.S165F/p.S165F} (HM), Elov1^{p.S165F/wt} (HT), oraz myszy kontrolnych (C57BL/6J; WT) w wieku 3-, 6- i 12-miesięcy. Analiza całkowitego profilu FA oraz profilu FA we frakcjach lipidowych takich jak ceramidy, glikosfingolipidy oraz sfingomieliny, uzyskanych z ekstrakcji do fazy stałej (ang. *solid-phase extraction, SPE*), przeanalizowano GC-MS. Poziom ekspresji genów wybranych enzymów lipogennych określono techniką real-Time PCR.

W skórze myszy HM poziom C20-C22 był podwyższony, podczas gdy ≥C24 był obniżony w porównaniu do WT. W mózgach myszy we wszystkich trzech genotypach, zawartość C20 była na podobnym poziomie, natomiast ≥C22 był obniżony u myszy HM względem WT. W skórze i mózgu myszy HM we frakcji ceramidów nastąpiła akumulacja C22 oraz spadek zawartości ≥C24 w porównaniu do WT. Z kolei poziom ekspresji *elovl3* i *elovl6* w obu analizowanych tkankach był wyższy u myszy HM względem WT. Co więcej, eksperyment dotyczący suplementacji wskazał, że w skórze HM myszy suplementowanych obserwowano istotny wzrost zawartości C24:1 względem myszy kontrolnych.

Mutacja p.S165F wpływa na zawartość VLCFA u myszy, prowadząc w skórze do akumulacji C20 oraz spadku zawartości ≥ C24 w obu tkankach. Zaobserwowany wzrost poziomu ekspresji *elovl3* i *elovl6* w obu tkankach, może wskazywać na występowanie mechanizmu kompensacyjnego związanego z nieprawidłowościami w działaniu Elov1. Z kolei wzrost zawartości suplementowanych VLCFA, może przyczyniać się do poprawy integralności błony w skórze, co może prowadzić do zastosowania suplementacji jako potencjalnej terapii w leczeniu choroby IKSHD.

1. Kutkowska-Kaźmierczak A, *J Med Genet* (2018) 55:408–414. 2. A. Kihara. *J. Biochem.* 152 (2012) 387–395

Finansowanie: Narodowe Centrum Nauki, grant nr 2020/37/B/NZ4/00821.

Wpływ pochodnych celulozy i sposobu homogenizacji mieszanin fizycznych na polimorfizm karbamazepiny

Edyta Leyk, Karolina Półtoraczyk, Alina Plenis

*Katedra i Zakład Chemii Analitycznej, Gdański Uniwersytet Medyczny
alina.plenis@gumed.edu.pl*

Karbamazepina jest substancją leczniczą wskazaną głównie w przerywaniu napadów uogólnionych tonicznie-klonicznych i napadów częściowych w przebiegu epilepsji [1]. Ponadto stosowana jest w zespołach bólu neuropatycznego np. w neuralgii nerwu trójdzielnego, a także w profilaktyce zaburzeń afektywnych dwubiegunowych i napadów alkoholowego zespołu odstawiennego. Jednocześnie jest to substancja charakteryzująca się niską rozpuszczalnością oraz dobrą zdolnością przenikania przez bariery biologiczne. Zmiany w polimorfizmie lub amorfizacja substancji leczniczej mogą prowadzić do poprawy rozpuszczalności i w efekcie do zwiększenia biodostępności [2]. Jednym z procesów mogących prowadzić do redukcji krystaliczności substancji czynnej jest tworzenie mieszanin fizycznych z polimerami.

Przygotowano mieszaniny fizyczne karbamazepiny z pochodnymi celulozy wykorzystywanymi powszechnie w technologii stałych postaci leku, tj. celulozą mikrokryształiczną (Avicel) oraz etylocelulozą, metylocelulozą (Methocel) i hypromelozą o różnych średnich masach cząsteczkowych (HPMC 10 i HPMC 120). Pierwszą serię mieszanin przegotowano przez ucieranie pistlem w moździerzu, natomiast drugą przez homogenizację kartą celulooidową.

Przeprowadzono badania mieszanin z użyciem różnicowej kalorymetrii skaningowej (DSC), termomikroskopii i spektroskopii z zakresie podstawowej podczerwieni (FTIR i Ramana). Uzyskane wyniki wykazały, że badana karbamazepina w początkowej fazie występowała w formie 3. Podczas ogrzewania następowała rekrytalizacja substancji czynnej do formy 1. Taką rekrytalizację obserwowano również w przypadku mieszanin karbamazepiny z Avicelom homogenizowanych pistlem oraz wszystkich mieszaninach homogenizowanych kartą celulooidową. Dla mieszanin homogenizowanych z użyciem pistla z HPMC 10 zawierających 10-70% karbamazepiny oraz mieszanin z HPMC 120, Methocelem i etylocelulozą zawierających 10-50% substancji leczniczej, obserwowano rekrytalizację do formy 2. Dla mieszanin homogenizowanych kartą celulooidową nie stwierdzono tworzenia formy 2. Jednocześnie obserwowano redukcję krystaliczności karbamazepiny w tych mieszaninach, na co wskazuje obniżenie entalpii topnienia substancji leczniczej. Nasilenie tego zjawiska zależało od wykorzystanego w mieszaninie polimeru. Analiza statystyczna z wykorzystaniem nieparametrycznego testu Kruskala-Walisa wykazała, że różnice te nie są statystycznie istotne ($p = 0,0834$).

