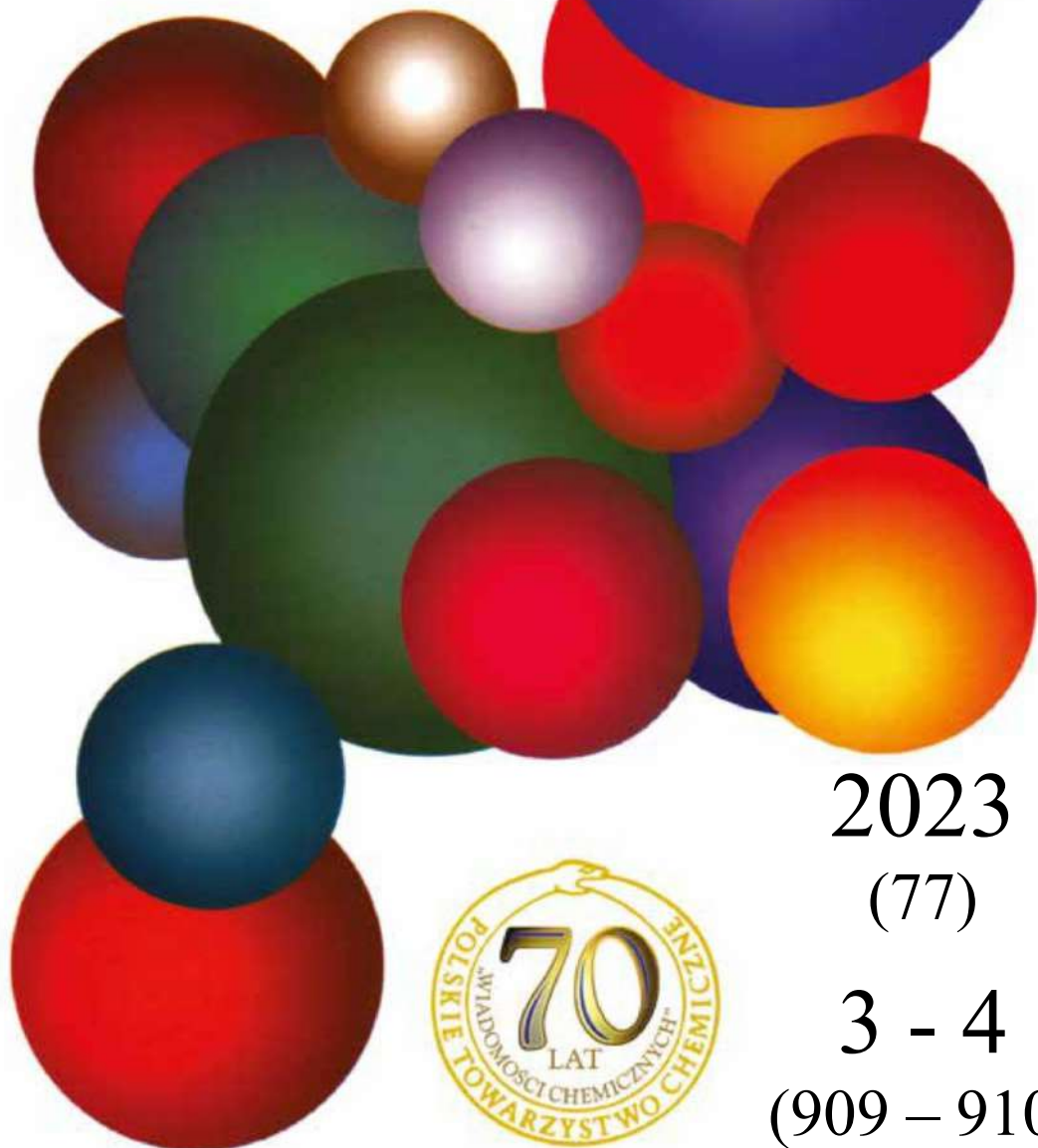


WIADOMOŚCI *chemiczne*



2023

(77)

3 - 4

(909 – 910)

CZASOPISMO POLSKIEGO TOWARZYSTWA CHEMICZNEGO

RADA REDAKCYJNA

IRENA BARANOWSKA, ANDRZEJ BARAŃSKI,
BOGUSŁAW BUSZEWSKI (PRZEWODNICZĄCY), TADEUSZ GÓRECKI,
MIETEK JARONIEC, ANATOL KOJŁO, TADEUSZ M. KRYGOWSKI,
JERZY LESZCZYŃSKI, KRZYSZTOF MATYJASZEWSKI, PIOTR PANETH, JANUSZ
PAWLISZYN, K. MICHAŁ PIETRUSEWICZ, DARIUSZ POGOCCI, MAREK
POTRZEBOWSKI, SŁAWOMIR RUBINSZTAJN, GRZEGORZ SCHROEDER,
ANDRZEJ W. SOKALSKI, ARTUR P. TERZYK

KOMITET REDAKCYJNY

MARCIN DRĄG, ADAM JEZERSKI, LESZEK KĘPIŃSKI,
LUDWIK KOMOROWSKI, WITOLD RYBA-ROMANOWSKI, SŁAWOMIR SZAFERT,
ANDRZEJ TROCHIMCZUK, KAZIMIERA WILK

REDAKTOR NACZELNY

PIOTR J. CHMIELEWSKI

P. O. SEKRETARZA REDAKCJI

DAGMARA JACEWICZ

e-mail: czasopisma@ptchem.pl

BIURO POLSKIEGO TOWARZYSTWA CHEMICZNEGO (FINANSE)

e-mail: biuro@ptchem.pl

MARTA PAWLAK (KOLPORTAŻ)

e-mail: kolportaz@ptchem.pl

Korespondencję należy kierować pod adresem:

Redakcja „Wiadomości Chemicznych”

e-mail: czasopisma@ptchem.pl

ADRES STRONY INTERNETOWEJ

<https://ptchem.pl/pl/chem-news>

©Copyright by Redakcja „Wiadomości Chemicznych”, Warszawa

2019 pISSN 0043-5104

eISSN 2300-0295

Obsługa artykułów:

Joanna Drzeżdżon

Skład i przygotowanie do druku:

Mateusz Drzeżdżon

Druk:

Sowa Sp. z o.o.

ul. Raszyńska 13, 05-500 Piaseczno

Tel.: +48(22) 431 81 40

Fax. +48(22) 431 81 50

e-mail: sowadruk@sowadruk.pl

**PROFESOR SIR DEREK BARTON
NOTA W DWUDZIESTĄ PIĄTĄ RODZNICĘ
ŚMIERCI**

**PROFESSOR SIR DEREK BARTON
A NOTE ON THE TWENTY FIFTH DEATH
ANNIVERSARY**

Jerzy Wicha

*Profesor chemii, emerytowany pracownik Instytutu Chemii Organicznej
Polskiej Akademii Nauk
ul. Stefana Batorego 33, m. 71, 02-591 Warszawa
e-mail: jerzy.wicha@icho.edu.pl*



Prof. dr hab. Jerzy Wicha - Studiował chemię na uniwersytetach w Odessie i w Moskwie. Stopień mgr chemii uzyskał w 1958 r. (Uniwersytet Moskiewski), dra w 1964 r. (Uniwersytet Warszawski) i dra hab. w 1970 r. (Uniwersytet Warszawski). Studia podoktorskie odbył w Worcester Foundation for Experimental Biology (USA) oraz University of Oxford. Od 1970 r. pracuje w Instytucie Chemii Organicznej PAN na stanowisku docenta a następnie profesora nadzwyczajnego (od 1980 r.) i zwyczajnego (od 1992 r.). Okresowo był zatrudniony jako wizytujący pracownik badawczy lub profesor m. in. na The University of Chicago, The University of Wisconsin-Madison i Cape Town University. Specjalność: chemia produktów naturalnych (w szczególności steroidów), synteza totalna, metody syntezy. Uzyskał szereg wyróżnień, m. in. Medal Stanisława Kostaneckiego oraz wyróżnienie im. Bronisława Znatowicza Polskiego Towarzystwa Chemicznego.



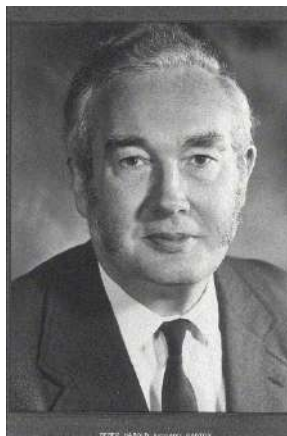
<https://orcid.org/0000-0002-9827-6501>

ABSTRACT

Biographical sketch and the legacy of Professor D. H. R. Barton are shortly presented on the occasion of the twenty fifth anniversary of his death.

W tym roku mija dwadzieścia pięć lat od czasu kiedy zmarł Profesor Derek Harold Richard Barton (8 września 1918 r. – 16 marca 1998 r.), jeden z najwspanialszych chemików dwudziestego wieku, laureat Nagrody Nobla.

Prof. Barton studiował w Imperial College (the Imperial College of the University of London), gdzie uzyskał tytuł doktora chemii w 1942 r. i doktora habilitowanego (Doctor of Sciences) w 1949 r. Z macierzystą uczelnią związany był przez znaczną część swojej działalności zawodowej, a od 1957 r. będąc na stanowisku profesora chemii organicznej. Uczył i pracował jako profesor również na wielu innych uczelniach i w instytutach badawczych, m.in. the University of Glasgow, Institut de Chimie des Substances Naturelles in Gif-sur-Yvette, France, Texas A&M University in College Station, Texas, U. S. A., a jako profesor wizytujący m. in. w Harvard University, the Massachusetts Institute of Technology, the University of Illinois i the University of Wisconsin.



D. H. R. Barton rozpoczynając działalność naukową w okresie II Wojny Światowej, może ze względu na szczupłość środków, podjął zagadnienia o charakterze teoretycznym formalnie łączące chemię organiczną i chemię fizyczną, m. in. zależność skręcalności optycznej od struktury i względną szybkość reakcji hydrolizy estrów. W późniejszym okresie podkreślał swoje dobre przygotowanie z zakresu chemii fizycznej (uczył tego przedmiotu) i deklarował jako swoje credo badawcze „*gape jumping*”, co oznacza łączenia pozornie odległych dziedzin i uzupełnianie braków i luk w dotychczasowej wiedzy.

Wczesne prace w dziedzinie steroidów i policyklicznych terpenów doprowadziły prof. Bartona do sformułowania koncepcji o istnieniu różnych konformacji sześciocząłowego pierścienia karbocyklicznego oraz o istnieniu dwóch typów wiązań łączących atomy węgla z atomami wodoru lub podstawnikami takimi, które usytuowane są prostopadle do płaszczyzny pierścienia - „polarnymi” (dziś - aksjalnymi) i takimi, leżącymi w płaszczyźnie pierścienia – ekwatorialnymi. Charakter wiązania pomiędzy atomem węgla a podstawnikiem (a w szczególności grupami hydroksylowymi), aksjalne - ekwatorialne, określa przebieg reakcji chemicznych, m. in. hydrolizy estrów, eliminacji, utleniania kwasem chromowym alkoholi do ketonów. Krótki komunikat w czasopiśmie *Experientia* w 1950 r. wyjaśnił wiele odnotowanych wcześniej w literaturze obserwacji i zapoczątkował nowy dział stereochemii [1]. W konsekwencji przyniósł on autorowi Nagrodę Nobla w dziedzinie chemii za rok 1969, dzielonej z norweskim chemikiem Oddem

Hasselem, za *“their contributions to the development of the concept of conformation and its application in chemistry”*.

Zastosowanie analizy konformacyjnej do wyjaśnienia i przewidywania przebiegu reakcji chemicznych jest najbardziej doniosłym spośród wielu osiągnięć D. H. R. Bartona. Jego profil badawczy był niezwykle szeroki, od określania struktur produktów naturalnych poprzez opracowanie nowych schematów biosyntezy do planowego, systematycznego odkrywania nowych reakcji. W tej krótkiej nocie w pierwszej kolejności wspomnę reakcje nazwane Jego imieniem i bezpośrednio wynikające z „chemii Bartona”.

W latach 60-tych prof. Barton ze współpracownikami opublikował metodę fotochemicznej fragmentacji estrów kwasu azotawego i alkoholi drugorzędowych pozwalającą na funkcjonalizację odległych wiązań C-H. Zastosowanie tej reakcji umożliwiło syntezę aldosteronu, jednego z trudnodostępnych hormonów kory nadnercza. Ta transformacja estrów nitratowych znana jest w literaturze jako reakcja Bartona [2].

Deoksygenacja drugorzędowych alkoholi i dekarboksylacja kwasów karboksylowych poprzez wolnorodnikową redukcję ich określonych pochodnych tiokarbonylowych noszą nazwy, odpowiednio - deoksygenacji Bartona - McCombie'ego [3] i dekarboksylacji Bartona [4].

Sprzęganie związków diazowych z tioketonami, prowadzące poprzez pośrednie tirany do alkenów, w literaturze nazywane jest olefinowaniem Bartona [5] lub olefinowaniem Bartona - Kellogga. Ta reakcja, znana również w wersjach katalitycznych, jest szczególnie użyteczna w syntezie przestrzennie zatłoczonych tetrapodstawionych alkenów.

I wreszcie synteza pochodnych pirolu w reakcji nitroalkenów lub sulfonów winylowych z estrami α -izocyanoocetanowymi znana jest jako reakcja Bartona - Zarda [6]. Reakcja ta okazała się użyteczna w syntezie bloków budulcowych złożonych produktów naturalnych, porfiryn, witaminy B₁₂ i innych.

W spuściznie D. H. R. Bartona ważne miejsce zajmują nowe reakcje i metody syntezy organicznej. Reakcje wolnorodnikowe były badane w sposób systematyczny pod kątem wynalezienia nieznanymi reakcji (seria publikacji *„The Invention of New Radical Chain Reactions”*). W poszukiwaniu metod selektywnego utlenienia nasyconych węglowodorów tlenem powietrza rozwinął *„Gif chemistry”*, badał też inne układy odczynników utleniających, m. in. z zastosowaniem związków selenu i bizmutu. Wobec zapotrzebowania na określone, zawierające fluor leki steroidowe, opracował kilka metod fluorowania związków organicznych (elektrofilowe fluorowanie).

Jedna z wczesnych prac D. H. R. Bartona w ulubionej dziedzinie, jak można sądzić z liczby publikacji, chemii izoprenoidów, steroidów i terpenoidów, została

opublikowana wspólnie z innym wielkim chemikiem XX wieku, Robertem B. Woodwardem [7] (i innymi autorami). Przedstawia ona wielostopniową transformację cholesterolu w lanosterol i stanowi pierwszą syntezę tego związku oraz potwierdzenie struktur innych triterpenoidów wydzielanych z tłuszczu wełny owczej.

Pod kierownictwem prof. Bartona wyjaśniono struktury wielu di-, seskwii i triterpenów, w tym struktury niezwykle skomplikowane jak na ówczesnie dostępne metody badawcze, np. cucurbitacyny A, fusicocciny A i limoniny. Oddzielnym rozdziałem są badania w dziedzinie biosyntezy terpenoidów i steroidów, a także alkaloidów fenylowych.

Prace D. H. R. Bartona ze współpracownikami (R. H. Hesse, M. M. Pechet i inni) w Research Institute for Medicine and Chemistry w Cambridge, Mass., USA, nad syntezą $1\alpha,25$ -dihydroksy witaminy D_3 położyły podwaliny pod nowoczesne badania nad witaminą D. Doniosłe znaczenie dla chemii leków mają prace D. H. R. Bartona nad penicyliną, tetracykliną i innymi antybiotykami i metabolitami grzybów.

D. H. R. Barton podsumował i opatrzył komentarzami swój dorobek naukowy, wyrażający się w ponad tysiąc stu publikacjach, w kilku artykułach przeglądowych i wydawnictwach książkowych m. in. „*Some recollections of gape jumping*” (w „*Profiles, Pathways and Dreams*”, ed. J. J. Seeman, American Chemical Society, Washington, D. C., 1991), oraz „*Reason and Imagination. Reflections on Research in Organic Chemistry - Selected Papers of Derek HR Barton*”, Imperial College Press, World Scientific Series, 1996 r. Jego biografię naukową oraz wkład do rozwoju chemii organicznej przedstawiono w kilku artykułach w ogólnie dostępnych czasopismach, z których cytuję tylko dwa [8-9].

D. H. R. Barton był uznanym autorytetem w międzynarodowej społeczności zawodowej, pełnił funkcję prezydenta Oddziału Chemii Organicznej Międzynarodowej Unii Chemii Czystej i Stosowanej (IUPAC), a także prezydenta Perkin Division of the Chemical Society (Chemia Organiczna) i the Chemical Society w Zjednoczonym Królestwie. Starsze pokolenia chemików znały go z funkcji the Chairman of the Executive Board for Tetrahedron Publications, w okresie chyba najlepszym dla tego wydawnictwa. Był laureatem wielu prestiżowych nagród, tytułów i wyróżnień.

D. H. R. Barton był Członkiem Honorowym Polskiego Towarzystwa Chemicznego od 1969 r. W latach studenckich, w Imperial College, poznał i zaprzyjaźnił się z Tadeuszem Urbańskim, później profesorem Politechniki Warszawskiej i pierwszym Dyrektorem Instytutu Chemii Organicznej PAN (wspólnie z prof. Osmanem Achmatowiczem), którego losy wojenne rzuciły do Londynu. Jak wiem, te bliskie, przyjazne kontakty przetrwały wiele lat.

Prof. Barton dwukrotnie odwiedził Polskę, w 1967 r. był wykładowcą na Third Polish National Steroid Conference w Karpaczu i w 1985 r. na 11th Conference on Isoprenoids w Jachrance k/Warszawy.



- Ilustracje. 1. Fotografia prof. D. H. R. Bartona uzyskana dzięki uprzejmości the Royal Society of Chemistry.
2. Kopia serii znaczków pocztowych wydanych przez Royal Institute of Chemistry na okoliczność Nagrody Nobla za „concept of conformation” w 1969 r.
- Illustrations 1. The photo of prof. D. H. R. Barton kindly provided by the Royal Society of Chemistry.
2. A copy of post stamps series issued by Royal Institute of Chemistry on the occasion of awarding Nobel Prince for "concept of conformation" in 1969.

PIŚMIENNICTWO CYTOWANE

- [1] D. H. R. Barton, The conformation of the steroid nucleus. *Experientia* 1950, **6**, 316.
[2] D. H. R. Barton, J. M. Beaton, L. E. Geller, M. M. Pechet, A new photochemical reaction. *J. Am. Chem. Soc.* 1960, **82**, 2640.
[3] D. H. R. Barton, S. W. McCombie, A New Method for the Deoxygenation of Secondary Alcohols. *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1* **1975**, 1574.
[4] D. H. R. Barton, D. Crich, W. B. Motherwell, New and improved methods for the radical decarboxylation of acids. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1983**, 939.
[5] D. H. R. Barton, B. J. Willis, Olefin synthesis by twofold extrusion processes. *J. Chem. Soc. D: Chem. Commun.* **1970**, 1225.
[6] D. H. R. Barton, S. Z. Zard, A new synthesis of pyrroles from nitroalkenes. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1985**, 1098.
[7] R. B. Woodward, A. A. Pachett, D. H. R. Barton, D. A. J. Ives, R. B. Kelly, The synthesis of lanosterol (lanostadienol). *J. Chem. Soc.* **1957**, 1131.
[8] S. V. Ley, R. M. Myers, Sir Derek Harold Richard Barton. 8 September 1918–16 March 1998. *Biogr. Mems Fell. R. Soc. Lond.* **2002**, (48), 1.
[9] J. I. Seeman, Working with Sir Derek HR Barton. "Chemistry, through Chemistry and For Chemistry". *Tetrahedron* 2019, **75**, 57.

Praca wpłynęła do Redakcji 7 lutego 2023 r.

MIKROPLASTIK - ŹRÓDŁA, TECHNIKI SEPARACJI I IDENTYFIKACJI

MICROPLASTIC - SOURCES, SEPARATION AND IDENTIFICATION TECHNIQUES

**Patrycja Jutrzenka Trzebiatowska^{1,*}, Kornelia
Kadac-Czapska², Małgorzata Grembecka²**

¹ *Katedra Technologii Środowiska, Wydział Chemii Uniwersytetu Gdańskiego,
Ul. Wita Stwosza 63, 80-308 Gdańsk*

² *Katedra i Zakład Bromatologii, Wydział Farmaceutyczny, Gdański Uniwersytet
Medyczny, 80-416 Gdańsk*

*e-mail: patrycja.jutrzenka-trzebiatowska@ug.edu.pl

Abstract

Wykaz stosowanych skrótów

Wprowadzenie

1. Mikroplastik – nowe zagrożenie
2. Źródła mikroplastiku
 - 2.1. Degradacja tworzyw sztucznych do mikroplastiku
3. Metody izolacji i analizy mikroplastików
 - 3.1. Rozdzielenie gęstościowe
 - 3.2. Trawienie próbek
 - 3.3. Filtracja
 - 3.4. Mikroskopia
 - 3.5. Spektroskopia
 - 3.6. Chromatografia

Uwagi końcowe

Literatura

Dr inż. Patrycja Jutrzenka Trzebiatowska jest pracownikiem badawczym Katedry Technologii Środowiska Wydziału Chemii Uniwersytetu Gdańskiego. Ukończyła studia na kierunku inżynieria materiałowa w 2014 na Wydziale Chemicznym Politechniki Gdańskiej, a w 2018 r. otrzymała stopień doktora nauk technicznych. Jej zainteresowania naukowe dotyczą badań nad recyklingiem chemicznym tworzyw sztucznych, zastosowań struktur metaloorganicznych w reakcjach degradacji polimerów, zastępowania surowców petrochemicznych tymi pochodzenia naturalnego bądź z recyklingu oraz identyfikacji mikroplastików. Jest współautorką 15 publikacji opublikowanych w czasopiśmie z tzw. listy filadelfijskiej, a także 3 patentów oraz skryptu akademickiego. Odebrała staże zagraniczne w wiodących jednostkach badawczych: Uniwersytet Kraju Basków (Hiszpania), Instytut Chemii Makromolekularnej (Czechy). Była wyróżniona m.in. stypendium Ministra Nauki i Szkolnictwa Wyższego za osiągnięcia naukowe. Obecnie kieruje projektem finansowanym przez Narodowe Centrum Nauki.



<https://orcid.org/0000-0002-9247-2624>

Kornelia Kadac-Czapska jest pracownikiem badawczo-dydaktycznym Katedry Bromatologii Wydziału Farmaceutycznego Gdańskiego Uniwersytetu Medycznego. W 2012 roku ukończyła studia na kierunku chemia na Wydziale Chemii Uniwersytetu Mikołaja Kopernika w Toruniu, a w 2017 roku otrzymała stopień naukowy doktora nauk chemicznych w zakresie chemii. Jest współautorką dwudziestu publikacji w periodykach naukowych, rozdziału w monografii, a także dwóch patentów oraz jednego zgłoszenia patentowego. Wyniki swojej pracy prezentowała również w postaci licznych prelekcji oraz posterów konferencyjnych. Odebrała staż naukowo-badawczy w the Centre of Polymer Systems (Czechy) oraz dwukrotnie została nagrodzona Grantem Marszałka Województwa Kujawsko-Pomorskiego. Jej zainteresowania badawcze dotyczą oznaczania zanieczyszczeń w produktach spożywczych ze szczególnym uwzględnieniem mikroplastików.



<https://orcid.org/0000-0001-8164-2029>

Dr hab. inż. Małgorzata Grembecka jest kierownikiem Katedry i Zakładu Bromatologii na Wydziale Farmaceutycznym Gdańskiego Uniwersytetu Medycznego. Stopień doktora nauk farmaceutycznych uzyskała w 2007 r., a w 2016 r. doktora habilitowanego w tej samej dyscyplinie, specjalność bromatologia. Odebrała staże naukowe na Uniwersytecie w Limoges (Francja) oraz w Narodowym Instytucie Leków w Warszawie. Jest autorką i współautorką 71 publikacji, 11 rozdziałów oraz skryptu akademickiego. W 2021 została zaliczona do prestiżowego grona 2% najlepszych naukowców na świecie wg zestawienia przygotowanego przez Uniwersytet Stanforda we współpracy z wydawnictwem Elsevier i przedsiębiorstwem SciTech Strategies. Jej zainteresowania dotyczą szeroko rozumianej bromatologicznej oceny jakości zdrowotnej i bezpieczeństwa produktów żywnościowych, w tym suplementów diety, oraz opracowywania nowych metod analitycznych pozwalających na szybkie i dokładne oznaczanie różnych substancji biologicznie aktywnych, w tym dodatków do żywności.



<https://orcid.org/0000-0002-9298-059X>

ABSTRACT

The worldwide extensive consumption of plastic materials, due to the low cost of production and their versatility, causes plastic pollution of the environment. It is one of the most difficult and challenging problems on the Earth, affecting the oceans, land, atmosphere and living matter. An emerging aspect is a microplastic pollution, which has become an intensively researched topic among scientists and organizations. Microplastics (MPs) according to the definition are granules, fibers, and fragments of micropollutants of the upper limit of the contractual size is 5 mm. They can have a primary or secondary origin. Primary microplastics are microscopic granules, or pellets purposely produced for industrial applications. Secondary microplastics are usually generated by the fragmentation and degradation of plastic waste in the environment (e.g. mechanical abrasion, UV radiation, temperature changes, and biodegradation) or during the use of plastic consumption (Figure 2). Microplastics can impact ecosystems by providing water, delivery and air, and further affect human health by inhaling airborne particles or providing contaminated water and food. There can be identified three major harmful aspects of plastics and microplastics. Firstly, plastics exposed to environmental weathering can undergo degradation and break down from macro to smaller particles. MPs may be transported across the globe, as there were found in the Arctic snow or oceans deep. Second, MPs may adsorb and carry toxic chemical substances (persistent organic pollutants) which are harmful to humans and animals. And last but not least, plastics get to the food chain and air and reach humans through various routes.

Many works in the literature describe the procedure of sampling, handling, identifying and quantifying MPs from different environments. Before to the actual analysis, MPs samples are often first fractionated by sieving, and solutions of various densities are also used to separate potential microplastics from other contaminants. Subsequently, the samples are purified in etching media to remove any organic contaminants. The MP identification and characterization procedure is a five-step process. It concerns the analysis of the size, shape, color and amount of plastic particles (expressed as the number or mass of particles per volume or mass of the sample) usually done by microscopy. The identification of the polymer is done by chemical characterization using usually spectroscopic (IR and Raman), chromatographic or thermal methods (Figure 4).

Keywords: microplastic, plastics, microplastics identification

Słowa kluczowe: mikroplastik, tworzywa sztuczne, identyfikacja mikroplastiku

WYKAZ STOSOWANYCH SKRÓTÓW

ATR-FTIR	– Spektroskopia z techniką osłabionego całkowitego odbicia w podczerwieni
BTS	– Biodegradowalne tworzywa sztuczne
HDPE	– Polietylen wysokiej gęstości
FTIR	– Spektroskopia w podczerwieni
FTIR-FPA	– Spektroskopia w podczerwieni z detektorem ogniskowej matrycy
LDPE	– Polietylen niskiej gęstości
μ -FTIR	– Mikroskopia FTIR
μ -Raman	– Mikroskopia Ramana
MP	– Mikroplastik
NMR	– Spektroskopia magnetycznego rezonansu jądrowego
PA	– Poliamid
PC	– Poliwęglan
PCB	– Polichlorowane bisfenyle
PE	– Polietylen
PES	– Poliestry
PET	– Poli(tereftalan etylenu)
PMMA	– Poli(metakrylan metylu)
PP	– Polipropylen
PS	– Polistyren
PU	– Poliuretan
PVC	– Poli(chlorek winylu)
Py-GC/MS	– Pirolityczna chromatografia gazowa sprzężona ze spektrometrią mas
RS	– Spektroskopia Ramana
SEM	– Skaningowa mikroskopia elektronowa
TED-GC/MS	– Termiczna ekstrakcja-desorpcja sprzężona z chromatografią gazową i spektrometrią masową
XPS	– Spektroskopia fotoelektronów w zakresie promieniowania X

WPROWADZENIE

Tworzywa sztuczne to materiały powszechnie stosowane w każdej dziedzinie życia i wielu zastosowaniach przemysłowych. Wydaje się, że dostępność istniejących technologii i charakter tworzyw sztucznych gwarantuje sprawną masową produkcję i łatwość transportu do celów użytkowych na skalę światową. Globalna produkcja tworzyw sztucznych rośnie z roku na rok, osiągając 390 mln ton w 2022 [1]. Z jednej strony tworzywa sztuczne jako lekkie, wszechstronne, trwałe, podatne na formowanie, odporne na korozję materiały, poprawiają jakość życia milionów ludzi na całym świecie, czyniąc je łatwiejszym w użytkowaniu i bezpieczniejszym. Z drugiej strony wiele z nich wykorzystywanych jest jednorazowo, a poziomy recyklingu tychże materiałów w wielu krajach są nadal niskie. Powoduje to akumulację oraz rozprzestrzenianie się w środowisku, tych zwykle niebiodegradowalnych materiałów. Pozostając w środowisku ulegają częściowej degradacji tworząc makroplastiki, a dalej mikroplastiki (MP) i nanoplastiki, które mogą przedostawać się do środowiska lub żywności. Mikroplastiki w środowisku stają się wszechobecne. Uważane są one za globalne zagrożenie. Poziom produkcji tworzyw termoplastycznych, takich jak polietylenu (PE), polipropylenu (PP), polistyrenu (PS), poli(chloroku winylu) (PVC) i poli(tereftalanu etylenu) (PET), znajduje odzwierciedlenie w stopniu zanieczyszczenia mikroplastikami, np. globalnie wykrytych MP w wodach słodkich i wodzie pitnej wg ilości: PE \approx PP > PS > PVC > PET.

Termin „mikroplastik” został wprowadzony przez Thompsona i wsp. w 2004 [2] w ramach raportu na temat małych fragmentów plastiku w środowisku morskim. Warto jednak zaznaczyć, że określenie „mikroplastiki” pochodzi od angielskiego sformułowania *microplastics*, ale właściwie są to mikrocząstki tworzyw sztucznych. Mikroplastiki (MP) są to granulki, włókna, fragmenty wyrobów tworzyw sztucznych. Górny limit wielkości 5 mm dla mikrocząstek plastiku został zaproponowany przez Arthura i wsp. w 2009 [3]. Włókna i cząstki tworzyw sztucznych mieszczące się w zakresie wielkości od 1 μ m do 1 mm określane jako mikroplastiki, zaś większe fragmenty w zakresie wielkości 1-5 mm można nazwać dużymi mikroplastikami bądź makroplastikami [4].

Mikroplastik stał się przedmiotem wielu badań ze względu na m.in. obawy związane z jego potencjalnym negatywnym wpływem na zdrowie ludzi i inne organizmy. Mikrocząstki tworzyw sztucznych mogą wpływać na ekosystemy poprzez zanieczyszczenie wody, gleby i powietrza, a następnie wpływać na zdrowie ludzi poprzez wdychanie cząstek unoszących się w powietrzu lub spożywanie zanieczyszczonej nim wody i żywności. Kolejnym zagrożeniem może być wymywanie się składników tworzyw sztucznych (tj. dodatków funkcjonalnych takich jak plastyfikatorów, uniemożliwiających, przeciwutleniających itp.). Ponadto MP są uważane za potencjalne nośniki różnych zanieczyszczeń, ze względu na ich znaczną zdolność adsorpcyjną, pełniąc rolę środków transportu zanieczyszczeń do środowiska na dalekie odległości.

1. MIKROPLASTIK - NOWE ZAGROŻENIE

Zwiększona konsumpcja produktów z tworzyw sztucznych we współczesnym społeczeństwie spowodowała zanieczyszczenie mikroplastikiem w prawie wszystkich dziedzinach gospodarki. Obecność mikroplastiku została odnotowana na plażach, oceanach, w glebie, osadach i systemach słodkowodnych. Wiąże się to z przenoszeniem MP do organizmów wodnych, a tym samym do żywności, którą spożywamy. W badaniu Światowego Funduszu na rzecz Przyrody (WWF) oszacowano, że przeciętna osoba może spożywać około 5 g plastiku tygodniowo [5], chociaż zakres narażenia ludzi na mikroplastik poprzez spożywanie żywności (zawierającej mikroplastik, bądź pakowanej w tworzywa, które mogą wydzielać wtórnie MP) pozostaje w dużej mierze nieznanymi [6,7].

Szczególną formą zagrażającą środowisku jest mikroplastik, który powstaje z rozkładu i fragmentacji wyrobów z tworzyw sztucznych wykonanych z materiałów syntetycznych, a trafia do otoczenia wraz ze ściekami, systemem kanalizacji sanitarnej, z wodami opadowymi, kanalizacją deszczową, systemami odwodnienia dróg i terenów zurbanizowanych, w wyniku transportu wraz z wiatrem. Złożona struktura MP charakteryzuje się kilkoma obszarami, które należy wziąć pod uwagę przy analizie cząstek o niewielkich rozmiarach:

- szeroki zakres rozmiarów, tj. od 1 μm do 1 mm (do 5 mm w przypadku dużych MP);
- różne typy polimerów o odmiennej mikrostrukturze (np. zróżnicowanej pod względem stopnia krystaliczności lub porowatości), strukturze chemicznej i właściwościach (w tym polimery petrochemiczne i biopolimery);
- różne kształty (kulki, cząstki nieregularne, włókna, folie, pianki);
- różne dodatki (przeciwutleniacze, fotostabilizatory, plastyfikatory, uniepalniacze, pigmenty itp.);
- różny stopień rozwinięcia powierzchni wpływający na tworzenie się biofilmu i absorbowanie zanieczyszczeń (trwale zanieczyszczenia organiczne, antybiotyki, metale ciężkie itp.);
- obecność produktów wietrzenia tworzyw sztucznych
- różne źródła pochodzenia (pierwotne i wtórne MP) i tym samym różny stopień degradacji środowiskowej;
- ładunek powierzchniowy i hydrofobowość[4].

Do niedawna, większość prac dotyczących mikroplastików skupiała się na ich obecności, identyfikacji w środowiskach wodnych, w tym na organizmach przeznaczonych do spożycia jak ryby, małże. Jednak owoce morza nie są jedynym źródłem mikroplastików, trafiającym do pokarmu człowieka. Jest to również powiązane z przetwarzaniem żywności oraz spożywaniem gotowych posiłków, z których podczas np. podgrzewania mogą wydostawać się mikroplastiki. Co więcej,

podczas podgrzewania mogą wydzielać się dodatki funkcyjne z mikroplastików, a same mikroplastiki mogą ulegać degradacji termicznej [6].

Biodegradowalne tworzywa sztuczne (BTS) stanowią alternatywę dla konwencjonalnych tworzyw sztucznych, ale nie wszystkie BTS mogą ulec całkowitej degradacji w warunkach naturalnych. Zamiast tego mogą rozkładać się na mikrocząstki plastiku szybciej niż konwencjonalne tworzywa sztuczne, stwarzając dodatkowe zagrożenie dla środowiska glebowego. Proces biodegradacji BTS zależy od czynników biotycznych i abiotycznych, takich jak tlen, temperatura, wilgotność, obecność określonych mikroorganizmów. Najkorzystniejszą opcją zagospodarowania BTS jest kompostowanie w kontrolowanych warunkach, które odbywa się w kompostowni przemysłowej. Niestety środowisko naturalne nie zawsze może zapewnić takie warunki, kiedy BTS przedostają się do systemu glebowego. Co więcej, BTS często są łączone z dodatkami chemicznymi, aby poprawić ich właściwości, co może również wpływać na zmniejszenie biodegradowalności oraz powodować uwalnianie tych związków podczas degradacji i zwiększać stopień zanieczyszczenia [8].

Mikroplastiki mogą być również nośnikami różnych zanieczyszczeń oraz powodować transport i osadzanie się zanieczyszczeń chemicznych, takich jak dodatki do tworzyw sztucznych, metale ciężkie, trwałe zanieczyszczenia organiczne, antybiotyki, pestycydy, fungicydy, w zależności od ich rodzaju, stężenia i starzenia. Najczęstszym mechanizmem sorpcji zanieczyszczeń organicznych na mikroplastikach jest oddziaływanie hydrofobowe, następnie oddziaływanie elektrostatyczne, wiązania wodorowe, wiązania halogenowe i oddziaływania π - π . Z drugiej strony, jeśli chodzi o zanieczyszczenia nieorganiczne, przeważają mechanizmy oddziaływania elektrostatycznego i kompleksowania powierzchni [9]. Dodatkowo metale ciężkie wykazywały większe powinowactwo do PVC i PP w porównaniu z innymi MP [10]. Wykazano również, że rozpuszczone w środowisku wodnym polichlorowane bifenyle (PCB) łatwo i szalenie przyczepiają się do powierzchni mikroplastików. A zatem można uznać, że cząsteczki plastiku są skutecznymi nośnikami PCB, ułatwiając tym samym ich wejście do łańcucha pokarmowego [11].

2. ŹRÓDŁA MIKROPLASTIKU

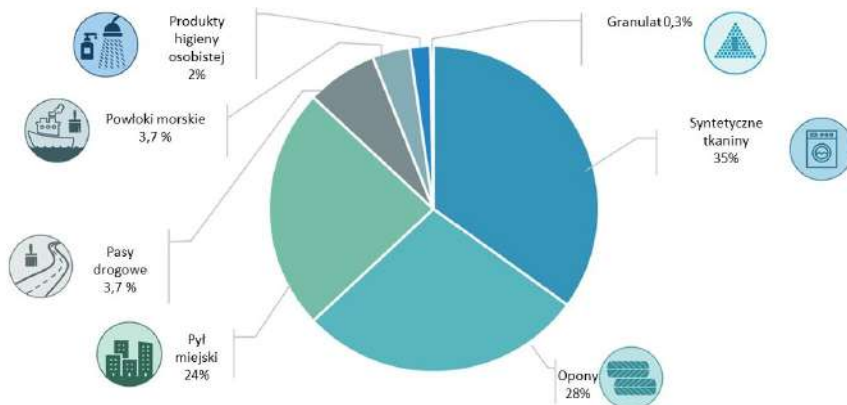
Ogólnie mikroplastiki można sklasyfikować na dwie główne grupy: pierwotne i wtórne. Mikroplastik pierwotny jest produkowany w celach przemysłowych w określonej wielkości i kształcie do szerokiej gamy zastosowań np. proszki (jak w przypadku np. PVC), płatki (jak w przypadku np. PET) i granulat (jak w przypadku np. PE, PP, PS itd.). Wykorzystywany jest na przykład do produkcji środków do mycia twarzy, rąk, zębów, środków czyszczących, ubrań z tkanin syntetycznych, ale

też w płynach wiertniczych stosowanych do poszukiwania ropy naftowej, w przemysłowych materiałach ściernych (Rysunek 1). W kosmetykach stosowane są zwykle granulki z poliolefin, poliakrylanów (74–420 μm) lub kulki PS (< 2 mm). MP mogą być również wykorzystywane jako nośnik w dostarczaniu leków. Ostatecznie może on dotrzeć do środowiska morskiego poprzez ścieki [12,13]. Szacowane globalne uwalnianie pierwotnych MP do środowiska wynosi około 3,2 Mt rocznie, z czego 1,5 Mt jest bezpośrednio uwalniane do oceanów. Biorąc pod uwagę ich mikroskopijne rozmiary, oznacza to trudną do oszacowania liczbę cząstek [14]. Wtórny mikroplastik np. cząstki, włókna tworzyw np. PA, PES, zwykle powstają w wyniku fragmentacji i degradacji odpadów z tworzyw sztucznych w środowisku (w wyniku mechanicznego ścierania, promieniowania UV i degradacji (mikro)biologicznej) lub w wyniku zużywania w trakcie użytkowania tworzyw sztucznych.

Tworzywa sztuczne trafiają do środowiska morskiego w wyniku działalności człowieka. Wyróżnia się trzy główne drogi transportowe MP do środowiska: przez systemy kanalizacji sanitarnej i deszczowej, drogą powietrzną wraz z wiatrem oraz przez systemy odwodnienia dróg. Głównymi źródłami są:

- ścieki powstające w wyniku prania odzieży zawierającej włókna syntetyczne;
- ścieki bytowo-gospodarcze zawierające kosmetyki i środki czyszczące;
- pył powstały podczas ścierania opon;
- siatki i opakowania, butelki z tworzywa, sieci rybackie w środowisku wodnym lub lądowym;
- katastrofy naturalne jak powódzenie, huragany, tsunami.

Szacuje się, że podczas jednego cyklu prania koszulki poliestrowej może ona stracić do 1 grama włókien, które przedostają się wraz ze ściekami do środowiska [15].



Rysunek 1. Główne źródła uwalniania pierwotnego MP. Przygotowany na podstawie [16]
Figure 1. Main sources of release of primary microplastics. Prepared on the basis of [16]

W Tabeli 1 zestawiono wybrane przykłady zanieczyszczenia środowiska, żywności mikroplastikami.