Badane polimery prowadzą do częściowej redukcji krystaliczności lub rekrytalizacji karbamazepiny. Wpływ ten zależy przede wszystkim od sposobu homogenizacji mieszaniny i udziału procentowego składników. W mniejszym stopniu wpływ ten związany był z pochodną celulozy zawartą w mieszaninie.

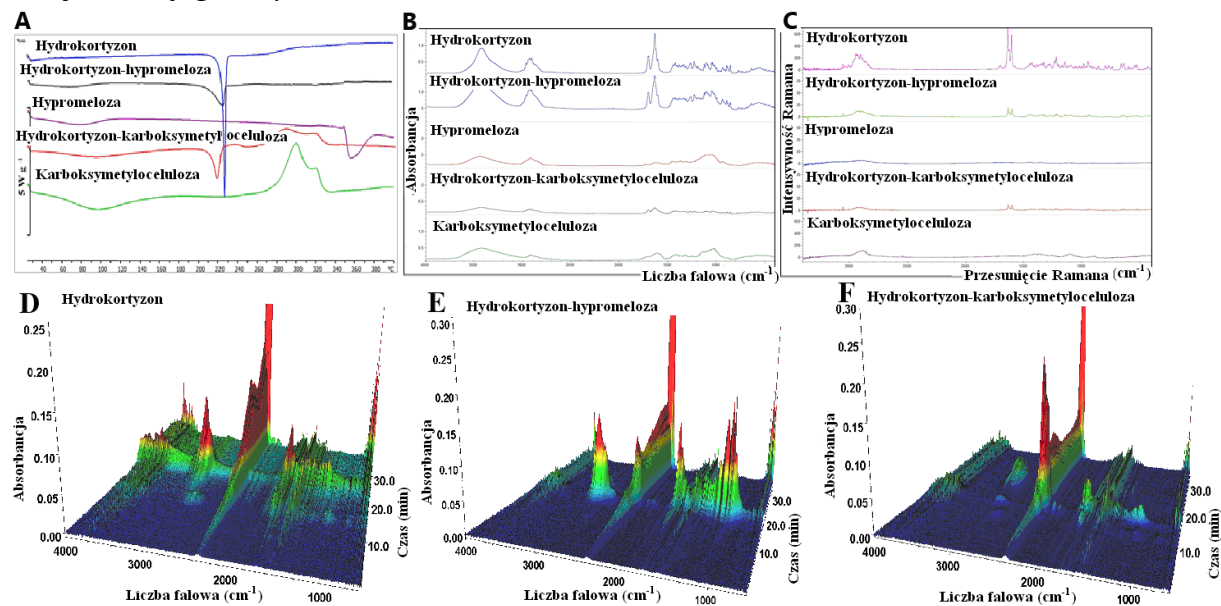
1. S. Flynn, M.A. Babi. 12 - Anticonvulsants, Editor(s): F.J. Dowd, B.S. Johnson, A.J. Mariotti, Pharmacology and Therapeutics for Dentistry (Seventh Edition), Mosby, 2017, Pages 176-192
2. H. Li, M. Zhang, L. Xiong, W. Feng, R.O. Williams. Bioavailability Improvement of Carbamazepine via Oral Administration of Modified-Release Amorphous Solid Dispersions in Rats. *Pharmaceutics*. 2020, 26;12(11):1023

Charakterystyka termiczna i spektroskopowa niezgodności hydrokortyzonu z wybranymi substancjami pomocniczymi

Rojek Barbara, Plenis Alina

Katedra i Zakład Chemii Analitycznej, Wydział Farmaceutyczny, Gdański Uniwersytet Medyczny,
alina.plenis@gumed.edu.pl

Hydrokortyzon jest naturalnym hormonem kortykosteroidowym, wydzielanym przez korę nadnerczy w okresach stresu. Stosowany jest w leczeniu chorób zapalnych i reumatoidalnych, stanów alergicznych i chorób autoimmunologicznych, takich jak choroba Addisona (niewydolność nadnerczy). Jest praktycznie nierozpuszczalny w wodzie, dlatego prowadzone są badania zmierzające do wyboru odpowiednich substancji pomocniczych, które przyczynią się do zwiększenia jego rozpuszczalności, a tym samym do lepszej jego biodostępności. Badania te wykorzystują metody termiczne, tj. różnicową kalorymetrię skaningową (DSC), termogravimetrię (TGA) i spektroskopowe, tj. spektroskopię w podczerwieni z transformacją Fouriera (FTIR) i spektroskopię Ramana, a także metody termiczne sprzężone z metodami spektroskopowymi, tj. TGA sprzężona z FTIR (TGA-FTIR) [1]. W pracy zastosowano wyżej wymienione metody do zbadania właściwości fizykochemicznych hydrokortyzonu po zmieszaniu z karboksy- i hydroksypropylo-metylocelulozą. W wyniku tych badań stwierdzono niezgodności hydrokortyzonu z obiema substancjami pomocniczymi. W obecności tych substancji doszło do znacznej redukcji krystaliczności hydrokortyzonu, co prowadzi do zwiększenia jego rozpuszczalności.



Rys. 1. A) Krzywe DSC, B) Widma FTIR, C) Widma Ramana, D), E) i F) 3D wykresy powierzchniowe widm TGA-FTIR wydzielanych produktów gazowych.