Tabela 1. Mikroplastik wykryty w różnych środowiskach (matrycach)
Table 1. Microplastic found in different environments (matrices)

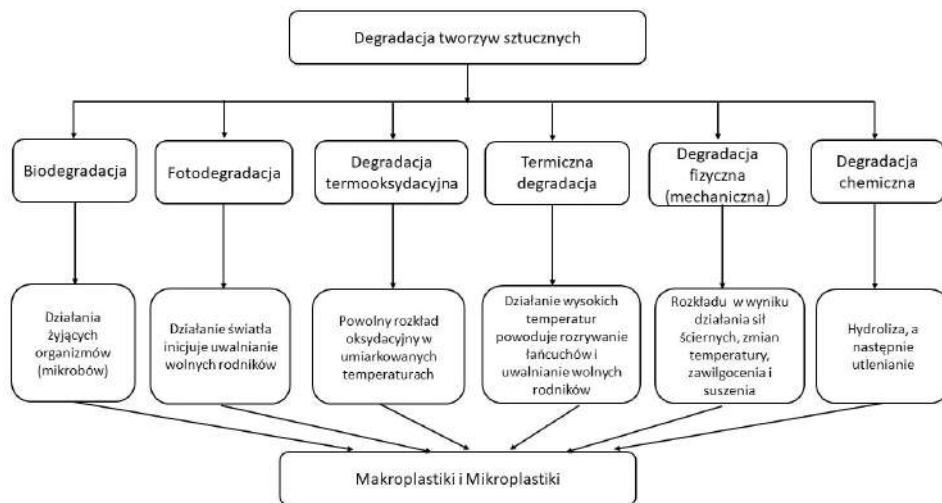
Matryca	Lokalizacja	Metoda identyfikacji	Ilość MP; wielkość MP	Typ polimeru	Lit.
Słup wody o głębokości >2200 m	Szkocja, Wielka Brytania	μ -ATR-FTIR, SEM	70,9 MP/m ³ ; 0,4-8,3 mm	PES, PET, tworzywa akrylowe, PA	[18]
Woda powierzchniowa morza	Morze Rossa, Antarktyda	μ -FTIR-FPA	0,0032-1,18 MP/m ³ ; 5,0-7,8 mm	PE, PP, PES, PTFE, PMMA, PA	[19]
Produkty higieny osobistej	Granada, Hiszpania	ATR-FTR, SEM	23 - 3730 MP/g; 5 μ m do 2 mm	PE	[20]
Gleba przybrzeżna	Shandong, Chiny	Stereomikroskop, ATR-FTIR, SEM	1,3 -14,712.5 MP/kg; 0,1 -5,0 mm	PE PP, PS, PU	[21]
Powietrze	Madryt, Hiszpania	Stereomikroskop, μ FTIR	13,8 MP/m ³ obszary wiejskie, 65,4 MP/m ³ obszary miejskie; 42-1909 μ m	PES, PA, tworzywa akrylowe, PE, PP, celuloza	[22]
Powietrze (depozyt atmosferyczny)	Region Bałtyku, Polska	Stereomikroskop, μ -ATR-FTIR	0 do 30 MP/m ² /dziennie; 5- 5000 μ m	PP, PES, PE, PVC	[23]
Powietrze	Gdański port, Polska	Stereomikroskop, μ -Raman	161 \pm 75 MP/m ³	PE, PET, PC, PE, PU, PA	[24]
Gleba	Szwajcaria	Raman, FTIR	55,5mg/kg (do 593 MP/kg); 125-500 μ m	PVC, PE, PP, PS, PB	[25]
Sól stołowa	Turecja	Mikroskop, μ -Raman	8-84 MP/kg; 2 μ m do 5mm	PE, PP, PET, PU, PMMA	[26]
Herbata (z torebki)	Kanada	FTIR, XPS, SEM	11,6 miliardów MP po zaparzeniu herbaty w 95°C	PA, PET	[27]
Małże	RPA	Stereomikroskop, ATR-FTIR	3,83 MP/małż; 125-5000 μ m	PET, HDPE, PES, octan celulozy	[28]
Woda mineralna	Niemcy	μ -Raman	118 \pm 88MP/L; >100 μ m	PET, PP	[29]

Mikrocząstki i mikrowłókna tworzyw sztucznych zaleziono na wybrzeżach, powierzchni mórz, dnach morskich, osadach głębinowych, a także w lodzie Morza Arktycznego [13]. Co więcej najszybsza forma degradacji tworzyw sztucznych zachodzi na powierzchni morza przez bezpośrednie promieniowanie słoneczne, siły mechaniczne (np. wiatr, fale) oraz wahania temperatury, które powodują degradację większych odpadów na mniejsze cząsteczki [12].

Uznaje się, że środowisko domowe jest jednym z miejsc, w których MP uwalniane są w bardzo wysokich stężeniach. Oszacowano stężenie mikrowłókien w powietrzu w pomieszczeniach i na zewnątrz, odpowiednio: od 0,4 do 59,4 włókien/m³ i od 0,3 do 1,5 włókien/m³ w Paryżu we Francji [17]. Mikroplastiki w pomieszczeniach są uwalniane z różnych źródeł, takich jak tekstylia (odzież, materace, zasłony, meble), starzejące się farby, przewody elektryczne, materiały elektroniczne, zabawki, materiały kuchenne (butelki, miski, deski do krojenia, blendery itp.). Źródła zanieczyszczeń mikroplastikiem gleb wiejskich mogą pochodzić z przydomowych oczyszczalni ścieków. Ponadto stosowanie kompostu i nawozów organicznych na użytkach rolnych, składowanie odpadów, zaśmiecanie tworzywami sztucznymi, pozostałości po folii rolniczej, spływy drogowe/uliczne są również uważane za źródła, za pomocą których dochodzi do zanieczyszczeń mikroplastikiem gleby.

2.1. DEGRADACJA TWORZYW SZTUCZNYCH DO MIKROPLASTIKU

Powszechnie wiadomo, że tworzywa sztuczne są bardzo odporne na degradację, jednakże ekspozycja na warunki środowiskowe (wilgotność, promieniowanie świetlne, temperatura i inne), w bardzo wolnym tempie, powoduje rozkład tego typu materiałów. Niemniej jednak odporność tworzywa sztucznego na czynniki środowiskowe zależy od zawartego w nim polimeru i dodatków funkcyjnych. W wyniku procesów biologicznych i/lub abiotycznych obserwuje się zmiany właściwości polimerów. Ogólne procesy degradacji tworzyw sztucznych przedstawiono na Rysunku 2. Abiotyczne procesy odnoszą się do działania czynników takich jak światło, temperatura, powietrze, woda i siły mechaniczne, zaś biologiczne (biotyczne) do niszczenia tworzyw sztucznych spowodowanego przez organizmy [30, 31].



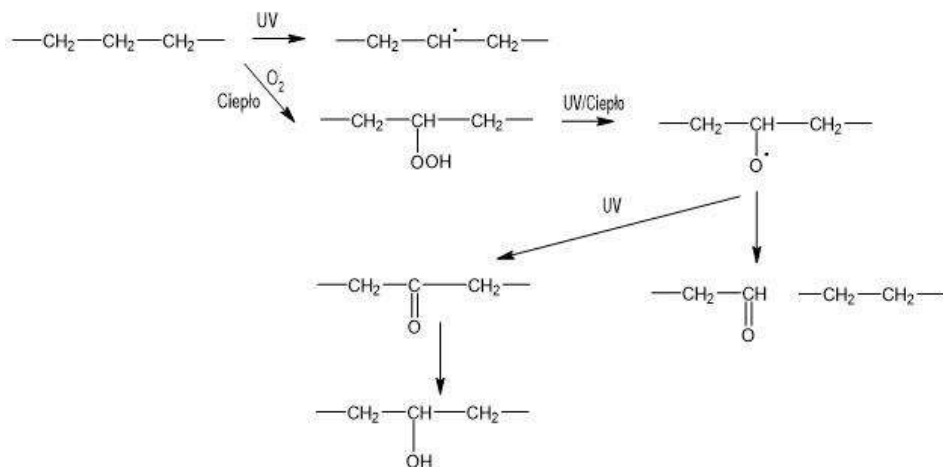
Rysunek 2. Procesy degradacji tworzyw sztucznych [13, 30]

Figure 2. Classification of plastics degradation [13, 30]

Degradacja polimerów jest widoczna w zmianach właściwości materiału, takich jak pogorszone właściwości mechaniczne, spękania powierzchniowe, przebarwienia czy zwiększenia stopnia separacji faz i zmiany stopnia krystaliczności. Da Costa i wsp. przetestowali degradację granulatu PE w sztucznej wodzie morskiej [32]. Stwierdzono, że w takich warunkach dochodzi do utleniania fragmentów makrocząsteczek, a także widoczne są zmiany w morfologii powierzchni. Intensywna degradacja tworzyw sztucznych ostatecznie prowadzi do ich fragmentacji i powstania mikroskopijnych rozmiarów tworzyw sztucznych, wtórnych MP. Podczas pełnej degradacji polimery są przekształcane w mniejsze jednostki cząsteczkowe, takie jak oligomery, monomery, mogą ulegać również mineralizacji.

Polietylen jest odporny na fotodegradację ze względu na brak chromoforów, ale obecność zanieczyszczeń lub defektów strukturalnych powstałych podczas produkcji lub starzenia mogą działać jako chromofory. W reakcjach Norrish'a typu I i II powstają rodniki, końcowe grupy winylowe ketonowe, które powodują rozerwanie łańcucha głównego. Wolne rodniki mogą reagować z tlenem, tworząc rodniki nadtlenu, które są przekształcane do ugrupowania nadtlenkowego przez oderwanie wodoru. Ugrupowanie nadtlenkowe dysocjuje na rodniki makroalkoksyłowe i hydroksyłowe, które katalizują sekwencję kolejnych reakcji (Rysunek 3) [33]. Podczas sekwencji reakcji zachodzi rozszczepienie łańcucha i sieciowanie polimerów. Mogą powstawać aldehydy, ketony, kwasy karboksylowe, estry i alkohole. PP i PS są mniej stabilne niż PE, ze względu na obecność odpowiednio czwartorzędowego węgla w cząsteczce i pierścieni fenyłowych. PVC ulega szybkiemu odchlorowodorowaniu pod wpływem promieniowania UV, co

powoduje tworzenie nienasyconych wiązań podwójnych C=C, które są mniej stabilne i będą przyspieszać dalszą degradację. Fotodegradacja PET prowadzi do bezpośredniego rozerwania wiązania estrowego, z utworzeniem CO, CO₂, kwasu tereftalowego, bezwodników, kwasów karboksylowych i estrów [30].



Rysunek 3. Mechanizm fotodegradacji PE [30]

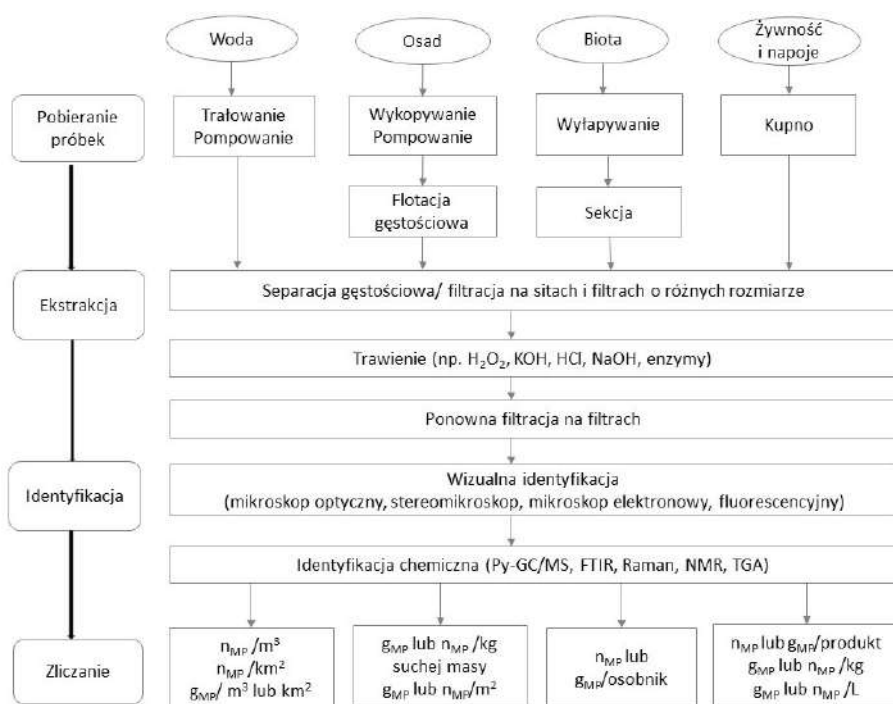
Figure 3. Mechanism of photodegradation of PE [30]

Szybkość degradacji zależy od struktury polimeru (występowania wiązań nienasyconych i grup funkcyjnych, stopnia krystaliczności) oraz obecność dodatków. Dużą rolę odgrywa również depozycja MP, czy znajdują się pod słupem wody, czy są w osadach dennych, czy są wystawione na działanie promieni słonecznych czy stopień mechanicznego ścierania. Mikroplastiki ulegają degradacji szybciej niż makroplastiki ze względu na wyższy stosunek powierzchni do objętości [34]. Cząstki tworzyw sztucznych obecne w oceanach, rzekach, osadach i ściekach, o średnicy mniejszej niż 5 mm, wraz ze zmniejszaniem się rozmiarów (postępującą degradacją) stają się bardziej dostępne dla organizmów [31].

3. METODY IZOLACJI I ANALIZY MIKROPLASTIKÓW

Tworzywa sztuczne stanowią mieszaninę polimerów oraz dodatków wprowadzanych na etapie produkcji. Ilość wykrywanych materiałów jest duża, a analiza będąca długotrwałym i pracochłonnym procesem, oznacza prawdziwe wyzwanie badawcze. Istotnym etapem oceny próbek środowiskowych jest izolacja MP. Powinna ona być przeprowadzana z wysoką efektywnością, a cząstki tworzyw sztucznych zostać wydzielone w postaci niezmienionej. Sposób jej wykonania wpływa na dokładność wyników. Wybór odpowiedniej metody izolacji, zależy od rodzaju matrycy oraz zawartych w niej drobin tworzyw sztucznych. Etap ten jest najczęściej prowadzony z wykorzystaniem: separacji gęstościowej, trawienia i filtracji. Rozbieżności

w metodologiach dotyczą zarówno kwestii elementarnych, tzn. stosowania odmiennych metod analitycznych oraz zagadnień wtórnych, takich jak stężenia wykorzystywanych odczynników, czasu trawienia i temperatura procesu. Może to skutkować zróżnicowaną jakością wyników oraz utrudniać monitorowanie tego typu zanieczyszczeń. Procedura identyfikacji oraz charakterystyki MP jest pięciostopniowa. Dotyczy ona analizy wielkości, kształtu, koloru i ilości drobin tworzyw sztucznych (wyrażonej jako liczba lub masa cząstek przypadających na objętość lub masę próbki), a także identyfikacji polimeru. Metody badawcze wykorzystywane do charakterystyki MP to techniki mikroskopowe, spektroskopowe i chromatograficzne [35]. Poglądowy schemat operacji analitycznych stosowanych w celu analizy i identyfikacji mikroplastików pobranych z różnych matryc został przedstawiony na Rysunku 4.



Rysunek 4. Schemat operacji analitycznych w celu analizy mikroplastików
Figure 4. Diagram of analytical operations for the analysis of microplastics

3.1. ROZDZIELENIE GĘSTOŚCIOWE

Rozdzielanie gęstościowe jest metodą ułatwiającą wyizolowanie drobin tworzyw sztucznych ze złożonych próbek środowiskowych [36]. W technice tej ważna jest różnica gęstości między MP, a matrycą próbki badanej. Do próbki dodaje się roztwór o gęstości większej od MP. Dzięki temu, drobinę tworzyw sztucznych oddzielane są od zawiesiny. Na gęstość MP wpływa rodzaj polimeru, stężenie dodatków wprowadzanych do materiału na etapie produkcji tworzywa sztucznego, a także substancje i organizmy adsorbowane na jego powierzchni [37]. Polimery pierwotne mają gęstość mieszczącą się w zakresie od 0,90 do 1,39 g/cm³ (Tabela 2). Jednakże, gęstość tworzyw sztucznych zależna jest w dużym stopniu również od zastosowanych napełniaczy lub specyficznych metod produkcji. Napełniacze stanowiące często ponad 20%_{mas.} materiału, mogą charakteryzować się wyższą gęstością niż polimery (np. sadza 1,8 g/cm³, krzemionka 2,0 g/cm³, kulki szklane 2,46 g/cm³, kaolin 2,6 g/cm³) i powodować wzrost gęstości tworzywa sztucznego [38]. Z kolei procesy takie jak spienianie tworzyw sztucznych prowadzą do obniżenia gęstości. Oba z wymienionych czynników mogą utrudniać rozdzielanie gęstościowe.

Metoda postępowania w czasie opisywanego etapu izolacji MP jest następująca: do próbki środowiskowej dodaje się roztwór o odpowiednio dobranej gęstości, dokładnie miesza się i pozostawia do momentu, aż składniki ciężkie osadzą się na dnie naczynia (np. osady), podczas gdy MP pozostanie zawieszony lub będzie unosić się na powierzchni roztworu [39]. Mieszanie może być prowadzone ręcznie [40], albo mechanicznie przy użyciu mieszadła [41] lub wytrząsarki [42]. Czas prowadzenia procesu jest zróżnicowany, może wynosić od 5 minut [43] do nawet 12 godzin [44] i zależy od właściwości próbki.

Wybór roztworu nasyconego wykorzystywanego do rozdzielania jest uzależniony od gęstości polimeru, który ma zostać wyekstrahowany. W procesie tym wykorzystywane są roztwory następujących substancji: NaCl, poliwolframian sodu, CaCl₂, NaBr, ZnCl₂, ZnBr₂, NaI (Tabela 2). Powszechnie stosowany jest NaCl. Związane jest to z niewielkimi kosztami jego zakupu oraz brakiem obciążenia środowiska naturalnego. Jednakże może być on aplikowany wyłącznie do ekstrakcji tworzyw sztucznych o małej gęstości. Natomiast do ekstrakcji MP o dużej gęstości (np. PET i PVC) często wykorzystuje się ZnCl₂ lub NaI [53]. Po rozdzieleniu cieczy zawierającej drobinę tworzyw sztucznych, MP należy ostrożnie zdekantować i poddać filtracji [39].

Tabela 2. Zestawienie gęstości popularnych polimerów i związków chemicznych powszechnie wykorzystywanych w procesie rozdzielania gęstościowego

Table 2. List of densities of popular polymers and chemicals commonly used in the density separation process

Polimer	Gęstość [g/cm ³] [45]	Związek chemiczny	Gęstość [g/cm ³]	Lit.
PP	0,90 – 0,92	NaCl	1,17 – 1,20	[37,46]
PE	0,91 – 0,95	Poliwolframian sodu	1,20 – 1,40	[47]
PS	1,04 – 1,09	CaCl ₂	1,30 – 1,35	[44]
PA	1,13 – 1,15	NaBr	1,37	[37]
PVC	1,16 – 1,30	ZnCl ₂	1,37 – 1,70	[48–50]
PET	1,34 – 1,39	ZnBr ₂	1,71	[37]
PC	1,19 ÷ 1,21	NaI	1,57 – 1,80	[37,46,51,52]

3.2. TRAWIENIE PRÓBEK

W celu usunięcia matrycy organicznej, która mogłaby utrudniać analizę MP, próbki poddaje się procesowi trawienia. Może być ono przeprowadzone w jednym lub wielu etapach, odpowiednio z zastosowaniem tylko jednej lub kilku substancji chemicznych. W zależności od matrycy oraz od typu stosowanych substancji, trawienie prowadzi się w czasie od 15 minut do 72 godzin. Proces ten można przyspieszyć ogrzewając próbkę w zakresie od 40 do 65 °C. Decydując się na ogrzewanie należy jednak pamiętać, aby zastosowana temperatura nie wpływała na właściwości tworzyw sztucznych, które mają być wydzielone z matrycy [54].

Wyróżnia się trawienie chemiczne i enzymatyczne [55,56]. Pierwsze z nich może być wykonywane z zastosowaniem kwasów, wodorotlenków lub roztworu H₂O₂ [55]. W trawieniu enzymatycznym stosuje się enzymy, takie jak amylaza, proteaza, lipaza, chitynaza, celuloza i proteinaza-K [56]. Możliwe jest także połączenie obu wymienionych metod [57].

Trawienie kwasem polega na oddziaływaniu na próbkę kwasami nieorganicznymi, np. HNO₃ czy HCl, przy czym najczęściej wykorzystywany jest ten pierwszy. Wykazano, że jest on odpowiedni do trawienia m.in. substancji biogenych obecnych w próbce. Badano trawienie HNO₃ wspomaganie mikrofalami w kontekście degradacji MP. Nie zaobserwowano degradacji PVC i PS, a HDPE, LDPE oraz PP uległy jedynie niewielkim zmianom [58]. Niestety w innym badaniu wykazano, że HNO₃ powoduje degradację PA [59]. Desforges i wsp. stwierdzili, że jednogodzinne traktowanie próbki za pomocą tego kwasu powoduje całkowite

rozpuszczenie tkanek zooplanktonu, podczas gdy mieszanina 1:1 (v/v) HNO₃ i HCl rozbiła zooplankton jedynie na mniejsze fragmenty [60]. Trawienie próbek HCl jest nieefektywne w przypadku substancji biogenych [61]. Związek ten zniekształca powierzchnię PET i PVC [62].

Trawienie chemiczne może również odbywać się dzięki wykorzystaniu mocnych zasad, np. KOH lub NaOH. Stwierdzono, iż KOH nie powoduje degradacji większości polimerów, np. PE, PP i PS [36], wyjątek stanowią jedynie octan celulozy i niektóre biodegradowalne tworzywa sztuczne [63]. Wodorotlenek sodu jest mniej popularny bowiem powoduje degradację tworzyw sztucznych, takich jak PET, PVC, PC i octan celulozy.

Matrycę organiczną bardzo dobrze rozkłada H₂O₂ [64]. Może być on wykorzystywany samodzielnie lub jako składnik odczynnika Fentona [65]. Stwierdzono, iż H₂O₂ jedynie nieznacznie modyfikuje teksturę MP [51] lub wywołuje skurcz niektórych tworzyw sztucznych [66], natomiast odczynnik Fentona nie powoduje zmian właściwości granulek PS o rozmiarach 3,05 i 4 mm [54], ale degraduje mikrosfery PS (5 μm) [67].

Wyższą strawnością niż trawienie chemiczne (>97%), odznacza się metoda enzymatyczna. Trawienie enzymatyczne pozwala zachować strukturę tworzyw sztucznych, trwa jednak dłużej niż chemiczne (nawet do 13 dni) i wymaga znacznej kontroli w zakresie pH i temperatury (zwykle temperatury pokojowej) [68]. Enzymy wykorzystywane w tej metodzie działają selektywnie, toteż często stosuje się ich kombinację [56]. Przykładem takiego działania jest usuwanie materii organicznej z próbek osadów m. in. z wykorzystaniem proteazy, lipazy i celulazy [69]. Niestety, metoda ta jest wysoce kosztochłonna, toteż można przypuszczać, iż nie będzie ona wykorzystywana w badaniach rutynowych np. w zakresie kontroli jakości żywności w przemyśle spożywczym.

W czasie procesu trawienia, degradacji ulegać mogą tworzywa sztuczne (szczególnie polarne) oraz obecne w nich dodatki (np. kreda). Ponadto niedogodność stanowi fakt eliminowania z powierzchni MP zaadsorbowanych na niej zanieczyszczeń (np. organicznych).

3.3. FILTRACJA

Próbki o wysokiej zawartości matrycy należy poddać rozdzielaniu gęstościowemu lub trawieniu, natomiast te o niskiej - filtracji bez stosowania innych działań przygotowawczych. Podstawą tego procesu są siły grawitacyjne lub czynniki mechaniczne, takie jak działanie pompy próżniowej. Przed sączeniem, próbki o dużej lepkości ogrzewa się. Podwyższona temperatura może bowiem obniżyć lepkość badanego materiału i przyspieszyć filtrację. W niektórych przypadkach wskazane jest, także stosowanie sit stalowych, aby oddzielić większe cząstki [70].

Filtracja prowadzona jest zwykle z zastosowaniem: membran z włókna szklanego, celulozy i poliwęglanu, rzadziej tlenku glinu, azotanu celulozy lub borokrzemianu (Tabela 3). Wielkość porów materiału filtracyjnego decyduje o wielkości MP, które są oddzielane. Wykorzystanie filtrów o porach ze zmniejszającą się sukcesywnie średnicą pozwala na grupowanie MP w określonych zakresach wielkości. W czasie filtracji drobin tworzyw sztucznych z próbek środowiskowych zazwyczaj stosowane są filtry o rozmiarach porów od 0,2 do 11 μm [71–73].

Tabela 3. Filtry stosowane do różnych próbek środowiskowych
Table 3. Filters applied to various environmental samples

Rodzaj próbki	Materiał filtra	Rozmiar porów [μm]	Lit.
Bezkregowce denne (Antarktyda)	Włókno szklane	0,7	[73]
Osady plażowe (Hiszpania)	Włókno szklane	1,2	[74]
Powietrze (Wybrzeże Kalifornii, Stany Zjednoczone)	Włókno szklane	1,6	[75]
Biomasa lądowych bezkregowców (Stany Zjednoczone)	Włókno szklane	1,6	[76]
Pył uliczny (Indie)	Celuloza	11	[77]
Osady plażowe (Andaman Południowy)	Celuloza	11	[78]
Osady plażowe (Indie)	Celuloza	11	[79]
Woda deszczowa (Australia)	Poliwęglan	0,8	[80]
Gleba (Coimbra, Portugalia)	Poliwęglan	5	[71]
	Tlenek glinu	0,2	
Wody powierzchniowe (Chiny)	Poliwęglan	10	[81]
Osady ściekowe (Maroko)	Azotan celulozy	0,45	[82]
Woda i osad z rzeki św. Wawrzyńca (Kanada)	Borokrzemian	1	[72]

3.4. MIKROSKOPIA

Badanie mikroskopowe ma na celu wizualną ocenę drobin tworzyw sztucznych. Dzięki temu, wyizolowane MP są sortowane pod względem wielkości oraz określany

jest ich kształt i kolor. Na podstawie obrazów mikroskopowych, dokonywać można również zliczania cząstek. Do charakterystyki MP najczęściej wykorzystywane są mikroskopia optyczna [71], mikroskopia fluorescencyjna [83] oraz skaningowa mikroskopia elektronowa (SEM) [84].

Ocena wizualna MP jest często przeprowadzana za pomocą mikroskopii optycznej. Pozwala ona na klasyfikację cząstek tworzyw sztucznych oraz ręczne ich rozdzielanie. Wyniki uzyskiwane tą metodą są często przeszacowane przez cząstki naturalne, błędnie klasyfikowane jako MP [85]. Technika ta jest prosta w wykonaniu i nietoksyczna, nie wymaga dużych nakładów finansowych w związku z zakupem sprzętu, toteż z powodzeniem może być wykorzystywana do analiz wstępnych oraz przesiewowych.

Ocena cząstek tworzyw sztucznych w oparciu o mikroskopię optyczną została dokonana w przypadku różnych próbek, np. wód powierzchniowych i osadów na Mauritiusie [86], wód i osadów rzeki Ljubljanica na Słowenii [87], wód Morza Bałtyckiego, powietrza w gdańskim porcie, nad Morzem Bałtyckim i wyspą Gotlandia [88], gleb miasta Bhopal (w Indiach) [89], gleb zielonego parku, lasu, składowiska odpadów i terenów przemysłowych w mieście Coimbra (w Portugalii) [71]. Technika ta obejmuje określenie liczby, koloru, rozmiaru i kształtu MP.

Mikroskopia fluorescencyjna umożliwia natomiast uzyskanie informacji wyłącznie o liczbie, wielkości i kształcie MP. Technika ta wykorzystuje zjawisko fluorescencji próbek poddanych działaniu barwnika fluorescencyjnego, zwiększającego kontrast pomiędzy analitem, a tłem. Powszechnie stosowana jest czerwień nilowa (9-(dietyloamino)-5H-benzo[a]fenoksazyń-5-on) [90]. Wykazuje ona znaczną adsorpcję do tworzyw sztucznych, poprzez interakcję hydrofobową. Na jej właściwości fluorescencyjne wpływa stężenie, które powinno mieścić się w przedziale $0,1 - 2 \mu\text{g}/\text{cm}^3$ [91]. Intensywność fluorescencji jest również zależna od rodzaju rozpuszczalnika i temperatury. W zależności od hydrofobowości powierzchni, czerwień nilowa fluoryzuje w szerokim zakresie barw (od koloru żółtego do czerwonego). Zaletą tej metody jest jej prostota, szybkość i niewielkie koszty. Jednakże ilość MP może być przeszacowana, ponieważ barwniki mogą również wybarwiać niektóre szczątki organiczne oraz niestrawione pozostałości, takie jak tłuszcze, mydła i żele powstałe podczas usuwania materii organicznej [92]. Metoda barwienia czerwiecią nilową pozwoliła na znalezienie drobin tworzyw sztucznych w białym winie [83] i wodzie butelkowanej [93].

Ostatnia z opisywanych technik mikroskopowych, SEM umożliwia otrzymanie bardzo dokładnych obrazów o dużym powiększeniu nawet w przypadku niewielkich obiektów. Dzięki jej zastosowaniu możliwe jest określenie wielkości i kształtu MP, a także morfologii powierzchni cząstek, w tym ich mechanicznych uszkodzeń (np. wżerów, pęknięć, przylegających cząstek lub mikroorganizmów) [94]. Technika ta została wykorzystana do analizy MP pochodzących z wody ze

źródeł słodkowodnych z Changsha (w Chinach) [95], z wód powierzchniowych z jezior równinnych i górskich na Syberii (w Rosji) [96], z powietrza w New Jersey w Stanach Zjednoczonych [84] oraz z jelit ryb [97].

3.5. SPEKTROSKOPIA

Metody spektroskopowe są podstawowymi technikami wykorzystywanymi do identyfikacji związków chemicznych. W kontekście analizy MP najczęściej wykorzystywane są spektroskopia w podczerwieni z transformacją Fouriera (FTIR) [98] i spektroskopia Ramana (RS) [99], będące technikami komplementarnymi. Niestety pozwalają one wyłącznie na generowanie widm punktowych, nie zapewniają informacji przestrzennych dla większego obszaru analizowanego materiału. W badaniach MP wykorzystywana jest również spektroskopia magnetycznego rezonansu jądrowego (NMR) [100–103].

Spektroskopia w podczerwieni z transformacją Fouriera polega na oddziaływaniu promieniowania podczerwonego z drobinami tworzyw sztucznych. Efektem analizy jest widmo z charakterystycznymi pasmami odpowiadającymi specyficznym drganiom ugrupowań chemicznych w strukturze makrocząsteczek. W odniesieniu do badania MP, na szczególną uwagę zasługuje jednak kombinacja techniki FTIR i mikroskopii optycznej, czyli spektroskopia μ -FTIR. Jest ona bardzo czasochłonna, ale umożliwia analizę wybranego obszaru próbki i identyfikację drobin o wielkości do 10 μm [104]. Spektroskopie FTIR i μ -FTIR zostały wykorzystane do badania licznych próbek pochodzenia środowiskowego (Tabela 4).

Tabela 4. Pochodzenie próbek badanych z zastosowaniem spektroskopii FTIR i μ -FTIR

Table 4. The origin of samples analysed by FTIR and μ -FTIR spectroscopy

Metoda identyfikacji	Źródło próbki	Lit.	Metoda identyfikacji	Źródło próbki	Lit.
FTIR	wody Morza Czukockiego	[105]	μ -FTIR	wody powierzchniowe Danii	[108]
	wody Morza Bałtyckiego	[88]		wody i osady rzeki Ljubljanica (Słowenia)	[87]
	woda pochodząca ze stawu Gotri w Vadodara (Indie)	[98]		osady rzeki Wezery (Niemcy)	[109]
	wody powierzchniowe i osady na Mauritiusie	[86]		gleby miasta Bhopal (Indie)	[89]
	plaże Półwyspu Kalifornijskiego (Meksyk)	[106]		gleby zielonego parku, lasu oraz składowiska odpadów i terenów przemysłowych w mieście Coimbra (Portugalia)	[87]
	treści żołądkowe krokodyli	[107]			

Spektroskopia Ramana, podobnie jak spektroskopia w podczerwieni (IR), jest rodzajem spektroskopii oscylacyjnej. Zaletą tej techniki jest fakt, iż woda nie

zakłóca analizy próbek. Ułatwia to badanie materiałów pochodzenia środowiskowego. Natomiast wadą jest podatność na zakłócenia fluorescencji wywołane przez mikroorganizmy, substancje organiczne i nieorganiczne. Spektroskopia Ramana po połączeniu z mikroskopem określana jest mianem spektroskopii μ -Ramana lub spektroskopii ramanowskiej. Jest to technika bezkontaktowa, umożliwiająca badanie cząstek o rozmiarze nawet 1 μm . Pozwala ona na identyfikację MP, jak również dodatków wykorzystywanych na etapie przetwórstwa tworzyw sztucznych, np. tlenku tytanu(IV). Analiza cząstek może być prowadzona bezpośrednio na filtrach lub na szalkach Petriego po przeniesieniu za pomocą pęsety [110].

Zastosowanie RS pozwoliło na identyfikację MP w powietrzu pochodzącym z okolic rzeki Wezery w Niemczech [99]. Natomiast z wykorzystaniem μ -Ramana zidentyfikowano drobiny tworzyw sztucznych w powietrzu w gdańskim porcie, nad Morzem Bałtyckim i wyspą Gotlandia [88].

Kolejną techniką stosowaną do jakościowej i ilościowej analizy MP jest spektroskopia magnetycznego rezonansu jądrowego (NMR). Oznaczanie ilościowe za pomocą NMR (ang. *quantitative NMR* – qNMR) opiera się na metodzie krzywej kalibracyjnej i fakcie, że intensywność sygnału/powierzchnia pików jest proporcjonalna do liczby protonów, które wywołują dany efekt (protonowy rezonans magnetyczny – ^1H NMR). Zaletą NMR jest możliwość wykrywania MP o dowolnym kształcie, rozmiarze (>1 nm) i rodzaju polimeru [101]. Niestety w zależności od typu badanego tworzywa sztucznego wymagane są różne rozpuszczalniki.

Pierwsze zastosowanie spektroskopii ^1H NMR do badania MP zostało wykonane przez Peez i wsp., którzy zidentyfikowali i dokonali analizy ilościowej cząstek LDPE (<300 μm), włókien PET (500 μm) i kulek PS (0,5-1 mm) w próbkach modelowych [102]. Badania te były następnie kontynuowane jeszcze w trzech pracach [100,101,103], w których m.in. odzyskiwano PET z próbek środowiskowych. Uzyskano wysokie wskaźniki odzysku: próbki bez matrycy $\sim 90\%$, osad $\sim 97\%$, wody słodkie $\sim 94\%$, biofilm wodny $\sim 95\%$, bezkręgowce $\sim 72\%$ [103]. Ponadto oznaczano cząsteczki PVC w postaci proszku (<50 μm), granulatu ABS (100–300 μm) oraz włókien PA (o długości ok. 500 μm i średnicy ok. 20–30 μm) [101]. Wykazano, że ilościowe oznaczanie stężenia masowego PET, PVC i PS jest możliwe przy użyciu rozpuszczalników niedeuterowanych (metod NoD) z zastosowaniem wzorca wewnętrznego lub zewnętrznego [100].

W przypadku analizy wyników otrzymywanych z zastosowaniem technik spektroskopowych istotny problem stanowi degradacja MP. W wyniku tego procesu, w polimerze powstają nowe ugrupowania funkcyjne (np. hydroksylowe, karboksylowe, karbonylowe). Powoduje to zniekształcenie widm zdegradowanych materiałów, w porównaniu do widm tworzyw niezdegradowanych. Zmiany tego typu mogą uniemożliwiać identyfikację polimeru, podobnie jak adsorpcja na powierzchni

MP zanieczyszczeń oraz zastosowanie w czasie produkcji dodatków modyfikujących właściwości tworzyw sztucznych.

3.6. CHROMATOGRAFIA

Chromatografia jest techniką analityczną powszechnie wykorzystywaną do rozdzielania i badania składu mieszanin. Odgrywa ona również bardzo istotną rolę w określaniu składu MP (rodzaju polimeru i dodatków zmieniających właściwości fizykochemiczne, mechaniczne i przetwórcze materiału) oraz w badaniu ich właściwości sorpcyjnych. Mikroplastiki mają bowiem skłonność do zatrzymywania na swojej powierzchni hydrofobowych zanieczyszczeń organicznych [111].

Techniką chromatograficzną wykorzystywaną do badania MP jest pirolityczna chromatografia gazowa sprzężona ze spektrometrią mas (Py-GC/MS). Polega ona na kontrolowanej degradacji termicznej materiału, w celu jego pirolizy w atmosferze gazu obojętnego (np. helu). W wyniku tego procesu powstają cząsteczki o niższej masie cząsteczkowej, które można rozdzielić za pomocą chromatografii gazowej (GC) i zbadać widmo masowe z wykorzystaniem spektrometrii mas (MS). Określenie składu chemicznego MP jest możliwe poprzez analizę produktów ich termicznej degradacji i porównanie widm masowych z danymi pochodzącymi z bibliotek i baz danych lub porównanie otrzymanych pirogramów z wzorcowymi generowanymi przez znane polimery pierwotne. Pirolityczna chromatografia gazowa sprzężona ze spektrometrią mas zapewnia dużą dokładność i precyzję wyników, a także większą selektywność i czułość w porównaniu z technikami spektroskopowymi. Podobnie obecność dodatków nie powoduje interferencji, jak może to mieć miejsce w FTIR i RS. Pomiar intensywności sygnałów produktów pirolizy umożliwia ocenę ilościową mikroplastiku [112]. Zapewnia ona jednoczesną identyfikację (w pojedynczym przebiegu analitycznym) zarówno polimeru, jak i dodatków stosowanych w przetwórstwie tworzyw sztucznych [113]. Oszczędza to czas i obniża koszty. Pomimo wszystkich opisanych powyżej zalet, główną wadą Py-GC/MS jest fakt, że ma ona charakter destrukcyjny i nie dostarcza informacji o liczbie, kolorze, wielkości czy kształcie cząstek [66]. Pirolityczną chromatografię gazową sprzężoną ze spektrometrią mas zastosowano do identyfikacji i/lub ilościowej analizy MP w wielu matrycach środowiskowych, takich jak: gleba [114], woda [115], osady [116], ptaki [117] i organizmy morskie [118].

Techniką chromatograficzną wykorzystywaną do identyfikacji MP jest również termiczna ekstrakcja-desorpcja sprzężona z chromatografią gazową i spektrometrią masową (TED-GC/MS). Jest to metoda dwuetapowa. W pierwszym etapie próbkę ogrzewa się, a produkty rozkładu zbiera przez sorbent do ekstrakcji

w fazie stałej (SPE). W drugim etapie próbki są desorbowane i analizowane przy użyciu chromatografii gazowej sprzężonej ze spektrometrią mas (GC/MS) [119]. Termiczna ekstrakcja-desorpcja sprzężona z chromatografią gazową i spektrometrią masową pozwala na użycie większej ilości próbki niż ta stosowana w Py-GC-MS [120]. Jednak TED-GC/MS ma również pewne wady, takie jak trudność i złożoność obsługi sprzętu oraz jego wysoki koszt [120]. Technika ta została wykorzystana do analizy MP w wodzie [121].

UWAGI KOŃCOWE

Zanieczyszczenie tworzywami sztucznymi jest wszechobecne w środowisku naturalnym, ma szkodliwy wpływ na faunę i florę. Szczególnie niebezpieczny jest mikroplastik, który ze względu na niewielkie rozmiary może przedostawać się i wpływać na ekosystemy poprzez zanieczyszczenie wody, gleby i powietrza, a następnie oddziaływać na zdrowie ludzi wskutek wdychania cząstek unoszących się w powietrzu lub spożywania zanieczyszczonej wody i żywności. Główne zagrożenie stanowią zawarte w mikroplastiku dodatki funkcyjne oraz zaadsorbowane zanieczyszczenia na powierzchni. Co więcej, mikroplastik, który pozostaje w środowisku naturalnym może degradować do mniejszych cząstek, nanoplastików, które stają się dostępne dla mikroorganizmów o niewielkich rozmiarach, co zwiększa zakres akumulacji w organizmach wyższego rzędu. Obecne techniki izolacji i analizy mikroplastików są obciążone pewnymi wadami ze względu na złożony skład tworzyw sztucznych (m.in. mnogość polimerów i dodatków funkcyjnych) oraz stopień ich degradacji. Ze względu na niewielkie rozmiary (1-100 nm), wiele znanych metod ekstrakcji i identyfikacji nie jest adekwatnych dla nanoplastików, zatem oszacowanie jego ilości jest bardzo trudne. Niewątpliwie, część badań ukierunkuje się w poszerzeniu możliwości ekstrakcji, analizy i ilościowego oszacowania nanoplastików. Nadal brakuje badań na temat m.in. występowania MP w wielu matrycach (np. owocach, warzywa, strączkach, zbożach, źródłach wody pitnej itp.), sposobów przedostawania się MP do żywności i ograniczania jego ilości, a także wpływu obecności MP w organizmie ludzkim na funkcjonowanie różnych narządów i zdrowie człowieka. Trwają również badania nad metodami usuwania MP ze środowiska np. za pomocą fitoremediacji, stosowania mikroorganizmów powodujących depolimeryzację enzymatyczną, reakcji fotokatalitycznych powodujących fotodegradację do neutralnych związków. Jednakże, przede wszystkim powinny zostać podejmowane działania na poziomie rządowym i lokalnym, w celu uświadomienia społeczeństwa odnośnie zagrożeń jakie niesie MP oraz ograniczenia powstawania odpadów z tworzyw sztucznych trafiających do środowiska.

Podsumowując, badania związane z mikroplastikami są wysoce interdyscyplinarne łącząc dyscypliny takie jak inżynieria materiałowa, chemia analityczna, ochrona środowiska, biologia, fizyka, medycyna i inne. Wspólne działanie

w zakresie tych obszarów może przybliżyć nas do szczegółowych informacji na temat obecności i wpływu mikroplastików na środowisko i zdrowie człowieka.