1. R. Chadha, S. Bhandari, J. Pharm. Biomed. Anal. 2014, 87, 82.

**Oszacowanie właściwości antyoksydacyjnych oraz aktywności
acetylocholinoesterazy i butyrylocholinoesterazy dwóch gatunków traganka
pochodzących z Turcji**

Saba Shahrivari-Baviloliaei^a, Agnieszka Viapiana^a, Ilkay Erdogan Orhan^{b,c}, Fatma Sezer Senol Deniz^b, Osman Tugay^d, Kazem Ghassemi-Golezani^e, Alina Plenis^a

^aKatedra I Zakład Chemii Analitycznej, Wydział Farmaceutyczny, Gdański Uniwersytet Medyczny, Polska

^bZakład Farmakognozji, Wydział Farmaceutyczny, Gazi Uniwersytet w Ankarze, Turcja

^cZakład Farmakognozji, Wydział Farmaceutyczny, Lokman Hekim Uniwersytet w Ankarze, Turcja

^dZakład Botaniki, Wydział Farmacji, Selcuk Uniwersytet w Konya, Turcja

^eZakład Fizjologii Roślin, Wydział Rolnictwa, Uniwersytet w Tabriz, Iran
alina.plenis@gumed.edu.pl

Traganek (*Astragalus* L.) to rodzaj roślin należący do rodziny bobowatych (Fabaceae), składający się z około 3000 gatunków i ponad 250 grup taksonomicznych na całym świecie. Stosowany jest on w medycynie od około 2000 lat ze względu na szerokie spektrum działań farmakologicznych, w tym działanie przeciwnowotworowe, przeciwzapalne, przeciwzwłóknieniowe i immunomodulacyjne.

Celem pracy było oszacowanie aktywności antyoksydacyjnej oraz aktywności acetylocholinoesterazy i butyrylocholinoesterazy ekstraktów sporządzonych z tureckich gatunków traganka (*A. strictispinis* i *A. macrocephalus* subsp. *finitimus*).

Na podstawie uzyskanych wyników stwierdzono, że tylko ekstrakty etanolowe przygotowane z korzeni i liści oraz ekstrakty octanowe z kwiatów *A. strictispinis* wykazały niską aktywność antyoksydacyjną (5-16%). Ponadto ekstrakty octanowe z liści i owoców *A. macrocephalus* subsp. *finitimus* wykazywały większą aktywność hamującą acetylocholinoesterazę i butyrylocholinoesterazę w porównaniu z ekstraktami z korzeni. W przypadku ekstraktów przygotowanych z *A. strictispinis* tylko ekstrakt dichlorometanowy z kwiatów wykazał niewielką aktywność hamującą acetylocholinoesterazę, natomiast żaden z ekstraktów nie wykazał aktywności hamującej butyrylocholinoesterazę.

Zastosowanie CE-UV do oznaczania metabolitów katecholamin w moczu niemowląt pochodzącego z pieluch jednorazowych

Justyna Płotka-Wasyłka¹, Magdalena Fabjanowicz²

¹*Wydział Chemiczny, Politechnika Gdańska, G. Narutowicza 11/12, 83-233 Gdańsk*

²*Wydział Zarządzania i Ekonomii, Politechnika Gdańska, G. Narutowicza 11/12, 83-233 Gdańsk
juswasyl@pg.edu.pl*

Neuroblastoma jest najczęstszym nowotworem wieku dziecięcego. Pojawia się w obrębie łańcucha współczulnego, głównie w rdzeniu nadnerczy, i powstaje w wyniku wadliwego rozwoju komórek grzebienia nerwowego. Ze względu na wysoką śmiertelność wśród niemowląt, kluczowe znaczenie ma wczesna diagnostyka i szybkie wdrożenie leczenia. W przebiegu neuroblastomy dochodzi do nadmiernego wydzielania katecholamin - noradrenaliny i adrenaliny - co prowadzi m.in. do nadciśnienia i tachykardii. Katecholaminy te są metabolizowane przez enzymy do związków kwasowych: kwasu wanilinomigdałowego (VMA), kwasu homowanilinowego (HVA) oraz kwasu 5-hydroksyindolooctowego (5-HIAA), które są następnie wydalone z organizmu. Dlatego jednym z najczęściej stosowanych sposobów wczesnego wykrywania neuroblastomy jest oznaczanie tych metabolitów w próbkach biologicznych, takich jak mocz czy krew.

W niniejszej pracy przedstawiono metodę oznaczania biomarkerów neuroblastomy- VMA, HVA oraz 5-HIAA w moczu niemowląt. W celu zapewnienia minimalnej inwazyjności podczas pobierania próbek, zastosowano jednorazowe pieluchy jako materiał zbierający mocz. Proponowana procedura obejmuje ekstrakcję wodą z używanej pieluchy na zasadzie osmozy odwróconej, a następnie oznaczenie metodą CE-UV. Optymalizowano warunki przygotowania próbek, a następnie zwalidowano metodę, uzyskując granice oznaczalności na poziomie 1,65 µg/mL oraz dobrą precyzję (RSD poniżej 15%). Metodę zastosowano do analizy rzeczywistych próbek pobranych z Kliniki Neonatologii Uniwersyteckiego Centrum Klinicznego w Gdańsku.

J.P.-W. składa podziękowania za finansowe wsparcie niniejszego badania przez Politechnikę Gdańską w ramach grantu nr 32/WCh-BR/2021 realizowanego w programie „Inicjatywa Doskonałości – Uczelnia Badawcza” (Iconic Scholars).