PIŚMIENNICTWO CYTOWANE

- [1] Plastics Europe, *Plastics-the Facts 2022*, 2022.
- [2] R.C. Thompson, Y. Olsen, R.P. Mitchell, A. Davis, S.J. Rowland, A.W.G. John, D. Mcgonigle, A.E., *Science*, 2004, **304**, 838.
- [3] C. Arthur, J. Baker, H. Bamford, *Proceedings of the International Research. Workshop on the Occurrence, Effects and Fate of Microplastic Marine Debris.*, NOAA Technical Memorandum NOS-OR&R-30, 2009.
- [4] N.P. Ivleva, *Chem. Rev.*, 2021, **121**, 11886.
- [5] W. de Wit, N. Bigaud, *No plastic in nature: Assessing plastic ingestion from nature to people*, Gland, Switzerland, 2019.
- [6] J.-H. Kwon, J.-W. Kim, T.D. Pham, A. Tarafdar, S. Hong, S.-H. Chun, S.-H. Lee, D.-Y. Kang, J.-Y. Kim, S.-B. Kim, J. Jung, *Int. J. Environ. Res. Public Health.*, 2020, **17(18)**, 6710.
- [7] K. Kładac-Czapska, E. Knez, M. Grembecka, *Crit. Rev. Food. Sci. Nutr.*, 2022, <https://doi.org/10.1080/10408398.2022.2132212>.
- [8] P. Fan, H. Yu, B. Xi, W. Tan, *Environ. Int.*, 2022, **163**, 107244.
- [9] V. Kinigopoulou, I. Pashalidis, D. Kalderis, I. Anastopoulos, *J. Mol. Liq.*, 2022, **350**, 118580.
- [10] F. Gao, J. Li, C. Sun, L. Zhang, F. Jiang, W. Cao, L. Zheng, *Mar. Pollut. Bull.*, 2019, **144**, 61.
- [11] M. Llorca, M. Ábalos, A. Vega-Herrera, M.A. Adrados, E. Abad, M. Farré, *Toxicol.*, 2020, **8** 59.
- [12] S.N. Akanyange, Y. Zhang, X. Zhao, G. Adom-Asamoah, A.R.A. Ature, C. Anning, C. Tianpeng, H. Zhao, X. Lyu, *J.C. Crittenden, Sustain. Prod. Consum.* 2022, **33**, 113.
- [13] S. Sharma, S. Chatterjee, *Environ. Sci. Pollut. Res.*, 2017, **24**, 21530.
- [14] J. Boucher, D. Friot, *Primary microplastics in the oceans: A global evaluation of sources*, Gland, Switzerland, 2017.
- [15] E. Garcia-Vazquez, C. Garcia-Ael, *Sustain. Prod. Consum.*, 2021, **28**, 1076.
- [16] M. Fiore, S. Fraterrigo Garofalo, A. Migliavacca, A. Mansutti, D. Fino, T. Tommasi, *Water Air Soil Pollut.* 2022, **233**.
- [17] R. Dris, J. Gasperi, C. Mirande, C. Mandin, M. Guerrouache, V. Langlois, B. Tassin, *Environ. Pollut.*, 2017, **221**, 453.
- [18] W. Courtene-Jones, B. Quinn, S.F. Gary, A.O.M. Mogg, B.E. Narayanaswamy, *Environ. Pollut.*, 2017, **231**, 271.
- [19] A. Cincinelli, C. Scopetani, D. Chelazzi, E. Lombardini, T. Martellini, A. Katsoyiannis, M.C. Fossi, S. Corsolini, *Chemosphere.*, 2017, **175**, 391.
- [20] V. Godoy, M.A. Martín-Lara, M. Calero, G. Blázquez, *Mar. Pollut. Bull.*, 2019, **139**, 91.
- [21] Q. Zhou, H. Zhang, C. Fu, Y. Zhou, Z. Dai, Y. Li, C. Tu, Y. Luo, 2018, **322**, 201.
- [22] M. González-Pleiter, C. Edo, Á. Aguilera, D. Viúdez-Moreiras, G. Pulido-Reyes, E. González-Toril, S. Osuna, G. de Diego-Castilla, F. Leganés, F. Fernández-Piñas, R. Rosal, *Sci. Total Environ.*, 2021, **761**, 143213.
- [23] K. Szewc, B. Graca, A. Dołęga, *Sci. Total Environ.*, 2021, **761**, 143272.
- [24] L. Ferrero, L. Scibetta, P. Markuszewski, M. Mazurkiewicz, V. Drozdowska, P. Makuch, P. Jutrzenka-Trzebiatowska, A. Zaleska-Medynska, S. Andò, F. Saliu, E.D. Nilsson, E. Bolzacchini, *Sci. Total Environ.*, 2022, **824**, 153709.
- [25] M. Scheurer, M. Bigalke, *Environ Sci Technol.*, 2018, **52**, 3591.
- [26] S. Gündoğdu, *Food Addit. Contam. Part A Chem. Anal. Control. Expo. Risk Assess.*, 2018, **35**, 1006.
- [27] L.M. Hernandez, E.G. Xu, H.C.E. Larsson, R. Tahara, V.B. Maisuria, N. Tufenkji, *Environ Sci Technol.*, 2019, **53**, 12300.
- [28] C. Sparks, A. Awe, J. Maneveld, *Mar. Pollut. Bull.*, 2021, **166**, 112186
- [29] D. Schymanski, C. Goldbeck, H.U. Humpf, P. Fürst, *Water Res.*, 2018, **129**, 154.

- [30] K. Zhang, A.H. Hamidian, A. Tubić, Y. Zhang, J.K.H. Fang, C. Wu, P.K.S. Lam, *Environ. Pollut.*, 2021, **274**, 116554
- [31] S. Manzoor, N. Naqash, G. Rashid, R. Singh, *Mater. Today Proc.*, 2022, **56**, 3254.
- [32] J.P., N.A.R., S.P.S.M., G.A. v. , D.A.C., & R.-S.T. da Costa, *J. Environ. Sci. Health*, 2018, **53**, 866.
- [33] J.F. Rabek, *Degradacja polimerów, Współczesna Wiedza o Polimerach*, Wydawnictwo Naukowe PWN, Warszawa, 2009, 508.
- [34] S., D.I.K., E.J., & K.T.P. Klein, *Analysis, occurrence, and degradation of microplastics in the aqueous environment*, *Handbook of Environmental Chemistry*, 2018, 51.
- [35] K. Kadac-Czapska, E. Knez, M. Gierszewska, E. Olewnik-Kruszkowska, M. Grembecka, *Materials*, 2023, **16**, 674.
- [36] Y.Y. Hee, K. Weston, S. Suratman, *Food Packag. Shelf Life*, 2020, **32**, 100826.
- [37] B. Quinn, F. Murphy, C. Ewins, *Anal. Methods.*, 2017, **9**, 1491.
- [38] F. Grunert, A. Wehmeier, A. Blume, *Polymers*, 2020, **12**, 567.
- [39] S. Onoja, H.A. Nel, M.A.-E. Abdallah, S. Harrad, *Environ. Res.*, 2023, **203**, 111830.
- [40] Z. Wang, Y. Qin, W. Li, W. Yang, Q. Meng, J. Yang, *Environ. Chem. Lett.*, 2019, **17**, 1821.
- [41] L.C. Woodall, A. Sanchez-Vidal, M. Canals, G.L.J. Paterson, R. Coppock, V. Sleight, A. Calafat, A.D. Rogers, B.E. Narayanaswamy, R.C. Thompson, *R. Soc. Open Sci.*, 2014, **1**, 140317.
- [42] K.L. Ng, J.P. Board, *Mar. Pollut. Bull.*, 2006, **52**, 761.
- [43] P.L. Corcoran, T. Norris, T. Ceccanese, M.J. Walzak, P.A. Helm, C.H. Marvin, *Environ. Pollut.*, 2015, **204**, 17.
- [44] A. Stolte, S. Forster, G. Gerdt, H. Schubert, *Mar. Pollut. Bull.*, 2015, **99**, 216.
- [45] GESAMP, *Sources, fate and effects of microplastics in the marine environment: a global assessment*, London, 2015.
- [46] M. Claessens, L. van Cauwenberghe, M.B. Vandegehuchte, C.R. Janssen, *Mar. Pollut. Bull.*, 2013, **70**, 227.
- [47] P.L. Corcoran, M.C. Biesinger, M. Grifi, *Mar. Pollut. Bull.*, 2009, **58**, 80.
- [48] G. Liebezeit, F. Dubaish, *Bull. Environ. Contam. Toxicol.*, 2012, **89**, 213.
- [49] H.K. Imhof, J. Schmid, R. Niessner, N.P. Ivleva, C. Laforsch, *Limnol. Oceanogr. Methods.*, 2012, **10**, 524.
- [50] T. Maes, R. Jessop, N. Wellner, K. Haupt, A.G. Mayes, *Sci. Rep.*, 2017, **7**, 44501.
- [51] M.T. Nuelle, J.H. Dekiff, D. Remy, E. Fries, *Environ. Pollut.*, 2014, **184**, 161.
- [52] J.H. Dekiff, D. Remy, J. Klasmeyer, E. Fries, *Environ. Pollut.*, 2014, **186**, 248.
- [53] V. Hidalgo-Ruz, L. Gutow, R.C. Thompson, M. Thiel, *Environ. Sci. Technol.*, 2012, **46**, 3060.
- [54] R.R. Hurley, A.L. Lusher, M. Olsen, L. Nizzetto, *Environ. Sci. Technol.*, 2018, **52**, 7409.
- [55] C.L. Bai, L.Y. Liu, Y. bin Hu, E.Y. Zeng, Y. Guo, *Sci. Total Environ.*, 2022, **806**, 150263.
- [56] M. Bergmann, L. Gutow, M. Klages, *Marine Anthropogenic Litter*, Springer, 2015.
- [57] T.M. Karlsson, A.D. Vethaak, B.C. Almroth, F. Ariese, M. van Velzen, M. Hassellöv, H.A. Leslie, *Mar. Pollut. Bull.*, 2017, **122**, 403.
- [58] S. Lievens, T. Slegers, M.A. Mees, W. Thielemans, G. Poma, A. Covaci, M. van der Borgh, *Environ. Pollut.*, 2022, **307**, 119511.
- [59] A. Dehaut, A.L. Cassone, L. Frère, L. Hermabessiere, C. Himber, E. Rinnert, G. Rivière, C. Lambert, P. Soudant, A. Huvet, G. Duflos, I. Paul-Pont, *Environ. Pollut.*, 2016, **215**, 223.
- [60] J.-P.W. Desforges, M. Galbraith, P.S. Ross, *Arch. Environ. Contam. Toxicol.*, 2015, **69**, 320.
- [61] M. Cole, H. Webb, P.K. Lindeque, E.S. Fileman, C. Halsband, T.S. Galloway, *Sci. Rep.*, 2015, **4**, 4528.
- [62] A. Karami, A. Golieskardi, C.K. Choo, N. Romano, Y. bin Ho, B. Salamatinia, *Sci. Total Environ.*, 2017, **578**, 485.
- [63] S. Kühn, B. van Werven, A. van Oyen, A. Meijboom, E.L. Bravo Rebolledo, J.A. van Franeker, *Mar. Pollut. Bull.*, 2017, **115**, 86.
- [64] A.S. Tagg, M. Sapp, J.P. Harrison, J.J. Ojeda, *Anal. Chem.*, 2015, **87**, 6032.
- [65] D. Thomas, B. Schütze, W.M. Heinze, Z. Steinmetz, *Sustainability.*, 2020, **12**, 9074.

- [66] J.C. Prata, J.P. da Costa, A.C. Duarte, T. Rocha-Santos, *TrAC Trends Anal. Chem.*, 2019, **110**, 150.
- [67] P. Liu, L. Qian, H. Wang, X. Zhan, K. Lu, C. Gu, S. Gao, *Environ. Sci. Technol.*, 2019, **53**, 3579.
- [68] I. Nabi, A.U.R. Bacha, L. Zhang, *J. Clean. Prod.*, 2022, **337**, 130458.
- [69] S.M. Mintenig, I. Int-Veen, M.G.J. Löder, S. Primpke, G. Gerdt, *Water Res.*, 2017, **108**, 365.
- [70] C. Bretas Alvim, J.A. Mendoza-Roca, A. Bes-Piá, *J. Environ. Manage.*, 2020, **255**, 109739.
- [71] I.A. Leitão, L. van Schaik, A.J.D. Ferreira, N. Alexandre, V. Geissen, *Environ. Res.*, 2023, **218**, 114961.
- [72] A. Crew, I. Gregory-Eaves, A. Ricciardi, *Environ. Pollut.*, 2020, **260**, 113994.
- [73] A.A. Sfriso, Y. Tomio, B. Rosso, A. Gambaro, A. Sfriso, F. Corami, E. Rastelli, C. Corinaldesi, M. Mistri, C. Munari, *Environ. Int.* 2020, **137**, 105587.
- [74] V. Godoy, J.C. Prata, G. Blázquez, A.I. Almendros, A.C. Duarte, T. Rocha-Santos, M. Calero, M.Á. Martín-Lara, *Sci. Total Environ.*, 2020, **746**, 142023.
- [75] E. Gaston, M. Woo, C. Steele, S. Sukumaran, S. Anderson, *Appl. Spectrosc.*, 2020, **74**, 1079.
- [76] H. Maxwell S, F. Melinda K, G. Matthew, *Environ. Sci. Technol.*, 2020, **54**, 5580.
- [77] A. Patchaiyappan, K. Dowarah, S. Zaki Ahmed, M. Prabakaran, S. Jayakumar, C. Thirunavukkarasu, S.P. Devipriya, *Chemosphere.*, 2021, **269**, 128757.
- [78] A. Patchaiyappan, S.Z. Ahmed, K. Dowarah, S. Jayakumar, S.P. Devipriya, *Mar. Pollut. Bull.*, 2020, **156**, 111227.
- [79] A. Patchaiyappan, S. ZakiAhmed, K. Dowarah, S.S. Khadanga, T. Singh, S. Jayakumar, C. Thirunavukkarasu, S.P. Devipriya, *Mar. Pollut. Bull.*, 2021, **167**, 112265.
- [80] J.N. Hitchcock, *Sci. Total Environ.*, 2020, **734**, 139436.
- [81] Y. Mao, H. Li, W. Gu, G. Yang, Y. Liu, Q. He, *Environ. Pollut.*, 2020, **265**, 115033.
- [82] B. el Hayany, L. el Fels, K. Quénéa, M.F. Dignac, C. Rumpel, V.K. Gupta, M. Hafidi, *J. Environ. Manage.*, 2020, **275**, 111249.
- [83] J.C. Prata, A. Paço, V. Reis, J.P. da Costa, A.J.S. Fernandes, F.M. da Costa, A.C. Duarte, T. Rocha-Santos, *Food Chem.*, 2020, **331**, 127323.
- [84] Y. Yao, M. Glamoclija, A. Murphy, Y. Gao, *Environ. Res.*, 2022, 207, 112142.
- [85] D. Kankanige, S. Babel, *Sci. Total Environ.*, 2020, **717**, 137232.
- [86] D. Ragoobur, N.S. Amode, G.D. Somaroo, N. Nazurally, *Reg. Stud. Mar. Sci.*, 2023, **57**, 102766.
- [87] T. Matjašič, N. Mori, I. Hostnik, O. Bajt, M. Kovač Viršek, *Sci. Total Environ.*, 2023, **858**, 160043.
- [88] L. Ferrero, L. Scibetta, P. Markuszewski, M. Mazurkiewicz, V. Drozdowska, P. Makuch, P. Jutrzenka-Trzebiatowska, A. Zaleska-Medynska, S. Andò, F. Saliu, E.D. Nilsson, E. Bolzacchini, *Sci. Total Environ.*, 2022, **824**, 153709.
- [89] S. Singh, S. Chakma, B. Alawa, M. Kalyanasundaram, V. Diwan, *J. of Hazard. Mater. Adv.*, 2023, **9**, 100225.
- [90] J.C. Prata, V. Reis, J.T.V. Matos, J.P. da Costa, A.C. Duarte, T. Rocha-Santos, *Sci. Total Environ.*, 2019, **690**, 1277.
- [91] G. Erni-Cassola, M.I. Gibson, R.C. Thompson, J.A. Christie-Oleza, *Environ. Sci. Technol.*, 2017, **51**, 13641.
- [92] J.C. Prata, I.F. Sequeira, S.S. Monteiro, A.L.P. Silva, J.P. da Costa, P. Dias-Pereira, A.J.S. Fernandes, F.M. da Costa, A.C. Duarte, T. Rocha-Santos, *Sci. Total Environ.*, 2021, **783**, 147065.
- [93] S.A. Mason, V.G. Welch, J. Neratko, *Front Chem.*, 2018, **6**, 407.
- [94] M.D. Fernández Severini, N.S. Buzzi, A.D. Forero López, C. v. Colombo, G.L. Chatelain Sartor, G.N. Rimondino, D.M. Truchet, *Mar. Pollut. Bull.*, 2020, **161**, 111700.
- [95] M. Shen, Z. Zeng, X. Wen, X. Ren, G. Zeng, Y. Zhang, R. Xiao, *Environ. Sci. Pollut. Res.*, 2021, **28**, 42313.
- [96] N. Malygina, E. Mitrofanova, N. Kuryatnikova, R. Biryukov, D. Zolotov, D. Pershin, D. Chernykh, *Water (Basel)*, 2021, **13**, 2287.
- [97] Z.M. Wang, J. Wagner, S. Ghosal, G. Bedi, S. Wall, *Sci. Total Environ.*, 2017, **603–604**, 616.

- [98] S. Chaudhari, P. Samnani, *Mater. Today Proc.*, 2022, <https://doi.org/10.1016/J.MATPR.2022.10.141>.
- [99] S. Kernchen, M.G.J. Löder, F. Fischer, D. Fischer, S.R. Moses, C. Georgi, A.C. Nölscher, A. Held, C. Laforsch, *Sci. Total Environ.*, 2022, **818**, 151812.
- [100] N. Peez, T. Rinesch, J. Kolz, W. Imhof, *Magn. Reason. Chem.*, 2022, **60**, 172.
- [101] N. Peez, W. Imhof, *Analyst.*, 2020, **145**, 5363.
- [102] N. Peez, M.-C. Janiska, W. Imhof, *Anal. Bioanal. Chem.*, 2019, **411**, 823.
- [103] N. Peez, J. Becker, S.M. Ehlers, M. Fritz, C.B. Fischer, J.H.E. Koop, C. Winkelmann, W. Imhof, *Anal. Bioanal. Chem.*, 2019, **411**, 7409.
- [104] J. Lee, K.J. Chae, *J. Hazard. Mater.*, 2021, **403**, 124049.
- [105] T. Ikenoue, R. Nakajima, A. Fujiwara, J. Onodera, M. Itoh, J. Toyoshima, E. Watanabe, A. Murata, S. Nishino, T. Kikuchi, *Sci. Total Environ.*, 2023, **855**, 159564.
- [106] T. de J. Piñon-Colin, R. Rodriguez-Jimenez, M.A. Pastrana-Corral, E. Rogel-Hernandez, F.T. Wakida, *Mar. Pollut. Bull.*, 2018, **131**, 63.
- [107] M. Gonzalez-Jauregui, M. Borges-Ramirez, J.A.L. Barão-Nóbrega, A. Escamilla, R. Dzul-Caamal, J. Rendón-von Osten, *MethodsX.*, 2019, **6**, 2677. <https://doi.org/10.1016/J.MEX.2019.11.013>.
- [108] K. Gunaalan, R. Almeda, C. Lorenz, A. Vianello, L. Iordachescu, K. Papacharalampos, C.M. Rohde Kiær, J. Vollertsen, T.G. Nielsen, *Environ. Pollut.*, 2023, **318**, 120853.
- [109] J.C. Prata, *Environ. Poll.* 2018, **234**, 115.
- [110] N.P. Ivleva, A.C. Wiesheu, R. Niessner, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2017, **56**, 1720.
- [111] S. Anbumani, P. Kakkar, *Environ. Sci. Pollut. Res.*, 2018, **25**, 14373.
- [112] J. la Nasa, G. Biale, D. Fabbri, F. Modugno, *J. Anal. Appl. Pyrolysis.* 2020, **149**, 104841.
- [113] W. Wang, J. Wang, *TrAC Trends Anal. Chem.*, 2018, **108**, 195.
- [114] A. Wahl, C. le Juge, M. Davranche, H. el Hadri, B. Grassl, S. Reynaud, J. Gigault, *Chemosphere.*, 2021, **262**, 127784.
- [115] C. Scherer, A. Weber, F. Stock, S. Vurusic, H. Egerci, C. Kochleus, N. Arendt, C. Foeldi, G. Dierkes, M. Wagner, N. Brennholt, G. Reifferscheid, *Sci. Total Environ.*, 2020, **738**, 139866.
- [116] G.T. Gimiliani, M. Fornari, M.M. Redígolo, J.O. Willian Vega Bustillos, D. Moledo de Souza Abessa, M.A. Faustino Pires, *Case Stud. Chem. Environ. Eng.*, 2020, **2**, 100020.
- [117] F. Nilsen, K. David Hyrenbach, J. Fang, B. Jensen, *Mar. Pollut. Bull.*, 2014, **87**, 230.
- [118] F. Ribeiro, E.D. Okoffo, J.W. O'Brien, S. Fraissinet-Tachet, S. O'Brien, M. Gallen, S. Samanipour, S. Kaserzon, J.F. Mueller, T. Galloway, K. v. Thomas, *Environ. Sci. Technol.*, 2020, **54**, 9408.
- [119] C. Goedecke, D. Dittmann, P. Eisentraut, Y. Wiesner, B. Schartel, P. Klack, U. Braun, *J. Anal. Appl. Pyrolysis.* 2020, **152**, 104961.
- [120] S. Zhang, J. Wang, X. Liu, F. Qu, X. Wang, X. Wang, Y. Li, Y. Sun, *TrAC Trends Anal. Chem.*, 2019, **111**, 62.
- [121] D. Sorolla-Rosario, J. Llorca-Porcel, M. Pérez-Martínez, D. Lozano-Castelló, A. Bueno-López, *Talanta.*, 2023, **253**, 123829.

Praca wpłynęła do Redakcji 30 stycznia 2023 r.

**EFEKTY SYNERGICZNE I ANTAGONISTYCZNE MIĘDZY
BIOSURFAKTANTAMI Z GRUPY SOFOROLIPIDÓW
I ALKILOPOLIGLIKOZYDÓW O ZRÓŻNICOWANEJ DŁUGOŚCI
ŁAŃCUCHA ALKILOWEGO ORAZ ICH WYKORZYSTANIE
W PROJEKTOWANIU ŚRODKÓW MYJĄCYCH DLA PRZEMYSŁU
SPOŻYWCZEGO**

SYNERGISTIC AND ANTAGONISTIC EFFECTS BETWEEN
BIOSURFACTANTS FROM THE GROUP OF SOFOROLIPIDS
AND ALKYL POLYGLYCOSIDES OF VARIOUS ALKYL CHAIN
LENGTHS AND THEIR USE IN THE DESIGN OF CLEANING AGENTS
FOR THE FOOD INDUSTRY

Anna Jędrzejczyk^{1,*}, Robert Pelech², Ewa Janus²

¹*Radex Zbigniew i Tomasz Nagay Sp. K. Kamieniec 50, 72-001 Kolbaskowo*

²*Zachodniopomorski Uniwersytet Technologiczny w Szczecinie*

ul. aleja Piastów 17, 70-310 Szczecin

**e-mail: ajedrzejczyk@radex.com.pl*

Abstract

Wykaz stosowanych symboli i oznaczeń

Wprowadzenie

1. Część doświadczalna

1.1. Materiały

1.2. Metodyka badań

1.2.1. Analiza zawartości substancji aktywnej metodą refraktometryczną

1.2.2. Analiza wysokości i stabilności piany zmodyfikowaną metodą Ross-Millesa

1.2.3. Określenie efektów synergicznych

1.2.4. Pomiar kąta zwilżania

1.2.5. Rozpuszczalność

2. Wyniki badań

2.1. Efekty synergiczne zdolności pianotwórczych

2.2. Efekty synergiczne stabilności piany

2.3. Efekty synergiczne kąta zwilżania

2.4. Podsumowanie wyników

3. Projektowanie szkieletu formułacji preparatu do mycia przemysłowego w przemyśle spożywczym z zastosowaniem biosurfaktantów z grupy Soforolipidów

Uwagi końcowe

Piśmiennictwo cytowane

Mgr inż. Anna Jędrzejczyk jest absolwentką Zachodniopomorskiego Uniwersytetu Technologicznego w Szczecinie, na kierunkach Technologia Chemiczna oraz Technologia Żywności i Żywnienie Człowieka. Od 2019 roku obejmuje stanowisko Dyrektora Produkcji Chemicznej w firmie RADEX Zbigniew i Tomasz Nagay Sp.k.. Przewodziła pracom nad realizacją projektu: „Badania przemysłowe i eksperymentalne prace rozwojowe nad statystyczną optymalizacją składu trzech przemysłowych mieszanin myjących (kwaśna, neutralna, alkaliczna) opartych na biosurfaktantach, surfaktantach ze źródeł odnawialnych oraz na związkach chelatujących o obniżonym niekorzystnym oddziaływaniu na środowisko”.



<https://orcid.org/0000-0001-7496-6594>

Dr hab. inż. Ewa Janus jest absolwentką Politechniki Szczecińskiej. Obecnie jest profesorem uczelni na Zachodniopomorskim Uniwersytecie Technologicznym w Szczecinie i pracownikiem Wydziału Technologii i Inżynierii Chemicznej. Jej zainteresowania naukowe koncentrują się wokół technologii chemikaliów specjalistycznych, w tym katalitycznych procesów syntezy związków organicznych, między innymi z udziałem cieczy jonowych.



<https://orcid.org/0000-0002-7396-9424>

Dr hab. inż. Robert Pelech, prof. ZUT, w 1999r. ukończył studia na Wydziale Technologii i Inżynierii Chemicznej Politechniki Szczecińskiej. Obecnie pracuje na stanowisku profesora uczelni, jest opiekunem Doktoranckiego Koła Naukowego Zielona Chemia oraz opiekunem Laboratorium Utylizacji Odpadów znajdującego się Katedrze Technologii Chemicznej Organicznej i Materiałów Polimerowych na Wydziale Technologii i Inżynierii Chemicznej Zachodniopomorskiego Uniwersytetu Technologicznego w Szczecinie.



<https://orcid.org/0000-0002-8461-7707>

ABSTRACT

The paper presents the results of testing the performance parameters of mixtures of biosurfactants from the group of sophorolipids and alkylpolyglycosides with different alkyl chain lengths. In order to determine the synergistic and antagonistic effects in two-component surfactant systems, research was carried out to determine the performance parameters determining their use in washing preparations, such as foam height (FH) and foam stability (FS) and wetting angle analysis (CA). The results are presented in tables 3, 4 and 5. Determination of the content of the active substance in the raw material samples was carried out using the method of refractometric determination of the refractive index. Both synergistic and antagonistic effects were found. On the basis of the obtained test results, the highest synergistic effect of performance parameters was obtained for the mixture of biosurfactants from the group of sophorolipids and the alkylpolyglycoside D-glucopyranose, oligomer, C10-16-alkylglycosides. In this case, the synergy occurred for all performance parameters FH (14%), FS (28%) and CA (46%). The synergistic effects were used to design a concentrated formulation of a cleaning agent in the food industry. The planned experiment method was used in order to obtain an optimal solution in terms of ensuring the appropriate level of cleaning efficiency. A twenty-two-point experiment plan was developed based on the Scheff model in order to optimize the composition in terms of obtaining the operational parameters of the mixture constituting the formulation's framework assumed in the optimization criteria. Optimization criteria were determined on the basis of studies of commercially available analogues. Thanks to the use of formulations of raw materials exhibiting synergistic effects in the design of the frame, the foam height and stability higher than those specified in the optimization criteria were obtained.

Keywords: biosurfactants, sophorolipids, alkylpolyglycosides, synergistic effects, antagonistic effects

Słowa kluczowe: biosurfaktanty, soforolipidy, alkilopoliglikozydy, działanie synergistyczne, działanie antagonistyczne

WPROWADZENIE

Najważniejszym czynnikiem wpływającym na skuteczność procesów mycia powierzchni, maszyn i urządzeń oraz pomieszczeń, prowadzonych w przemyśle spożywczym są środki chemiczne, których zadaniem jest oczyszczenie powierzchni mytej z pozostałości zanieczyszczeń pochodzących z procesu produkcyjnego. Zanieczyszczenia te, w zależności od specyfiki procesu, zawierają białka, tłuszcze, węglowodany i produkty ich wzajemnych reakcji, osady mineralne, kamień wodny, pozostałości kurzu i pyłów z powietrza. Do istotnych cech tych zanieczyszczeń w kontekście prowadzenia procesów mycia należą: ich reaktywność chemiczna, siła wiążąca z powierzchnią oraz rozpuszczalność w medium myjącym [1].

Stosowane w przemyśle preparaty myjące są wysokoskondensowanymi mieszaninami chemicznymi, których skład ściśle determinuje obszar ich zastosowania oraz skuteczność w usuwaniu wskazanego typu zanieczyszczeń powstających w procesie produkcyjnym [2]. Środki alkaliczne stosowane są w celu usunięcia zanieczyszczeń tłuszczowych i białkowych. Bazowym składnikiem formułacji do alkalicznego mycia są wodorotlenki, najczęściej sodu i potasu. Ich działanie polega na przeprowadzeniu związków tłuszczowych w mydła oraz na denaturacji białek. Po myciu takimi środkami kolejnym etapem jest oczyszczenie powierzchni poprzez splukanie wodą bieżącą. Środki myjące o odczynie kwaśnym służą głównie do usuwania osadów mineralnych pochodzących z twardości wody, jak również pozostałości z procesów produkcyjnych w przemyśle mleczarskim, napojowym, owocowym oraz mięsnym. Kwasy będące bazowym składnikiem tego typu preparatów odpowiadają za reakcję chemiczną z mineralnymi składnikami zanieczyszczeń zanieczyszczeń, co przyczynia się do łatwiejszego ich usunięcia z mytej powierzchni. Preparaty myjące o neutralnym pH stosowane są w przemyśle spożywczym do mycia powierzchni wykonanych z materiałów, które nie wykazują odporności na środki kwaśne i alkaliczne o skrajnie dużych wartościach pH. Służą najczęściej do manualnego lub zanurzeniowego procesu mycia, stąd muszą być one bezpieczne do stosowania przez operatorów a w formie roztworów roboczych, nie mogą wykazywać właściwości żrących dla skóry i oczu [3-4].

W zależności od rodzaju procesów przetwórczych, typu i materiału powierzchni poddawanych myciu oraz rodzaju zanieczyszczeń stosuje się różne metody mycia: mycie ręczne, do małych powierzchni, gdzie stosuje się preparaty chemiczne bezpieczne dla personelu myjącego, mycie pianowe z wykorzystaniem mobilnych stacji mycia oraz centralnych systemów myjących, przeznaczone do dużych powierzchni, w przypadku których istotną cechą jest zdolność pianotwórcza preparatu oraz stabilność piany w czasie kontaktu z mytą powierzchnią oraz mycie CIP (clean-in-place) w zamkniętych układach produkcyjnych z zastosowaniem zautomatyzowanych systemów dozowania preparatów myjących i dezynfekujących,

programowalnym czasem kontaktu i temperaturą procesu, pozwalających na redukcję kosztów mycia poprzez optymalizację stężeń środków myjących i wielokrotne wykorzystanie wody [2].

Projektowanie preparatów chemicznych opiera się na określeniu danych wejściowych, takich jak docelowy obszar zastosowania i procesy w nim prowadzone, typ powstających zanieczyszczeń, pożądane właściwości użytkowe takie jak wysokość i stabilność piany lub jej brak, pH roztworu roboczego, planowany czas trwania procesu mycia oraz metoda stosowana podczas jego prowadzenia. Najważniejszymi składnikami skoncentrowanych środków czyszczących są woda lub rzadziej inny rozcieńczalnik, wypełniacze aktywne (kwasy organiczne i nieorganiczne, wodorotlenki, związki chelatujące) oraz środki powierzchniowo czynne [5]. Pozostałe składniki, takie jak modyfikatory reologii, barwniki, substancje zapachowe i konserwanty, stosowane są do nadania dodatkowych właściwości wizualnych lub użytkowych preparatu. Obecność oraz stosunek stężeń poszczególnych składników determinuje przeznaczenie danego środka, jego skuteczność oraz wpływa na ekonomię procesu mycia [6].

Dynamiczny rozwój przemysłu chemicznego przyczynił się do powstania ogromnej bazy środków wchodzących w skład formułacji preparatów myjących, których dodatek, w zależności od budowy chemicznej i roli w formułacji wpływa na jakość i skuteczność procesów mycia przemysłowego. Wiele uwagi, w ostatnich latach poświęcono badaniom nad wpływem stosowanych w procesach mycia preparatów na środowisko naturalne. Zastosowanie syntetycznych surowców wchodzących w skład formułacji preparatów do mycia, wiąże się jednoznacznie z negatywnym oddziaływaniem na środowisko [7]. Mimo stosowanych procesów oczyszczania ścieków poprodukcyjnych i ścieków pochodzących z procesów higienicznych, część tych związków przenika do wód powierzchniowych, a tym samym w sposób bezpośredni lub pośredni powoduje skażenie środowiska. Jednym z istotnych kryteriów wyboru surowców do produkcji detergentów jest źródło ich pochodzenia. Konwencjonalne surfaktanty powstają wskutek procesów przetwarzania frakcji ropy naftowej lub metodami syntezy chemicznej [8]. Istnieje jednak możliwość otrzymywania skutecznych i efektywnych środków powierzchniowo czynnych bazując na surowcach roślinnych. Mianem naturalnych surfaktantów określa się związki wytwarzane są z naturalnych źródeł roślinnych lub zwierzęcych, uzyskiwane w procesach ekstrakcji, strącania lub destylacji. Do grupy naturalnych surfaktantów należą również biosurfaktanty pochodzenia mikrobiologicznego. Powstają one w wyniku naturalnych procesów metabolicznych mikroorganizmów. Ich zastosowanie w budowaniu formułacji preparatów do przemysłowego mycia wiąże się z obniżeniem negatywnego efektu środowiskowego [9].

Praktyczne zastosowanie surfaktantów w preparatach do mycia w przemyśle bazuje na wykorzystaniu mieszanin surfaktantów. Związane jest to z uzyskaniem poprawy skuteczności mycia oraz otrzymaniem nowych właściwości użytkowych w wyniku istnienia efektów synergicznych między surfaktantami. Zjawisko synergizmu występuje, gdy mieszanina surfaktantów wykazuje lepsze właściwości, niż każdy składnik z osobna. Synergia w tym przypadku związana jest z obniżeniem napięcia powierzchniowego i międzyfazowego lub z obniżeniem krytycznego stężenia micelizacji w wyniku np. tworzenia mieszanych micel, zwiększeniem zdolności pianotwórczych lub stabilności piany, lub też obniżeniem kąta zwilżania. Przykładowo synergizm występuje, gdy stężenie całkowite mieszaniny surfaktantów, potrzebne do uzyskania określonej wartości napięcia powierzchniowego jest niższe niż dla poszczególnych surfaktantów. Ze zjawiskiem antagonizmu, inaczej negatywnego synergizmu, mamy do czynienia, gdy określone napięcie powierzchniowe uzyskiwane jest przez wyższe stężenie mieszaniny surfaktantów niż stężenie pojedynczych surfaktantów. Redukcja napięcia powierzchniowego ma bezpośredni wpływ na polepszenie m.in. zwilżania, pienienia oraz właściwości myjących. Wykazano, że mieszaniny dwóch surfaktantów, które obniżają napięcie powierzchniowe poniżej wartości osiągalnych indywidualnie, dodatkowo wykazują wyższą zdolność pieniającą. Maksymalną wysokość piany uzyskano przy stosunku molowym surfaktantów takim samym, przy którym uzyskano maksymalny synergizm w redukcji napięcia powierzchniowego [10].

Celem pracy było znalezienie efektów synergistycznych lub antagonistycznych występujących między alkilopoliglikozydami o zróżnicowanej budowie łańcucha oraz biosurfaktantami z grupy soforolipidów oraz wykorzystanie tych efektów w projektowaniu składu formułacji preparatu myjącego do zastosowania w przemyśle spożywczym.

1. CZĘŚĆ DOŚWIADCZALNA

1.1. MATERIAŁY

Badaniom poddane zostały surfaktanty pochodzenia naturalnego z grupy alkilopoliglikozydów oraz biosurfaktanty z grupy soforolipidów. Zastosowane surowce zestawiono w tabeli 1.

Tabela 1. Surowce do badań i ich charakterystyka
 Table 1. Test raw materials and their characteristic

Oznaczenie próbki	Nazwa chemiczna	Producent	Nazwa handlowa	Deklarowane stężenie substancji aktywnej [%]
APG1	D-glukopiranoza, oligomer, C10-16-alkiloglikozydy	BASF	Glucopon 600 UP	50-75
APG2	D-glukopiranoza, oligomer, C10-16-alkiloglikozydy	ICS	APG ICS	50-55
APG3	D-glukopiranoza, oligomery, C8-C10-glikozydy alkilowe	BASF	Glucopon 225 DK	60-100
APG4	D-glukopiranoza, oligomery, C8-C10-glikozydy alkilowe	BASF	Glucopon 215 UP	50-75
APG5	D-glukopiranoza, oligomery, C8-C10-glikozydy alkilowe,	Croda	Multitrope 1620	70-90
APG6	D-glukopiranoza, oligomery, C8-C10-glikozydy alkilowe,	SOHO ANECO Chemicals Co.,	AC225N	68-72
BS1	produkty fermentacji glukozy i kwasów tłuszczowych, C18 (nienasycone), estry glicerolu z drożdżami <i>Candida Bombicola</i> , częściowo hydrolizowane	Holiferm	Soforolipids	
BS2	produkty fermentacji glukozy i kwasów tłuszczowych, C18 (nienasycone), estry glicerolu z drożdżami <i>Candida Bombicola</i> , częściowo hydrolizowane	BASF	Revoferm SL One	30-50

1.2. Metodyka badań

W celu określenia efektów synergistycznych i antagonistycznych w układach dwuskładnikowych surfaktantów prowadzono badania w kierunku określenia parametrów użytkowych, determinujących ich zastosowania w pre-

paratach do mycia, takich jak wysokość piany (FH) i stabilność piany (FS) oraz analiza kąta zwilżenia (CA).

1.2.1. Analiza zawartości substancji aktywnej metodą refraktometryczną

Oznaczanie zawartości substancji aktywnej w próbkach surowców przeprowadzono stosując metodę refraktometrycznego oznaczania współczynnika załamania światła z wykorzystaniem Refraktometru DBR95 (Hydrocal B.V.). Wykonanie oznaczenia polegało na naniesieniu kropli surfaktantu na okno pomiarowe refraktometru i odczytaniu wyniku procentowej zawartości substancji aktywnej automatycznie definiowanej przez urządzenie.

1.2.2. Analiza wysokości i stabilności piany zmodyfikowaną metodą Ross-Millesa

Wysokość piany określano z wykorzystaniem zmodyfikowanej metody Ross- Millesa. Oznaczenie polegało na przygotowaniu wstępnego roztworu wodnego związku analizowanego o stężeniu 5% surowca, a następnie na rozcieńczeniu go do stężenia 0,1% w przeliczeniu na substancję aktywną, do objętości 1000 mL. Roztwory przygotowywano w wodzie demineralizowanej o przewodności $18\mu\text{S}$. Do obliczenia naważki roztworu wstępnego wykorzystano wyniki oznaczenia substancji aktywnej metodą refraktometryczną. Z przygotowanego roztworu roboczego odmierzano dwie porcje 50 mL oraz 500 mL za pomocą cylindrów miarowych. Pozostała część roztworu roboczego służyła do przepłukania rozdzielacza oraz ustawienia poziomu cieczy zgodnego z linią kalibracyjną na rozdzielaczu. Po przepłukaniu rozdzielacza, porcję 500 mL przenoszono ilościowo do rozdzielacza, a porcję 50 mL do cylindra miarowego o pojemności 1000 mL. Rozdzielacz, wyposażony w rurkę pomiarową umieszczano 45 cm nad powierzchnią cieczy, a następnie odkręcano zawór rozdzielacza, umożliwiając swobodny wypływ 500 mL roztworu roboczego przez rurkę pomiarową do cylindra miarowego o pojemności 1000 mL. Po osiągnięciu poziomu linii kalibracyjnej, zamykano kurek rozdzielacza i mierzono poziom utworzonej piany (powtarzając pomiar pięć razy dla każdej próbki). Oznaczenie stabilności piany polegało na pomiarze wysokości piany po upływie 5 min od zamknięcia kurka rozdzielacza i określeniu stopnia utrzymania piany w %.

1.2.3. Określenie efektów synergicznych

Efekt synergiczny pienistości określono poprzez procentowy wzrost rzeczywistej wysokości piany w stosunku do oczekiwanej wysokości piany będącej średnią z wysokości pian uzyskanych dla poszczególnych surfaktantów.

Efekt synergiczny dla stabilności piany określono jako stosunek stabilności rzeczywistej do stabilności oczekiwanej określonej na podstawie oczekiwanej wysokości piany po czasie 5 min do oczekiwanej wysokości piany w czasie $t = 0$.

Badania w kierunku określenia efektów synergicznych dla obniżenia kąta zwilżania przeprowadzono poprzez oznaczenie rzeczywistego kąta zwilżania dla mieszaniny dwóch surfaktantów i porównanie uzyskanego wyniku z wynikiem oczekiwanym będącym średnią z wyników kąta zwilżania oznaczonego dla par surfaktantów.

1.2.4 Pomiar kąta zwilżania

Oznaczenie kąta zwilżania przeprowadzono z wykorzystaniem goniometru Contact Angle Goniometer (Ossilla). Oznaczenie polegało na wprowadzeniu kropli roztworu wodnego surfaktanta o stężeniu 0,1% w przeliczeniu na substancję aktywną o objętości 15 μl na płytkę stalową umieszczoną w polu kamery goniometru i zarejestrowaniu kształtu kropli, a następnie analizie kąta zwilżania z wykorzystaniem oprogramowania goniometru.

1.2.4. Rozpuszczalność

Rozpuszczalność w roztworach wodnych wodorotlenku sodu i kwasu fosforowego(V) o stężeniach 25% określano przez obserwację poziomu zmętnienia po dodaniu 5 g próbki surowca do 100 g roztworu wodorotlenku lub kwasu. Jako rozpuszczalny uznano surowiec, który po ocenie organoleptycznej (wizualnej) nie powodował zmętnienia.

2. WYNIKI BADAŃ

Przeprowadzono badania wstępne wytypowanych surfaktantów, polegające na oznaczeniu zawartości substancji aktywnej w próbce oraz badania wyjściowe parametrów użytkowych takich jak FH, FS oraz CA. Wyniki badań przedstawiono w tabeli 2. Zaobserwowano różnice w barwie między alkilopoliglikozydami. Surfaktanty APG 5 i APG6 wykazywały ciemniejsze zabarwienie, w porównaniu z pozostałymi surfaktantami z tej grupy, które miały

barwę jasnosłomkową, co mogło wynikać z innego sposobu ich produkcji lub oczyszczania po procesie produkcyjnym. Oba badane biosurfaktanty z grupy soforolipidów miały barwę słomkową.

Najwyższą wysokość piany odnotowano (FH = 150 mm) w przypadku surowca APG3, a najniższą (FH = 80 mm) dla próbki BS1. Wysoką pienistością charakteryzował się również surowiec APG1 (FH = 145 mm) oraz APG6 (FH = 141 mm). Zaobserwowano wyraźnie niższą zdolność pianotwórczą surowców APG5 i APG4 oraz biosurfaktantów z grupy soforolipidów w porównaniu z pozostałymi surfaktantami z grupy alkilopoliglikozydów.

Najwyższą stabilnością piany charakteryzował się surfaktant APG4 (90%), a najniższą stabilność piany uzyskano dla surfaktanta BS1 (27%). Podobnie jak w przypadku parametru FH, zaobserwowano niższą stabilność piany biosurfaktantów z grupy soforolipidów w porównaniu z surfaktantami z grupy alkilopoliglikozydów.

Zdolności zwilżające surfaktantów określa się za pomocą kąta zwilżania (CA). Im niższa wartość kąta zwilżania, tym większe zdolności zwilżające, a tym samym większa skuteczność penetracji powierzchni kontaktującej się. Najniższy kąt zwilżania, a tym samym najlepsze właściwości zwilżające oznaczono dla surfaktantu APG6 (15,48°), a najwyższym kątem zwilżania i najsłabszymi zdolnościami zwilżającymi charakteryzował się surfaktant APG1 (37,72°). Dla soforolipidów BS1 i BS2 uzyskano wartość kąta zwilżania odpowiednio 28,93° i 33,68°.

W kolejnym etapie badań przeprowadzono analizy parametrów użytkowych mieszanin dwóch surfaktantów w stosunku masowym 1:1. Badania te przeprowadzono dla par surfaktantów o różnej budowie chemicznej.

Tabela 2. Wyniki oznaczenia substancji czynnej oraz parametrów użytkowych surfaktantów;
(+ - rozpuszczalny, - - nierozpuszczalny) (n=5, SD+/_)

Table 2. Results of the determination of the active substance and preliminary tests of surfactant performance parameters; (+ - soluble, - - insoluble) (n=5, SD+/_)

Oznaczenie	Barwa	Zawartość substancji aktywnej, %	FH mm	σ FH	FH – t = 5 min, mm	σ FH-t= 5 min	FS%	σ FH %	CA °	σ CA	Rozpuszczalność w 25-proc. roztworze wodnym NaOH	Rozpuszczalność w 25-proc. roztworze wodnym H ₃ PO ₄
APG1	jasno-słomkowa	44,3	145	1,22	125	1,01	86	1,02	37,72	0,07	+	+
APG2	jasno-słomkowa	52,7	134	1,17	123	0,4	92	1,12	27,11	0,07	+	+
APG3	jasno-słomkowa	63,0	150	1,26	130	1,01	87	1,02	34,85	0,08	+	+
APG4	jasno-słomkowa	57,5	112	1,07	101	0,97	90	1,02	23,04	0,06	+	+
APG5	brązowa	65,4	122	1,41	104	1,01	85	0,49	26,76	0,06	+	+
APG6	brązowa	60,0	141	1,09	125	1,02	89	0,75	15,48	0,06	+	+
BS1	słomkowa	46,1	80	1,45	22	0,94	27	0,55	28,93	0,05	-	-
BS2	słomkowa	46,9	91	1,01	30	0,55	33	1,01	33,68	0,06	-	-

2.1. Efekty synergiczne zdolności pianotwórczych

Wyniki badań w kierunku stwierdzenia efektów synergicznych lub antagonistycznych dotyczących zdolności pianotwórczej wybranych par surfaktantów przedstawiono w tabeli 3. Najwyższy efekt synergiczny uzyskano dla pary surfaktantów APG4 i BS1 (30%). Wysoką wartość efektu synergicznego uzyskano również dla par surfaktantów APG4 i BS2 (25%).

Odnotowano również występowanie efektów antagonistycznych określonych jako ujemna wartość procentowa efektu synergicznego. Najsilniejszy efekt antagonistyczny zaobserwowano dla pary surfaktantów APG6 i BS2 (-10%). Efekt antagonistyczny odnotowano również dla par APG6 i BS1 (-5%) oraz APG1 i APG3 (-4%).

Zaobserwowano silny efekt synergii zdolności pianotwórczych między APG1 i APG2 a APG3, APG4, APG5 i APG6.

2.2. Efekty synergiczne stabilności piany

Efekt synergiczny dla stabilności piany przedstawiono w tabeli 4. Najwyższy efekt synergiczny uzyskano dla pary surfaktantów APG1 i BS2 (28%). Silną synergię zaobserwowano również dla par APG4 i BS2 (24%), APG1 i BS1 (24%) oraz APG3 i BS2 (22%). Zaobserwowano również silny efekt antagonistyczny w stabilności piany dla par surfaktantów APG3 i BS1 (-36%) oraz APG2 i BS1 (-28%).

Tabela 3. Wyniki badań wysokości piany dla par surfaktantów z określeniem efektu współdziałania (n=5, SD+/_)

Table 3. Foam height test results for surfactant pairs with determination of the effect of interaction (n=5, SD+/_)

Surfaktant 1	Surfaktant 2	FH1, mm	σ FH1	FH2, mm	σ FH2	FH oczekiwane, mm	FH rzeczywiste, mm	Efekt synergii FH, %
APG1	APG3	145	0,91	150	1,01	148	142	-4
APG1	APG4	145	1,07	112	1,23	129	150	14
APG1	APG5	145	1,01	122	1,03	134	149	10
APG1	APG6	145	0,82	141	0,98	143	152	6
APG1	BS1	145	1,02	80	1,01	113	133	15
APG1	BS2	145	1,01	91	1,03	118	137	14
APG2	APG3	134	1,04	150	0,87	142	150	5
APG2	APG4	134	1,02	112	1,07	123	154	20
APG2	APG5	134	1,12	122	0,76	128	155	17
APG2	APG6	134	0,92	141	0,88	138	142	3
APG2	BS1	134	0,98	80	1,00	107	112	4
APG2	BS2	134	0,78	91	1,26	113	123	9
APG3	BS1	150	0,98	80	1,02	115	115	0
APG3	BS2	150	1,22	91	1,01	121	124	3
APG4	BS1	112	0,98	80	1,02	96	138	30
APG4	BS2	112	1,01	91	0,55	102	135	25
APG5	BS1	122	1,02	80	0,78	101	122	17
APG5	BS2	122	1,02	91	1,01	107	108	1
APG6	BS1	141	1,03	80	0,89	111	105	-5
APG6	BS2	141	0,98	91	0,49	116	105	-10

Tabela 4. Wyniki badań efektów synergicznych stabilności piany (n=5, SD+/_)

Table 4. Test results for the synergistic effects of foam stability (n=5, SD+/_)

Surfaktant 1	Surfaktant 2	FH1 t = 5, mm	σ FH1 t = 5,	FH2 t = 5, mm	σ FH2 t = 5	FH, t = 5 oczekiwane, mm	FS oczekiwane, %	FH t = 5 rzeczywiste, mm	FS rzeczywiste, %	Efekt synergii FS, %
APG1	APG3	125	1,01	130	0,98	127,5	86%	135	95	9
APG1	APG4	125	0,98	101	1,02	113	88%	144	96	8
APG1	APG5	125	0,88	104	1,03	114,5	86%	140	94	8
APG1	APG6	125	0,76	125	1,06	125	87%	141	93	5
APG1	BS1	125	1,03	22	0,78	73,5	65%	119	89	24
APG1	BS2	125	0,65	30	0,55	77,5	66%	129	94	28
APG2	APG3	123	1,02	130	1,02	126,5	89%	143	95	6
APG2	APG4	123	1,22	101	0,49	112	91%	145	94	3
APG2	APG5	123	0,48	104	1,02	113,5	89%	150	97	8
APG2	APG6	123	0,78	125	0,85	124	90%	125	88	-2
APG2	BS1	123	0,55	22	0,55	72,5	68%	45	40	-28
APG2	BS2	123	1,01	30	1,03	76,5	68%	91	74	6
APG3	BS1	130	1,03	22	1,10	76	66%	35	30	-36
APG3	BS2	130	0,98	30	1,04	80	66%	110	89	22
APG4	BS1	101	0,85	22	1,01	61,5	64%	78	57	-8
APG4	BS2	101	1,02	30	1,01	65,5	65%	119	88	24
APG5	BS1	104	1,20	22	0,97	63	62%	93	76	14
APG5	BS2	104	1,01	30	1,01	67	63%	74	69	6
APG6	BS1	125	0,96	22	0,89	73,5	67%	60	57	-9
APG6	BS2	125	0,85	30	0,75	77,5	67%	90	86	19

2.2. Efekty synergiczne kąta zwilżania

Wyniki badań w kierunku określenia efektów synergicznych dla obniżenia kąta zwilżania przedstawiono w tabeli 5.

Najwyższy efekt synergiczny dla obniżenia kąta zwilżania uzyskano dla pary surfaktantów APG2 oraz APG5 (52%). Wysoki poziom synergii zaobserwowano również dla par surfaktantów APG1 i APG5 (49%) i APG1 i BS2 (46%). Zauważalny efekt antagonistyczny wystąpił dla pary surfaktantów APG2 i APG6 (-19%) oraz APG6 i BS2 (-16%).

2.3. Podsumowanie wyników

Na podstawie uzyskanych wyników badań stwierdzono, że najkorzystniejszy efekt synergiczny parametrów użytkowych mieszaniny dwóch surfaktantów uzyskano dla pary APG1 i BS2. W tym przypadku synergia występowała dla wszystkich parametrów użytkowych FH (14%), FS (28%) i CA (46%).

W badaniach określano także efekt synergiczny między trzema różnymi surowcami chemicznymi: alkilopoliglikozydem z łańcuchami alkilowymi C10–C16, alkilopoliglikozydem z łańcuchami alkilowymi C8–C10 oraz soforolipidami. Próbkę surowców pochodziły od różnych producentów.

Nie uzyskano jednoznacznych wyników wskazujących na występowanie synergii między badanymi związkami chemicznymi. Wpływ na to może mieć sposób ich wytwarzania i indywidualne cechy surowca powstającego w procesie produkcyjnym, sposób i stopień ich oczyszczenia, a tym samym możliwość występowania interakcji zanieczyszczeń ze związkami towarzyszącymi.

Tabela 5. Wyniki badań kąta zwilżenia mieszanin dwóch surfaktantów

Table 5. The results of the contact angle tests for mixtures of two surfactants

Surfaktant 1	Surfaktant 2	CA1, °	CA2, °	CA oczekiwany, °	CA rzeczywisty, °	Efekt synergii CA, %
APG1	APG3	33,72	34,85	34,285	25,69	33
APG1	APG4	33,72	23,04	28,38	25,68	11
APG1	APG5	33,72	26,76	30,24	20,24	49
APG1	APG6	33,72	15,48	24,6	20,34	21
APG1	BS1	33,72	28,93	31,325	25,47	23
APG1	BS2	33,72	33,68	33,7	23,16	46
APG2	APG3	27,11	34,85	30,98	30,21	3
APG2	APG4	27,11	23,04	25,075	18,75	34
APG2	APG5	27,11	26,76	26,935	17,67	52
APG2	APG6	27,11	15,48	21,295	26,14	-19
APG2	BS1	27,11	28,93	28,02	20,12	39
APG2	BS2	27,11	33,68	30,395	27,32	11
APG3	BS1	34,85	28,93	31,89	30,07	6
APG3	BS2	34,85	33,68	34,265	28,81	19
APG4	BS1	23,04	28,93	25,985	23,1	12
APG4	BS2	23,04	33,68	28,36	29,43	-4
APG5	BS1	26,76	28,93	27,845	28,02	-1
APG5	BS2	26,76	33,68	30,22	23,73	27
APG6	BS1	15,48	28,93	22,205	26,46	-16
APG6	BS2	15,48	33,68	24,58	25	-2

Tabela 6. Wyniki efektów synergii mieszanin dwóch surfaktantów

Table 6. The results of the synergy effects of the mixtures of two surfactants

Surfaktant 1	Surfaktant 2	Efekt synergii FH, %	Efekt synergii FS, %	Efekt synergii CA, %
APG1	APG3	-4	9	33
APG1	APG4	14	8	11
APG1	APG5	10	8	49
APG1	APG6	6	5	21
APG1	BS1	15	24	23
APG1	BS2	14	28	46
APG2	APG3	5	6	3
APG2	APG4	20	3	34
APG2	APG5	17	8	52
APG2	APG6	3	-2	-19
APG2	BS1	4	-28	39
APG2	BS2	9	6	11
APG3	BS1	0	-36	6
APG3	BS2	3	22	19
APG4	BS1	30	-8	12
APG4	BS2	25	24	-4
APG5	BS1	17	14	-1
APG5	BS2	1	6	27
APG6	BS1	-5	-9	-16
APG6	BS2	-10	19	-2

Podczas projektowania skoncentrowanych mieszanin chemicznych do zastosowania w procesach mycia przemysłowego efekt synergii można wykorzystać w procesie optymalizacji. Dla określonych kryteriów mieszaniny możliwe jest uzyskanie zarówno wysokich zdolności pianotwórczych, ale również zastosowanie niższych stężeń pary surfaktantów, co ma wpływ na efekt ekonomiczny. Wyraźnie kształtuje się również możliwość wykorzystania synergii między biosurfaktantami z grupy soforolipidów a alkilopoliglikozydami. Soforolipidy indywidualnie występujące w mieszaninie nie zapewnią nadania jej wysokiej pienistości, stabilności piany oraz zwilżalności. Może to być pożądane w projektowaniu niektórych typów mieszanin, jednak najczęściej, w projektowaniu mieszanin do przemysłowego mycia na bazie surowców zdolnych do wytworzenia piany oczekuje się wysokiego poziomu tych parametrów użytkowych. W sytuacji, kiedy obecność soforolipidów w składzie formułacji determinowana jest danymi wejściowymi do procesu projektowania, kluczowym jest wprowadzenie do mieszaniny związków wykazujących efekt synergiczny z soforolipidami, które przyczynią się do osiągnięcia zamierzonych efektów projektowanej formułacji. W badaniach zaobserwowano, że mieszanina soforolipidów i alkilopoliglikozydu z łańcuchami alkilowymi C10–C16 wykazuje efekt synergiczny dla każdego z badanych parametrów użytkowych. Słabszą, jednak nadal zauważalną synergię, obserwowano również dla mieszaniny soforolipidów i alkilopoliglikozydu z łańcuchami alkilowymi C8–C10.

3. PROJEKTOWANIE SZKIELETU FORMULACJI PREPARATU DO MYCIA PRZEMYSŁOWEGO W PRZEMYŚLE SPOŻYWCZYM Z ZASTOSOWANIEM BIOSURFAKTANTÓW Z GRUPY SOFOROLIPIDÓW

W związku z faktem, że soforolipidy są niestabilne zarówno w środowisku kwasów jak i wodorotlenków, co stwierdzono podczas badań wstępnych rozpuszczalności w 25-proc. roztworze wodnym wodorotlenku sodu oraz 25-proc. roztworze wodnym kwasu fosforowego(V), wykorzystano je do zaprojektowania skoncentrowanej mieszaniny neutralnej do zastosowania w procesach mycia w przemyśle spożywczym z wykorzystaniem metody planowanego eksperymentu (DoE).

Pierwszym etapem projektowania mieszanin do przemysłowego mycia jest określenie kryteriów optymalizacji tej mieszaniny pod kątem parametrów użytkowych. W tym celu przeprowadzono badania parametrów użytkowych FS, FH i CA pięciu próbek mieszanin dostępnych rynkowo o analogicznym zastoso-

waniu, jak dla projektowanej mieszaniny. Uzyskano wyniki przedstawione w tabeli 7, które stanowiły kryteria do optymalizacji poszczególnych składników mieszaniny.

Tabela 7. Wyniki badań parametrów użytkowych dostępnych rynkowo neutralnych preparatów do przemysłowego mycia
Table 7. The results of testing the operational parameters of commercially available neutral preparations for industrial washing

Kod próbki	Neutralny 1	Neutralny 2	Neutralny 3	Neutralny 4	Neutralny 5	Średnia
FH, mm	132	124	129	142	132	131,8
FS, %	90,9	92,7	93,0	91,5	87,1	91,6
CA, °	27,43	22,01	28,6	27,41	23,15	25,72

W kolejnym etapie opracowano szkielet formułacji, w którego skład wchodziły: BS2 w zakresie stężeń 1–5% mas. gotowego surowca (stężenie substancji aktywnej 46,9%); APG1 w zakresie stężeń 5–10% mas. gotowego surowca (stężenie substancji aktywnej 44,3%); związek chelatujący, w zakresie stężeń 3–5% mas. gotowego surowca; składnik X w zakresie stężeń 2,5–7,5% mas., (stężenie substancji aktywnej 45,2%); składnik Y w zakresie stężeń 2,5–7,5% mas., (stężenie substancji aktywnej 45,2%) oraz woda zdemineralizowana (WD), jako rozcieńczalnik, do 100% mas.

Opracowano dwudziestodwupunktowy plan doświadczeń na postawie modelu Scheffa, w celu przeprowadzenia optymalizacji składu pod kątem uzyskania zakładanych w kryteriach optymalizacji parametrów użytkowych mieszaniny stanowiącej szkielet formułacji neutralnej. Przeprowadzono analizy w kierunku wysokości i stabilności piany oraz kąta zwilżania dla mieszanin o stężeniach masowych wskazanych w planie eksperymentalnym. Uzyskane wyniki przedstawiono w tabeli 8.

Dla parametru FH uzyskano wyniki w zakresie 129–152 mm, dla parametru FS w przedziale 88–98% a kąta zwilżania w zakresie 19,20–36,05°. Do analizy statystycznej parametrów jakościowych zastosowano model kwadratowy opisu funkcji zależności. W wyniku optymalizacji składu formułacji neutralnej za pomocą oprogramowania do statystycznej analizy Design Expert uzyskano rozwiązanie spełniające określone kryteria optymalizacji (tabela 9.) o zakładanych przewidywanych wartościach parametrów użytkowych (tabela 10.)

Tabela 8. Wyniki analiz parametrów jakościowych planu eksperymentalnego
 Table 8. Results of the qualitative parameter analyzes of the experimental plan

Run	FH, mm	FS, %	CA, °	Run	FH, mm	FS, %	CA, °
1	140	96	25,89	12	143	94	26,62
2	143	91	21,07	13	132	98	24,8
3	144	91	24,04	14	145	94	27,7
4	130	98	26,2	15	144	94	24,87
5	134	97	21,58	16	135	96	21,78
6	134	93	27,18	17	149	89	24,3
7	129	98	29,51	18	138	94	25,85
8	135	94	27,81	19	145	93	19,2
9	140	89	28,01	20	149	97	24,88
10	152	92	32,72	21	144	96	36,05
11	140	93	24,76	22	150	88	26,33

Tabela 9. Rozwiązanie optymalne planu eksperymentu
 Table 9. Optimal solution of the experiment plan

Składnik	Stężenie w mieszaninie, % mas.
Związek chelatujący	3,00
APG1	7,47
BS2	1,44
WD	73,09
Składnik X	7,50
Składnik Y	7,50

Tabela 10. Wartości przewidywane parametrów użytkowych dla rozwiązania optymalnego
 Table 10. Predicted values of operational parameters for the optimal solution

Numer badania	FH	σ	FS	σ	CA	σ
	mm	FH	%	FH	°	CA
1	148	0,62	92	0,42	26,61	0,06
2	147	0,85	95	1,01	26,15	0,08
3	150	0,82	94	0,85	27,56	0,06

Na podstawie zaproponowanego rozwiązania sporządzono mieszaninę wytypowanych w eksperymencie surowców, w celu weryfikacji zgodności przewidywanych wartości parametrów użytkowych z wartościami uzyskanymi empirycznie. Badania przeprowadzono w trzech powtórzeniach, uzyskano wyniki przedstawione w tabeli 11.

Tabela 11. Uzyskane wartości parametrów użytkowych (n=3, SD+/-)
 Table 11. Obtained values of operational parameters (n=3, SD+/-)

Parametr	FH	FS	CA
Jednostka	mm	%	°
Wartość przewidywana	149	96	26,80

Dzięki zastosowaniu w projektowaniu szkieletu formułacji surowców wykazujących między sobą efekty synergiczne, uzyskano wyższą, niż określona w kryteriach optymalizacji wysokość i stabilność piany. Natomiast efekt antagonistyczny zaobserwowano w obniżeniu wartości kąta zwilżenia między składnikami szkieletu formułacji.

UWAGI KOŃCOWE

Wyniki niniejszej pracy wskazują na istnienie efektów synergicznych między związkami z grupy alikopoliglikozydów, w szczególności D-glukopiranoza, oligomer, C10-16-alkiloglikozydy a biosurfaktantami z grupy soforolipidów, które można wykorzystać w projektowaniu formułacji środków myjących do zastosowania w przemyśle spożywczym.

Wykorzystanie tych efektów synergicznych między wchodzącymi w skład formułacji surfaktantami pozwala na osiągnięcie optymalnego składu formułacji przy spełnieniu kryteriów projektowania mieszaniny. Należy jednak mieć na uwadze, iż

surowce dostępne rynkowo posiadają indywidualne parametry fizykochemiczne, mimo deklarowanego przez producenta składu surowca. Istotnym jest rzetelne przeprowadzenie zarówno badań wstępnych, jak i analizy efektów synergicznych lub antagonistycznych dla każdego surowca, przed przystąpieniem do prac nad optymalizacją składu formułacji.

Praca wykonana w ramach projektu nr RPZP.01.01.00-32-0014/18 pt. „Badania przemysłowe i eksperymentalne prace rozwojowe nad statystyczną optymalizacją składu trzech przemysłowych mieszanin myjących (kwaśna, neutralna, alkaliczna) opartych na biosurfaktantach, surfaktantach ze źródeł odnawialnych oraz na związkach chelatujących o obniżonym niekorzystnym oddziaływaniu na środowisko” finansowanego przez Regionalny Program Operacyjny Województwa Zachodniopomorskiego 2014 – 2020, realizowanego przez Radex Zbigniew i Tomasz Nagay Sp. K.

PIŚMIENNICTWO CYTOWANE

- [1] M. Stanga, Sanitation: Cleaning and Disinfection in the Food Industry, Wiley-VCH GmbH&Co. KGaA, Weinheim, 2010
- [2] H.L.M. Lelieveld, J.Holah, D. Napper, Hygiene in Food Processing: Principles and Practice, Woodhead Publishing Limited, Filadelfia, 2014
- [3] Reuter G., Skuteczność mycia i dezynfekcji w przemyśle mięsnym, tom 51, wydanie 3, str. 128-133, Ministerstwo Rolnictwa i Reform Rolnych, Polskie Towarzystwo Nauk Weterynaryjnych, Medycyna weterynaryjna, Państwowe Wydawnictwo Rolnicze i Leśne, Warszawa, 1995
- [4] J.Sergot – Kowalska, Profesjonalne utrzymanie czystości: 25 lat doświadczeń, Cleaning Consulting, Bydgoszcz, 2017
- [5] H.G. Hauthal, G.Wagner, Household cleaning, care, and maintenance products chemistry, application, ecology, and consumer safety, Verlag für Chemische Industrie, Augsburg, Germany, 2004
- [6] F. J. Domingo Campos, X. Domingo, A Guide to the Surfactants World, Proa, Barcelona, 1995
- [7] E. Rusinek-Prystupa, Stosowanie detergentów w środkach codziennego użytku, Probl. Hig. Epidemiol. 2016, 97, nr 2, 156.
- [8] N. Kosaric, Biosurfactants in industry, J. Am. Oil Chem. Soc. 64(11), 1731-1737
- [9] R. Zieliński, Surfaktanty. Budowa, właściwości, zastosowania. Wydawnictwo Uniwersytetu Ekonomicznego, Poznań, 2021
- [10] Rosen J.M., Molecular interactions and the quantitative prediction of synergism in mixtures of surfactants, Horizons 2000 – aspects of colloid and interface science at the turn of the millennium. Progress in Colloid & Polymer Science, vol 109., p 35-41 Steinkopff, Heidelberg, 1998

Praca wpłynęła do Redakcji 30 grudnia 2022 r.

WPLYW ŚRODKÓW KONTRASTUJĄCYCH NA ŚRODOWISKO NATURALNE

EFFECT OF CONTRAST MEDIA ON THE ENVIRONMENT

Magdalena Hildebrandt*, Tomasz K. Nowicki

*Uniwersyteckie Centrum Kliniczne
ul. Smoluchowskiego 17
80-214 Gdańsk
e-mail: mhildebrandt@uck.gda.pl*

Abstract

Wprowadzenie

1. Rola środków kontrastujących w procesie diagnostycznym
 - 1.1. Zastosowanie środków kontrastujących
 - 1.2. Rodzaje środków kontrastujących
 - 1.3. Droga podania i wydalania środków kontrastujących
2. Ilość używanych substancji
3. Produkty przemiany środków kontrastujących w środowisku
4. Oczyszczalnie ścieków a środki kontrastowe
5. Działanie biologiczne środków kontrastujących i ich metabolitów

Uwagi końcowe

Piśmiennictwo cytowane

Lek. Magdalena Hildebrandt - lekarz rezydent w dziedzinie radiologii i diagnostyki obrazowej.



<https://orcid.org/0000-0003-1656-3118>

Dr n. med. Tomasz K. Nowicki - specjalista radiologii i diagnostyki obrazowej, ekspert w zakresie obrazowania głowy i szyi oraz rezonansu magnetycznego.



<https://orcid.org/0000-0002-6536-3094>

ABSTRACT

Contrast media are used in imaging modalities such as x-rays, ultrasound, computed tomography and magnetic resonance. Contrast media enhance tissues to help make a diagnosis. This review covers information about types of contrast agents, their chemical compositions, routes of administration, imaging applications and biological effects. Scientific studies indicate the presence of contrast agents in wastewater. They are not fully removed in conventional treatment processes and therefore enter surface waters with treated wastewater. At the University Clinical Center in Gdansk, the most frequently used contrast agents are iodinated contrast media, secondly gadolinium contrast agents. Iodinated contrast media are pharmaceuticals which are metabolically stable during their passage through the body and are excreted into wastewater. All transformation products of the iodinated contrast medium iopromide were found in municipal effluents because of their formation during biological wastewater treatment. Four products formed at the end of the transformation pathway were also found in bank filtrate and in groundwater of a wastewater irrigation area. The contrast agents themselves do not carry a risk of toxicity, but it can be predicted from the chemical structure that the transformation products may be toxic and mutagenic. On the other hand, MRI contrast agents can cause histopathological changes. Gadolinium deposition in tissues has been proven. The toxicity of gadolinium is well known. Further research on the toxicity of gadolinium contrast agents is needed to be able to prevent unwanted consequences and produce safe contrast agents. Conventional methods currently used do not ensure high efficiency of removing pharmaceuticals from wastewater, which makes it necessary to introduce advanced methods of treatment. The article presents strategies for removal of the compounds in wastewater-treatment plants.

Keywords: iodinated contrast media, natural environment, biodegradation, ozonation, gadolinium toxicity

Słowa kluczowe: jodowe środki kontrastowe, środowisko naturalne, biodegradacja, ozonowanie, toksyczność gadolinu

WPROWADZENIE

Środki cieniujące, zwane też kontrastowymi lub potocznie kontrastami, to związki chemiczne wykorzystywane w badaniach radiologicznych. Środki kontrastowe znacznie zwiększają wartość diagnostyczną wykonywanych procedur, umożliwiając ocenę czy dane struktury anatomiczne pozostają wolne od cech patologicznych. W organizmie człowieka środki kontrastowe zachowują stabilność metaboliczną. W niezmienionej, pierwotnej formie, wydalane w moczu i kale pacjentów, trafiają do sieci kanalizacyjnej, a następnie do oczyszczalni ścieków. Na podstawie badań przeprowadzonych przez autorów cytowanych prac, można przyrzeć się, co dzieje się z litrami stosowanych codziennie środków kontrastowych oraz na jakie skutki możemy być narażeni w przyszłości. Aktualne możliwości metod analitycznych pozwalają na precyzyjne pomiary i wykrywanie śladowych ilości środków kontrastowych w próbkach pobranych ze środowiska [1]. Skuteczne usuwanie potencjalnie szkodliwych substancji jest w stanie zapobiec negatywnym wpływom na środowisko i ludzi.

1. ŚRODKI KONTRASTOWE W MEDYCYNIE

1.1. ZNACZENIE ŚRODKÓW KONTRASUJĄCYCH W RADIOLOGII

W badaniach radiologicznych często wykorzystuje się środki kontrastujące (z ang. contrast medium, CM, lub contrast agent, CA), których zadaniem jest zwiększenie rozdzielczości tkankowej. W badaniach angiograficznych w tomografii komputerowej oraz klasycznej angiografii pod kontrolą promieniowania X możliwe jest uwidocznienie światła naczyń, ich poszerzenie, zwężenie lub zamknięcie. Środki kontrastujące pozwalają ocenić unaczynienie zmian patologicznych i dzięki temu przybliżyć charakter danej zmiany. Przydatne są również w celu wykazania funkcji narządów, na przykład w urografii, gdzie możemy obserwować proces wydalania przez nerki środka kontrastującego. Kolejną ważną właściwością jest odtworzenie wyglądu ścian struktur anatomicznych, co pozwala zdiagnozować przetoki, uchyłki, ocenić szczelność zespoleń po operacjach chirurgicznych czy uwidocznić ciało obce tkwiące w przełyku.

1.2. RODZAJE ŚRODKÓW KONTRASUJĄCYCH

Podczas badań z zastosowaniem promieniowania X stosuje się pozytywne i negatywne środki kontrastowe. Pozytywne środki kontrastowe zwiększają pochłanianie promieniowania i „rozjaśniają” struktury anatomiczne na obrazach radiologicznych. Do pozytywnych środków kontrastowych używanych w codziennej

praktyce klinicznej zalicza się siarczan baru oraz jodowe środki kontrastowe. Siarczan baru jest związkiem chemicznym nierozpuszczalnym w wodzie, natomiast jodowe środki kontrastowe są wodorocieńczalne. Negatywne środki kontrastujące zmniejszają pochłanianie promieniowania X i w rezultacie „zaciemniają” badany obszar, w którym się znajdują. Przykładami negatywnych środków kontrastujących są gazy jak tlen cząsteczkowy, ditlenek węgla czy powietrze oraz woda [2].

W badaniach rezonansu magnetycznego również istnieje podział na pozytywne i negatywne środki kontrastowe, lecz wynika on z właściwości magnetycznych substancji posiadających niesparowane elektrony. Podstawowymi składnikami pozytywnych środków, skracającymi czas relaksacji T1, są takie pierwiastki jak gadolin, mangan, żelazo. Gadolin ma zastosowanie kliniczne, natomiast dwa pozostałe używane są eksperymentalnie. Do grupy negatywnych środków kontrastowych, skracających czas relaksacji T2, należą superparamagnetyki o małych cząsteczkach oraz ferromagnetyki o dużych cząsteczkach [3]. Kontrasty z gadolinem podawane są w dawkach około 10 razy mniejszych niż w tomografii komputerowej – 0,1 lub 0,2 mL/kg masy ciała pacjenta.

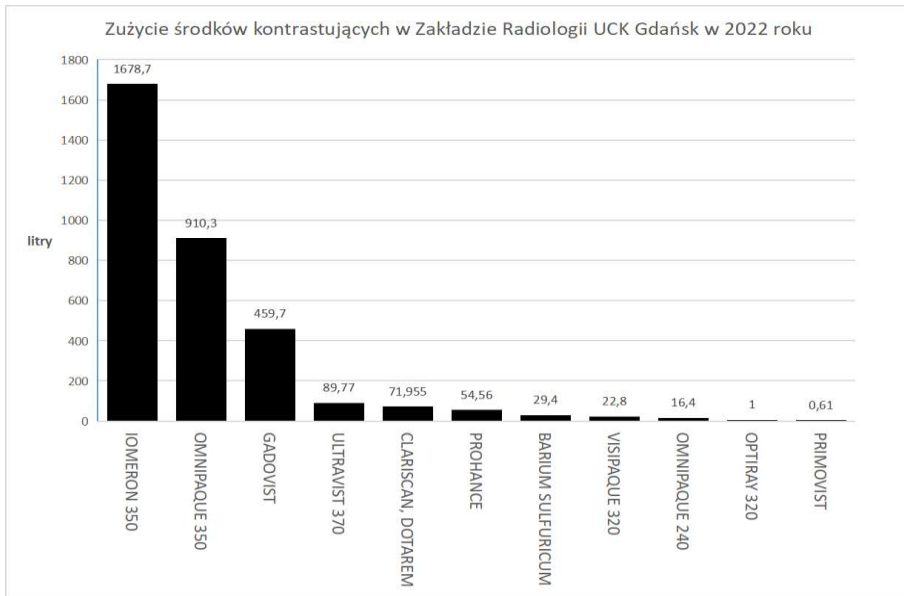
W ultrasonografii wykorzystuje się preparaty złożone z mikropęcherzyków, przechodzących przez naczynia włosowate i zmieniające impedancję płynącej krwi [4].

1.2. DROGA PODANIA I WYDALANIA ŚRODKÓW KONTRASUJĄCYCH

W diagnostyce przewodu pokarmowego pacjent wypija lub otrzymuje w formie wlewu doodbytniczo siarczan baru, a w przypadku występowania przeciwwskazań klinicznych – jodowy środek kontrastujący. Jodowe środki kontrastowe poza przewodem pokarmowym, mogą być podawane do dróg moczowych, dróg rodnych, dróg żółciowych, kanału kręgowego, do jamy stawu, dożylnie i dotętniczo. W badaniach rezonansu magnetycznego preparaty stosowane są doustnie, dożylnie lub dostawowo. Środki wykorzystywane w ultrasonografii aplikowane są jedynie dożylnie. Siarczan baru nie wchłania się z przewodu pokarmowego i jest wydalany w niezmienionej formie z kałem. Jodowe środki kontrastowe wydalane są głównie przez nerki i w mniejszym stopniu przez wątrobę z żółcią. Środki kontrastowe zawierające gadolin wydalane są przez nerki z wyjątkiem środków hepatotropowych, wykazujących jednoczasowe powinowactwo do hepatocytów i nerek. Środki stosowane w ultrasonografii usuwane są z organizmu przez płuca wraz z wydychanym powietrzem [2,3,4].

2. ILOŚĆ UŻYWANYCH SUBSTANCJI

Przez ostatnią dekadę ilość wykonywanych badań radiologicznych i badań z użyciem kontrastów rośnie. W Uniwersyteckim Centrum Klinicznym w Gdańsku, w Zakładzie Radiologii w 2022 roku podczas wykonywania badań rezonansu magnetycznego, tomografii komputerowej, badań klasycznych oraz w pracowni radiologii zabiegowej zużyto około 3335 litrów środków kontrastujących. Większość z tego stanowiły jodowe środki kontrastujące - łącznie 3088 litrów (wykres 1 i tabela 1). Wśród nich najczęściej stosowany był jomeprol. Ilość gadolinowych środków kontrastujących wyniosła 216 litrów, a najczęściej stosowany był kwas gadoterowy. Siarczaniu baru użyto około 29 litrów.



Rysunek 1. Zużycie środków kontrastujących w roku 2022 w UCK w Gdańsku, uwzględniając skład chemiczny

Figure 1. Consumption of contrast agents in 2022 at UCK Gdansk, taking into account chemical composition.

Tabela 1. Rodzaje środków kontrastujących i ich dawka
 Table 1. Types of contrast agents and their dose

Nazwa handlowa	Nazwa chemiczna	Stężenie mg/ml
Barytowe środki kontrastujące		
BARIUM SULFURICUM MEDANA	Siarczan baru	1000
Gadolinowe środki kontrastujące		
CLARISCAN, DOTAREM	Kwas gadoterowy	279,3
GADOVIST	Gadobutrol	604,72
PRIMOVIIST	Gadoksetynian disodu	181,43
PROHANCE	Gadoteridol	279,3
Jodowe środki kontrastujące		
IOMERON 350	Jomeprol	714,4
OMNIPAQUE 240	Joheksol	518
OMNIPAQUE 350	Joheksol	755
OPTIRAY 320	Jowersol	678
ULTRAVIST 370	Jopromid	768,86
VISIPAQUE 320	Jodiksanol	652

3. PRODUKTY PRZEMIANY ŚRODKÓW KONTRASTUJĄCYCH

Liczne badania wykazały, że w wodach powierzchniowych występuje mnóstwo substancji stosowanych w diagnostyce i leczeniu pacjentów [5]. Wśród nich znajdują się środki kontrastujące. Gdańska Infrastruktura Wodociągowo-Kanalizacyjna nigdy nie podjęła się wykonania pomiarów stężeń środków kontrastujących w ściekach. Jednakże w Niemczech przeprowadzono pomiary i wykryto środki kontrastujące w ściekach oraz wodach powierzchniowych [6,7]. Stężenie substancji było na

podobnym poziomie w nieczystościach pochodzących ze szpitali, jak tych pochodzących z gospodarstw domowych. Pacjenci hospitalizowani oddają mocz wraz ze środkami kontrastującymi w szpitalu, natomiast grupa osób leczonych w trybie ambulatoryjnym prawdopodobnie najpierw w placówkach medycznych, a następnie w domach. Najwyższe stężenia uzyskano w dni powszednie [6,8], kiedy wykonywana jest większość badań planowych. Wpływ na zmianę stężenia zauważono również w zależności od pory roku. Jest to związane z obniżoną temperaturą wody, a co za tym idzie utrudnionym procesem biodegradacji, oraz ze znacznie krótszym dniem, co z kolei zmniejsza wydajność fotolizy [10].

Zbadano biodegradowalność i okazało się, że związki kwasu amidotriozoesowego, jodiksanolu, joheksolu, jopentolu, jopromidu i jotrolanu, z których wszystkie są pochodnymi kwasu trijodobenzoesowego, uległy degradacji w 20%. Przeprowadzono laboratoryjne oczyszczanie ścieków, gdzie badaną substancją modelową był jopromid. Jopromid ulega degradacji, w wyniku której powstaje amina jopromidu. Dalsza degradacja metabolitu jopromidu następowała powoli, całkowicie po 23 tygodniach. Udowodniono, że wolna amina jest wrażliwa na fotolizę. Wykazano, że początkowo powstaje krótkotrwały produkt pośredni - jodek, a w efekcie końcowym fotolizy produkt całkowicie odjodowany. Trudno przewidzieć co dzieje się w środowisku naturalnym, ale jeżeli dzieje się to samo, co w warunkach laboratoryjnych, wolna amina ze ścieków, w górnych warstwach wody ulega fotodegradacji do 5-amino-N,N'-bis(2,3-dihydroksypropylo)-N-metyloizoftalamidu, natomiast w głębszych warstwach przez degradację bakteryjną, a mianowicie przez rozszczepienie łańcuchów bocznych, dzięki czemu szybciej następnie ulegają fotolizie niż pierwotny związek – jopromid. Ocena porównawcza wyników uzyskanych w laboratorium i w naturalnym środowisku jest utrudniona z różnych względów: przez różnice w zużyciu w danym miejscu, niejednakowo przebiegający proces oczyszczania ścieków oraz zmienny stopień rozcieńczenia wód powierzchniowych i gruntowych [11].

4. OCZYSZCZALNIE ŚCIEKÓW A ŚRODKI KONTRASTUJĄCE

Oczyszczalnie ścieków tworzą barierę przed przedostaniem się potencjalnie szkodliwych substancji do środowiska wodnego. W wyniku braku dostatecznej degradacji, związki chemiczne mogą przedostawać się do wód. Inną ścieżką dostawania się potencjalnie szkodliwych substancji do gleby jest stosowanie osadów ściekowych jako nawozu lub do rekultywacji gruntów [1,12].

Oczyszczalnie ścieków prowadzą jednostopniowy, dwustopniowy lub trójstopniowy system oczyszczania ścieków. Trójstopniowy system oczyszczania stosowany jest w przypadku uzyskania wody o wysokiej jakości. Konwencjonalne

metody nie usuwają farmaceutyków. Pozostałości mogą być wyeliminowane poprzez filtrację powolną na filtrach piaskowych, ozonowanie, techniki oparte na procesie zaawansowanego utleniania oraz utleniania elektrochemicznego, adsorpcję na granulowanym węglu aktywnym oraz techniki membranowe, a w szczególności nanofiltrację i odwróconą osmozę [13,14,15]. Jedną z zaawansowanych metod, pozwalającą na usuwanie mikrozanieczyszczeń ze ścieków i wody jest proces pogłębionego utleniania (z ang. Advanced Oxidation Processes, AOPs). Metoda ta polega na generowaniu reaktywnych rodników, które mają właściwość utleniania praktycznie każdego związku organicznego do dwutlenku węgla, wody i związków nieorganicznych. Do uzyskania rodników stosuje się nadtlenek wodoru, ozon, promieniowanie UV, dodatki katalizatorów (MnO_2 , Fe^{2+} , TiO_2) oraz ich kombinacji. Lepsze rezultaty uzyskuje się stosując układy zawierające np. dwa (O_3/UV , O_3/H_2O_2 , H_2O_2/UV) lub trzy ($O_3/H_2OH/UV$) składniki. W literaturze obecne są doniesienia na temat prowadzenia zaawansowanych procesów utleniania elektrochemicznego (EAOPs), takich jak utlenianie anodowe (AO), elektro-Fenton (EF) i fotoelektro-Fenton (PEF) w celu usunięcia farmaceutyków. Kolejnym rodzajem zaawansowanych metod oczyszczania są technologie membranowe. Elektrodializa jest najprostszą metodą membranową opartą na technologii elektrochemicznej, w której stosuje się membrany jonowymienne. Służy ona do oddzielania wody od zanieczyszczeń takich jak metale ciężkie i związki organiczne. W usuwaniu mikrozanieczyszczeń z wody skuteczne są także metody adsorpcyjne. Jednym z rodzaju badanych adsorbentów są polimery cyklodekstrynowe. Wykazywały one dobrą skuteczność usuwania z wody barwy, amin aromatycznych, fenolu, pestycydów oraz chlorofenolu [16-18].

W wielu oczyszczalniach ścieków dominują tradycyjne metody oczyszczania ścieków, co jest wynikiem względów finansowych, ograniczeń technologicznych i braku uregulowań prawnych. Wykazano, że w oczyszczalni ścieków środki kontrastujące nie są usuwane w dużych ilościach przez konwencjonalne metody oczyszczania [6]. W procesie ozonowania potrzebne są wyższe stężenia ozonu, aby zredukować ilość jodowych środków kontrastujących (z ang. Iodinated Contrast Media, ICM) niż innych farmaceutyków. W AOP na bazie ozonu nieznacznie zwiększyła się wydajność utleniania dla niektórych środków kontrastowych w porównaniu z samym ozonowaniem. Ozonowanie ma duży potencjał w usuwaniu mikrozanieczyszczeń ze ścieków, jednak istotnym ograniczeniem są ponoszone koszty [10].