Toksyczność wód spływnych z terenu portów lotniczych

Anna Maria Sulej-Suchomska¹, Żaneta Polkowska²

¹ *Uniwersytet Morski w Gdyni, Wydział Zarządzania i Nauk o Jakości, Katedra Zarządzania Jakością, ul. Morska 82, 81-225 Gdynia*

² *Politechnika Gdańska, Wydział Chemiczny, Katedra Chemii Analitycznej, ul. Gabriela Narutowicza 11/12, 80-233 Gdańsk, Polska
zaneta.polkowska@pg.edu.pl*

Zanieczyszczenie wód spływnych jest istotnym problemem związanych z funkcjonowaniem lotnisk [1]. W ramach analiz ekotoksykologicznych zastosowano biotesty z wykorzystaniem organizmów z różnych poziomów troficznych (test Microtox®, Thamnotoxkit F™) do oszacowania potencjalnego toksycznego wpływu wód spływnych na czterech międzynarodowych lotniskach w Europie o różnej przepustowości ruchu pasażerskiego. Stosunkowo duża liczba próbek wód spływnych pobranych na badanych lotniskach została zakwalifikowana jako wykazujące bardzo wysoką ostrą toksyczność (16,8%), ostrą toksyczność (27,7%) oraz niską ostrą toksyczność (18,1%). Wyniki badań wskazują, że największą liczbę toksycznych próbek zaobserwowano w obrębie obszarów odladzenia, pasów startowych oraz w pobliżu terminali lotniskowych. Zimą i jesienią stwierdzano wyższy poziom toksyczności wód spływnych lotniskowych w porównaniu z innymi sezonami [2]. Ocena ekotoksykologiczna zastosowana w przeprowadzonych pracach badawczych może być zastosowana jako narzędzie do oceny wpływu lotnisk na środowisko [3].

[1] A. M. Sulej-Suchomska*, K. Koziol, Ż. Polkowska, Comprehensive Analysis and Environmental Risk Assessment of Benzotriazoles in Airport Stormwater: A HS-SPME-GC × GC-TOF-MS-Based Procedure as a Tool for Sustainable Airport Runoff Water Management. *Sustainability*. 2024; 16(12):5152.

[2] A. M. Sulej-Suchomska*, P. Przybyłowski, Ż. Polkowska, Potential toxic effects of airport runoff water samples on the environment, *Sustainability*, 13, 7490, 2021.

[3] A. M. Sulej-Suchomska*, D. Szumińska, M. de la Guardia, P. Przybyłowski, Ż. Polkowska, Airport Runoff Water: State-of-the-Art and Future Perspectives. *Sustainability*. 2024; 16 (18), 8176, 1-22.

Badania zostały dofinansowane w ramach projektów: PZ/04/2021, KZJ - WZNJ/2025/PZ/04 Uniwersytet Morski w Gdyni.

Monitoring lotniskowych próbek wód spływnych - wyzwania analityczne

Anna Maria Sulej-Suchomska¹, Żaneta Polkowska²

¹ *Uniwersytet Morski w Gdyni, Wydział Zarządzania i Nauk o Jakości, Katedra Zarządzania Jakością, ul. Morska 82, 81-225 Gdynia*

² *Politechnika Gdańska, Wydział Chemiczny, Katedra Chemii Analitycznej, ul. Gabriela Narutowicza 11/12, 80-233 Gdańsk, Polska
zaneta.polkowska@pg.edu.pl*

Mimo korzyści wynikających z intensywnego rozwoju transportu lotniczego, wiele działań związanych z eksploatacją portów lotniczych prowadzi do zanieczyszczenia środowiska. Jednym z kluczowych wyzwań jest zanieczyszczenie wód spływnych powstających w wyniku różnych operacji lotniskowych. Zanieczyszczenia generowane przez port lotniczy mogą być transportowane do systemów kanalizacyjnych i oczyszczalni ścieków, jednakże w przypadku ich niewłaściwego funkcjonowania lub braku, zanieczyszczenia te ulegają bezpośredniej infiltracji do wód powierzchniowych i spływów powierzchniowych. Prowadzenie kompleksowego monitorowania składu wód spływnych oraz oceny ich wpływu na poszczególne elementy środowiska i organizmy żywe jest kluczowym elementem strategii ochrony środowiska portu lotniczego. W celu określenia ilości i stopnia toksyczności poszczególnych zanieczyszczeń emitowanych do wód spływnych oraz zbadania ich losu środowiskowego, konieczne jest zastosowanie nowoczesnych procedur analitycznych [1]. Ocena zanieczyszczenia środowiska portu lotniczego powinna uwzględniać zarówno aspekty chemiczne, jak i toksykologiczne, w tym oznaczanie toksycznych, mutagennych i kancerogennych właściwości wód spływnych z badanego lotniska. Zintegrowane podejście obejmujące analizy chemiczne oraz toksykologiczne, jest niezbędne do uzyskania pełniejszej informacji o jakości środowiska wokół portów lotniczych [2].

[1] A. M. Sulej-Suchomska*, D. Szumińska, M. de la Guardia, P. Przybyłowski, Ż. Polkowska, Airport Runoff Water: State-of-the-Art and Future Perspectives. Sustainability. 2024; 16 (18), 8176, 1-22.

[2] A. M. Sulej-Suchomska, Wody spływne z terenu portów lotniczych - kontrola jakości i wyzwania analityczne, Wyd. Uniwersytet Morski w Gdyni, 2023.

Badania zostały dofinansowane ze środków Ministra Nauki w ramach Programu „Regionalna inicjatywa doskonałości”, RID/SP/0023/2024/01 oraz Uniwersytetu Morskiego w Gdyni KZJ - WZNJ/2025/PZ/04.

Utlenianie powierzchniowe jako klucz do nowej generacji drukowanych elektrod 3D CB-PLA do analizy zasad nukleinowych

Kornelia Kozłowska¹, Paweł Niedziałkowski¹

¹Uniwersytet Gdański, Wydział Chemii ul. Wita Stwosza 63, 80-308 Gdańsk
kornelia.kozłowska@phdstud.ug.edu.pl

Produkcja addytywna (AM), znana również jako druk 3D, znajduje coraz szersze zastosowanie nie tylko w przemyśle, lecz także w środowisku akademickim. Drukowane elektrody, będące znacznie tańszą alternatywą dla konwencjonalnych materiałów elektrodowych, odegrały w ostatnich latach istotną rolę w rozwoju elektrochemii.