5. DZIAŁANIE BIOLOGICZNE ŚRODKÓW KONTRASTUJĄCYCH I ICH METABOLITÓW

Zastosowanie jodu w środkach kontrastowych wynika z jego niskiej toksyczności i silnego pochłaniania promieniowania rentgenowskiego. Wszystkie obecnie stosowane jodowe środki kontrastujące są chemicznymi modyfikacjami pierścienia 2,4,6-trijodowanego benzenu. Kwas benzoesowy otrzymuje się przez wprowadzenie grupy kwasowej w pozycji 1 pierścienia benzenu, co pozwala na tworzenie soli lub amidów wpływających na rozpuszczalność w wodzie. Kwas 2,4,6-trijodobenzoesowy otrzymuje się przez wprowadzenie atomów jodu w pozycjach 2, 4 i 6. Kwas trijodobenzoesowy jest mniej toksyczny i mniej lipofilowy (rozpuszczalny w tłuszczach) dzięki wprowadzeniu łańcuchów bocznych [11]. W krótko- i długoterminowych (trwających 20 dni) testach, nie wykazano żadnych skutków obecności jodowych środków kontrastujących na bakterie, algi, skorupiaki oraz ryby [6].

Niska toksyczność wolnej aminy jopromidu na organizmy wodne jest porównywalna z samym jopromidem. U szczurów biodostępność metabolitów jopromidu po podaniu doustnym była mniejsza niż jopromidu [9]. Metabolity nie zostały zidentyfikowane w przeprowadzonych badaniach. Same środki kontrastujące nie niosą ryzyka toksyczności, ale można przewidywać na podstawie budowy chemicznej, że produkty przemiany mogą być toksyczne i mutagenne [1].

W 2022 roku w Uniwersyteckim Centrum Klinicznym zużyto 14 razy mniej gadolinowych środków kontrastujących niż jodowych. Gadolin jest toksycznym metalem ciężkim z grupy lantanowców. W badaniach laboratoryjnych wykazano, że gadolin kumuluje się w tkankach po podaniu środka kontrastującego. Zauważono liniowy związek korelacyjny między podawaną dawką, a ilością pierwiastka skumulowaną w tkance. Uważa się, że przyczyną toksyczności jest dysocjacja gadolinu z chelatowanych kompleksów z czasem, różnie nasiloną w poszczególnych rodzajach środków kontrastujących. Porównano pośmiertnie tkankę mózgową osób, u których podano gadolinowy środek kontrastujący i osób po wykonanym rezonansie magnetycznym bez podawania środka kontrastującego. U pacjentów z pierwszej grupy wykryto gadolin w tkance nerwowej, a jego najwyższe stężenie osiągnęło jądro zębate [19,20]. W badaniach przeprowadzonych na szczurach udowodniono, że gadolin odkłada się w skórze, kościach i wątrobie, przy czym stężenia w wymienionych tkankach były wyższe przy zastosowaniu formy liniowej środka kontrastującego w porównaniu do makrocyklicznej [21]. W innym badaniu pobrano próbki z głowy kości udowej pacjentów, którzy przeszli endoprotezoplastykę stawu biodrowego. U pacjentów narażonych na gadolinowy środek kontrastujący wykryto w tkance kostnej gadolin nawet do 8 lat od momentu narażenia [22]. W badaniach

in vitro wykazano zwiększoną indukcję apoptozy i martwicę kanalików nerkowych [23]. Powstała nowa jednostka chorobowa – nerkopochodne włóknienie układowe – diagnozowana u pacjentów z upośledzoną funkcją nerek oraz w większości przypadków narażonych na gadolinowe środki kontrastujące. Obecność jonu gadolinu powoduje włóknienie [24]. W doświadczeniu przeprowadzonym na myszach, wykazano, że zmiany histopatologiczne i apoptoza zachodzą w tkankach wątroby i płuc. U badanych osobników zmniejszyła się liczba białych krwinek, a zwiększyła ilość cytokin prozapalnych [23]. W celu zbadania neurotoksyczności wywołanej gadolinem, wstrzyknięto szczurom do komory bocznej gadolinowy środek kontrastujący - gadoben dimeglubiny. Zaobserwowano mioklonie, ataksję i drżenie [25]. Gadolin może przedostawać się do rzek i wód gruntowych wraz ze ściekami z oczyszczalni ścieków. W przyszłości stężenie antropogenicznego gadolinu, pochodzącego ze środków kontrastujących, będzie rosło w ekosystemach wodnych z powodu coraz większej ilości wykonywanych badań rezonansu magnetycznego wykonywanych po podaniu CM. Największy niepokój budzą miejsca, w których woda pitna jest produkowana z zasobów wody surowej z dużą zawartością ścieków pochodzących z recyklingu. W wyniku transmetalacji z udziałem jonów metali, a w szczególności żelaza, cynku i miedzi, dochodzi do uwolnienia cząsteczek gadolinu [27,28]. Kompleksy chelatowe gadolinu są podatne na dysocjację. W żywych organizmach dysocjacji sprzyja interakcja z biologicznymi konkurentami - ligandami takimi jak trójfosforan adenozy (ATP) [29]. Stopień w jakim gadolinowe środki kontrastujące mogą być przekształcane w ludzkim organizmie i dokładnie odbywające się procesy pozostają wciąż nieznanne [27]. W celu dokładnej, miarodajnej oceny potrzebne są badania retrospektywne i prospektywne na temat toksyczności gadolinowych środków kontrastujących, aby móc zapobiec niepożądanym następstwom retencji gadolinu w tkankach i w środowisku naturalnym oraz produkować bezpieczne środki kontrastujące.

UWAGI KOŃCOWE

Ciągły rozwój medycyny powoduje wzrost ilości wykonywanych badań, a wraz z tym zwiększoną ilość używanych środków kontrastowych. Wprowadzenie jopromidu do środowiska nie stanowi zagrożenia dla organizmów wodnych. To, że stężenia zmniejszają się w obiegu wody, wskazuje na jego degradację w naturalnych warunkach środowiska. Ocena ekotoksyczności trójjodowych środków kontrastowych musi obejmować produkty jego przemiany. Potrzebne są dalsze badania na ten temat. Pomocne może okazać się uregulowanie prawne kwestii dopuszczalnych stężeń w ściekach oczyszczonych oraz w wodach powierzchni-

wych [30]. Monitorowanie stężeń w wodzie pozwoliłoby na ocenę wydajności fotolizy i biodegradacji bakteryjnej, aby w momencie spadku wydajności w porę zareagować przez zastosowanie dodatkowych metod oczyszczania ścieków. Dodatkowo zmniejszenie ilości środków kontrastujących wprowadzanych do ścieków można zmniejszyć za pomocą optymalizacji ilości podawanych pacjentom.

PIŚMIENNICTWO CYTOWANE

- [1] S.Schittko,A. Putschew,M.Jekel, *Sci. Total. Environ.*, 2000, **255**, 129.
- [2] H. S. Thomsen, F. Stacul, T. Almén, M. Bellin, M. Bertolotto, G. Bongartz, O. Clement, P. Leander, Heinz-Peer, S. K. Morcos, P. Reimer, A. J. van der Molen, J. AW Webb, Wytyczne ESUR (European Society of Urogenital Radiology) dotyczące środków kontrastowych, [online], Bayer. Dostępny w Internecie: <http://www.polradiologia.org/files/pdf/ESUR10.0%20-%20wersja%20polska.pdf>
- [3] Y. Xiao, R. Paudel, J. Liu, C. Ma, Z. Zhang, S. Zhou, *Int J Mol Med*, 2016, **38**, 1319.
- [4] M. Hofer, Podręcznik ultrasonografii, Medipage, Warszawa, 2005.
- [5] T. A. Ternes, M. Bonerz, N. Herrmann, D. Löffler, E. Keller, B. Bagó Lacida, A. C. Alder, *Journal of Chromatography A*, 2005, **1067**, 213.
- [6] S. Pérez, D. Barceló, *Anal. Bioanal. Chem.*, 2007, **387**, 123.
- [7] T. A. Ternes, A. Joss, H. Siegrist, *Environ Sci Technol.*, 2004, **38**, 392A.
- [8] J.E. Drewes, P. Fox, M. Jekel, *J Environ Sci Heal A*, 2001, **36**, 1633.
- [9] M. Schultz, D. Löffler, M. Wagner, T. A. Ternes, *Environ. Sci. Technol.* 2008, **42**, 7207.
- [10] T. A. Ternes, J. Stuber, N. Herrmann, D. McDowell, A. Ried, M. Kampmann, B. Teiser, *Water Research*, 2003, **37**, 1976.
- [11] T. Steger-Hartmann, R. Lange, H. Schweinfurth, M. Tschampel, I. Rehmann, *Water Research*, 2002, **36**, 266.
- [12] S.Schittko,A. Putschew,M.Jekel, *Water Sci. Technol.* 2004, **50**, 261.
- [13] A. Bogdanowicz, J. Wąsowski, *Gaz, Woda i Technika Sanitarna*, 2018, **2**, 63.
- [14] B. Czech, *Adsorbenty i Katalizatory Wybrane Technologie a Środowisko*, 2012, 433.
- [15] K. Wontorska, J. Wąsowski, *Gaz, Woda i Technika Sanitarna*, 2018, **1**, 30.
- [16] E.M. Chellquist, W.O. Nelson, H.L. Storflor, *J Pharm Biomed Ana.* 1997, **16**, 39.
- [17] A. Węgrzyn, M. Machura, S. Żabczyński, *Ochrona Środowiska*, 2015, **37**, 55.
- [18] U. Wydro, E. Wołejko, J. Struk-Sokołowska, M. Puchlik, *Interdyscyplinarne zagadnienia w inżynierii i ochronie środowiska*, Oficyna Wydawnicza Politechniki Wrocławskiej, Wrocław, 2006.
- [19] N. Murata, L. F Gonzalez-Cuyar, K. Murata, C. Fligner, R. Dills, D. Hippe, K. R. Maravilla, *Investig Radiol.*, 2016, **51**, 447.
- [20] T. Kanda, M. Osawa, H. Oba, K. Toyoda, J. Kotoku, T. Haruyama, K. Takeshita, S. Furui, *Radiology*, 2015, **275**, 803.
- [21] Y.-X. J Wang, J. Schroeder, H. Siegmund, J.-M. Idee, N. Fretellier, G. Jestin-Majer, C. Factor, M. Deng, W. Kang, S. K Morcos, *Quant Imaging Med Surg.*, 2015, **5**, 534.
- [22] T. H Darrah, J. J Prutsman-Pfeiffer, R. J Poreda, M E. Campbell, P. V Hauschka, R. E Hannigan, *Metallomics*, 2009, **1**, 479.
- [23] M. C. Heinrich, M.K.Kuhlmann, S. Kohlbacher, M. Scheer, A.Grgic, M.B. Heckmann, M. Uder, *Radiology*, 2007, **242**, 425.
- [24] A. Galan, S. E. Cowper, R Bucala, *Current Opinion in Rheumatology*, 2006, **18**, 614.

-
- [25] R. Chen, D. Ling, L. Zhao, S. Wang, Y. Liu, R. Bai, S. Baik, Y. Zhao, C. Chen, T. Hyeon, *ACS Nano*, 2015, **9**, 12425.
- [26] D. E. Ray, J. B. Cavanagh, C.C. Nolan, S.C. Williams, *AJNR*, 1996, **17**, 365.
- [27] R. Brunjes, T. Hofmann, *Water Res.*, 2020, 182, 115966.
- [28] M. Le Fur, P. Caravan, *Metall*, 2019, **11**, 240.
- [29] C. Bazzicalupi, A. Bianchi, C. Giorgi, M. P. Clares, E. Garcia-Espana, 2012, **256**, 13.
- [30] D. Kempieńska, J. Namieśnik, A. Kot-Wasik, *Analityka: nauka i praktyka*, 2018, **1**, 44

Praca wpłynęła do Redakcji 31 stycznia 2023 r.

**WŁAŚCIWOŚCI FIZYKOCHEMICZNE,
BIOLOGICZNE I APLIKACYJNE IZOCYJANKÓW-
CZĘŚĆ I**

POCHODZENIE, OTRZYMYWANIE I REAKCJE CHEMICZNE

**PHYSICOCHEMICAL, BIOLOGICAL AND
APPLICATION PROPERTIES OF ISOCYANIDES-
PART I**

ORIGINS, DERIVATION AND CHEMICAL REACTIONS

**Marta Pawlak*, Kacper Pobłocki,
Joanna Drzeżdżon, Dagmara Jacewicz**

*Wydział Chemii Uniwersytetu Gdańskiego Katedra Technologii Środowiska,
ul. Wita Stwosza 63, 80-308 Gdańsk*

**e-mail: marta.pawlak@phdstud.ug.edu.pl*

Abstract

Wykaz stosowanych symboli i oznaczeń

Wprowadzenie

1. Struktura i właściwości fizykochemiczne izocyjanków

1.1. Naturalnie występujące izocyjanki

1.2. Syntetycznie występujące izocyjanki

2. Reakcje z udziałem izocyjanków

2.1. Przegrupowanie izocyjanków

2.2. Reakcje utleniania i redukcji

2.3. Reakcje izocyjanków z elektrofilami

2.4. Reakcje z nukleofilami

Podziękowania

Piśmiennictwo cytowane

Mgr Marta Pawlak – doktorantka Szkoły Doktorskiej Nauk Ścisłych i Przyrodniczych przy Wydziale Chemii Uniwersytetu Gdańskiego, w 2022 roku ukończyła studia magisterskie z Chemii ze specjalnością chemia biomedyczna na Uniwersytecie Gdańskim. Projekt doktorski realizuje w Katedrze Technologii Środowiska na Wydziale Chemii Uniwersytetu Gdańskiego. Jej tematyka badań skupia się na projektowaniu syntez związków koordynacyjnych, opartych na metalach grup dalszych oraz wykorzystanie ich w reakcjach oligomeryzacji. Członkini Polskiego Towarzystwa Chemicznego.



<https://orcid.org/0000-0002-3871-1313>

Lic. Kacper Pobłocki – pracę magisterską wykonuje w Katedrze Technologii Środowiska na Wydziale Chemii Uniwersytetu Gdańskiego. Jego tematyka badawcza ogniskuje się wokół projektowania syntez nowych materiałów metaloorganicznych oraz wykorzystywaniem ich jako „zielonych” prekatalizatorów w reakcji polimeryzacji olefin. Finalista Złotego Medalu Chemii organizowanego przez Instytut Chemii Fizycznej PAN w Warszawie oraz firmę DuPont. Za swoje osiągnięcia naukowe został nagrodzony wielokrotnie przez Rektora Uniwersytetu Gdańskiego, Marszałka Województwa Pomorskiego oraz Ministra Edukacji i Nauki. Członek Polskiego Towarzystwa Chemicznego, Naukowego Koła Chemików oraz Koła Naukowego Biznesu Chemicznego.



<https://orcid.org/0000-0001-6428-1495>

Dr Joanna Drzeżdżon – jest pracownikiem Katedry Technologii Środowiska Wydziału Chemii Uniwersytetu Gdańskiego. Ukończyła studia na kierunku Chemia na Wydziale Chemii UG w 2012 roku, tam również otrzymała w 2017 r. stopień doktora. Jej zainteresowania naukowe dotyczą badań nad syntezą oraz właściwościami fizykochemicznymi, katalitycznymi oraz antyoksydacyjnymi związków koordynacyjnych jonów metali przejściowych. Prowadzi badania naukowe nad katalizatorami polimeryzacji olefin, w tym z zastosowaniem zasad „zielonej chemii”. Jest współautorką ponad 50 publikacji naukowych w czasopismach o zasięgu międzynarodowym, a także 2 patentów. Członkini Polskiego Towarzystwa Chemicznego.



<https://orcid.org/0000-0002-9964-3027>

Dr hab. Dagmara Elżbieta Jacewicz, prof. nadzw. - UG urodziła się 30 września 1976 roku w Bolesławcu. Po ukończeniu szkoły podstawowej kontynuowała tamże edukację w I Liceum Ogólnokształcącym im. Władysława Broniewskiego. Studiowała na Wydziale Chemii Uniwersytetu Mikołaja Kopernika w Toruniu, gdzie w 2001 roku obroniła pracę magisterską. W tym samym roku rozpoczęła studia doktoranckie na Wydziale Chemii Uniwersytetu Gdańskiego (UG). Pracę doktorską obroniła w 2005 roku, za którą otrzymała nagrodę Oddziału Gdańskiego Polskiego Towarzystwa Chemicznego. W lipcu 2015 roku uzyskała stopień naukowy doktora habilitowanego na Wydziale Chemii UG. Od 2004 roku pracuje na Wydziale Chemii jako asystent, adiunkt i profesor nadzwyczajny (od 2016). Jej zainteresowania badawcze koncentrują się na chemii związków kompleksowych, kinetyce reakcji oraz na biosensorach molekularnych, a w szczególności na ich zastosowaniach do oznaczania tlenu azotu(IV) i tlenu węgla(IV) w materiale biologicznym jak również bada właściwości fizykochemiczne, katalityczne oligomeryzacji olefin oraz antyoksydacyjne nowo otrzymanych związków koordynacyjnych jonów metali przejściowych. Jej dorobek naukowy obejmuje ponad 100 prac naukowych, z czego 102 to publikacje wydane w czasopismach o zasięgu międzynarodowym. Jest współautorką ponad 100 komunikatów naukowych na konferencjach krajowych i międzynarodowych.



<https://orcid.org/0000-0002-6266-5193>

ABSTRACT

Isocyanides are the most unusual and unique group in organic chemistry. They possess an unusual valence structure and reactivity. Isocyanides are the only class of stable organic compounds with a formal divalent carbon, which allows them to be the subject of virtually all reactions in organic chemistry. It can be either an electrophile, a nucleophile, a carbene and a radical acceptor. We distinguish between naturally occurring and synthetically produced isocyanides. Both groups of isocyanides have become recently the subject of scientific interest.

Keywords: isocyanides, isocyanates, isonitriles, electrophile nucleophile, reactions of isocyanides

Słowa kluczowe: izocyjanki, izocyjaniany, izonitryle, elektrofil, nukleofil, reakcje izocyjanków

WYKAZ STOSOWANYCH SKRÓTÓW

Alk	– grupa alkilowa
Ar	– grupa arylowa
Bn	– grupa benzylowa
DABCO	–1,4-diazabicyklo[2.2.2]oktan
DMSO	–dimetylosulfotlenek
DCC	–N,N – dicykloheksylokarbodiimid
DFT	–(z ang. <i>density functional theory</i>)- teoria funkcjonału gęstości
LD ₅₀	– (z ang. <i>lethal dose</i>) średnia dawka, która powoduje śmierć 50% zwierząt użytych do doświadczenia po jednorazowym podaniu substancji
t-Bu	– tertbutyl
THF	–tetrahydrofuran
TMBI	–izocyjanek tetrametylobutyli
STol	– (z ang. <i>Thiooxane</i>) – sulfonyloimina

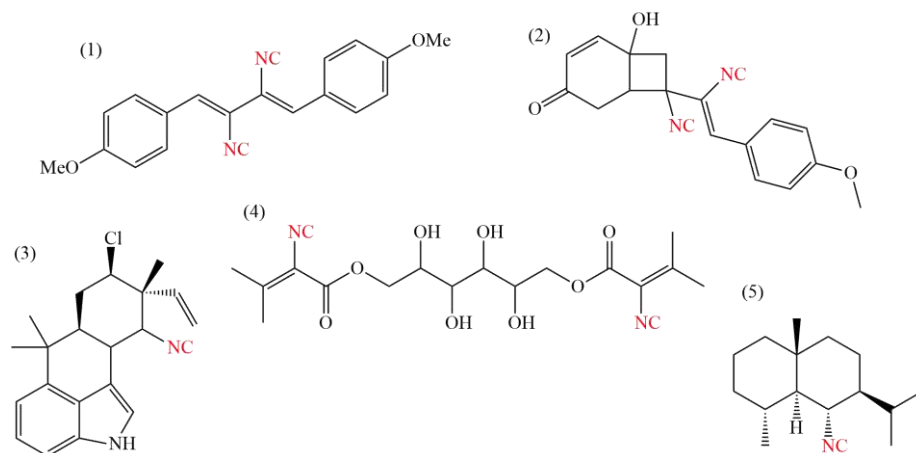
WPROWADZENIE

Izocyjanki dawniej nazywane izonitrylami, są unikalną grupą związków w chemii organicznej. Ze względu na swoją wysoką reaktywność grupa izocyjankowa różni się zasadniczo od innych grup funkcyjnych. Izocyjanki są jedyną klasą stabilnych związków organicznych z formalnie dwuwartościowym atomem węgla, co pozwala, aby atom węgla był przedmiotem praktycznie wszystkich reakcji w chemii organicznej. Może on pełnić rolę nukleofila, atakując aktywowane elektrofile, może również pełnić rolę elektrofila będąc przechwytywanym przez różne nukleofile, jako karben biorąc udział w formalnej cykloaddycji oraz jako akceptor rodnika do tworzenia produktów przejściowych reakcji rodników imidylowych. Obecność wolnej pary elektronowej na końcowym atomie węgla odpowiada za jego silne właściwości koordynacyjne z jonami metali, co pozwala na przygotowanie nieskończenie wielu związków kompleksowych. Jeśli chodzi o pochodzenie izocyjanków to mogą one zostać wytworzone syntetycznie oraz istnieje również wiele izocyjanków występujących naturalnie w organizmach roślinnych [1–3].

1. STRUKTURA I WŁAŚCIWOŚCI FIZYKOCHEMICZNE IZOCYJANKÓW

1.1. NATURALNIE WYSTĘPUJĄCE IZOCYJANKI

Wyizolowano wiele naturalnych produktów zawierających grupę izocyjankową. Pierwsze doniesienie o naturalnie występujących związkach izocyjankowych, datuje się na rok 1957, w opisanie w nim ksantocylinę, która została wyizolowana z *Penicillium notatum*. Od tego czasu odnotowano setki, a nawet tysiące naturalnie występujących izocyjanków (Rys. 1). Izocyjanki te możemy podzielić na dwie grupy, pochodzące z organizmów morskich i lądowych. Izocyjanki, które pochodzą z organizmów morskich np. wyizolowane z gąbek morskich z rzędu *Axinella*, stanowią nieco ponad połowę naturalnie występujących izocyjanków [4–6].

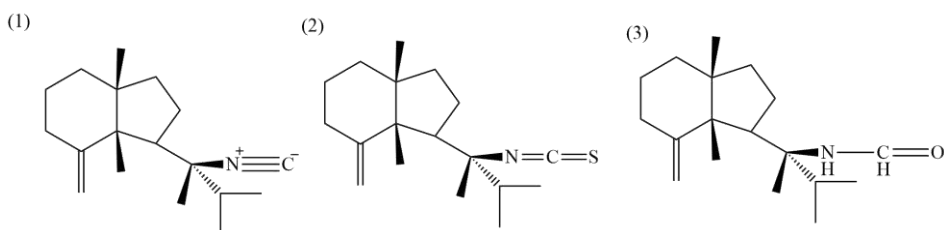


Rysunek 1. Przykłady naturalnie występujących izocyjanków (1) ksantocyлина (2) leptocyлина (3) hapalindol (4) A-23290A (5) acenthelina-1

Figure 1. Examples of naturally occurring isocyanides (1) xanthocillin (2) leptocyclin (3) hapalindole (4) A-23290A (5) acenthellin-1

Związki zawierające grupę izocyjankową, które znajdują się w organizmach morskich to w głównej mierze terpeny. Najliczniej reprezentowanymi rodzajami są seskwiterpeny oraz diterpeny [6].

W przypadku izolacji izocyjanków terpenowych, wraz z izocyjankiem izolowane są również odpowiadające mu izotiocyjanian oraz formamidowy podstawiony metabolit. Związki te występują w organizmach morskich w postaci triady oraz istnieje między nimi powiązanie, które wiąże się z biosyntezą tych związków. Potwierdzeniem takiego połączenia jest przykład - związek 1 oraz jego pochodne (Rys. 2). Izocyjanek ten został wyizolowany z gąbki morskiej *Axinella cannabina*, pobraną próbkę poddano badaniom dyfrakcji rentgenowskiej, które potwierdziły że oprócz izocyjanku wyizolowano również jego tio pochodną -związek 2. Dalsze badania pozwoliły również na sprawdzenie że w próbce w małych ilościach, obecny był również związek 3, czyli formamidowy metabolit izocyjanku [6, 7].



Rysunek 2. Związki wyizolowane z gąbek morskich *Axinella cannabina*.
Figure 2. Compounds isolated from sea sponges *Axinella cannabina*.

Diterpeny, które znajdują się w organizmach morskich najczęściej posiadają bicykliczne, tricykliczne lub tetracykliczne struktury. Wiele z nich posiada dodatkowo atom tlenu lub halogenku, w porównaniu do metabolitów seskwiterpenowych [6–8]. Fakt, że wiele produktów naturalnych jest izolowanych jako N-formamidy, świadczy o tym, że mogą być one traktowane jako prekursorzy lub produkty hydrolizy izocyjanków [6].

Drugą grupą są izocyjanki, które są wyizolowane z organizmów żyjących na lądzie. Wśród nich możemy wyróżnić trzy podgrupy. Pierwsza grupa obejmuje izocyjanidy związane z ksantocyliną X. Przedstawiciele tej grupy wyróżniają się obecnością podstawników w pierścieniach aromatycznych. Druga grupa oparta jest na strukturach cyklopentylowych. Podklasa ta różni się od pozostałych stopniem utlenienia pierwiastków w związkach oraz stopniem ich uwodnienia. Ostatnia podklasa obejmuje pozostałe „niemorskie” izocyjanki. Jeden z nich występuje w postaci zmodyfikowanej pochodnej glukozy, inny oparty jest na szkielecie indolowym, a jeszcze inny to pochodna tyrozyny zawierająca dodatkowy pierścień aromatyczny z połączony grupą izocyjankową oraz aldehydową [6,7].

Analiza struktur naturalnie występujących izocyjanków pochodzenia lądowego, które zostały dotychczas omówione w literaturze, prowadzi do hipotezy, że każdy z nich pochodzi z metabolizmu aminokwasów. Takie pochodzenie było niejasne dla cyklopentylowych izocyjanków, ale głębsze badania pozwalają na stwierdzenie, że są one pochodnymi tyrozyny. Warto zauważyć, że z wyjątkiem pochodnych tyrozyny i niektórych izocyjanków cyklopentyłu, wszystkie grupy izocyjanków w metabolitach są sprzężone z co najmniej jednym wiązaniem podwójnym [5–7].

Wiele naturalnych izocyjanków wykazuje silne działanie antybiotyczne, grzybobójcze lub przeciwnowotworowe. Izocyjanki mogą być również stosowane jako środki ochrony roślin, potencjał w tej dziedzinie został odkryty już w latach 60. ubiegłego wieku, oraz opisano go w literaturze patentowej. Przedstawiono tam działanie antybiotyczne, akarycydowe, grzybobójcze lub owadobójcze izocyjanków przy jednoczesnej niskiej toksyczności.

1.2 SYNTETYCZNIE WYSTĘPUJĄCE IZOCYJANKI

Izocyjanki zostały syntezowane po raz pierwszy w 1859 roku, przez Lieke [9], który błędnie uznał te związki chemiczne za nitryle. Próbował przekształcić domniemane nitryle w odpowiadające im kwasy karboksylowe z wykorzystaniem procesu hydrolizy, ale zamiast tego otrzymał formamidy [10].

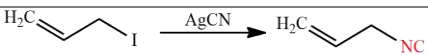
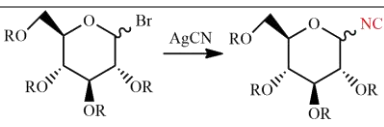

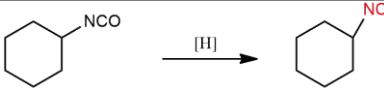
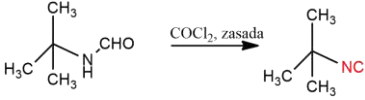
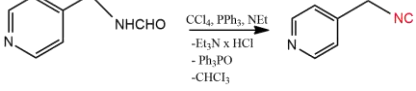
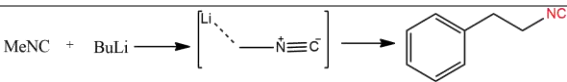
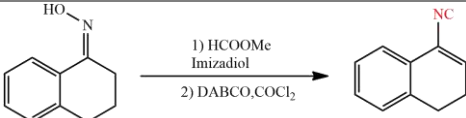
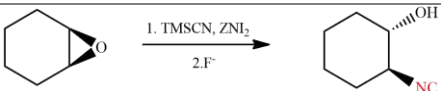
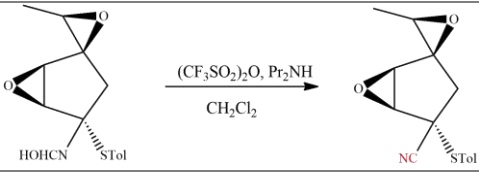
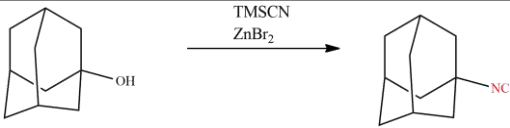
Od czasu tego wydarzenia opisano dziesiątki metod otrzymywania syntetycznych izocyjanków. Do tej pory najbardziej dogodną metodą pod względem kosztów, wydajności i nieskomplikowanej procedury syntezy jest reakcja N-formamidów z fosgenem lub z substytutami fosgeny. Drugą natomiast dogodną i korzystną metodą syntezy jest dehydratacja za pomocą POCl_3 . Już w ubiegłym wieku Gautier próbował otrzymać izocyjanki z N-formamidów, jednak zapomniał on dodać odpowiedników zasady do mieszaniny reakcyjnej, przez co izocyjanek utworzony *in situ* szybko został przekształcony z powrotem w N-formamid. Ten eksperyment pozwolił na opisanie zastosowania różnych zasad organicznych, takich jak trietyloamina, pirydyna, chinolina, 1,4-diazabicyklo[2.2.2]oktan (DABCO) lub diizopropylamina. W zależności od tego, jakie dodatkowe funkcje są obecne w grupie izocyjankowej, można skorzystać z wielu alternatywnych metod ich produkcji (Tabela 1)[10–12].

Kiedyś izocyjanki znane były głównie z nieprzyjemnego zapachu, który zmusza chemików do pracy pod dygestorium. Większość izocyjanków jest ciałami stałymi oraz jest bezwonna. Według badań toksykologicznych wykonanych w latach 60. ubiegłego wieku przez firmę Bayer AG, izocyjanki syntetyczne są nieznacznie toksyczne, poza kilkoma wyjątkami, np. 1,4-diizocyjanobutan, który jest bardzo toksyczny ($\text{LD}_{50} < 10 \text{ mg/kg}^{-1}$) [8], [12], [13].

Izocyjanki posiadają wiele cech charakterystycznych podobnych do nitryli np. moment dipolowy. Jednak nitryle są słabymi grupami koordynującymi w związkach kompleksowych, podczas gdy izocyjanki są silnymi chelatorami. Ta różnica wynika z obecności wolnej pary elektronowej na atomie węgla występującym w izocyjanku, której nie posiadają nitryle [1], [8], [13].

Chemia izocyjanków charakteryzuje się trzema właściwościami: kwasowością, addycją i łatwością tworzenia rodników. Wszystkie opisane właściwości chemiczne izocyjanków obejmują szeroki zakres zastosowań chemicznych. Izocyjanki mają silne właściwości koordynacyjne. Atom węgla zazwyczaj zapewnia koordynację z jonem metalu. Możemy wyróżnić kompleksy, które zawierają ligandy, w których w tworzenie wiązań zaangażowane są zarówno azot, węgiel, jak również takie, gdzie w jednym kompleksie zaangażowany w tworzenie wiązania jest jednocześnie azot oraz węgiel pochodzące od izocyjanku [3].

Tabela 1. Najważniejsze preparatywne metody syntezy izocyjanków wraz z przykładami [8]
 Table 1. The most important preparative methods for the synthesis of isocyanides with examples [8]

Metoda, rok odkrycia	Przykład
Lieke, 1859	
Meyer, 1866	
Gautier, 1867	Metoda cyjanku srebra, często nazywana metodą Gautiera, została po raz pierwszy opisana przez Lieke'a i Mayera
Hoffman, 1867	
Hoffmann, 1870	
Ugi, 1958	
Ugi, Weber, Gockel, 1972	Ulepszona metoda karbyloaminowa Hoffmana, w CH ₂ Cl ₂ /CHCl ₃ /H ₂ O z katalizatorem przeniesienia fazowego
Appel, 1972	
Schollkopf, 1971	
Barton, 1988	
Gassman, 1982	
Baldwin, 1990	
Kitano, 1998	

Izocyjanki są obojętne chemicznie w fizjologicznym pH wobec wody, tioli, alkoholi i amin, czyli najczęstszych grup obecnych w komórce. Reakcja z aminami może zachodzić jedynie w wyniku katalitycznej aktywacji przez jon metalu i w podwyższonej temperaturze powyżej 100°C [3], [8].

Reakcje z elektrofilami wymagają aktywacji przez protony lub inne kwasy Lewisa. Poniżej pH 5, izocyjanki ulegają procesowi hydrolizy do formamidów.

Jeśli chodzi o oddziaływanie z jonami metali, alifatyczne izocyjanki są wyraźnie bardziej σ -donorami i słabszymi π -akceptorami, co odzwierciedla ich zdolność do tworzenia kompleksów na bazie jonów metali o różnym stopniu utlenienia. Natomiast izocyjanki aromatyczne są lepszymi π -akceptorami niż izocyjanki alifatyczne, ze względu na ujemny efekt mezomeryczny zapewniony przez pierścień co pozwala na lepszą delokalizację elektronów [3], [8].

Długość wiązania azot-węgiel w izocyjanku wynosi zaledwie 1,167Å, co powoduje, że są one liniową grupą funkcyjną która może występować w dwóch głównych strukturach rezonansowych. Badania obliczeniowe wykazały, że to forma „karbenowa” jest bardziej stabilna (Rys. 3). [3], [13].

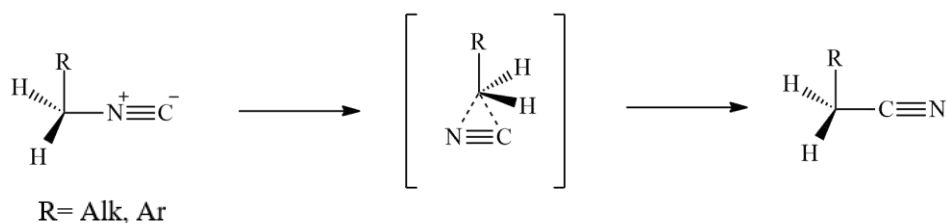


Rysunek 3. Dwie najważniejsze struktury rezonansowe jakie przyjmują izocyjanki
 Figure 3. Two most important resonance forms of isocyanide

2. REAKCJE Z UDZIAŁEM IZOCYJANKÓW

2.1 PRZEGRUPOWANIE IZOCYJANKÓW

Przegrupowanie izocyjanków polega na termicznej reorganizacji izocyjanku w cyjanek, reakcja ta została odkryta w 1873 roku przez Weitha [14] i formalnie jest to przesunięcie 1,2-kationotropowe (Rys. 4). Przez wiele lat reakcja ta stosowana była jako metoda stereoselektywnej przemiany amin w odpowiadające im nitryle. Reakcja przegrupowania posiada charakter niekatalityczny [15-17].



Rysunek 4. Schemat przesunięcia 1,2-kationotropowego
Figure 4. Scheme of cationotropic 1,2 - shift

Izomeryzacja izocyjaneków przebiega w temperaturach 200-250°C, z czasem połowicznego życia kilku godzin, w rozcieńczonych roztworach wysokowrzących rozpuszczalników. Proces ten przebiega również przy ogrzewaniu czystych izocyjaneków w temperaturze 200°C, pod zmniejszonym ciśnieniem. Na przebieg reakcji bardzo mały wpływ ma struktura zarówno alifatycznych jak i aromatycznych izocyjaneków, co pozwala na przyjęcie ogólnej procedury dla wszystkich izocyjaneków dostępnych na rynku. Niektóre grupy naukowe opisały również obecność reakcji ubocznych podczas tego procesu, które obejmują eliminację grupy cyjanekowej i redukcję izocyjaneków do węglowodorów [15-17].

Tematem cieszącym się dużym zainteresowaniem zwłaszcza w zagadnieniach teoretycznych chemii organicznej jest mechanizm procesu przegrupowania izocyjaneków. Badając mechanizm przegrupowania izocyjaneków Casanova oraz jego współpracownicy [18] doszli do kilku wniosków:

- (1) izocyjanek cyklobutyłu ulega procesowi izomeryzacji w fazie gazowej bez przegrupowania migrującej grupy szkieletowej,
- (2) izocyjanek metylu, etylu, izopropylu oraz tert-butylu ulegają procesowi izomeryzacji z bardzo podobnymi szybkościami reakcji,
- (3) szybkości reakcji izomeryzacji izocyjaneków metylu, etylu, izopropylu oraz tert-butylu były tylko nieznacznie wolniejsze niż te dla izocyjaneków fenylu, p-chlorofenylu i p-metoksyfenylu.

Wnioski te doprowadziły do stwierdzenia że procesy zrywania i tworzenia wiązań są synchroniczne i że niewielka separacja ładunków rozwija się w stanie przejściowym. W konsekwencji przegrupowanie izocyjanek-cyjanek powinno być traktowane jako proces posiadający stan przejściowy. W niektórych momentach z przesunięciem 1,2-kationotropowym może konkurować mechanizm łańcuchowy i może on dominować, podczas reakcji indukowanych światłem, przeprowadzanych w benzenie, w temperaturze pokojowej [17], [19].

Naukowcy Meier oraz Ruchardt [20] prowadzili badania chcąc zbadać zależność struktury od reaktywności dla przegrupowania izocyjanek-cyjanek. Podczas badań określili powtarzalność szybkości procesu izomeryzacji alifatycznych izocyjaneków

do nitryli w roztworze przy dodaniu inhibitorów wolnych rodników, takich jak 1,1-difenyloetylen, w celu powstrzymania konkurujących reakcji łańcuchowych. W rezultacie okazało się, że aktywności w reakcji izomeryzacji 19 pierwszorzędowych, drugorzędowych, trzeciorzędowych, cyklicznych, bicyklicznych, mostkowych, benzylowych, podstawionych izocyjanków są prawie identyczne. Wyjątek stanowił izocyjanek 9-trifenylu, który wykazywał powolne tempo przegrupowania z powodu zawady sterycznej w postaci trzech atomów wodoru ustawionych w pozycji *peri*. Doświadczenie to pozwoliło na stwierdzenie braku zależności pomiędzy szybkością reakcji a dużymi zmianami w strukturze oraz na określenie, że kąty wiązań i ograniczenia steryczne nie ulegają zamianie pomiędzy stanem podstawowym a stanem przejściowym [18], [20], [21].

Porównując reakcje izomeryzacji izocyjanków aromatycznych oraz alifatycznych możemy stwierdzić, że izocyjanek aromatyczny ulega procesowi izomeryzacji szybciej niż alifatyczny, niezależnie od obecności polarnych podstawników *para* oraz *orto*. Na przykład izocyjanek zawierający grupę fenylową ulega przegrupowaniu 3,5 razy szybciej niż izocyjanek zawierający grupę oktylową [15–17].

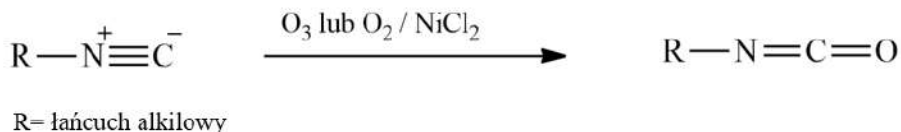
Preparatywne zastosowanie reakcji przegrupowania wymaga tłumienia reakcji ubocznych i może być przeprowadzane przez pirolizę, wydajności są wtedy prawie ilościowe i wynoszą powyżej 96% [15].

2.2. REAKCJE UTLENIANIA I REDUKCJI

Już od czasów odkrycia izocyjanków, prowadzono badania nad reakcjami ich utleniania. Jednym z głównych produktów utleniania izocyjanków są izocyjaniny. Gautier [22] wykazał, że izocyjanek metylu i izocyjanek etylu mogą być utleniane przez tlenek rtęci(II), tworząc złożoną mieszaninę, z której można wyizolować niewielką ilość izocyjanianu etylu [15], [23].

Od czasu tego odkrycia testowano różne utleniacze oraz systemy katalityczne w celu wytworzenia izocyjanianów z izocyjanków, w tym reakcję izocyjanków alkilowych z ozonem (Rys. 5). W tej reakcji ustalono, że izocyjanek o dużej masie cząsteczkowej mogą być skuteczniej przekształcane w izocyjaniny niż ich małowymiarowi odpowiedniki. Stwierdzono również, że proste sole niklu(II) mogą służyć jako katalizatory w reakcji izocyjanków z tlenem. Przykładem może być eksperyment zaobserwowany przez Deming'a oraz Novak'a [24], którzy przepuszczali tlen przez roztwór izocyjanku tert-butyłu i NiCl_2 w THF, co prowadziło do ilościowego utleniania do odpowiedniego izocyjanianu (Rys. 5). W tym przypadku autorzy uznali, że kation niklu(II) został zredukowany do kationu niklu(I) przez izocyjanek, a następnie ponownie utleniony do kationu niklu(II) przez tlen.

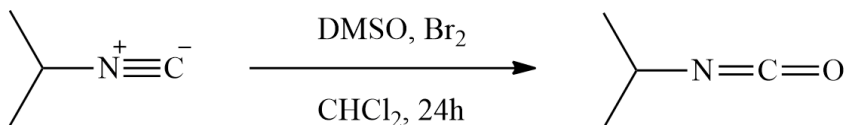
W obecności nadmiaru tlenu obserwowano utlenianie izocyjanku, natomiast katalityczna ilość tlenu sprzyjała procesowi polimeryzacji [15, 24].



Rysunek 5. Schemat reakcji izocyjanków alkilowych z ozonem lub tlenem oraz z solami niklu(II)

Figure 5. Scheme of reactions of alkyl isocyanides with ozone or oxygen and nickel(II) salts

Johnson i Daughetee [23] opisali utlenianie izopropyloicyjanku i fenyloizocyjanku za pomocą dimetylosulfotlenku (DMSO) w obecności chlorowców (Rys. 6). Dodanie 5 moli halogenków (bromu, jodu lub chloru) do równomolowej mieszaniny izopropyloicyjanku i DMSO w chloroformie w podwyższonej temperaturze prowadziło do tworzenia się izocyjanianu izopropylowego i siarczku dimetylowego. Z fenyloizocyjanku powstawał również fenyloizocyjanian z bromem i DMSO. Ta sama grupa naukowa zaproponowała również utleniacz w postaci N-tlenku pirydyny w obecności jodu. Szczegółowo zbadano utlenianie izopropyloicyjanku i izocyjanków aromatycznych. Jednak N-tlenek pirydyny nie reagował z izocyjankami bez obecności halogenku. Dopiero po usunięciu odpowiednich soli możliwe było otrzymanie docelowych izocyjanków [15, 23].



Rysunek 6. Schemat utleniania izopropyloizocyjanku za pomocą sulfotlenku dimetylu (DMSO) w obecności chlorowców

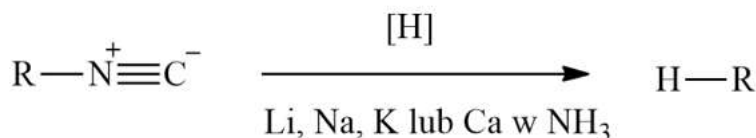
Figure 6. Scheme of oxidation of isopropylisocyanide and with dimethyl sulfoxide (DMSO) in the presence of halogens

W literaturze przedstawiane są również sposoby utleniania izocyjanków do izotiocyanianów z wykorzystaniem selenu jako katalizatora. Pomimo początkowych trudności ze znalezieniem związków, które będą utleniać izocyjanki, w ciągu ostatnich dwóch dekad zostało wprowadzonych kilka nowych metod katalitycznych, pozwalających na transformację izocyjanków w izotiocyaniany. Później wykazano, że również tellur może pełnić rolę katalizatora w powstawaniu izotiocyanianów, jego aktywność okazała się niezwykle wysoka i znacznie przewyższała aktywność

seleniu. Niestety, toksyczność telluru i seleniu, ogranicza praktyczne zastosowanie tych metod w syntezach organicznych [15].

Redukcja izocyjaników prowadzi do powstania trzech głównych produktów: amin drugorzędowych, amin pierwszorzędowych oraz węglowodorów. Reakcja deaminacji za pomocą izocyjaników jest interesująca z punktu widzenia syntezy organicznej, natomiast tworzenie pierwszo- i drugorzędowych amin może być szerzej wykorzystywane w dziedzinie biochemii [15].

Pierwszym odkryciem związanym z redukcją izocyjaników była obserwacja Ugi'ego oraz Bodesheim'ego [27] o ilościowej redukcji izocyjaników do odpowiadających im węglowodorów przez roztwory metali (litu, sodu, potasu, wapnia) w ciekłym amoniaku (Rys. 7) oraz hipoteza, że izocyjanek jest w stanie przyjąć dwa elektrony w procesie jedno- lub dwuetapowym po czym nastąpi rozerwanie wiązania C-N [15, 27].



R= łańcuch alkilowy

Rysunek 7. Redukcja izocyjaników do odpowiadających im węglowodorów roztworami metali w ciekłym amoniaku

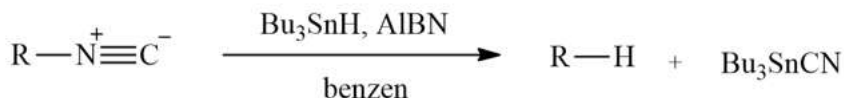
Figure 7. Reduction of isocyanides to their corresponding hydrocarbons by solutions of metals in liquid ammonia

W późniejszym czasie Buchner i Dufaux [28] stwierdzili, że redukcyjne rozszczepienie izocyjaników zachodzi nie tylko w ciekłym amoniaku, ale również przy zastosowaniu THF jako rozpuszczalnika. Autorzy przedstawili dwuetapowy mechanizm, w którym przyjęcie pierwszego elektronu przez izocyjanek, prowadziło do powstania pośredniego anionu rodnikowego, który mógł przyjąć drugi elektron, to z kolei prowadziło do powstania pośredniego karboanionu i jonów cyjanekowych [15].

W literaturze [10] zostało przedstawione również alternatywne medium redukujące, naftalenidek sodowy w 1,2-dimetoksyetanie (DME). Metoda wykorzystująca to medium, pozwala na przekształcenie zarówno aromatycznych, jak i alifatycznych amin pierwszorzędowych do węglowodorów za pośrednictwem izocyjaników, w wygodny i wydajny sposób.

Jednakże wszystkie metody redukcji, w których wykorzystuje się rozpuszczalniki zazwyczaj prowadzą do powstania racemicznego produktu z chiralnego izocyjaniku.

Została opisana również redukcja rodnikowa izocyjanków alifatycznych przez woderek tributyllocyny(IV), która może być stosowana do deaminacji wielu różnych amin (Rys. 8).

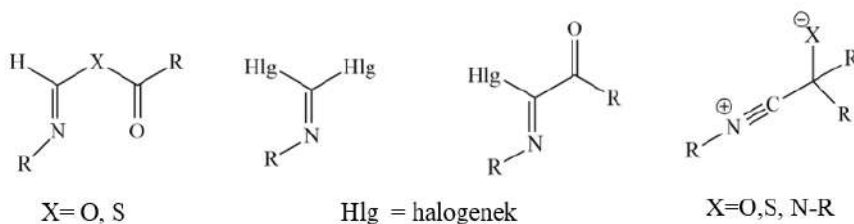


R= Bn(97% wydajności), c-heksyl (47% wydajności), t-Bu (45% wydajności)

Rysunek 8. Redukcja rodnikowa izocyjanków alifatycznych przez woderek tributyllocyny(IV)
Figure 8. Radical reduction of aliphatic isocyanides by tributyltin(IV) hydride

2.3. REAKCJE Z ELEKTROFILAMI

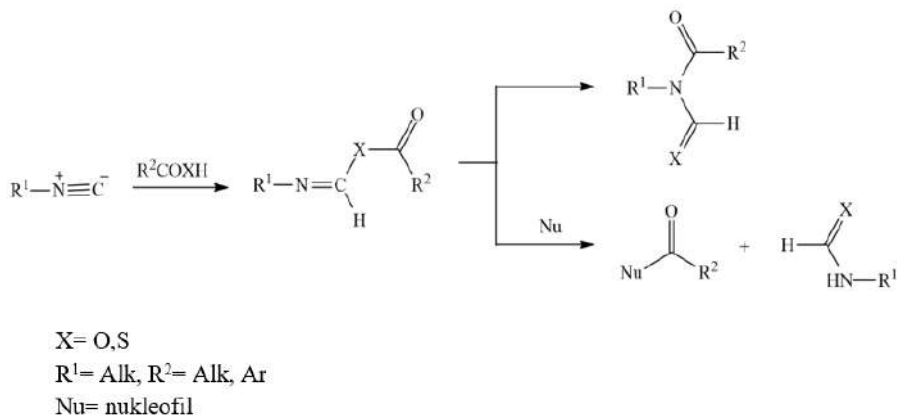
Cechą charakterystyczną elektrofilowej addycji do grupy izocyjankowej jest powstawanie wysoce reaktywnych O- i S-acylowych izoimidów, dihalogenoizocyjanków, halogenków imidolowych oraz amfijonowych produktów pośrednich (Rys. 9), które mogą dalej reagować z różnymi odczynnikami nukleofilowymi, powodując w ten sposób powstanie możliwości dla nowych reakcji syntezy. Półprodukty powstałe w wyniku tej addycji mogą być wykorzystane w syntezie związków heterocyklicznych w przypadku wewnątrzcząsteczkowych transformacji lub do projektowania nowych reakcji wieloskładnikowych w przypadku reakcji międzycząsteczkowych [15], [29].



Rysunek 9. Produkty pośrednie reakcji izocyjanków z elektrofili.
Figure 9. Intermediates in reaction of isocyanides with electrophiles

Przykładami reakcji z udziałem izocyjanków oraz elektrofili, mogą być reakcje z kwasami, reakcje z halogenkami, reakcje z aktywowanymi alkenami oraz alkanami, a także reakcje z związkami karbonylowymi oraz iminami [15].

Izocyjanki reagując z kwasami tworzą wysoce reaktywne O-acylowe izoimidy, które są kluczowymi związkami pośrednimi we wszystkich reakcjach izocyjanków z kwasami karboksylowymi. W zależności od warunków reakcji i struktury izocyjanku, w wyniku tej reakcji mogą powstawać różne rodzaje amidów. Dodając nadmiar kwasu karboksylowego względem izocyjanku można otrzymać symetryczny bezwodnik kwasu karboksylowego i formamidu [8]. Danishefsky i jego współpracownicy [30] wykazali, że pod wpływem ogrzewania mikrofalowego w temperaturze 150°C w CHCl_3 , reakcja ta może prowadzić do powstania amidów, nie posiadających podstawników, poprzez migrację grupy acylowej i zapewnić wydajniejsze tworzenie wiązań amidowych (Rys. 10) [31].



Rysunek 10. Reakcja zaproponowana przez Danishefski'ego
 Figure 10. A reaction proposed by Danishefski

Istnieją również S-acylowe izotioamidy, które generowane są w reakcjach izocyjanków z tiooctanami i są znacznie bardziej reaktywne niż ich oksy analogi i w konsekwencji, odpowiadające im przegrupowanie przebiega znacznie szybciej. Obecnie, reakcje S-acylowych izotioimidów z aminami prowadzi się w temperaturze pokojowej w dichlorometanie, w tym przypadku izocyjanki nie są włączane do struktury finalnej, lecz służą jako czynnik aktywujący, np. jak N,N- dicykloheksylokarbodiimid (DCC). W związku z tym, metodę tą można uznać za znaczący postęp w zrozumieniu budowy wiązań amidowych [29].

Zarówno O- jak i S- półprodukty mogą reagować z alkoholami, a także z aminami pierwszo- i drugorzędowymi, tworząc różne estry i amidy z dobrą wydajnością. Jeszcze większe wrażenie zrobił sukces tej metody w wytwarzaniu amidu trzeciorzędowego [15].

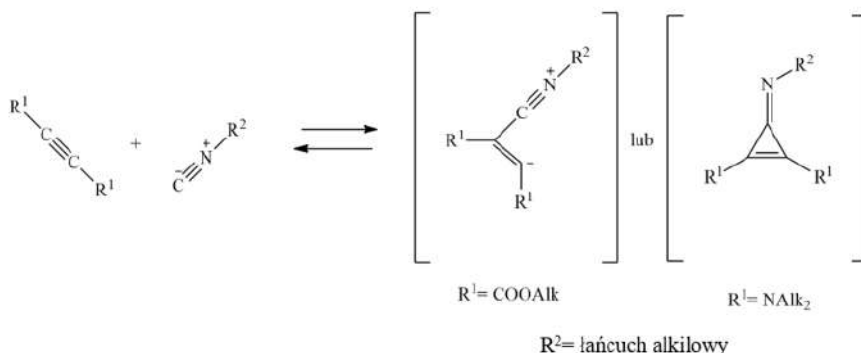
Inne kwasy reagują z izocyjankami w podobny sposób, prowadząc do powstania różnych związków heterocyklicznych. [15].

Reakcje izocyjanków z halogenkami zostały odkryte w 1892 roku, dzięki opracowaniu przez Nefa [31] aromatycznych dichlorków izocyjanu, w reakcji aromatycznych izocyjanków z chlorem w roztworze zimnego chloroformu. Aktualnie opracowanych zostało wiele bardziej dogodnych metod syntezy tych związków. Chociaż przez wiele lat chlorowanie izocyjanków było uważano za reakcję egzotyczną, której praktyczne zastosowanie w syntezie organicznej ma poważne ograniczenia, sytuacja zmieniła się po wprowadzeniu dogodnych metod otrzymywania izocyjanków [15].

Dihalogenoizocyjanki są stosunkowo stabilnymi pochodnymi, które mogą być izolowane po dodaniu chloru lub bromu do roztworu izocyjanków. Reakcja przebiega wydajnie, zarówno z aromatycznymi i alifatycznymi izocyjankami oraz zawierającymi zawadę sterczyną czy nawet elektrofilowymi. Obecność dwóch atomów halogenu aktywuje wiązanie podwójne C=N w kierunku ataku nukleofilowego, a ewentualne addycje zachodzą w sposób sekwencyjny. W związku z tym związki te mogą stanowić podstawę do reakcji domino lub tandemowych, w których kilka etapów jest wykonywanych jako jeden proces, bez konieczności izolacji jakichkolwiek produktów pośrednich [31].

Podobnie jak w przypadku chlorków acylowych, inne związki zawierające halogen reagują z izocyjankami, tworząc niestabilne produkty pośrednie, które w większości przypadków ulegają dalszej cyklizacji. Na tej metodologii oparto wiele ścieżek syntetycznych [34].

Reakcje izocyjanków z alkenami i alkinami są możliwe dzięki obecności atomu węgla posiadającego wolną parę elektronową w strukturze grupy izocyjankowej, umożliwiającego udział tej grupy w różnych typach cykloaddycji jako partner 1,1-dipolarny. W przypadku związków z aktywowanymi wiązaniami podwójnymi i potrójnymi, taka cykloaddycja może prowadzić do cyklopropenów (Rys. 11) [34, 35].



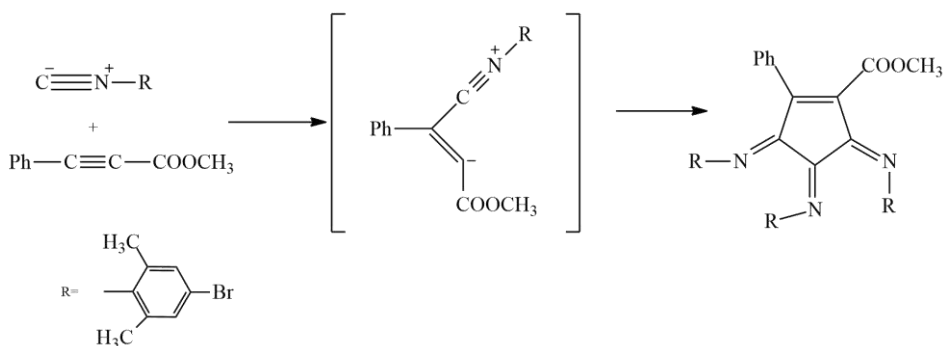
Rysunek 11. Cykloaddycja związków z aktywowanymi wiązaniami potrójnymi
Figure 11. Cycloaddition of compounds with activated triple bonds

Alkeny zawierające grupę aryłową oraz grupę alkilową wykazują obojętność wobec izocyjanków pod wpływem ogrzewania. Istnieje jednak doniesienie, w którym postuluje się, że cyklopropeniminy są produktem reakcji pomiędzy izocyjankami aryłowymi, posiadającymi podstawniki dezaktywujące, a bogatymi w elektrony alkinami. Zgodnie z tymi danymi, obecność podstawników dezaktywujących w pierścieniu aromatycznym ma tendencję do przyspieszania cykloaddycji, tak że diamino – podstawione alkiny będą przyjmować izocyjanki znacznie szybciej niż monoamino - podstawione alkany [34].

Badania teoretyczne z wykorzystaniem funkcjonalnej teorii gęstości (DFT) wykazały stopniowy charakter tej reakcji, w której etapem determinującym szybkość jest addycja grupy izocyjankowej do atomu węgla alkinu, co prowadzi do powstania amfijonowego półproduktu. Drugim etapem jest zamknięcie pierścienia w celu otrzymania produktu końcowego (cyklopropenimina) [35].

Należy tu zaznaczyć, że pomimo wyjątkowej możliwości tej reakcji, brak jest obecnie danych dotyczących jej praktycznego wykorzystania w syntezie organicznej, głównie ze względu na niskie wydajności produktów oraz słabą powtarzalność wyników. Niemniej jednak, wieloskładnikowe reakcje, które zostały odkryte na podstawie tej chemii są znacznie bardziej obiecujące syntetyczne niż początkowe reakcje dwuskładnikowe [15].

Alkiny posiadające podstawniki dezaktywujące mogą służyć jako inicjator reakcji oligomeryzacji. W konsekwencji, oligomeryzacja 4-bromo-2,6-dimetylo-fenyloizocyjanku w obecności 3-fenylopropionianu metylu została zaobserwowana przez Takizawę i współpracowników [36]. W rezultacie, pochodne cyklopentanu zostały wyizolowane z 41% wydajnością (Rys. 12) [36].



Rysunek 12. Oligomeryzacja 4-bromo-2,6-dimetylo-fenyloizocyjanku w obecności 3-fenylopropionianu metylu

Figure 12. Oligomerization of 4-bromo-2,6-dimethyl-phenylisocyanide in the presence of methyl 3-phenylpropionate

Podobnie jak alkeny, alkiny posiadające podstawniki o ujemnym efekcie mezomerycznym mogą służyć jako inicjatory w oligomeryzacji izocyjanków, z wysoką selektywnością. W tym rodzaju oligomeryzacji inicjator tworzy wiązanie chemiczne w strukturze finalnej, co otwiera drogę do syntezy produktów o różnych stosunkach inicjatora do izocyjanku [2].

Ostatnim rodzajem reakcji są reakcje izocyjanków ze związkami karbonylowymi. Znane są różne alifatyczne i aromatyczne aldehydy i ketony, które ulegają cyklizacji z izocyjankami, w obecności katalitycznych ilości kwasów Lewisa, takich jak BF_3 . Addycja ta obejmuje zazwyczaj oddziaływania trzech i więcej cząsteczek z różnymi ekwiwalentami związków karbonylowych i izocyjanków. Najczęściej spotykany typ tych reakcji charakteryzuje się addycją dwóch cząsteczek izocyjanku cząsteczek do jednego wiązania $\text{C}=\text{O}$ [2].

Preparatywne zastosowanie tej chemii wymaga jednak tłumienia reakcji ubocznych, co w większości przypadków nie jest możliwe [15].

2.4. REAKCJE Z NUKLEOFILAMI

Reakcje izocyjanków z nukleofilami są ważnym narzędziem w syntezie organicznej, zastosowanie głównie znalazły reakcje transformacji wewnątrzcząsteczkowych [15].

Reakcje międzycząsteczkowe z wykorzystaniem izocyjanków najczęściej polegają na addycji izocyjanków do wiązania węgiel-metal, w tej reakcji używane są Li, Mg i Ca. Reakcje te nie są jednak szeroko opisane w literaturze [15].

Powszechnie wiadomo że izocyjanki wykazują kilka cech, które ograniczają ich praktyczne zastosowanie w syntezie organicznej. Ich wadą jest posiadanie efektu indukcyjnego, który zwiększa kwasowość wiązania C-H przy atomie α w izocyjankach alifatycznych oraz kwasowość grupy *orto*-metylowej w izocyjankach aromatycznych [15], [37].

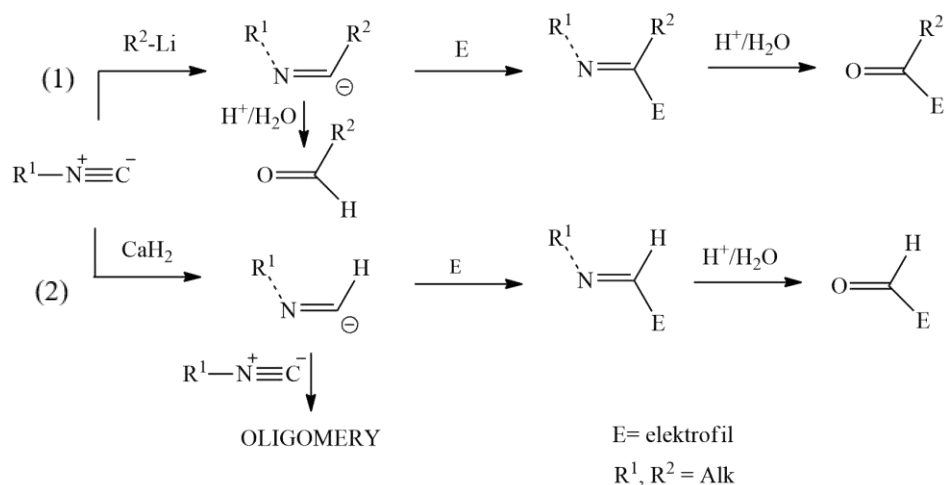
Dlatego ze względu na konkurencyjną reakcję deprotonacji, tylko ograniczone typy izocyjanków mogą być stosowane w reakcjach z nukleofilami, należą do nich 2,6-dipodstawione izocyjanki arylowe, 1,2-dizocyjanoaren oraz izocyjanki o zwiększonej elektrofilowości [38].

Reakcje izocyjanków z nukleofilami możemy podzielić na dwie grupy: reakcje ze związkami organometalicznymi oraz reakcje z wodorotlenkami, alkoholami i aminami [39].

Reakcje ze związkami organometalicznymi polegają na addycji tych związków do izocyjanku. Przykładami mogą być opisane przez Ugi'ego oraz Walborsky'ego, odczynniki Grignarda, które mogą być poddane reakcji z izocyjankiem w celu otrzymania odpowiednich aldymin magnezowych z dobrą wydajnością.

Izocyjanek tetrametylobutyłu (TMBI) nazywany odczynnikiem Walbrosky'ego, może służyć jako reagent do syntezy związków karbonylowych. Addycja alkilolitów do tego izocyjanu prowadzi do powstania aldimin litowych. Związki te służą jako wszechstronne odpowiedniki anionów acylowych. Powstałe aldiminy następnie poddaje się działaniu różnych związków organicznych i hydrolizie, aby otrzymać odpowiedni związek karbonylowy (Rys. 13) [39, 40].

Oprócz tych dwóch przykładów dodanie wodoroku metalu do izocyjanu powoduje również wytworzenie syntetycznego odpowiednika anionu formylowego, który jest ważnym blokiem budulcowym w syntezie organicznej (Rys. 13) [39, 40].



Rysunek 13. (1) Addycja alkilolitu do TMBI, oraz przekształcenie do odpowiednich związków karbonylowych

(2) Dodanie wodoroku metalu do funkcji izocyjanu

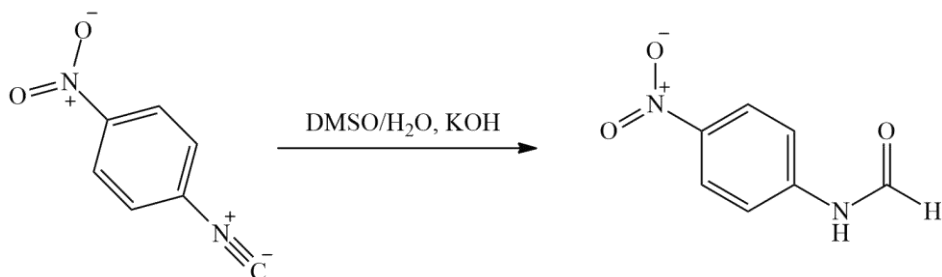
Figure 13. (1) Alkylolithium addition to TMBI, and conversion to the corresponding carbonyl compounds

(2) Addition of metal hydride to isocyanide function

W reakcjach izocyjaneków z wodorotlenkami, alkoholami oraz aminami, izocyjaniki są obojętne wobec tych związków. Jednakże, izocyjaniki aromatyczne zawierające podstawniki dezaktywujące, izocyjanozyny i związki pokrewne ulegają tym przemianom bez aktywacji grupy izocyjanekowej. Wybór izocyjaneków o zwiększonej elektrofilowości jest ograniczony, ponieważ reagenty tego typu ulegają spontanicznej, niekatalizowanej polimeryzacji, a zatem należy określić optymalne połączenie wysokiej elektrofilowości i stabilności dla praktycznego wykorzystania tych odczynników. Najpopularniejszymi izocyjanekami o zwiększonej elektrofilowości są 4-nitro- i 2-cyanoizocyjaniki, 2-cyanoizocyjanobenzen, 2- i 3-izocyjanopirydyna, izocyjanotriazyny oraz 1,2-di-izocyjanobenzen [38, 41].

Tak więc, w przeciwieństwie do innych aromatycznych izocyjaneków, 4-nitroizocyjanobenzen reaguje z wodorotlenkami w wodnym DMSO (Rys. 14). Można

uznać tę reakcję jako ważny dowód na zauważalne zmiany w reaktywności grupy izocyjankowej [38, 41].



Rysunek 14. Schemat reakcji 4-nitro-izocyjanobenzenu z wodorotlenkami w mieszaninie DMSO/woda
Figure 14. 4-nitro-Isocyanobenzene reaction with hydroxide in a DMSO/water mixture

UWAGI KOŃCOWE

Izocyjanki posiadają właściwości, które czynią je unikalną grupą w chemii organicznej. W ich strukturze występuje atom węgla, który formalnie jest dwuwartościowy. Pozwala to na udział tych związków w większości reakcjach w chemii organicznej. Mogą one być jednocześnie elektrofilami, nukleofilami lub karbenami. Dzięki temu biorą one udział w reakcjach przegrupowania, redukcji i utleniania, reakcjach z elektrofilami, reakcjach z nukleofilami oraz reakcjach polimeryzacji. Wiele z tych reakcji otwiera nowe możliwości w chemii organicznej oraz jest podstawą aby istniejące już reakcje mogły zostać przeprowadzone.

Pomimo iż niektóre reakcje z udziałem izocyjanków zostały odkryte ponad 100 lat temu, w ciągu ostatnich dwóch dekad pojawiło się wiele nowatorskich reakcji, które stawiają podstawę do spopularyzowania tej grupy związków. Bogaty zasób reakcji w jakich mogą brać udział izocyjanki pozwala na zastosowanie ich w projektowaniu syntez zarówno leków, polimerów oraz wielu produktów codziennego użytku. Pozwalają również na uproszczenie wielu istniejących do tej pory reakcji w chemii organicznej. Dlatego, bardzo ważne jest aby uświadamiać chemików oraz naukowców zajmujących się innymi dziedzinami o potencjalnym wykorzystaniu tych związków. Reakcje izocyjanków są obszarem, który cały czas się rozwija i może zapewnić dostęp do wielu nowych metod syntezy innych związków organicznych.

Tabela 2. Podsumowanie zastosowania reakcji z udziałem izocyjanek

Table 2. Summarizing the use of reactions involving isocyanides

RODZAJ REAKCJI	ZASTOSOWANIE
Przegrupowanie	Przegrupowanie izocyjanek-cyjanek można stosować jako narzędzie w syntezie organicznej, zwłaszcza w przeksztalcaniu amin w odpowiadające im nityle
Utlenianie i redukcja	Utlenianie i redukcja izocyjaneków odgrywa znaczącą rolę we współczesnej syntezie organicznej jako dogodna metoda przeksztalcania grup funkcyjnych w odpowiednie węglowodory, mocznik i tiomocznik
Reakcje z elektrofilami	Reakcje izocyjaneków z kwasami są użyteczne w syntezie organicznej, przede wszystkim jako metoda konstruowania wiązań amidowych i ich odpowiedników. Reakcje izocyjaneków z halogenkami mogą stanowić podstawę do przemiany procesów wieloetapowych w reakcje jednoetapowe, bez konieczności izolacji produktów pośrednich. Reakcje izocyjaneków z alkenami mogą stanowić dobre źródło do identyfikacji nowych produktów reakcji wieloskładnikowych Reakcje izocyjaneków ze związkami karbonylowymi stanowią narzędzie do syntezy czterocząłkowych związków heterocyklicznych i indoli.
Reakcje z nukleofilami	Reakcje związkami organometalicznymi mogą zapewnić dostęp do dużej różnorodności aldehydów, które mogą być wykorzystane jako zamaskowane aniony acylowe lub formylowe.

PIŚMIENNICTWO CYTOWANE

- [1] G.C. Tron, *Chemie International Edition* 2012, **51**, 12659
- [2] V. Nenajdenko John Wiley & Sons, 2012
- [3] A. Massarotti, F. Brunelli, S. Aprile, M. Giustiniano, G.C. Tron, *Chemical Review* 2021, **121**, 10742
- [4] M.J. Garson, J.S. Simpson, *Natural Product Reports* 2004, **21**, 164
- [5] X. Zhang, L. Evanno, E. Poupon, *The Journal of Organic Chemistry*, 2020, 1919
- [6] M.S. Edenborough, R.B. Herbert, *Natural Product Reports* 1998, **5**, 229
- [7] P.J. Scheuer, *Accounts of chemical research*, 1992, **25**, 433
- [8] A. Dömling, I. Ugi, *Angewandte Chemie* 2000, **39**, 3168
- [9] W. Lieke, Ueber das Cyanallyl. *Annalen der Chemie und Pharmacie* 1859, **112**, 316
- [10] H.M. Walborsky, G.E. Niznik *The Journal of Organic Chemistry* 1972, **37**, 187
- [11] R. Obrecht, R. Herrmann, I. Ugi, *Synthesis (Stuttg)* 1985, **400**
- [12] K. Matsumoto, T. Moriya, M. Suzuki, *Journal of Synthetic Organic Chemistry, Japan*, 1985, **43**, 764
- [13] P. Patil, M. Ahmadian-Moghaddam, A. Dömling. *Green Chemistry* 2020, **22**, 6902
- [14] W. Weith, *Gesellschaft* 1873, **6**, 210

- [15] M.A. Mironov, *Applications in Synthesis and Material Science*, 2012, 35
- [16] C. Rüchardt, M. Meier, K. Haaf, J. Pakusch. *Angewandte Chemie International Edition in English* 1991, **30**, 893
- [17] G.W. Van Dine, R. Hoffmann *Journal of the American Chemical Society*, 1968, **90**, 3227
- [18] J. Casanova Jr, N.D. Werner, R.E Schuster, *Journal of Organic Chemistry*, 1966, **31**, 3473
- [19] M. Meier, C. Rüchardt, *Tetrahedron Lett* 1983, **24**, 4671
- [20] M. Meier, B. Mueller, C. Ruechardt, *The Journal of Organic Chemistry* 1987, **52**, 648
- [21] H.Y. Kang, A.N. Pae, Y.S. Cho, H.Y. Koh, B.Y. Chung, *Chemical Communications* 1997, 821
- [22] A. Gautier, *Annalen der Chemie und Pharmacie* 1869, **149**, 29
- [23] H.W. Johnson Jr, P.H. Daughetee Jr, *The Journal of Organic Chemistry*, 1964, **29**, 246
- [24] T.J. Deming, B.M Novak, *Journal of the American Chemical Society*, 1993, **115**, 9101
- [25] D. Prosperì, *Synlett* 2006, 0786
- [26] J. Hiebl, E. Zbiral, *Liebigs Annalen der Chemie*. 1988, 765
- [27] I.Ugi, F.Bodesheim, *Chemische Berichte* 1961, **94**, 1157
- [28] W. Büchner, R. Dufaux, *Helvetica Chimica Acta*, 1966, **49**, 1145
- [29] P.A.S. Smith, N.W. Kalenda, *The Journal of Organic Chemistry* 1958, **23**, 1599
- [30] X. Li, Y. Yuan, W.F. Berkowitz, L.J. Todaro, S.J. Danishefsky, *Journal of the American Chemical Society*, 2008, **130**, 13222
- [31] U. J Nef, *Justus Liebigs Annalen der Chemie*, 1892, **270**, 267
- [32] Y. Rao, X. Li, S.J. Danishefsky, *Journal of the American Chemical Society*, 2009, **131**, 12924
- [33] X.Wu, J.L. Stockdill, P. Wang, S.J. Danishefsky, *Journal of the American Chemical Society* 2010, **132**, 4098
- [34] L.T. Nguyen, T.N. Le, F. De, *Journal of the American Chemical Society* 1999, **121**, 5992
- [35] T.Livinghouse, *Tetrahedron* 1999, **55**, 9947
- [36] T. Takizawz, N. Obata, Y. Suzuki, T. Yanagida, *Tetrahedron Letter* 10, 3407
- [37] T. Saegusa, I. Yoshihiko. *Synthesis (Stuttg)* 1975, 291
- [38] D. Cunningham, G.J. Buist, S.R. Arkle, *Journal of the Chemical Society, Perkin Transactions 2* 1991, **5**, 89
- [39] H.M. Walborsky, W.H. Morrison III, G.E Niznik., *Journal of the American Chemical Society*, 1970, **92**, 6675
- [40] M.J. Marks, H.M. Walborsky, *The Journal of Organic Chemistry* 1982, **47**, 52
- [41] D.H.R. Barton, N. Ozbalik, B. Vacher, *Tetrahedron* 1988, **44**, 3501

Praca wpłynęła do Redakcji 31 stycznia 2023 r.

WŁAŚCIWOŚCI FIZYKOCHEMICZNE, BIOLOGICZNE I APLIKACYJNE IZOCYJANKÓW - CZĘŚĆ II

ZASTOSOWANIE W MEDYCYNIE I MATERIAŁOZNAWSTWIE

PHYSICOCHEMICAL, BIOLOGICAL
AND APPLICATION PROPERTIES OF ISOCYANIDES
- PART II

MEDICAL AND MATERIALS SCIENCE APPLICATIONS

**Marta Pawlak*, Kacper Pobłocki,
Joanna Drzeżdżon, Dagmara Jacewicz**

*Wydział Chemii Uniwersytetu Gdańskiego Katedra Technologii Środowiska,
ul. Wita Stwosza 63, 80-308 Gdańsk
e-mail: marta.pawlak@phdstud.ug.edu.pl

Abstrakt

Wykaz stosowanych symboli i oznaczeń

Wprowadzenie

1. Medyczne zastosowanie izocyjanków

1.1. Aktywność biologiczna syntetycznych izocyjanków

1.2. Interakcje z metaloproteinami

1.3. Wykorzystanie reakcji izocyjanków w syntezie leków

2. Właściwości aplikacyjne izocyjanków- otrzymywanie polimerów

Uwagi końcowe

Podziękowania

Piśmiennictwo cytowane

Mgr Marta Pawlak – doktorantka Szkoły Doktorskiej Nauk Ścisłych i Przyrodniczych przy Wydziale Chemii Uniwersytetu Gdańskiego, w 2022 roku ukończyła studia magisterskie z Chemii ze specjalnością chemia biomedyczna na Uniwersytecie Gdańskim. Projekt doktorski realizuje w Katedrze Technologii Środowiska na Wydziale Chemii Uniwersytetu Gdańskiego. Jej tematyka badań skupia się na projektowaniu syntez związków koordynacyjnych, opartych na metalach grup dalszych oraz wykorzystanie ich w reakcjach oligomeryzacji. Członkini Polskiego Towarzystwa Chemicznego.



<https://orcid.org/0000-0002-3871-1313>

Lic. Kacper Pobłocki – pracę magisterską wykonuje w Katedrze Technologii Środowiska na Wydziale Chemii Uniwersytetu Gdańskiego. Jego tematyka badawcza ogniskuje się wokół projektowania syntez nowych materiałów metaloorganicznych oraz wykorzystywaniem ich jako „zielonych” prekatalizatorów w zrównoważonym procesie polimeryzacji olefin. Finalista Złotego Medalu Chemii organizowanego przez Instytut Chemii Fizycznej PAN w Warszawie oraz firmę DuPont. Za swoje osiągnięcia naukowe został nagrodzony wielokrotnie przez Rektora Uniwersytetu Gdańskiego, Marszałka Województwa Pomorskiego oraz Ministra Edukacji i Nauki. Członek Polskiego Towarzystwa Chemicznego, Naukowego Koła Chemików oraz Koła Naukowego Biznesu Chemicznego.



<https://orcid.org/0000-0001-6428-1495>

Dr Joanna Drzeżdżon – jest pracownikiem Katedry Technologii Środowiska Wydziału Chemii Uniwersytetu Gdańskiego. Ukończyła studia na kierunku Chemia na Wydziale Chemii UG w 2012 roku, tam również otrzymała w 2017 r. stopień doktora. Jej zainteresowania naukowe dotyczą badań nad syntezą oraz właściwościami fizykochemicznymi, katalitycznymi oraz antyoksydacyjnymi związków koordynacyjnych jonów metali przejściowych. Prowadzi badania naukowe nad katalizatorami polimeryzacji olefin, w tym z zastosowaniem zasad „zielonej chemii”. Jest współautorką ponad 50 publikacji naukowych w czasopismach o zasięgu międzynarodowym, a także 2 patentów. Członkini Polskiego Towarzystwa Chemicznego.



<https://orcid.org/0000-0002-9964-3027>

Dr hab. Dagmara Elżbieta Jacewicz, prof. nadzw. UG – urodziła się 30 września 1976 roku w Bolesławcu. Po ukończeniu szkoły podstawowej kontynuowała tamże edukację w I Liceum Ogólnokształcącym im. Władysława Broniewskiego. Studiowała na Wydziale Chemii Uniwersytetu Mikołaja Kopernika w Toruniu, gdzie w 2001 roku obroniła pracę magisterską. W tym samym roku rozpoczęła studia doktoranckie na Wydziale Chemii Uniwersytetu Gdańskiego (UG). Pracę doktorską obroniła w 2005 roku, za którą otrzymała nagrodę Oddziału Gdańskiego Polskiego Towarzystwa Chemicznego. W lipcu 2015 roku uzyskała stopień naukowy doktora habilitowanego na Wydziale Chemii UG. Od 2004 roku pracuje na Wydziale Chemii jako asystent, adiunkt i profesor nadzwyczajny (od 2016). Jej zainteresowania badawcze koncentrują się na chemii związków kompleksowych, kinetyce reakcji oraz na biosensorach molekularnych, a w szczególności na ich zastosowaniach do oznaczania tlenu azotu(IV) i tlenu węgla(IV) w materiale biologicznym jak również bada właściwościami fizykochemiczne, katalityczne oligomeryzacji olefin oraz antyoksydacyjne nowo otrzymanych związków koordynacyjnych jonów metali przejściowych. Jej dorobek naukowy obejmuje ponad 100 prac naukowych, z czego 100 to publikacje wydane w czasopismach o zasięgu międzynarodowym. Jest współautorką ponad 100 komunikatów naukowych na konferencjach krajowych i międzynarodowych.



<https://orcid.org/0000-0002-6266-5193>

ABSTRACT

Isocyanides are compounds with a triple bond between a nitrogen atom and a carbon atom. Thanks to this structure, there is an electron lone pair on the carbon atom, which allows these compounds to participate in many reactions in organic chemistry. Due to their properties and the number of reactions in which they can participate, this group has been applied in medicine. Both natural and synthetic isocyanides have antifungal, antibacterial, antimalarial, antiviral and anticancer properties. The reactions involving them allow for a much simpler and faster synthesis of many pharmaceuticals. In addition, these compounds have application properties, making it possible to obtain polymers. Despite the polymerization of these compounds raising many objections, many polymeric materials based on isocyanides have found applications both in science and in everyday life.

Keywords: isocyanides, medicine, pharmaceuticals, polymers, IBPs

Słowa kluczowe: izocyjanki, medycyna, farmaceutyki, polimery, IBPs

WYKAZ STOSOWANYCH SKRÓTÓW

IBPs	– (z ang. <i>isocyanide-based polymers</i>) – polimery na bazie izocyjaników
MCP	– wieloskładnikowe reakcje polimeryzacji
IR	– spektroskopia w podczerwieni
NMR	– spektroskopia magnetycznego rezonansu jądrowego
MIC	– minimalne stężenie hamujące
HTS	– (z ang. <i>high throughput screening</i>) - wysokowydajne badania przesiewowe
MRSA	– (z ang. <i>methicillin-resistant Staphylococcus aureus</i>) - <i>Staphylococcus aureus</i> oporny na metycylinę
VRSA	– (z ang. <i>vancomycin-resistant Staphylococcus aureus</i>) - <i>Staphylococcus aureus</i> oporne na wankomycynę
HIV	– (z ang. <i>human immunodeficiency virus</i>) - ludzki wirus niedoboru odporności
AIDS	– (z ang. <i>acquired immunodeficiency syndrome</i>) - zespół nabytego niedoboru odporności
IC ₅₀	– (z ang. <i>inhibitory concentration</i>) - medialne stężenie inhibitora hamujące w 50 % funkcje biologiczne i biochemiczne organizmów
EC ₅₀	– (z ang. <i>effective concentration</i>) – medialne stężenie skuteczne, statystycznie obliczone stężenie, które indukuje w medium środowiskowym określony efekt u 50 % organizmów doświadczalnych w określonych warunkach
K _d	– stała dysocjacji
K _i	– stała inhibicji
K _{sv}	– stała Sterna-Volmera
TosMic	– toluenosulfonylometyl
NIC	– 2-naftyloizocyjanek
CYP450	– monoksygenazy cytochromu P450
MTT	– test umożliwiający pomiar aktywności enzymów mitochondrialnych w komórce
FAD	– dinukleotyd flawinoadeninowy
MDI	– diizocyjanian difenylometanu
MDM2	– (z ang. <i>Mouse double minute 2</i>) – białko
PEA	– glikol poli(adypinianu etylenu)
BDO	– 1,4-butanodiol

WPROWADZENIE

Jak już było wspomniane w części I artykułu, izocyjanki posiadają w swojej strukturze atom azotu połączony wiązaniem potrójnym z atomem węgla. Dzięki wolnej parze elektronowej występującej na atomie węgla, mogą być substratami dużej ilości reakcji w chemii organicznej. W literaturze możemy również znaleźć wiele informacji na temat właściwości biologicznych i zastosowania izocyjanków w medycynie. Dodatkowo, ze względu na ogrom reakcji w jakich mogą brać udział, niektóre z nich wykorzystywane są również w procesie projektowania syntezy farmaceutyków. Właściwości fizykochemiczne izocyjanków również mogą być wykorzystane w chemii polimerów. Obecnie możemy zauważyć wzrost liczby publikacji dotyczących otrzymywania i wykorzystywania materiałów polimerowych opartych na izocyjankach. Wiele z dotychczas opracowanych polimerów znalazło zastosowanie zarówno w świecie nauki jak i codziennym życiu.

1. MEDYCZNE ZASTOSOWANIE IZOCYJANKÓW

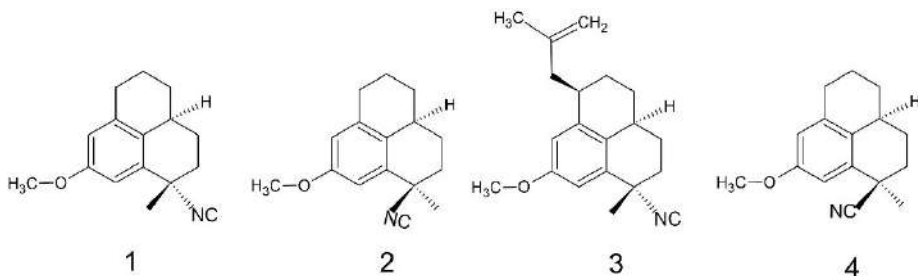
1.1. AKTYWNOŚĆ BIOLOGICZNA SYNTETYCZNYCH IZOCYJANKÓW

Jak dotąd zostało wyizolowanych wiele naturalnie występujących izocyjanków. Problemem jest jednak brak możliwości izolowania takich związków w dużych ilościach [1]. Skomplikowana struktura chemiczna uniemożliwia zwiększenie skali ich syntezy, jak również oceny aktywności biologicznej w szerokim spektrum. W związku z tym wysiłki naukowców skupiają się wokół badań nad aktywnością biologiczną syntetycznych izocyjanków np. izocyjanków opartych na stylbenie takich jak właściwości: przeciwgrzybicze [2], antibakteryjne [3], przeciwmalaryczne [4], antywirusowe [5] i antynowotworowe [6].