Wśród wielu technik druku, szczególną popularnością cieszy się metoda osadzania topionego materiału (FDM), wykorzystująca termoplastyczne polimery, takie jak biodegradowalny kwas polimlekowy (PLA). PLA, jako polimer o właściwościach izolacyjnych, wymaga jednak zastosowania kompozytów zawierających przewodzące dodatki węglowe, m.in. grafit, grafen, nanorurki węglowe czy sadzę. Choć obecność tych materiałów znacząco zwiększa przewodnictwo elektryczne kompozytu, niezbędnym etapem przygotowania elektrod jest aktywacja ich powierzchni. Proces ten polega na częściowym wytrawieniu wierzchnich warstw polimeru i odstonięciu wypełniacza węglowego, co skutkuje istotną poprawą właściwości elektrochemicznych elektrod^{1,2}.

Głównym celem niniejszych badań było zoptymalizowanie procedury utleniania powierzchni elektrod drukowanych w technologii 3D z kompozytu polilaktydu z sadzą (CB-PLA). Utlenianie sadzy umożliwia wprowadzenie nowych grup funkcyjnych (karboksylowych, hydroksylowych lub epoksydowych) na powierzchnię elektrody. Obecność tych grup może być wykorzystana w detekcji zasad nukleinowych.

Charakterystykę elektrochemiczną przeprowadzono z wykorzystaniem różnicowej woltamperometrii impulsowej (DPV), woltamperometrii cyklicznej (CV) oraz elektrochemicznej spektroskopii impedancyjnej (EIS). Uzyskane wyniki wskazują, że elektrody poddane procesowi utleniania wykazują znacznie wyższą czułość i selektywność wobec zasad nukleinowych (adeniny, guaniny, cytozyny i tyminy), w porównaniu z elektrodami nieaktywowanymi. Poprawa właściwości analitycznych jest niezwykle istotna, ponieważ umożliwia precyzyjne wykrywanie DNA, co otwiera drogę do zastosowań w diagnostyce molekularnej, biosensorach genetycznych oraz badaniach nad interakcjami biomolekuł. Dzięki prostocie wytwarzania oraz niskim kosztom, utleniane drukowane elektrody mogą stać się atrakcyjną alternatywą dla konwencjonalnych platform analitycznych, zwłaszcza w kontekście szybkich i przenośnych testów biologicznych.

1. A. Koterwa, I. Kaczmarzyk, S. Mania, M. Cieslik, R. Tylingo, T. Ossowski, R. Bogdanowicz, P. Niedziałkowski, J. Ryl, *Appl. Surf. Sci.*, 2021, 574, 0169-4332.
2. K. Kozłowska, M. Cieślík, A. Koterwa, K. Formela, J. Ryl, P. Niedziałkowski, *Materials*, 2024, 17, 2833.

Badania finansowane w ramach Programu małych grantów – UGrants (nr 533-BG20-GS14-25), realizowanego w ramach Inicjatywy Doskonałości Uczelnia Badawcza (IDUB) w Uniwersytecie Gdańskim.

Profil biomarkerów WWA w ściekach surowych w aspekcie oceny stopnia narażenia na terenach zurbanizowanych

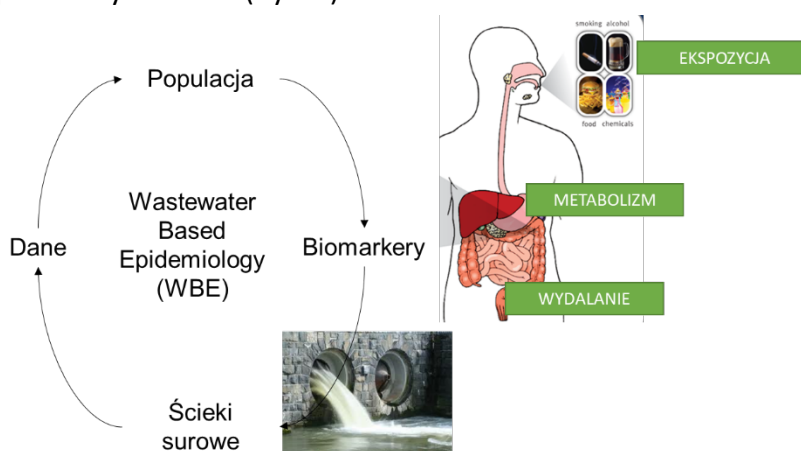
Katarzyna Styszko^{*1}, Justyna Pamuła², Elżbieta Sochacka-Tatara³, Agnieszka Pac³

¹ Akademia Górniczo-Hutnicza w Krakowie, Wydział Energetyki i Paliw, al. Mickiewicza 30, 30-059 Kraków

² Politechnika Krakowska, Katedra Geoinżynierii i Gospodarki Wodnej, ul. Warszawska 24, 31-155 Kraków

³ Uniwersytet Jagielloński - Collegium Medicum, Katedra Epidemiologii i Medycyny Zapobiegawczej, ul. Kopernika 7A, 31-034 Kraków
styszko@agh.edu.pl

W pracy zaproponowano nowe podejście wykorzystujące Wastewater-based epidemiology (WBE) do przestrzennej i czasowej oceny narażenia na WWA przy zastosowaniu hydroksylowych pochodnych WWA (Rys. 1).