Malaria jest uważana za najniebezpieczniejszą chorobę tropikalną na świecie. W porównaniu do ilości zgonów z powodu febry, w statystykach przewyższa ją tylko gruźlica, HIV i AIDS [7]. Rosnąca oporność *Plasmodium falciparum* na chlorochinę sprawia, że badania naukowe koncentrują się nad projektowaniem nowych związków chemicznych wykazujących silne działanie antagonistyczne w stosunku do zarodźca sierpowego z grupy *Plasmodium* [8].

Badania nad aktywnością przeciwmalaryczną izocyjanków zostały podjęte przez Schwarza i współpracowników. Naukowcy zsyntezowali kilka związków chemicznych na bazie 2,3,3a,4,5,6-heksahydro-1H-fenalenu z nitrylowymi lub izocyjankowymi grupami funkcyjnymi (Rys. 1). Co ciekawe, związek 4 zawierający grupę nitrylową nie wykazał aktywności względem *Plasmodium falciparum* (Tabela 1) [9]. Autorzy sugerują, że aktywność przeciwmalaryczna związków 1-3 jest

związana ze zdolnością do wiązania izocyjanków z porfirynami zawierającymi jony żelaza(II), które odgrywają kluczową rolę w metabolizmie zarodźca sierpowatego [10]. Porównując aktywność antymalaryczną związku 1 i 2 można wywnioskować, że stereochemia wpływa na właściwości biologiczne, ponieważ pierwszy związek jest około dwa razy aktywniejszy niż jego diastereoizomer. Z kolei wprowadzenie nienasyconego łańcucha bocznego w związku 3 skutkowało małym wzrostem aktywności biologicznej.



Rysunek 1. Izocyjankowe i nitylowe pochodne 2,3,3a,4,5,6-heksahydro-1H-fenalenu
Figure 1. Isocyanide and nitrile derivatives of 2,3,3a,4,5,6-hexahydro-1H-phenalene

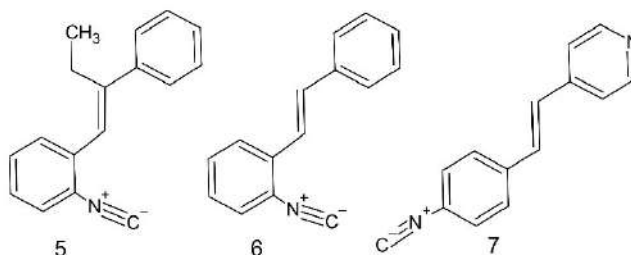
Tabela 1. Aktywność syntetycznych związków przeciwko szczepom *Plasmodium falciparum* (NF54 - wrażliwy na wszystkie znane leki i K1 - oporny na chlorochinę i pirymetaminę). Wszystkie wartości są średnią z dwóch niezależnych testów przeprowadzonych w dwóch powtórzeniach i podane w ng/ml

Table 1. The activity of synthetic compounds against *Plasmodium falciparum* strains (NF54 - sensitive to all known drugs and K1 - resistant to chloroquine and pyrimethamine). All values are the average of two independent tests performed in duplicate and reported in ng/mL

Związek	IC ₅₀ K1	IC ₅₀ NF 54
1	121	102
2	249	169
3	109	100
4	>5000	>5000
Chlorochina	56	3,1
Artemizynina	2,2	4,1

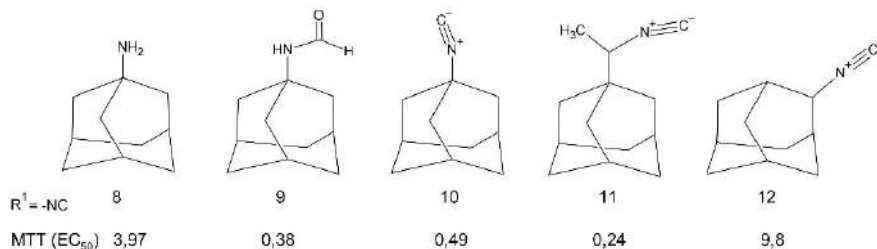
Z kolei bakteriobójcze działanie izocyjanków potwierdziła inna grupa naukowa[11]. Naukowcy zsyntezowali pochodne stylbenu z grupami -NC (Rys. 2). Podczas wysokowydajnych badań przesiewowych związek 5 w stężeniu 32 μ M zahamował wzrost bakterii *Staphylococcus aureus* opornych na metycylinę (MRSA) oraz *Staphylococcus aureus* opornych na wankomycynę (VRSA). Usunięcie lub substytucja grup izocyjankowych doprowadziła do całkowitej utraty właściwości antybakteryjnych. Największą aktywność wykazał związek 6, jego minimalne stężenie hamujące wyniosło 2 μ M. Znaczącym faktem jest to że, nie wykazywał cytotoksyczności wobec komórek ssaków np. wobec mysiego makrofagu J774 do

stężenia 64 μM . Dodatkowo, udowodniono, że związek 7 wykazuje skuteczne działanie przeciwbakteryjne wobec szczepów MRSA przy stężeniu 4 μM oraz wobec VRSA przy stężeniu 8 μM . Wartym podkreślenia jest fakt, braku toksyczności związku 7 wobec keratynocytów [11-13].



Rysunek 2. Izocyjankowe pochodne stylbenu
Figure 2. Isocyanide derivatives of stilbene

Kolejnym ciekawym przykładem są badania biologiczne poświęcone aktywności związków chemicznych opartych na szkielecie amantadyny – popularnego leku na grypę typu A (Rys. 3) [14]. Zamiana grupy aminowej na izocyjankową w 1-aminoadamantanie spowodowała działanie przeciwwirusowe wobec szczepu wirusa odpowiedzialnego za ptasią grypę. Związek 9 ($EC_{50} = 0,487 \mu\text{M}$) wykazał prawie 10-krotnie większą aktywność niż amantadyna ($EC_{50} = 3,9 \mu\text{M}$) w teście z wykorzystaniem bromku 3-(4,5-dimetylotiazol-2-ilo)-2,5-dimetylotetrazoliowego (MTT), przeprowadzonym na komórkach nabłonkowych zakażonym wirusem H5N1. Autorzy wskazują, że substytucja grupy aminowej grupą izocyjankową zwiększa lipofilowość oraz zwiększa przenikanie indywiduów chemicznych przez błonę plazmatyczną [14-16].



Rysunek 3. Izocyjankowe pochodne amantadyny. Wartości liczbowe testu MTT podane są w mikromolach
Figure 3. Isocyanide derivatives of amantadine. The numerical values of MTT test are given in micromoles

1.2. INTERAKCJE Z METALOPROTEINAMI

Izocyjanki mogą pełnić rolę ligandów. Jednak przez wiele lat uważane były za czynnik zakłócające funkcjonowanie metaloprotein. Niewątpliwie przyczyniły się do tego doniesienia dotyczące wiązania cyjanków z hemoglobiną [17].

Linus Pauling i współpracownicy jako pierwsi udowodnili zdolność izocyjanków alkilu do wchodzenia w interakcję z hemoglobiną – współzawodnicząc tym samym z tlenem [18, 19]. Wpływ zawady sferycznej miał znaczący wpływ na zdolność do interakcji z hemoglobiną i hemem. Izocyjanki etylu, izopropylu i tert-butylu miały takie samo powinowactwo do wiązania hemu, podczas gdy zaobserwowano duże różnice w powinowactwie do hemoglobiny [20]. Izocyjanek etylu wykazał największe powinowactwo ($K_d = 0,1$ mM), w porównaniu do dwóch pozostałych pochodnych (izocyjanek izopropylu $K_d = 0,3$ mM; izocyjanek tert-butylu $K_d = 22$ mM) [21]. Z kolei inne badania poświęcone izocyjankom aromatycznym wykazały, że są one jeszcze lepszymi ligandami mioglobiny i hemoglobiny np. 2,6-dimetylofenyloizocyjanek ($K_d = 10$ nM) i 2,6-dietylofenyloizocyjanek ($K_d = 1$ nM) wiąże się z mioglobina końską z powinowactwem 5000 razy większym niż izocyjanek etylu [21,22].

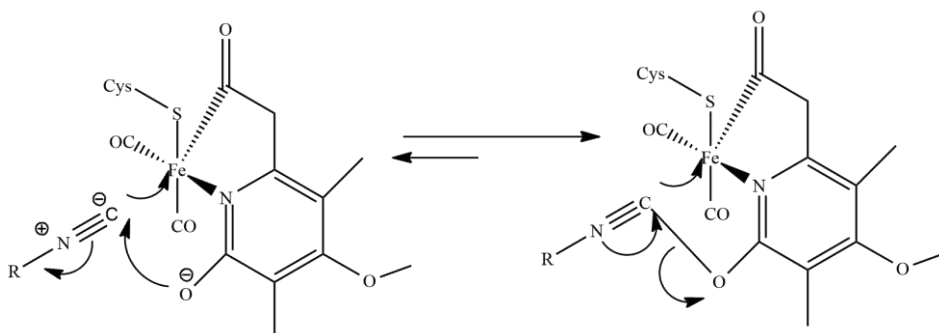
Ciekawym zjawiskiem jest wchodzenie w interakcję izocyjanków alkilowych i aromatycznych z jonami żelaza(II) i żelaza(III) znajdującym się w cytochromie P450 [23]. Szczególnie izocyjanek etylu i etylu oddziałują z cytochromem zarówno w formie utlenionej i zredukowanej, tworząc stabilny kompleks. Wyniki przedstawiające powinowactwo wiązania między izocyjankami a stopniami utlenienia żelaza w CYP450 pokazano w tabeli 2 [23].

Tabela 2. Stała dysocjacji izocyjanków w interakcji z zredukowanymi i utlenionymi formami CYP450
Table 2. Dissociation constant of isocyanides on reduced and oxidized forms of CYP450

Związek	CYP450 Fe(III), μ M	CYP450 Fe(II) μ M
Izocyjanek metylu	4700	8,2
Izocyjanek etylu	390	8,5
Izocyjanek tert-butylu	40	6,9
Izocyjanek fenylu	9,8	4,5

Warto zwrócić uwagę na badania dotyczące interakcji izocyjanków z hydrogenazą [Fe] (Rys. 4) [24]. Jest to enzym, biorący udział w katalitycznej reakcji wodorowania substratów biologicznych poprzez heterolityczny rozkład H_2 . Innym zadaniem jest odwracalna redukcja metenylotetrahydrometanopteryny do metylenotetrahydrometanopteryny, która jest elementem szlaku metabolicznego metanogenów, podczas którego tlenek węgla(IV) redukowany jest do metanu. W tym manuskrypcie [24] naukowcy informują o wynikach interakcji izocyjanku toluenosulfonylometylu (TosMic) i 2-naftyloizocyjanku (NIC) z żelazowym kofak-

torem zawierającym guanylopirydynol. Jak się okazało, TosMic i NIC są w stanie hamować enzym poprzez wiązanie koordynacyjne z jonem żelaza(II). Potwierdzeniem są wartości stałych inhibicji, wynoszących odpowiednio $K_i = 2$ nM (dla NIC) i $K_i = 10$ nM (dla TosMic) [25, 26]. Analiza rentgenowska kompleksu pomiędzy enzymem a izocyjankiem ujawniła, że grupa $-NC$ jest połączona wiązaniem kowalencyjnym z grupą $-OH$ pirydynolu pochodzącego z kofaktora. Pomimo utworzenia wiązania kowalencyjnego, opisana inhibicja okazała się odwracalna. Autorzy fakt ten przypisują zniekształceniu nowo utworzonego pięcioczłonowego pierścienia [25, 26].



Rysunek 4. Mechanizm inhibicji hydrogenazy przez izocyjanki
Figure 4. Inhibitory mechanism of isocyanides with the [Fe]-hydrogenase

Ostatnim przykładem interakcji izocyjanków z metaloproteinami będzie hamowanie działania enzymatycznego oksydazy ksantynowej – odpowiedzialnej za przekształcenie hipoksantyny w ksantynę oraz ksantyny w kwas moczowy [27, 28]. Naukowcy dowiedli, że izocyjanek etylu nieodwracalnie hamuje oksydazę poprzez utworzenie kompleksu izocyjanku z molibdenem. Co ciekawe, inne izocyjanki, takie jak izocyjanek tert-butyłu i fenylu nie były w stanie zahamować tego enzymu [27]. Molibden tworzy w centrach aktywnych oksydoreduktaz ksantynowych układ oksydoredukcyjny $Mo(VI)/Mo(V)/Mo(IV)$ o potencjale bardzo zbliżonym do układu ksantyna-kwas moczowy [29]. Atom molibdenu jest pierwszym składnikiem centrum aktywnego, który ulega redukcji podczas reakcji hydroksylacji katalizowanych przez enzym. Pozostałe składowe centrum aktywnego to dinukleotyd flawinoadeninowy (FAD) oraz chromofor Fe/S, który zawiera atom żelaza i atomu siarki labilnej, tworzącej układ dwusiarczkowy z grupą tiolową cysteiny. Naukowcy twierdzą, że Fe(III) nie zmienia swojej wartościowości podczas redukcji enzymu pomimo, że jest integralną częścią układu przenoszącego elektrony. Swoje przekonania argumentują tym, że po transferze elektronu tworzyłby się rodnik żelazowo-siarkowy, przy czym wiązanie dwusiarczkowe ulegałoby rozerwaniu [29].

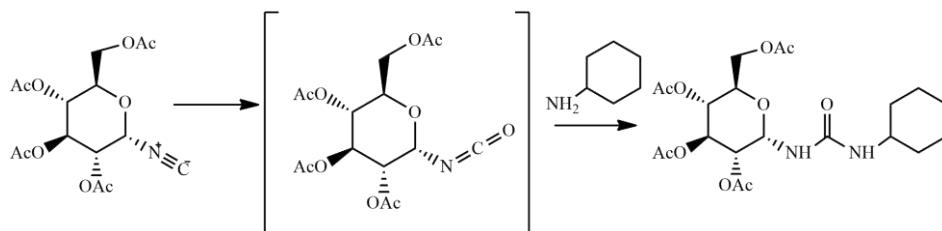
1.3. WYKORZYSTANIE REAKCJI IZOCYJANKÓW W SYNTEZIE LEKÓW

Początkowo izocyjanki niechętnie były wykorzystywane przez chemików zajmujących się medycyną, ponieważ uznawali je za zbyt reaktywne lub niestabilne metabolicznie, co ograniczało ich zastosowanie. Wraz z biegiem czasu odkryto jednak ich potencjał i zauważono, że mogą brać udział w wielu reakcjach które przyczyniają się do syntezy leków [30].

Izocyjanki są w stanie oddziaływać z różnymi kwasami nieorganicznymi, w tym z kwasem: solnym, azotowodorowym i tiocyjanowym. Spośród tych odczynników, reakcja z kwasem azotowodorowym skupia największą uwagę, ze względu na jego szerokie zastosowanie w syntezie 1-podstawionych tetrazoli. Tetrazole uważane są za biologicznie równoważne grupie kwasu karboksylowego, dzięki czemu znajdują szerokie zastosowanie w produkcji farmaceutyków opartych na ich szkielecie. Dziesiątki skutecznych leków, których składniki farmaceutyczne zawierają pierścień tetrazolowy pojawiło się na światowym rynku farmaceutycznym w stosunkowo krótkim czasie. Przedstawionych zostało również tysiące badań dotyczących syntezy nowych pochodnych tetrazolu, wykazujących różnorodne aktywności biologiczne. Związki te posiadają właściwości hipotensyjne, przeciwbakteryjne, przeciwwirusowe, antyalergiczne, cytostatyczne oraz nootropowe. Tetrazole są z powodzeniem stosowane jako składniki materiałów do celów medycznych, w tym komponentów kompleksów diagnostycznych [31-33].

W literaturze możemy znaleźć doniesienia o syntezach cząsteczek farmakologicznych, opartych na reakcjach izocyjanków ze związkami karbonylowymi. W literaturze [34] możemy znaleźć opisy syntezy 2,3-bis-alkilimidinooksetanu który może służyć jako prekursor dla β -laktamów i aryloksypropanolamin, które są analogami środków blokujących receptory β -adrenergiczne [34].

Utlenianie izocyjanków odgrywa również ważną rolę w chemii sacharydów. Chociażby utlenianie izocyjanków glikozyłu, które z kolei zostały wykorzystane w syntezie glikokoniugatów i mocznika [35]. Przykładem takiego wykorzystania izocyjanków jest synteza α -glukopiranozylomocznika (Rys. 5), gdzie w wyniku utleniania izocyjanków α -glukopiranozylowych z udziałem N-tlenku pirydyny, katalizowanego jodem, otrzymano izocyjaniany α -glukopiranozyłu. Następnie otrzymane izocyjaniany poddano działaniu różnych amin pierwszorzędowych w procesie „one-pot” w celu otrzymania glukopiranozylowych moczników. Metoda ta okazała się przydatna do przygotowania kombinatorycznej biblioteki pochodnych glukopiranozylomocznika, które ostatecznie mogą znaleźć szerokie zastosowanie w przemyśle farmaceutycznym [35, 36].



Rysunek 5. Synteza mocznika α -glukopiranozylowego
 Figure 5. Synthesis of α -glucopyranosyl urea

Izocyjanki reagując z kwasami tworzą wysoce reaktywne O-acylowe izoimidy oraz S-acylowe izotioimidy, które są kluczowymi związkami pośrednimi we wszystkich reakcjach izocyjanków z kwasami karboksylowymi. Oba te półprodukty są w stanie reagować z aminami tworząc różne estry i amidy z wysoką wydajnością. Ponadto, dzięki tym reakcjom możliwe jest otrzymanie amidu trzeciorzędowego. Danishefsky i współpracownicy [37] wykazali, że w odpowiednich warunkach reakcja O-acylowych izoamidów z aminami prowadzi do powstania trzeciorzędowych amidów. Poprzez migrację acylową takie działanie zapewnia wydajne tworzenie wiązań amidowych. Reakcja ta jest prowadzona w jeszcze łagodniejszych warunkach (temperatura pokojowa, dichlorometan) dla S-acylowych izotioamidów. W związku z tym można uznać tę metodę za znaczący postęp w tworzeniu wiązań amidowych [37, 38].

Badania w tej dziedzinie doprowadziły do osiągnięć w tworzeniu wiązań peptydowych w obecności izocyjanków i rzeczywiście, na początku, kilka krótkich peptydów zostało otrzymanych tą metodą. W późniejszym czasie zastosowanie tego nowatorskiego podejścia do tworzenia wiązań amidowych z udziałem izocyjanków doprowadziło do syntezy cyklosporyny A, cyklicznego peptydu złożonego z 11 aminokwasów, który jest wykorzystywany jako lek o działaniu immunosupresyjnym. Dzięki tej syntezie możliwe było bardziej szczegółowe poznanie zależności pomiędzy aktywnością biologiczną a strukturą tego związku. Przykład ten pokazuje wyraźnie, że chemia izocyjanków może być wykorzystana do syntezy wielu, bardzo złożonych związków [39, 40].

Grupa izocyjanków może również działać jako potencjalny dipol, zostało udowodnione że pozwala to na tworzenie wiązań wodorowych przy końcowym atomie węgla. Na przykład, izocyjanek fenylu tworzy stabilne wiązanie wodorowe z alkoholami, co zostało wykazane zarówno poprzez badania spektroskopii IR jak i NMR. Tworzenie wiązań wodorowych zostało również zaobserwowane pomiędzy izocyjankami a chloroformem, wodą, fenolami, a nawet z feniloacetylenem. Należy podkreślić, że utworzenie takiego wiązania wodorowego nie aktywuje cząsteczki

izocyjanku do ataku nukleofilowego, dlatego może to być przydatne w badaniu oddziaływań izocyjanków z białkami [41].

4. WŁAŚCIWOŚCI APLIKACYJNE IZOCYJANKÓW- OTRZYMYWANIE POLIMERÓW

W ostatnim czasie stwierdzono, że reakcje polimeryzacji oparte na monomerach z potrójnym wiązaniem stwarzają duże możliwości konstruowania funkcjonalnych polimerów. Wynika to z faktu, że polimery otrzymywane z jednostek o potrójnym wiązaniu połączonych z elektronowo nienasyconymi jednostkami lub pierścieniami aromatycznymi, nadają im wszechstronne właściwości optyczne i elektryczne. To odkrycie pozwoliło na stwierdzenie, że izocyjanki są użytecznym budulcem wiązań potrójnych węgiel-azot [42].

Monomery izocyjankowe są wysoce reaktywnymi związkami, które mogą reagować z prawie każdym rodzajem odczynników (elektrofilami, nukleofilami, a nawet rodnikami), umożliwiając utworzenie wiązań podwójnych C=N [43-45]. Polimery na bazie izocyjanków (IBPs) wykazują unikalne właściwości chemiczne, biologiczne i optyczne, co pozwala na poszerzenie rozwoju nauk interdyscyplinarnych i stwarza łagodniejsze wymagania dotyczące syntezy tych związków. Wraz z rozwojem nowoczesnej chemii organicznej chemicy dołożyli wszelkich starań, aby wprowadzić reakcje oparte na izocyjankach do procesów polimeryzacji, w celu zapewnienia szerokiego zakresu zastosowań syntetycznych polimerów funkcjonalnych np. seria polimerów opartych na izocyjankach wykazujących właściwości luminescencyjne możliwych do zastosowania w obrazowaniu medycznym [43]. Jednak badania nad funkcjonalnością są trudne ze względu na ograniczony wybór monomerów, niską masę cząsteczkową polimerów i defekty strukturalne wynikające z różnych reakcji ubocznych np. powstawania uretdionów, karbodiimidów, izocyjanuranów oraz uretimin. Kolejnym minusem jest trudność w doborze prekatalizatorów na bazie jonów metali przejściowych, które mogą reagować z wysoce polarnymi grupami izocyjankowymi [44].

Badania naukowe, które doprowadziły do rozwoju badań nad polimeryzacją izocyjanków polegały na destylacji tych związków chemicznych, które nie zawierały N-podstawników. Podczas tego procesu zaczęły się tworzyć stałe materiały – przypuszczano, że były nimi poli(izocyjanki). Reakcja ta niestety była słabo powtarzalna i nie dostarczała żadnych informacji o strukturze tych materiałów [43]. Naukowcy zaobserwowali podobne zjawisko podczas długiego przechowywania izocyjanków.

. Od tego czasu włożono wiele wysiłku, aby przeprowadzić wydajną polimeryzację izocyjanków przy użyciu promotorów i katalizatorów. Wysiłek ten

doprowadził do powstania trzech strategii, w których: polimeryzacja zachodzi poprzez; rodnikowe, anionowe lub karbokationowe produkty pośrednie. Tylko trzecie kryterium okazało się owocne i doprowadziło do odkrycia niezwyklej aktywności katalitycznej homogenicznych i heterogenicznych pochodnych kwasów [43].

Po tym czasie kolejne postępy w polimeryzacji izocyjanków polegały głównie na wykorzystaniu kompleksów na bazie jonów metali przejściowych jako inicjatorów. Zostało to określone jako czwarta nowa strategia polimeryzacji izocyjanków. Początkowo strategia ta pojawiła się w pracy Yamamoto oraz Hagihary [44] i przyniosła znaczący postęp w podstawowych badaniach na poli(izocyjankami). W wyniku tej strategii izocyjanek jest aktywowany na jonie metalu przejściowego poprzez koordynację atomu węgla w izocyjanku, a następnie poddawany jest kolejnym migrującym reakcjom insercji, które prowadzą do powstania polimerów o dużej masie cząsteczkowej. W tej reakcji wykorzystywane są różne kompleksy na bazie jonów metali przejściowych. Ważnym zastosowaniem związków koordynacyjnych jest również polimeryzacja 1,2-diizocyjanobenzenów [45].

Godne uwagi jest to, że polimeryzację izocyjanków i 1,2-diizocyjanobenzenów można rozszerzyć na układy polimeryzacji asymetrycznej, stosując optycznie aktywne związki kompleksowe jako chiralne inicjatory. Stosując te strategię można uzyskać sztywne struktury helikalne poli(izocyjanków) [45].

Pod koniec lat 60. chemia polimerów izocyjankowych znalazła się w punkcie zwrotnym, wraz z kilkoma ważnymi odkryciami dotyczącymi systemów katalizatorów metali przejściowych dla polimeryzacji. W tym czasie kilka niezależnych grup naukowych przedstawiło przegląd początkowych etapów katalizowanej metalami przejściowymi polimeryzacji izocyjanków [45].

Kolejną obserwację poczynił Meier dopiero w 2011 roku. Przeprowadził on polimeryzację trój- i czteroskładnikową na podstawie reakcji Passeriniiego i Ugi. Stanowiło to podwaliny pod postęp w dziedzinie polimeryzacji wieloskładnikowej (MCP) opartej na monomerach izocyjankowych [46,47].

Dzięki badaniom nad nowatorskimi układami katalitycznymi, wykonana została również kopolimeryzacja pojedynczych izocyjanków z polarnymi, emisyjnie indukowanymi agregacją oraz optycznie aktywnymi cząsteczkami w celu skonstruowania optycznie funkcjonalnych polimerów [46-50].

Kolejną ciekawą właściwością materiałów polimerowych np. poliuretanów jest tzw. pamięć kształtu, co czyni je atrakcyjnym materiałem do zastosowania w produkcji: pianek używanych w materacach i poduszkach [51], ubrań regulujących ciepło i wilgotność [52], pasów bezpieczeństwa [53] oraz elementów karoserii samochodów [54]. Innowacją jest wprowadzenie polimerów z pamięcią kształtu

w medycynie np. do usuwania skrzeplin, w inżynierii tkankowej, do produkcji implantów, stentów czy transporcie leków. Warunkiem użytkowania tego typu materiałów polimerowych jest biokompatybilność oraz możliwość dostosowania temperatury zeszklenia przez odpowiedni dobór monomerów [55].

Sztandarowym przykładem tego typu związków chemicznych są badania Takahashi i współpracowników [56], w których naukowcy wykorzystali glikol poli(adypinianu etyleny) (PEA), diizocyjanian difenylometanu (MDI) i 1,4-butanodiol (BDO). Autorzy sugerują, że właściwość zapamiętywania kształtu można przypisać molekularnym ruchom miękkich, amorficznych segmentów w łańcuchu polimeru. Tego typu materiały polimerowe charakteryzowały się liczbowo średnią masą cząsteczkową oscylującą w zakresie 300-1000 g/mol oraz wysoką temperaturą zeszklenia 10-50°C [57].

Zastosowanie IBPs jako sond teranostycznych w celu wykrywania nowotworów zaproponował zespół Liu [58], który w biokatalitycznej reakcji zsyntezował spiropolimer z wykorzystaniem izotiocyjanianu benzoilu i estrów acetylenodikarboksylanowych. Zapobiegając antyapoptycznej interakcji p53/MDM2, spiropolimer doprowadził do apoptozy komórek nowotworowych, jednocześnie wykazując dobrą biokompatybilność i nietoksyczność w stosunku do zdrowych komórek. Polimer wykazał emisję fluorescencji wyzwalaną przez klastry polimeru, wynikającą z silnych interakcji z onkoproteina MDM2 – odpowiedzialną za wiązanie funkcjonalnej domeny p53 (tzw. strażnika genomu, który zapobiega transformacji nowotworowej). MDM2 uczestniczy w eliminacji p53 za pomocą aktywności enzymatycznej ligazy ubikwitynowej, umożliwiającej przyłączenie cząsteczek ubikwityny do regulowanego białka [59, 60]. Autorzy wskazują na istnienie stabilnej interakcji pomiędzy MDM2 i polimerem, która stoi za znaczącym wzmocnieniem emisji fluorescencji. Dzięki temu możliwe jest odróżnienie komórek nowotworowych od zdrowych, ponieważ MDM2 ulega nadekspresji. Dodatkowo dochodzi do interakcji spiropolimeru z MDM2, wyzwalając jasną fluorescencję wszystkich komórek nowotworowych, podczas gdy komórki zdrowe wykazują słabą fluorescencję [59].

Kolejnym zastosowaniem polimerów na bazie diizocyjaników jest wykrywanie zanieczyszczeń wody jonami rtęci(II) [60]. Politiomocznik podczas tego procesu wykazuje dużą czułość ($K_{sv} = 224900$ l/mol), selektywność i skuteczność (>99,99%). Tego typu polimer stanowi skuteczny adsorbent do usuwania rtęci z zanieczyszczonej wody z możliwością monitorowania procesu oczyszczenia przez zmianę fluorescencji w czasie rzeczywistym [61]. Synteza politiomoczników, odbywała się bez użycia katalizatora, w temperaturze pokojowej oraz przy użyciu siarki, amin dialifatycznych i diizocyjaników, co niewątpliwie zmniejsza koszty produkcji. Reakcja polimeryzacji charakteryzuje się dużą szybkością i możliwością

zastosowania szerokiej gamy monomerów. Potwierdzeniem jest aż 16 politionoczników o dobrze zdefiniowanych strukturach, dużych masach cząsteczkowych (M_w do 242500 g/mol) i doskonałych wydajnościach reakcji (do 95%) [61-63].

Reasumując, polimeryzacja oparta na izocyjankach będzie kontynuowana oraz będzie odgrywać ważną rolę w przyszłym rozwoju chemii polimerów. Naukowcy zajmujący się projektowaniem i syntezą nowych IBPS borykać się jednak będą z doбором ścieżek syntetycznych, wprowadzeniem odpowiednich grup funkcyjnych oraz poszukiwaniem nowych katalizatorów - nie reagujących z polarnymi monomerami [64]. Kolejnym utrudnieniem będzie poszukiwanie nowych zależności pomiędzy strukturą a właściwościami fizykochemicznymi oraz odkrywanie nowych zastosowań funkcjonalnych polimerów w różnych obszarach życia. Dodatkowo, nieprzyjemny zapach i wysoka toksyczność lotnych monoizocyjanków zniechęcają do ich otrzymywania.

Mimo, że IBPs są obiecujące pod względem właściwości optycznych i biologicznych [64] polimery tego typu nie są jeszcze syntezowane na dużą skalę – czy to tylko kwestia czasu? [65] Istnieje szansa, że biegiem lat większość ludzi przekona się, że nie taki diabeł straszny, jak go malują.

UWAGI KOŃCOWE

Izocyjanki są zapomnianą i pominiętą grupą związków chemicznych ze względu na ich potencjalną toksyczność oraz trudność w przeprowadzaniu reakcji z ich udziałem. Jednak, gdy przyjrzymy się tej grupie związków możemy zauważyć jej wysoką reaktywność oraz potencjał jej zastosowania zarówno w medycynie jak i w produkcji materiałów polimerowych.

Właściwości biologiczne syntetycznych izocyjanków są nie tylko ciekawym zagadnieniem, ale również mogą być ratunkiem w wielu chorobach obecnych na świecie np. malaria, grypa. Kolejną zaletą jest stosowanie izocyjanków w syntezie farmaceutyków, co pozwala na znacznie prostszą i szybszą preparatykę.

IBPs mogą być zastosowane jako fluorescencyjne markery nowotworowe, a także jako środki terapeutyczne. Dodatkowo, tego typu materiały polimerowe mogą służyć jako nośniki leków i inhibitory białek ze względu na ich wysoką termiczną stabilność chemiczną. Podsumowanie właściwości i zastosowań izocyjanków przedstawionych w artykule zestawiono w tabeli 3.

Tabela 3. Właściwości i zastosowanie izocyjaników
Table 3. Properties and application of isocyanides

WŁAŚCIWOŚĆ	ZASTOSOWANIE
Aktywność biologiczna - właściwości przeciugrzybicze, przeciwmalaryczne, antynowotworowe	-Farmacja np. maści -Medycyna
Możliwość interakcji z metaloproteinami np. hemoglobina, mioglobina, cytochromem P450, hydrogenazą [Fe] oraz hamowanie działania enzymów	-Inhibicja białek -Badanie mechanizmów interakcji z białkami
Wysoka reaktywność	-Udział w syntezie leków np. tetrazoli, glikokoniugatów, mocznika, amidów trzeciorzędowych wykorzystywanych w tworzeniu wiązań peptydowych, prekursorów dla β -laktamów i aryloksypropanolamin
Możliwość tworzenia wiązań wodorowych	-Badanie oddziaływań z biomolekułami
Zdolność do polimeryzacji	-Materiały funkcjonalne (pamięć kształtu) -Sondy teranostyczne, środki terapeutyczne, nośniki leków -Wykrywanie zanieczyszczeń wody np. jonami rtęci(II)

Czy izocyjaniki będą na zawsze budzić strach, ze względu na ich potencjalną toksyczność? Czy jednak warto wykorzystać związki chemiczne zawierające grupy -NC w badaniach *in vitro*, w celu dokładnego poznania miejsc interakcji z grupą prostetyczną danego białka? Te pytania pozostawimy do odpowiedzi czytelnikowi

PIŚMIENNICTWO CYTOWANE

- [1] M.J. Garson, J.S. Simpson, Natural product reports, 2004, **21(1)**, 164
- [2] M. Miguel-Gordo, M.M. Reddy, P. Sánchez, P., J.J Buckley, T.A Mackenzie, L.K., Jennings, O.P. Thomas, Organic Biomolecular Chemistry, 2022, **20(5)**, 1031
- [3] F. Brunelli,, C. Ceresa, ,S. Aprile, L. Coppo, B. Castiglioni, M. Bosetti, G.C Tron, . European Journal of Medicinal Chemistry 2023, **246**, 114950.
- [4] A. Dandia, P. Potlia, I. Khan, V. Kumar Kashyap, V.P Verma, M. Karnatak, J. Singh, Diversity-Oriented Synthesis of Novel Benzimidazoles as Antimalarial agents via post Ugi MCR. Chemistry & Biology Interface, 2019, 9(4).
- [5] Y.X. Si, C.C. Feng, S.L. Zhang, The Journal of Organic Chemistry, 2022, **87(21)**, 13564
- [6] Xiong, H.T. J.,He,, H.Y. Yang, Z.G. Zeng, C.R Zhong, H. Shi,, G. Yao, The Journal of Organic Chemistry, 2022, **87(15)**, 9488
- [7] P. Makam, R. Matsa. Current Topics in Medicinal Chemistry, 2021, **21(31)**, 2779
- [8] K.J. Wicht, S. Mok, D.A. Fidock. Annual review of microbiology,2020, **74**, 431
- [9] O. Schwarz, R. Brun, J.W. Bats, H.G. Schmalz.. Tetrahedron letters, 2002, **43(6)**, 1009
- [10] T.D. Ashton, S.M. Devine, J.J. Mohrle, B. Laleu., J.N. Burrows, S.A. Charman, B.E. Sleebs, Journal of Medicinal Chemistry,2019, **62(23)**, 10526
- [11] D.C. Davis, H. Mohammad, K. Kyei-Baffour, W. Younis, C. N. Creemer, M.N. Seleem, M. Dai, Eur. J. Med. Chem. 2015, **101**, 384

- [12] K. Dutta, A. Karmakar, D. Jana, S. Ballav, S. Shityakov, A.K. Panda, C. Ghosh, 2020, **36(8)**, 1000
- [13] A. Otálora, T.A. Lerma, M. Palencia, *Journal of Polymer Research*, 2022, **29(11)**, 491.
- [14] S. Wu, J. Huang, S. Gazzarrini, S. He, L. Chen, J. Li, L. Xing, C. Li, L. Chen, C. G. Neochoritis, G.P. Liao, H. Zhou, A. Dömling, A. Moroni, W. Wang, *ChemMedChem* 2015, **10**, 1837
- [15] S. Codony, E. Valverde, R. Leiva, J. Brea, M.I. Loza, C. Morisseau, S. Vazquez, *Bioorganic medicinal chemistry*, 2019, **27(20)**, 115078.
- [16] L. Han, X. Geng, L. Ye, A. Zhang, Z. Feng, *Polymer*, 2021, **230**, 124047.
- [17] D.M. Culnan, B. Craft-Coffinan, G.H. Bitz., K.D. Capek, Y. Tu, W.C. Lineaweaver, M.J. Kuhlmann-Capek, *Annals of plastic surgery*, 2018, **80(3 Suppl 2)**, S106.
- [18] C.D. Coryell, F. Stitt, L. Pauling, *Journal of the American Chemical Society*, 1937, **59(4)**, 633
- [19] R.C.C. St. George, L. Pauling, *Science*, 1951, **114(2972)**, 629
- [20] L. Pauling, B. Kamb, World Scientific, 2001.
- [21] Y. Imai, R. Sato, *J. Biochem.* 1968, **63**, 370
- [22] Y. Imai, R. Sato, *J. Biochem* 1968, **63**, 380
- [23] Y. Ichikawa, T. Yamano, *Biochim. Biophys. Acta, Bioenerg.* 1968, **153**, 753
- [24] S. Shima, K. Ataka, *FEBS Lett.* 2011, **585**, 353
- [25] H. Tamura, M. Salomone-Stagni, T. Fujishiro. E. Warkentin, W. Meyer-Klaucke, U. Ermler, S. Shima, *Chem., Int. Ed.* 2013, **52**, 9656
- [26] D.V. Leusen, A.M.V. Leusen, *Organic Reactions* 2004, **57**, 417
- [27] S.A. Holmer, C.L. Houlton, T.D. Westmoreland, *J. Inorg. Biochem.* 1997, **66**, 63
- [28] M. Witkowska, A. Żylicz-Stachula, A. Struck, *Postępy Mikrobiologii*, 2021, **60**, 231.
- [29] M. M. Jeżewska, *Postępy Biochemii*, 1974, **20**, 259.
- [30] A. Massarotti, F. Brunelli, S. Aprile, M. Giustiniano, G.C. Tron, *Chemical Reviews* 2021, **121.17**, 10742
- [31] P.A.S. Smith, N.W. Kalenda, *The Journal of Organic Chemistry* 1958, **23.11**, 1599
- [32] V.A. Ostrovskii, R.E. Trifonov, E.A. Popova, *Russian Chemical Bulletin* 2012, **61.4**, 768
- [33] S.J. Wittenberger, *Organic Preparations and Procedures International* 1994, **26.5**, 499
- [34] W.C. Lumma Jr, *The Journal of Organic Chemistry* 1981, **46.18**, 3668
- [35] M.A. Mironov, *Isocyanide Chemistry*, 2012, 35.
- [36] Y. Ichikawa, T. Nishiyama, M. Isobe, *J. Org. Chem.* , 2001, **66** , 4200.
- [37] X. Li, S.J. Danishefsky, *Journal of the American Chemical Society* 2008, **130(16)**, 5446
- [38] Y. Rao, X. Li, S.J. Danishefsky, *Journal of the American Chemical Society* 2009, **131(36)**, 12924
- [39] X. Wu, J.L. Stockdill, P. Wang, S.J. Danishefsky, *Journal of the American Chemical Society* 2010, **132(12)**, 4098
- [40] N. Yasuda, Y. Ariyoshi, K. Toi, Formation of peptide bonds in the presence of isonitriles. US Patent, 3933783, filed December 9, 1974 issued January 20, 1976.
- [41] P.R. Schleyer, A. Allerhand, *Journal of the American Chemical Society* 2002, **84.7**, 1322.
- [42] Y. Liu, A. Qin, B.Z. Tang, *Prog. Polym. Sci.* 2018, **78**, 92.
- [43] I. Ugi, R. Meyr, U. Fetzer, *Angew. Chem.* 1959, **71**, 386
- [44] Y. Yamamoto, T. Takizawa, N. Hagihara, *Nippon Kagaku Zasshi* 1966, **87**, 1355
- [45] M. Suginome, Y. Ito, *Polymer Synthesis* 2004, 77.
- [46] R. Hu, W. Li, B.Z. Tang, *Macromol. Chem. Phys.* 2016, **217**, 213
- [47] Y. Yamamoto, N. Hagihara, *Nippon Kagaku Zasshi* 1968, **89**, 898
- [48] Z. Cai, Y. Ren, X. Li, J. Shi, B. Tong, Y. Dong, *Accounts of Chemical Research*, 2020, **53(12)**, 2879
- [49] R. Lashkari, S.A. Tabatabaei-Nezhad, M.M. Husein, *Powder Technology*, 2022, **396**, 291
- [50] N. Liu, L. Zhou, Z.Q. Wu, *Accounts of Chemical Research*, 2021, **54(20)**, 3953

- [51] B. Kumar, N. Noor, S. Thakur, N. Pan, H. Narayana, S.C. Yan, P. Shah, ACS omega, 2019, **4(13)**, 15348
- [52] W. Feng, Y. Zhang, Y. Shao, T. Huang, N. Zhang, J.H. Yang, Y. Wang, Y. European Polymer Journal, 2021, **145**, 110245.
- [53] W. Jiang, X. Ren, S.L. Wang, X.G. Zhang, X.Y. Zhang, C.Luo, K.E Evans, Composites Part B: Engineering, 109733.
- [54] L. Santo, F. Quadrini, D. Bellisario, L. Iorio Shape Memory Polymers, Blends and Composites: Advances and Applications 2020, 311
- [55] K. Andrzejewski, W. Czyżów, D. Jacewicz J. Drzeżdżon, Polimery z pamięcią kształtu i ich otrzymywanie. Wiadomości Chemiczne, 2022, **76**, 3
- [56] T. Takahashi, N. Hayashi, S. Hayashi, Journal of Applied Polymer Science, 1996, **60(7)**, 1061
- [57] P. Liu, W. Fu, P. Verwilst, M. Won, J. Shin, Z. Cai, J.S Kim, Angewandte Chemie, 2020, **132(22)**, 8513
- [58] H.S. Ibrahim, W.M. Eldehna, A.L. Fallacara, E.R Ahmed, H.A Ghabbour, M.M Elaasser, H.A Abdel-Aziz, Future Medicinal Chemistry, 2018, **10(24)**, 2771
- [59] M. Kang, Z. Zhang, N. Song, M. Li, P. Sun, X Chen, B.Z. Tang, AIE sparkles in biomedical field. Aggregate, 2020, **1(1)**, 80
- [60] T. Tian, R. Hu, B.Z. Tang, Journal of the American Chemical Society, 2018, **140(19)**, 6156
- [61] A. Kausar, S. Zulfiqar, M.I. Sarwar, Polymer Reviews, 2014, **54(2)**, 185
- [62] R.K. Mohapatra, P.K. Das, M.K. Pradhan, M.M. El-Ajaily, D. Das, H.F. Salem, M.K. -E-Zahan, Comments on Inorganic Chemistry, 2019, **39(3)**, 127
- [63] K. Pobłocki, J. Drzeżdżon, T. Kostrzewa, D. Jacewicz, International Journal of Molecular Sciences, 2021, **22(15)**, 8052.
- [64] M. Urbaniak, K. Pobłocki, P. Kowalczyk, K. Kramkowski, J. Drzeżdżon, B. Gawdzik, D. Jacewicz, Molecules, 2022, **27(22)**, 8038.