Rys. 1. Idea wykorzystania epidemiologii opartej na analizie ścieków do oceny stopnia narażenia na zanieczyszczenia na terenach zurbanizowanych

Są to 1-hydroksynaftalen, 2-hydroksynaftalen, 2-hydroksyfluoren, 9-hydroksyfluoren, 9-hydroksyfenantren, 1-hydroksypiren i 3-hydroksybenzo(a)piren. Większość markerów docelowych znaleziono w mierzalnych stężeniach w ściekach surowych i oczyszczonych. Całkowite ładunki zidentyfikowane w surowych ściekach wahały się od 88,33 g/dzień w okresie letnim do 283,782 g/dzień w okresie zimowym. Uzyskane wyniki dotyczące skuteczności usuwania OH-WWA wskazują na sezonową zależność w ich degradacji. Wyniki obliczeń wstecznych pozwoliły oszacować, że w okresie letnim, całkowita ekspozycja na WWA przeciętnego mieszkańca Krakowa wyniosła około 2,1 µg na dobę, natomiast zimą wartość ta wzrosła do 4,1 µg. Obliczono wartości współczynnika ryzyka środowiskowego wykazały zanedbywalny poziom ryzyka dla badanych hydroksylowych pochodnych WWA. Według wiedzy autorów jest to pierwszy raz, kiedy do oceny narażenia na WWA wykorzystano profilowanie OH-WWA w ściekach, oraz określono również ich poziom usuwania oraz emisji ze ściekami.

Projekt finansowany przez NCN,2022/45/B/ST10/02108. Badania zostały częściowo wsparte programem „Inicjatywa Doskonałości – Uczelnia Badawcza” dla Akademii Górniczo-Hutniczej.

Szybka analiza produktów rozpadu UDMH w wodzie za pomocą spektrometrii PTR-TOFMS

Tolkyn Kurmanbayeva¹, Tomasz Dymerski², Bulat Kenessov¹

¹*Center of Physical Chemical Methods of Research and Analysis, Al-Farabi Kazakh National University,
96A Tole bi street, Almaty, 050012, Kazakhstan*

²*Department of Analytical Chemistry, Chemical Faculty, Gdańsk University of Technology, 11/12 G.
Narutowicza street, 80-233 Gdańsk, Poland;
tomasz.dymerski@pg.edu.pl*

Niesymetryczna dimetylohydrazyna (UDMH) jest stosowana jako paliwo raketowe. Podczas przechowywania, transportu lub przypadkowego rozlania przekształca się w szereg toksycznych substancji (TPs). Typowymi markerami skażenia środowiska przez UDMH są: N-nitrozodimetyloamina (NDMA), 1-formylo-2,2-dimetylohydrazyna (FDMH), N,N-dimetyloformamid (DMF), 1-metylo-1H-1,2,4-triazol (MTA), N-metyloformamid, 1-metylo-1H-pirazol, 1,2-dimetylo-1H-imidazol (DMI) oraz 1,2-dimetylo-4,5-dihydroimidazol (DDI). Związki te utrzymują się długo w środowisku wodnym, wykazują działanie rakotwórcze oraz ostrą toksyczność, przez co stanowią poważne zagrożenie dla zdrowia ludzi i ekosystemów [1–3].

W pracy przedstawiono opracowanie i walidację metody analitycznej, umożliwiającej szybkie oznaczanie ośmiu wybranych produktów rozpadu UDMH w próbkach wody. Wykorzystano do tego celu użyto spektrometr PTR-TOF 1000 Ultra (*Ionicon GmbH, Innsbruck, Austria*). Reakcja protonowania analitów zachodziła w komorze dryftu w temperaturze 70°C przy użyciu jonów H₃O⁺. Aparatura zapewniała wykrycie analitów w czasie poniżej jednej sekundy. Optymalizacja warunków pobierania próbki z fazy nadpowierzchniowej obejmowała wybór temperatury w zakresie od 25°C do 70°C i czasu inkubacji od 7 minut do 60 minut. Optymalne przeniesienie analitów uzyskano przy przepływie gazu nośnego 50 mL/min. Kalibrację przeprowadzono w zakresie stężeń 19,3–2680 ppbv, uzyskując współczynniki determinacji $R^2 \geq 0,992$. Granica wykrywalności wynosiła od 2,3 ppbv dla pirazyny do 154 ppbv dla MTA.

Obecnie stosowane procedury analityczne oparte na użyciu GC-MS są czasochłonne i wymagają wieloetapowego przygotowania próbek. Uniemożliwia to ich wykorzystanie w szybkim monitorowaniu produktów rozpadu UDMH. Nowe podejście nie wymaga stosowania rozpuszczalników organicznych, charakteryzuje się zmniejszonym zużyciem energii oraz umożliwia prowadzenie badań terenowych, zapewniając wsparcie dla działań remediacyjnych.

1. N. V. Ul'yanovskii, D. E. Lakhmanov, I. I. Pikovskoi, D. I. Falev, M. S. Popov, A. Y. Kozhevnikov, D. S. Kosyakov, *Sci. Total Environ.* 2020, 726, 138483.
2. C. Hu, Y. Zhang, Y. Zhou, Z. Liu, X. Feng, J. Hazard. Mater. 2022, 432, 128708.
3. T. Kurmanbayeva, Z. Rymzhanova, B. Kenessov, *Int. J. Environ. Anal. Chem.* 2025, 105, 1.

Opracowanie metody chromatograficznej analizy risdiplamu

Natalia Balińska, Sylwia Studzińska

Katedra Chemii Środowiskowej i Bioanalityki, Wydział Chemii, Uniwersytet Mikołaja Kopernika w Toruniu, ul. Gagarina 7, 87-100 Toruń, Polska, 503710@doktorant.umk.pl

Rdzeniowy zanik mięśni jest neurodegeneracyjną chorobą genetyczną dziedziczną w sposób autosomalny recesywny. Objawia się stopniowym osłabieniem mięśni, a nawet ich zanikiem. Przyczyną SMA jest mutacja w genie SMN1, którego funkcją jest kodowanie syntezy białka SMN niezbędnego do prawidłowego funkcjonowania neuronów ruchowych. Do 2016 roku leczenie było tylko objawowe, obecnie stosowane są trzy terapie dla pacjentów z SMA. Najnowszą z nich (2020) jest podawanie syropu Evrysdi, którego substancją czynną jest risdiplam. Dotychczas powstały tylko trzy publikacje z analityki risdiplamu, z tego względu podjęto badania, których celem było zbadanie mechanizmu retencji risdiplamu za pomocą ultra-wysokosprawnej chromatografii cieczowej w odwróconym układzie faz. W badaniu wykorzystano pięć różnych kolumn chromatograficznych: oktadecylową, oktadecylową z grupami pentafluorofenyłowymi, oktadecylową z grupami aryłowymi, fenyłową i difenyłową. Testowano wpływ składu fazy ruchomej, czyli mieszanin acetonitrylu z wodą, zakwaszoną wodą, mrówczanem amonu o różnym stężeniu i pH. Dodatek soli do fazy ruchomej poprawiał kształt piku, niemniej nie stwierdzono znaczącej zmiany czasu retencji i kształtu piku w zależności od stężenia mrówczanu amonu. Największy wpływ na retencję risdiplamu miało pH soli wchodzącej w skład fazy ruchomej: retencja rosła ze wzrostem pH na skutek zmiany ładunku risdiplamu. Wyniki badań wskazują, że w mechanizmie retencji risdiplamu główną rolę odgrywają oddziaływania typu π - π . Do analiz badanego związku wybrano kolumnę pentafluorofenyłową oraz 10 mM roztwór mrówczanu amonu (pH 4) z acetonitrylem, ze względu na krótki czas analiz i symetrię pików. Opracowana metoda analityczna ma wysoką czułość, precyzję i powtarzalność, i umożliwia analizę risdiplam w czasie 3 minut. Opracowano także metodę przygotowania próbki osocza za pomocą strącania białek. Testowano cztery rozpuszczalniki: metanol, etanol, aceton i 10% roztwór kwasu trifluorooctowego. Ostatecznie jako rozpuszczalnik do strącania wybrano ostatni z nich, ponieważ odzysk wyniósł ponad 90%. Przeprowadzone badanie stanowi pierwsze tak kompleksowe badanie retencyjne risdiplamu, jak i jego ekstrakcji z osocza, co otwiera nowe perspektywy dla dalszych badań nad rozwojem selektywnych i szybkich metod oznaczania tego związku w próbkach biologicznych.

1. X. Wu, Z. Lin, Y. Liu, et al., Biomed. Chromatogr. 2024, e5934.
2. S. Fowler, A. Brink, Y. Cleary, et al., Drug Metab. Dispos. 2022, 50, 65-75.

Autorzy składają wyrazy wdzięczności Narodowemu Centrum Nauki (Kraków, Polska) za wsparcie finansowe w ramach projektu Opus (2023/51/B/NZ7/00537).

Badania nad opracowaniem sensora elektrochemicznego dedykowanego do analizy związków z grupy kannabinoidów

Anna Bonczyk^{1,2}, Renata Wietecha-Postuszny²

¹ Szkoła Doktorska Nauk Ścisłych i Przyrodniczych, Uniwersytet Jagielloński,
Łojasiewicza 11, 30-348 Kraków

² Wydział Chemii, Uniwersytet Jagielloński, Gronostajowa 2, 30-387 Kraków
anna.bonczyk@doctoral.uj.edu.pl

Konopie indyjskie należą do najczęściej stosowanych w Europie nielegalnych środków odurzających. Ich głównymi składnikami są Δ^9 -tetrahydrokannabinol (Δ^9 -THC), związek charakteryzujący się działaniem psychoaktywnym oraz kannabidiol (CBD), który nie posiada takich właściwości. W dzisiejszych czasach na rynku komercyjnym dostępnych jest wiele legalnych produktów zawierających głównie tę drugą substancję (np. oleje konopne, suplementy diety, liquidy do e-papierosów), podczas gdy stężenie Δ^9 -THC w tych produktach jest minimalne lub niewykrywalne. W wielu krajach zalegalizowano leczniczą marihuanę w celach medycznych, jednakże jej rekreacyjne nadużywanie nadal pozostaje istotnym problemem dla zdrowia publicznego. Psychoaktywne działanie Δ^9 -THC przejawia się poprzez znaczny wpływ na sprawność psychomotoryczną oraz upośledzenie systemu nerwowego, co ma kluczowe znaczenie w kontekście wypadków drogowych lub spraw kryminalnych. W związku z tym istnieje rosnące zapotrzebowanie na rozwój szybkich, prostych i przenośnych testów umożliwiających jakościową i ilościową analizę próbek biologicznych i roślinnych do celów kryminalistycznych.¹

Systemy Lab-On-Chip (LOC), dzięki szybkiemu postępowi technologicznemu, stanowią dynamicznie rozwijającą się dziedzinę chemii analitycznej, łączącą miniaturyzację, funkcjonalność oraz zgodność z zasadami Zielonej Chemii Analitycznej.² Celem przedstawionych badań było opracowanie sensora elektrochemicznego dedykowanego do analizy substancji z grupy kannabinoidów. Rolę czujnika pełni elektroda sitodrukowana, a jako technikę detekcyjną wykorzystano pulsową woltamperometrię różnicową (DPV). Kluczowym etapem badań była optymalizacja warunków pomiarowych oraz parametrów metody; przeprowadzono porównanie podejścia jednoczynnikowego oraz wieloczynnikowego, co pozwoliło na dobór optymalnych parametrów pomiarowych (potencjału impulsu, czasu impulsu, czasu między impulsami, parametrów zatężania) z uwzględnieniem ich możliwych wzajemnych interakcji.³ Wyznaczono parametry analityczne metody, takie jak granice wykrywalności i oznaczalności, zakres liniowy, precyzja oraz dokładność. Przydatność opracowanej metody została potwierdzona badaniami próbek rzeczywistych zawierających substancje z grupy kannabinoidów.

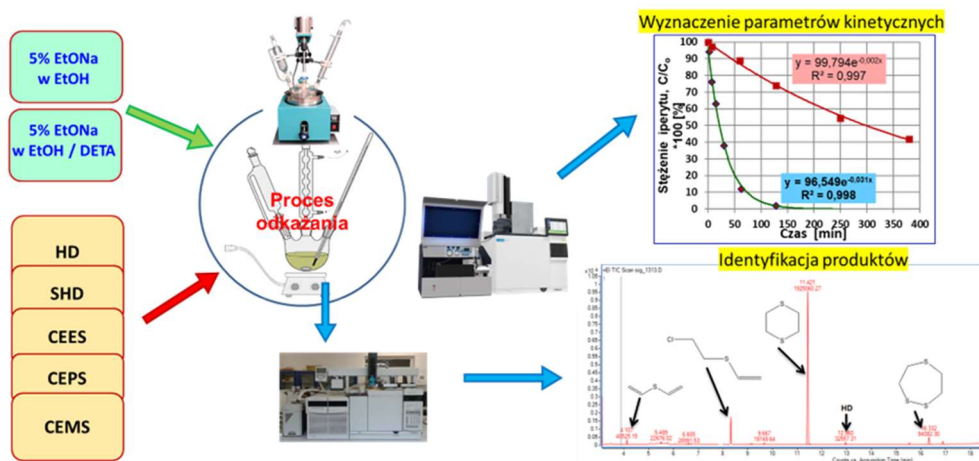
1. T. Pholsiri, A. Lomae, K. Pungjunun, S. Vimolmangkang, W. Siangproh, O. Chailapakul, *Sens. Actuators B Chem.* 2022, 355, 131353.
2. P. Yáñez-Sedeño, L. Agüí, S. Campuzano, J.M. Pingarrón, *Biosensors* 2019, 9(4), 127.
3. G. Moro, A. Silvestri, A. Ulrici, F. Conzuelo, C. Zanardi, J. *Solid State Electrochem.* 2024, 28(3), 1403-1415.

Wykorzystanie technik współczesnej chemii analitycznej w badaniach reaktywności iperytu siarkowego i pokrewnych 2-chloroetylowych tioeterów z etanolanem sodu

Stanisław Popiel, Paweł Sura

Wojskowa Akademia Techniczna, Wydział Nowych Technologii i Chemii, Instytut Chemii;
00-908 Warszawa.
stanislaw.popiel@wat.edu.pl

W pracy dokonano porównania kinetyki reakcji oraz zidentyfikowano produkty powstające w reakcji iperytu siarkowego i wybranych jego analogów 2-chloroetylowych z etanolanem sodu w roztworze etanolu z dodatkiem i bez dodatku dietylenotriaminy (DETA). Zbadano wpływ strukturalnie zróżnicowanych grup podstawnikowych R w serii analogów typu $\text{RSCH}_2\text{CH}_2\text{Cl}$ na kinetykę reakcji oraz na rodzaj powstających produktów. Wykazano katalityczną rolę DETA w reakcji szeregu sulfidów 2-chloroetylowych z etanolanem sodu. Wykazano, że pomimo podobieństwa w budowie badanych sulfidów oraz obecności w nich gałęzi chloroetylowej, zarówno końcowe produkty, jak i szybkość reakcji różnią się między sobą. W badaniu wykazano, że sulfidy 2-chloroetylowe, działające jako symulanty iperytu siarkowego, reagują z etanolanem sodu z różną szybkością w zależności od struktury drugiego podstawnika (R). Dodatkowo mechanizmy zachodzących reakcji pomimo podobieństwa reagentów są inne i dlatego prowadzą do otrzymania różnych produktów. W ramach przeprowadzonych badań wyjaśniono mechanizm działania dietylenotriaminy jako katalizatora w reakcji z iperytem siarkowym.



Rys. 1. Streszczenie graficzne. Gdzie: EtONa – etanolan sodu, HD – iperyt siarkowy, SHD – sulfid 2-chloroetylowo-2'-hydroksyetylowy, CEES – sulfid 2-chloroetylowo-etylowy, CEPS – sulfid 2-chloroetylowo-fenyłowy, CEMS – sulfid 2-chloroetylowo-metylowy, DETA- dietylenotriamina.

Praca była finansowana w ramach projektu statutowego: UGB 22-027.

Patronat medialny



Altium

FORUM
AKADEMICKIE

Laboratorium
PRZEGLĄD OGÓLNOPOLSKI

laboratorium 

Radio Gdańsk | 80 lat


trojmiasto.pl



PoKoChAj
chemię analityczną