Praca wpłynęła do Redakcji 31 stycznia 2023 r.

ZDOLNOŚĆ PŁYNIĘCIA MATERIAŁÓW PROSZKOWYCH

FLOWABILITY OF POWDERS

Karolina Leś

*Katedra Inżynierii Chemicznej i Procesowej,
Wydział Chemiczny,
Politechnika Rzeszowska,
ul. Powstańców Warszawy 6
35-959 Rzeszów
e-mail: karolina.les@prz.edu.pl*

Abstract
Wykaz stosowanych symboli i oznaczeń
Wprowadzenie
1. Sypkość materiałów proszkowych
2. Problemy eksploatacyjne
3. Metody poprawy sypkości
4. Metody oceny zdolności płynięcia
Uwagi końcowe
Piśmiennictwo cytowane

Dr inż. Karolina Leś jest absolwentką Wydziału Chemicznego Politechniki Rzeszowskiej. W 2009 r. ukończyła kierunek Technologia Chemiczna ze specjalnością Inżynieria i Sterowanie Procesami Chemicznymi, uzyskując tytuł magistra. W 2018 r. obroniła pracę doktorską „*Poprawa zdolności płynięcia materiałów proszkowych metodą mieszania wysokoenergetycznego z wykorzystaniem technik planowania eksperymentów*”. W pracy naukowej zajmuje się charakterystyką mechaniczną i reologiczną materiałów sypkich oraz mechanochemiczną modyfikacją właściwości materiałów proszkowych.



<https://orcid.org/0000-0002-1112-8160>

ABSTRACT

Powders are an important group of materials used as substrates and products in chemical and related industries. Due to their cohesiveness there is a serious problem with storage, handling and processing. In this review flowability as an important property of powders was discussed and operational problems caused by insufficient powder flow were presented. The popular methods of powder flowability improvement were reviewed. The techniques of powder flow evaluation with particular emphasis on new proposals and modifications of existing methods were also presented.

Keywords: powders, powder flow, flowability improvement, flowability indices, flowability testers

Słowa kluczowe: materiały proszkowe, zdolność płynięcia, poprawa sypkości, wskaźniki sypkości, testery sypkości

WYKAZ STOSOWANYCH SKRÓTÓW

CI	– ściśliwość, %
HR	– wskaźnik Hausnera
PR	– wskaźnik upakowania
ρ_m	– gęstość ziaren, kg/m^3
ρ_p	– bezwymiarowa gęstość upakowana
$\rho_{p, \max}$	– maksymalna bezwymiarowa gęstość upakowana
ρ_{up}	– gęstość upakowana, kg/m^3
ρ_{us}	– gęstość usypowa, kg/m^3
$\rho_{warstwy}$	– gęstość warstwy, kg/m^3

WPROWADZENIE

Materiały proszkowe zwane również materiałami rozdrobnionymi lub sypkimi to ciała stałe o wysokim stopniu rozdrobnienia. Charakteryzują się dużą liczbą cząstek ciała stałego w jednostce objętości. Są szeroko stosowane w wielu gałęziach przemysłu, m. in. w przemyśle farmaceutycznym, spożywczym, chemicznym, budowlanym i in., a ich znaczenie ciągle rośnie ze względu na bezsporne walory użytkowe. Wysoki stopień rozdrobnienia materiału warunkuje wysoką jakość finalnego produktu. Zmniejszanie rozmiaru ziaren powoduje wzrost powierzchni czynnej złoża, co z kolei skutkuje przyspieszeniem operacji wymiany ciepła i masy. Ponadto większy stopień rozdrobnienia wpływa na poprawę dostępności biologicznej leków (szybsze rozpuszczanie, lepsze wchłanianie), zwiększa stabilność zawiesin, kremów czy maści, poprawia smak i wygląd produktów spożywczych, w przypadku pigmentów zwiększa intensywność wybarwienia, a nawet może powodować wzrost reaktywności materiału [1-3].

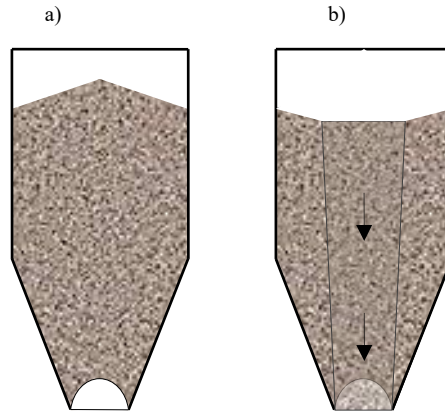
1. SYPKOŚĆ MATERIAŁÓW PROSZKOWYCH

Zmniejszanie rozmiarów ziaren, z jednej strony korzystne dla jakości produktu, powoduje jednak trudności z operowaniem materiałami proszkowymi. Zwiększanie stopnia rozdrobnienia ciał stałych sprawia, że oddziaływania powierzchniowe pomiędzy ziarnami w złożu oraz ziarnami a elementami aparatury w odniesieniu do oddziaływań masowych mają bardziej istotne znaczenie niż w przypadku cząstek o większych rozmiarach, co ma kluczowy wpływ na sypkość, inaczej określaną jako zdolność do płynięcia złoża materiału proszkowego. Można zatem powiedzieć, że o sypkości materiałów rozdrobnionych decyduje wzajemna relacja pomiędzy oddziaływaniami występującymi pomiędzy cząstkami a siłami grawitacji [4].

Do sił powierzchniowych występujących w złożu, mających znaczący wpływ na zachowanie złoża proszku, zalicza się oddziaływania van der Waalsa, siły elektrostatyczne oraz w przypadku materiałów wilgotnych siły adhezji kapilarnej [5, 6]. Z tego względu zdolność materiału rozdrobnionego do płynięcia stanowi wypadkową parametrów, od których zależą wymienione oddziaływania w złożu, czyli od wielkości i rozkładu wielkości ziaren, zawartości wilgoci, kształtu cząstek, a także ich składu chemicznego. Co więcej, o zachowaniu materiałów sypkich decyduje również rodzaj aparatury stosowanej do ich przetwarzania, czy magazynowania oraz warunki otoczenia. Można zatem przyjąć, że prawidłowa definicja sypkości materiałów rozdrobnionych to zdolność do płynięcia w określonych warunkach i typie aparatu [7].

2. PROBLEMY EKSPLOATACYJNE

Przyjmuje się, że proszki o większym rozdrobnieniu są bardziej kohezyjne, co w znacznym stopniu utrudnia operowanie takimi materiałami, np. załadunek i rozładunek, przesył, magazynowanie, kompaktację czy mieszanie. Do problemów eksploatacyjnych materiałów rozdrobnionych zalicza się przede wszystkim trudności z opróżnianiem zbiorników magazynowych (siloś), występujące gdy przesklepienie złoża powoduje zatrzymanie wysypu (Rysunek 1a) lub gdy wysyp materiału odbywa się wyłącznie kanałem utworzonym powyżej otworu wysypowego (wysyp tunelowy – Rysunek 1b), a pozostała ilość materiału tworzy nieruchomą masę przy ścianie silosu. Z kolei długotrwałe przechowywanie materiałów, w szczególności tych zawierających wilgoć, może powodować agregację ziaren i w efekcie całkowite zbrzylenie złoża [8, 9].



Rysunek 1. Problemy w silosie: a) przesklepienie złoża; b) wysyp tunelowy
Figure 1. Problems in silo: a) arching; b) tunnel flow

Dobra sypkość materiałów proszkowych ma szczególne znaczenie w przemyśle farmaceutycznym zarówno podczas operowania dużymi ilościami materiału, np. w przypadku przechowywania, fluidyzacji, czy mieszania, jak i podczas tabletkowania, kiedy konieczne jest wyodrębnienie niewielkiej ilości materiału z całego złoża. Kohezyjne materiały proszkowe trudniej przeprowadzić w stan fluidalny, a w trakcie procesu mogą występować duże kanały dla przepływu powietrza oraz strefy stagnacji materiału. Również czas przygotowania mieszaniny proszków warunkowany jest sypkością złoża. Niedostateczna zdolność płynięcia może skutkować zatykaniem dozowników w przypadku tabletek, a tym samym zatrzymaniem procesu, niewystarczającym napełnieniem matrycy lub jej przepelnieniem, co z kolei spowoduje różnice w masie otrzymanych tabletek [7, 10, 11]. Silna tendencja do aglomeracji oraz problemy z rozproszaniem również stanowią

istotny problem podczas podawania leku przy pomocy inhalatorów proszkowych [12].

Z drugiej strony, zbyt dobra sypkość nie zawsze jest korzystna, ponieważ może powodować nadmierną segregację cząstek w złożu, a tym samym niejednorodność produktu, a także znaczne pylenie.

Zagadnienia dotyczące zdolności płynięcia materiałów proszkowych, jako cechy warunkującej prawidłową realizację procesów przebiegających z ich udziałem, pomimo wieloletnich rozważań, nadal skupiają uwagę badaczy, zarówno jeśli chodzi o metody poprawy sypkości jak i metody jej określania.

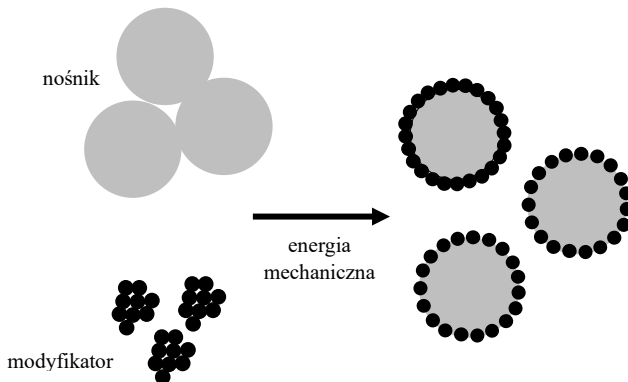
3. METODY POPRAWY SYPKOŚCI

Ze względu na różnorodność czynników wpływających na zachowanie złoża proszku zarówno w warunkach statycznych jak i dynamicznych, do tej pory nie opracowano metody poprawy sypkości, która byłaby skuteczna w przypadku wszystkich kohezyjnych materiałów wysokorozdrobnionych.

Do klasycznych metod poprawy sypkości zalicza się przede wszystkim domieszkowanie złoża materiału proszkowego cząstkami stałych substancji poślizgowych o rozmiarach znacznie mniejszych niż cząstki substancji podstawowej. Obecność w złożu ziaren o rozmiarach nierzadko mniejszych o kilka rzędów wielkości od cząstek substancji podstawowej powoduje osłabienie oddziaływań pomiędzy nimi, a tym samym poprawę sypkości. Jako substancje poślizgowe najczęściej stosuje się sole kwasów tłuszczowych, spośród których najpopularniejszy jest stearynian magnezu otaczający cząstki w złożu, a także nieorganiczne tlenki, np. krzemionkę koloidalną. Ze względu na małe rozmiary ziaren (rzędu nawet kilkunastu nanometrów), domieszki zazwyczaj charakteryzują się znaczną kohezynościami, a tym samym wykazują tendencję do aglomeracji, co utrudnia ich rozproszenie w złożu. Z tego powodu mieszanina powstała z udziałem domieszki nie jest jednorodna [13, 14].

Metodą poprawy sypkości, najczęściej badaną w ostatnich latach, jest tzw. mieszanie interaktywne (wysokoenergetyczne). Stanowi ono pewną odmianę domieszkowania, jednak pozwalającą na uniknięcie trudności związanych z niejednorodnością mieszaniny. W jego wyniku uzyskuje się efekt powlekania na sucho ziaren substancji macierzystej (nośnika) ziarnami domieszki (modyfikatora) – Rysunek 2. Proces ten polega na jednoczesnym rozbiciu aglomeratów domieszki i substancji podstawowej na skutek osłabienia oddziaływań van der Waalsa pomiędzy cząstkami tej samej substancji w złożu i zbliżenie ziaren domieszki i nośnika na tyle, aby możliwe było zdeponowanie mniejszych cząstek na powierzchni większych. Jest to metoda wykorzystująca modyfikację powierzchni

ziaren, a to właśnie oddziaływania powierzchniowe są przyczyną niedostatecznej płynności złoża. Warunkiem prawidłowej realizacji procesu suchego powlekania jest dostarczenie do złoża określonej ilości energii, która będzie wystarczająca do rozbicia aglomeratów zarówno substancji podstawowej, jak i modyfikatora [15-19]. Mieszanie wysokoenergetyczne prowadzi się zazwyczaj w mieszalnikach wysokoobrotowych takich jak mieszalniki ścinające (*Mechanofusion device: AMS-Mini, Cyclomix*) [20-22], udarowe (*Hybridizer*) [23, 24], udarowo-ścinające (*Theta Composer*) [25], w mieszalnikach magnetycznych (*MAIC*) [26, 27], rotacyjnych ze złożem fluidalnym (*Rotating fluidized bed coater*) [28], w młynach stożkowych [27, 29] lub w młynach z medium mielącym jak młyn planetarno-kulowy [30, 31]. Pomimo, że istnieje wiele rozwiązań aparaturowych do realizacji mieszania wysokoenergetycznego, ich zastosowanie ogranicza się zazwyczaj do warunków laboratoryjnych, a problem zadowalającej sypkości materiałów proszkowych jest najbardziej dotkliwy w skali przemysłowej.



Rysunek 2. Schemat powlekanie na sucho
Figure 2. Schematic representation of dry coating process

Metodą poprawy sypkości wykorzystującą zjawisko aglomeracji i oddziaływania pomiędzy ziarnami w złożu jest granulacja, najczęściej stosowana w przemyśle farmaceutycznym. Jej produktem są granule o rozmiarach znacznie przekraczających wielkość pojedynczych cząstek i nierzadko szerokim rozkładzie wielkości. Operacja ta wymaga również stosowania lepiszczy, co nie zawsze jest dopuszczalne ze względu na czystość finalnego produktu [32-35].

Oprócz modyfikacji złoża materiału rozdrobnionego, w celu poprawienia wysypu materiału proszkowego stosuje się również mechaniczne pomoce wyładownicze wykorzystujące wibracje, wstrząsy, itp.

4. METODY OCENY ZDOLNOŚCI PŁYNIĘCIA

Zdolność płynięcia materiałów proszkowych jest ściśle związana z warunkami w jakich są one magazynowane i przetwarzane. Zatem oceny sypkości powinno się dokonywać w warunkach jak najbardziej zbliżonych do warunków procesowych [36]. Istnieje wiele metod badania zdolności płynięcia proszków w warunkach zarówno statycznych jak i dynamicznych, jednak ze względu na złożoną naturę materiałów rozdrobnionych trudno jest porównywać wyniki uzyskane przy pomocy różnych aparatów i metod. Również warunki otoczenia (np. wilgotność) i sposób wykonywania pomiaru wywierają istotny wpływ na wielkości charakteryzujące sypkość materiałów proszkowych, zatem niekiedy porównywanie wyników uzyskanych przy pomocy tych samych aparatów, ale w różnych laboratoriach, czy nawet przez różnych operatorów, może prowadzić do błędnych wniosków. W związku z powyższym konieczne jest ciągle udoskonalanie istniejących sposobów oceny zdolności płynięcia, bądź poszukiwanie nowych metod, najlepiej takich, które wiązałyby sypkość materiałów rozdrobnionych z ich właściwościami [37].

Sypkość materiałów wysokorozdrobnionych w warunkach niewielkich obciążeń może być oceniana na podstawie popularnej systematyki opracowanej przez amerykańskiego badacza Rudolpha Carra, który zaproponował, aby zdolność płynięcia określać na podstawie wartości wskaźników ściśle powiązanych z sypkością, zależących od właściwości proszków, jednak nie będących ich funkcją [38]. Według metody Carra zdolność do płynięcia może być oceniana na podstawie wartości kąta nasypu, czyli kąta nachylenia zbocza stożka powstałego podczas wysypu materiału przez lejek (zazwyczaj pod wpływem wibracji), kąta łopatki odpowiadającego średniej wartości kątów nachylenia zbocza przyzmy proszku powstałej poprzez uniesienie płaskiej łopatki uprzednio zanurzonej w złożu, a następnie poddanej wstrząsowi, kohezyności wyznaczonej na podstawie ilości materiału pozostałej na wibrujących sitach o znormalizowanej wielkości oczek lub jednorodności (zamiast kohezyności w przypadku materiałów ziarnistych), liczonej na podstawie rozkładu wielkości cząstek, a także ściśliwości (CI) wyznaczonej na podstawie wartości gęstości usypowej i upakowanej złoża wg Równania 1, w którym ρ_{up} i ρ_{us} to odpowiednio gęstość upakowana i usypowa proszku.

$$CI = \frac{\rho_{up} - \rho_{us}}{\rho_{up}} \cdot 100\% \quad (1)$$

Z kolei miarą podatności na fluidyzację jest kąt zsypu, wyznaczany jako kąt nachylenia zbocza swobodnie usypanego stożka poddanego znormalizowanym wstrząsom oraz kąt różnicy, będący różnicą pomiędzy wartością kąta nasypu i zsypu, rozproszenie stanowiące miarę lotności proszku, a także indeks płynięcia

wyznaczany na podstawie wskaźników sypkości. Najlepszą zdolność płynięcia określają jak najmniejsze wartości wskaźników sypkości. Wyniki uzyskane w oparciu o wskaźniki Carra przedstawia się na wykresach radarowych. Systematyka Carra jest szczególnie popularna w przemyśle farmaceutycznym i spożywczym, a do najczęściej stosowanych wskaźników zaliczyć można kąt nasypu wyznaczany wieloma sposobami [39, 40] oraz ściśliwość.

Przy ocenie zdolności płynięcia ściśliwość często zastępuje się równoważnym wskaźnikiem Hausnera (HR), stanowiącym iloraz gęstości upakowanej i usypowej złoza materiału proszkowego (Równanie 2) [41].

$$HR = \frac{\rho_{up}}{\rho_{us}} \quad (2)$$

W pracy [42] autorzy zwracają jednak uwagę, że popularne wskaźniki sypkości, takie jak wskaźniki Carra i Hausnera są często krytykowane, ponieważ nie uwzględniają zachowania ziaren wewnątrz złoza materiału rozdrobnionego, a uzyskany wynik zależy zawsze od zastosowanej metody pomiaru, w tym wymiarów naczynia pomiarowego, masy próbki wykorzystanej do badań, czy liczby wstrząsów, którym został poddany materiał. Proponują zamiennie pomiary ściśliwości dynamicznej, uwzględniającej zmianę objętości kanałów międzyziarnowych w zależności od liczby wstrząsów.

Z kolei Van den Eynde i inni [43] zdefiniowali bezwymiarową gęstość upakowaną (Równanie 3), będącą miarą oceny jakości upakowania warstwy proszku, jako iloraz gęstości warstwy ($\rho_{warstwy}$) oraz gęstości ziaren polimeru (ρ_m).

$$\rho_p = \frac{\rho_{warstwy}}{\rho_m} \quad (3)$$

Przyjmując ponadto, że wartością limitującą gęstość warstwy jest gęstość upakowana, a wartością limitującą gęstość upakowaną jest gęstość polimeru, zaproponowali wskaźnik upakowania (PR) stosowany w celu oceny zdolności płynięcia polimerów używanych do laserowego wytwarzania addytywnego i będący modyfikacją wskaźnika Hausnera (Równanie 4).

$$PR = \frac{\rho_p}{\rho_{p,max}} = \frac{\rho_{warstwy}}{\rho_{up}} \quad (4)$$

W powyższym równaniu ρ_p oraz $\rho_{p,max}$ to odpowiednio bezwymiarowa gęstość upakowana i maksymalna wartość bezwymiarowej gęstości upakowanej, a ρ_{up} to gęstość upakowana. Takie podejście pozwoliło na uniknięcie wpływu ograniczeń związanych z geometrią naczynia pomiarowego oraz uniezależnienie wskaźnika sypkości od wpływu gęstości ziaren proszku.

Inną grupę wskaźników sypkości stanowią wskaźniki Johansona, jednak ich zastosowanie jest ograniczone do projektowania zbiorników magazynowych materiałów rozdrobnionych. System wskaźników Johansona został opracowany przez Jenike&Johanson, firmę od lat specjalizującą się w problematyce związanej

z oceną sypkości i niedostateczną zdolnością płynięcia materiałów proszkowych. Do systematyki tej zalicza się wskaźnik sklepienia, kanałowania, leja, zsypu, natężenia płynięcia oraz wskaźniki gęstości [44, 45]. Wykazano, że aparat zaproponowany przez Johansona pozwala na łatwe i szybkie uzyskanie powtarzalnych wyników dla szerokiej grupy materiałów [46].

Istotnym zagadnieniem jest badanie zachowania materiału rozdrobnionego pod wpływem przyłożonych wibracji, które często są stosowane podczas operowania tymi materiałami, np. w podajnikach wibracyjnych, czy urządzeniach zapobiegających blokowaniu otworów wysypowych [36]. Przykładem takiego podejścia jest ocena sypkości materiału metodą wibrującej kapilary, polegająca na pomiarze szybkości wysypu materiału z kapilary zaopatrzonej w urządzenie wibrujące. Metoda ta została zaproponowana przez Matsusaka i in. [47], a następnie rozwijana i zautomatyzowana przez Jiang i in. [48]. Pozwala uzyskać zadowalające wyniki w porównaniu z tradycyjną metodą wykorzystującą pomiary kąta nasypu, a jej przewaga polega na możliwości oceny zdolności płynięcia nawet niewielkiej próbki. Urządzeniem wykorzystującym wibracje jest również podajnik, który jest wyposażony w lejek wibracyjny zamiast kapilary [49]. Wyniki uzyskane w tym aparacie są w znakomitej zgodności z uzyskanymi przy pomocy aparatu AeroFlow opisanego w dalszej części artykułu.

Aparaty Halla [50, 51] i Gustavssona umożliwiają określenie sypkości na podstawie czasu wysypu proszku przez lejek o określonej geometrii, przy czym lejek Halla przystosowany jest wyłącznie do oceny zachowania materiałów swobodnie płynących, natomiast lejek Gustavssona może być zastosowany do proszków o gorszej płynności [52].

Jednym z najstarszych, ale nadal aktualnym rozwiązaniem aparaturowym do badania zachowania złoża materiału proszkowego w warunkach statycznych pod znacznym obciążeniem jest aparat bezpośredniego ścinania Jenikego [53]. Ocena płynności złoża materiału rozdrobnionego tą metodą polega na konsolidacji próbki umieszczonej w aparacie, a następnie poddaniu jej ścinaniu, co umożliwia wyznaczenie funkcji płynięcia, czyli zależności pomiędzy wytrzymałością na jednoosiowe ściskanie i naprężeniem konsolidującym. Aparaty bazujące na metodologii Jenikego (np. Brookfield Powder Flow Tester), umożliwiają wyznaczenie ważnych parametrów, niezbędnych do projektowania silosów, takich jak wytrzymałość na jednoosiowe ściskanie, kąt tarcia wewnętrznego, czy efektywny kąt tarcia wewnętrznego, jednak wymagają wykorzystania znacznej ilości materiału, a badania są czasochłonne [54-56].

Klasycznym aparatem do oceny sypkości jest również proszkowy reometr obrotowy zaprojektowany w latach 60. XX wieku, a następnie wielokrotnie

modyfikowany. Zbudowany jest on z dwóch talerzy, ruchomego i nieruchomego. Do szczeliny występującej pomiędzy nimi wprowadzany jest materiał poddawany ścinaniu [6].

Według Ghadiri i innych [37] aparaty do wyznaczania zdolności płynięcia w warunkach dynamicznych można podzielić na pozwalające bezpośrednio ocenić zdolność płynięcia, na podstawie pomiaru odporności proszku na ścinanie pod wpływem obracającego się wirnika, albo powierzchni (np. reometry proszkowe) oraz takie, w przypadku których zdolność płynięcia jest oceniana pośrednio, na podstawie wyznaczonych wskaźników (np. w bębnie obrotowym). Obie grupy aparatów zazwyczaj wymagają wykorzystania dużej ilości materiału.

Charakterystyka reologiczna materiałów proszkowych w warunkach dynamicznych może być określana przy pomocy reometru proszkowego, którego przykładem jest FT4 Powder Rheometer zaproponowany przez Freeman Technology [57, 58]. Za jego pomocą mierzy się pracę wykonywaną przez wirnik, obracający się z zadaną prędkością, podczas jego zanurzenia w złożu materiału proszkowego. Aparat ten, jako szczególnie prosty w użyciu jest szeroko stosowany w warunkach przemysłowych. Mechanizm płynięcia w reometrze Freemana jest przedmiotem wielu badań zarówno eksperymentalnych [59, 60] jak i numerycznych [61-63].

Innym przykładem jest reometr stworzony przez firmę Anton Paar, wyposażony w celę do badania płynięcia proszku, stosowaną w połączeniu z wirnikami o różnych kształtach oraz celę ścinania, umożliwiającą badanie charakterystyki skonsolidowanych materiałów proszkowych w warunkach różnej wilgotności i temperatury [64].

Urządzenie Couette'a zostało opracowane pierwotnie jako reometr cieczowy, jednak w 1984 r. Stavage i Sayed [65] zaproponowali zaadaptowanie go do określania zdolności płynięcia proszków. Zbudowane jest ono z dwóch współosiowych cylindrów, pomiędzy którymi znajduje się szczelina wypełniona proszkiem. Materiał jest ścinany podczas obrotu cylindra wewnętrznego, podczas gdy cylinder zewnętrzny pozostaje nieruchomy.

Do drugiej grupy aparatów pracujących w warunkach dynamicznych zalicza się te, które umożliwiają wyznaczenie wielkości pośrednio związanych ze zdolnością płynięcia. Zasada oceny sypkości polega na obserwacji zachowania materiału umieszczonego w bębnie obracającym się z określoną prędkością [66, 67]. Przykładem takiego urządzenia jest np. GranuDrum [68] lub AeroFlow [49, 69], które umożliwiają wyznaczenie m. in. dynamicznego kąta nasypu. W literaturze proponowane są również inne wskaźniki, pozwalające na lepsze zrozumienie zachowania materiału rozdrobnionego w warunkach dynamicznych w bębnie obrotowym.

Soh i in. [70] analizowali wskaźniki przepływu lawinowego (Avalanche Flow Index) oraz oddziaływań kohezyjnych (Cohesive Interaction Index) wyznaczone przy pomocy aparatu AeroFlow, których wartości są zależne od gradientu funkcji opisującej odpowiednio średni czas lawinowania i rozproszenie w zależności od szybkości obrotowej bębna. Wskaźniki te umożliwiają ocenę zdolności płynięcia proszków i oddziaływań kohezyjnych w złożu bez konieczności wprowadzania skomplikowanych funkcji matematycznych.

W pracy [71] przedstawiono nowe wskaźniki do opisu zdolności płynięcia w warunkach małej konsolidacji wyznaczone z wykorzystaniem bębna obrotowego GranuDrum oraz analizy obrazu. Należy do nich dynamiczny kąt nasypu mierzony w środku uśrednionej granicy faz, wskaźnik chropowatości charakteryzujący nieregularność pomiędzy fazami, wskaźnik kohezyjności uwzględniający fluktuacje i ich nieregularność na granicy faz, wskaźnik napowietrzenia charakteryzujący napowietrzenie materiału podczas obrotu w bębnie, a także wskaźnik tiksotropii opisujący zachowanie proszku w czasie (wyznaczany na podstawie indeksu kohezyjności).

Hassanpour i Ghadiri [72] zaproponowali, że oceny płynności złoża materiału proszkowego można dokonać na podstawie wielkości zagłębienia, jakie powstaje w skonsolidowanym proszku po wprowadzeniu do niego kuli. Sposób ten jest szczególnie przydatny jeśli dysponuje się tylko niewielką ilością materiału. Metoda ta była później badana i modyfikowana w pracach [73-76].

Próby oceny zdolności płynięcia na podstawie właściwości fizycznych i kohezyjności materiału z użyciem miligramów proszku podjęto w pracach [4, 56]. Kohezyjność określono przy pomocy liczby Bonda, która łączy adhezję ziaren z ich rozmiarem i jest wyznaczana przy użyciu testera energii powierzchniowej opisanego przez Denga i in. [77]. Opracowano zależność pomiędzy liczbą Bonda i funkcją płynięcia wyznaczoną przy pomocy popularnych testerów sypkości, a następnie przeprowadzono weryfikację modelu uzyskując dobrą zgodność.

Metodologia i aparatura do wyznaczania wielkości związanych ze zdolnością płynięcia są często oceniane i porównywane w literaturze [49, 56, 78-80].

UWAGI KOŃCOWE

Tematyka badawcza dotycząca materiałów wysokorozdrobnionych podejmowana jest od dziesięcioleci. Jednak ze względu na złożony charakter oddziaływań w złożu i ich zależność od szeregu właściwości fizycznych i mechanicznych ziaren, a także od warunków otoczenia i sposobu przetwarzania, wiele problemów pozostaje nadal nierozwiązanych. Sypkość materiałów proszkowych jest bardzo ważnym czynnikiem warunkującym prawidłowy przebieg procesów z ich udziałem.

W literaturze zaproponowano wiele efektywnych metod poprawy zdolności płynięcia kohezyjnych materiałów wysokorozdrobnionych, niemniej jednak nie są one skuteczne dla wszystkich grup materiałów. Nie wszystkie również mogą być realizowane w warunkach przemysłowych.

Przez lata opracowano wiele sposobów pozwalających na ocenę tej właściwości zarówno w warunkach statycznych jak i dynamicznych, które jednak są obarczone pewnymi ograniczeniami i/lub wadami. Z tego powodu ciągle poszukuje się nowych metod i modyfikuje istniejące.

Wyzwaniem dla badaczy jest opracowanie skutecznej metody poprawy sypkości proszków, najlepiej bez konieczności stosowania substancji dodatkowych, która może być realizowana w skali przemysłowej i zapewniać jednorodność finalnego produktu. Innym nadal nierozwiązanym problemem jest również opracowanie jednoznacznej metody oceny sypkości, obowiązującej dla wszystkich materiałów. Szczególnie istotne jest powiązanie zdolności płynięcia materiałów rozdrobnionych z ich właściwościami. Nowo opracowane metody analizy sypkości powinny być proste i szybkie w realizacji, nie wymagać skomplikowanych obliczeń matematycznych, a także umożliwiać badanie zdolności płynięcia nawet niewielkich próbek.

Biorąc pod uwagę powyższe, można stwierdzić, że problematyka związana operowaniem materiałami proszkowymi pozostaje nadal aktualna i wymaga dalszej uwagi badaczy.

PIŚMIENNICTWO CYTOWANE

- [1] G. Jian, Q. Fu, D. Zhou, *J. Magn. Mater.*, 2012, **324**, 671.
- [2] S. Raithore, D. G. Peterson, *Food Chem.*, 2018, **253**, 293.
- [3] G. R. Ziegler, G. Mongia, R. Hollender, *Int. J. Food Prop.*, 2001, **4**, 353.
- [4] V. Garg, T. Deng, M. Bradley, *Powder Technol.*, 2022, **395**, 708.
- [5] M. Rhodes, *Introduction to particle technology*, John Wiley & Sons Ltd, Chichester, 2008.
- [6] D. Schulze, *Powders and bulk solids – behavior, characterization, storage and flow*, Springer-Verlag, Heidelberg, 2008.
- [7] J. K. Prescott, R. A. Barnum, *Pharm. Technol.*, 2000, **24**, 60.
- [8] C. Wibowo, K. M. Ng, *AIChE J.*, 2001, **47**, 107.
- [9] Jenike and Johanson Science Engineering Design, <http://jenike.com> dostęp z 23.01.2023 r.
- [10] G. Morin, L. Briens, *AAPS Pharm. Sci. Tech.*, 2013, **14**, 1158.
- [11] D. Kirsch, *Pharm. Technol.*, 2015, **39**, 58.
- [12] T. Peng, S. Lin, B. Niu, X. Wang, Y. Huang, X. Zhang, G. Li, X. Pan, C. Wu, *Acta Pharm. Sin. B.*, 2016, **6**, 308.
- [13] T. Jürgen, S. Kleinschmidt, *Chem. Eng. Technol.*, 2009, **32**, 1470.
- [14] L.-P. Lapierre-Boire, C. Blais, S. Pelletier, F. Chagnon, *Powder Technol.*, 2016, **99**, 156.
- [15] R. Pfeffer, R. N. Dave, D. Wei, M. Ramlakhan, *Powder Technol.*, 2001, **117**, 40.
- [16] Q. Zhou, B. Armstrong, I. Larson, P. J. Stewart, D. A. V. Morton, *J. Pharm. Sci.*, 2010, **99**, 969.
- [17] Q. Zhou, L. Qu, I. Larson, P. J. Stewart, D. A. V. Morton, *Powder Technol.*, 2011, **207**, 414.
- [18] X. Han, C. Ghoroi, R. Dave, *Int. J. Pharm.*, 2013, **442**, 74.
- [19] L. Qu, Q. Zhou, Q. Denman, P. J. Stewart, K. P. Hapgood, D. A. V. Morton, *Eur. J. Pharm. Sci.*, 2015, **78**, 264.

- [20] G. Lefebvre, L. Galet, A. Chamayou, *Powder Technol.*, 2011, **208**, 372.
- [21] Q. Zhou, L. Qu, T. Gengenbach, J. A. Denman, I. Larson, P. J. Stewart, D. A. V. Morton, *Int. J. Pharm.*, 2011, **413**, 36.
- [22] T. Tay, D. A. V. Morton, T. R. Gengenbach, P. J. Stewart, *Eur. J. Pharm. Biopharm.*, 2012, **80**, 443.
- [23] J. Yang, A. Silva, A. Banerjee, R. N. Dave, R. Pfeffer, *Powder Technol.*, 2005, **158**, 21.
- [24] S. Otles, O. Lecoq, J. A. Dodds, *Powder Technol.*, 2011, **208**, 378.
- [25] Q. Zhou, D. A. V. Morton, *Adv. Drug Deliver. Rev.*, 2012, **64**, 275.
- [26] L. J. Jallo, C. Ghoroi, L. Gurumurthy, U. Patel, R. N. Dave, *Int. J. Pharm.*, 2012, **423**, 213.
- [27] Z. Huang, J. V. Scicolone, L. Gurumurthy, R. N. Dave, *Chem. Eng. Sci.*, 2015, **125**, 209.
- [28] S. Watano, H. Nakamura, K. Hamada, Y. Wakamatsu, Y. Tanabe, R. N. Dave, R. Pfeffer, *Powder Technol.*, 2004, **141**, 172.
- [29] M. P. Mullarney, L. E. Beach, R. N. Dave, B. A. Langdon, M. Polizzi, D. O. Blackwood, *Powder Technol.*, 2011, **212**, 397.
- [30] K. M. Leś, I. Opaliński, *Adv. Sci. Technol. Res. J.*, 2021, **15**, 134.
- [31] K. M. Leś, I. Opaliński, *Chem. Process Eng.*, 2022, **43**, 419.
- [32] K. Szulc, A. Lenart, *J. Food Sci.*, 2010, **75**, 276.
- [33] T. Gluba T., *Zeszyty Naukowe Politechnika Łódzka. Rozprawy Naukowe*, 2012, **423**, 3.
- [34] O. Macho, M. Eckert, B. Tomášová, P. Peciar, M. Ščasný, R. Fekete, M. Peciar, *J. Civ. Eng.*, 2016, **11**, 41.
- [35] S. Schiano, L. Chen, C.-Y. Wu, *Powder Technol.*, 2018, **337**, 78.
- [36] K. Ogata, *KONA Powder Part. J.*, 2019, **36**, 33.
- [37] M. Ghadiri, M. Pasha, W. Nan, C. Hare, V. Vivacqua, U. Zafar, S. Nezamabadi, A. Lopez, M. Pasha, S. Nadimi, *KONA Powder Part. J.*, 2020, **37**, 3.
- [38] R. Carr, *Chem. Eng.*, 1965, **72**, 163.
- [39] H. M. B. Al-Hashemi, O. S. Baghabra Al-Amoudi, *Powder Technol.*, 2018, **330**, 397.
- [40] A. Wójcik, P. Kłapa, B. Mitka, J. Śladek, *Measurement*, 2018, **115**, 19.
- [41] H. Hausner, *Int. J. Powder Metall.*, 1967, **3**, 7.
- [42] K. Traina, R. Cloots, S. Bontempi, G. Lumay, N. Vandewalle, F. Boschini, *Powder Technol.*, 2013, **235**, 842.
- [43] M. Van den Eynde, L. Verbelen, P. Van Pulvelde, *Powder Technol.*, 2015, **286**, 155.
- [44] P. Marjanović, M. G. Jones, *J. Process Mech. Eng.*, 1996, **210**, 1.
- [45] M. Molenda, J. Horabik, *Mechanical Properties of Granular Agro-Materials and Food Powders for Industrial Practice. Part I: Characterization of mechanical properties of particulate solids for storage and handling*. Instytut Agrofizyki PAN, Lublin, 2005.
- [46] Bell T.A., Ennis B.J., Grygo R.J., Scholten W.J.F., Schenkel M.M., 1994, *Bulk Solids Handling*, **14**, 117.
- [47] S. Matsusaka, M. Urakawa, H. Masuda, *Adv. Powder Technol.*, 1995, **6**, 283.
- [48] Y. Jiang, S. Matsusaka, H. Masuda, Y. Qian, *Powder Technol.*, 2009, **188**, 242.
- [49] S. N. Bhattachar, D. B. Hedden, A. M. Olsofsky, X. Qu, W.-Y. Hsieh, K. G. Canter, *Int. J. Pharm.*, 2004, **269**, 385.
- [50] N. Vlachos, I. T. H. Chang, *Powder Technol.*, 2011, **205**, 71.
- [51] L. Dai, Y. R. Chan, G. Vastola, N. Khan, S. Raghavan, Y. W. Zhang, *Adv. Powder Technol.*, 2021, **31**, 80.
- [52] P. Mellin, O. Lyckfeldt, P. Harlin, H. Brodin, H. Blom, A. Ströndl, *Metal Powder Report*, 2017, **72**, 322.
- [53] A. W. Jenike, *Bull. Univ. Utah* 123, 1964, **53**.
- [54] I. Opaliński, M. Olechowski, M. Chutkowski M., *Przem. Chem.*, 2011, **90**, 1882.

- [55] I. Opaliński, M. Chutkowski, M. Stasiak M., *J. Food Eng.*, 2012, **108**, 51.
- [56] T. Deng, V. Garg, L. Pereira Diaz, D. Markl, C. Brown, A. Florence, M. S. A. Bradley, *Int. J. Pharm.*, 2022, **628**, 122309.
- [57] R. Freeman, *American Laboratory News*, 2004.
- [58] R. Freeman, *Powder Technol.*, 2007, **174**, 25.
- [59] M. Li, M. Leturia K. Saleh, *KONA Powder Part. J.*, 2018, **35**, 160.
- [60] M. C. Leaper, E. Fisk, R. Browne, *Particul. Sci. Technol.*, 2019, **37**, 1009.
- [61] C. Hare, U. Zafar, M. Ghadiri, T. Freeman, J. Clayton, M. J. Murtagh, *Powder Technol.*, 2015, **285**, 123.
- [62] C. Hare, U. Zafar, M. Ghadiri, T. Freeman, J. Clayton, M. J. Murtagh, *Powder Technol.*, 2017, **315**, 37.
- [63] G. Forte, P. J. Clark, Z. Yan, E. H. Stitt, M. Marigo, *Powder Technol.*, 2018, **337**, 25.
- [64] M. Lupo, D. Schütz, E. Riedl, D. Barletta, M. Poletto, *Powder Technol.*, 2019, **357**, 281.
- [65] S. B. Savage, M. Sayed, *J. Fluid Mech.*, 1984, **142**, 391.
- [66] X. Y. Liu, E. Specht, J. Mellmann, *Powder Technol.*, 2005, **154**, 125.
- [67] S. L. Pirard, G. Lumay, N. Vandewalle, J.-P. Pirard, *Chem. Eng. J.*, 2009, **146**, 143.
- [68] V. Mohylyuk, I. D. Styliari, N. Dmytryi, P. Reiss, D. Rajeev, *J. Drug Deliv. Sci. Technol.*, 2019, **54**, 101320.
- [69] F. Lavoie, L. Cartilier, R. Thibert, *Pharm. Res.*, 2002, **19**, 887.
- [70] J. L. P. Soh, C. V. Liew, P. W. S. Heng, *Pharm. Dev. Technol.*, 2006, **11**, 93.
- [71] A. Neveu, F. Francqui, G. Lumay, *Measurement*, 2022, **200**, 111548.
- [72] A. Hassanpour, M. Ghadiri, *Part. Part. Syst. Charact.*, 2007, **24**, 117.
- [73] M. Pasha, C. Hare, A. Hassanpour, M. Ghadiri, *Powder Technol.*, 2013, **233**, 80.
- [74] U. Zafar, C. Hare, A. Hassanpour, M. Ghadiri, *Powder Technol.*, 2017, **310**, 300.
- [75] U. Zafar, C. Hare, A. Hassanpour, M. Ghadiri, *Personal Communication*, 2019.
- [76] M. Tirapelle, A. Santomaso, C. Hare, *Chem. Eng. Trans.*, 2019, **76**, 391.
- [77] T. Deng, V. Garg, M. S. A. Bradley, *Powder Technol.*, 2021, **391**, 46.
- [78] N.-O. Lindberg, M. Pålsson, A.-C. Pihl, R. Freeman, T. Freeman, H. Zetzener, G. Enstad, *Drug Dev. Ind. Pharm.*, 2004, **30**, 785.
- [79] P. A. Kulkarni, R. J. Berry, M. S. A. Bradley, *Proc. IMechE*, 2010, **224**, 159.
- [80] J. Yang, T. Bell, M. Pasha, *Powder Technol.*, 2022, **403**, 117405.

Praca wpłynęła do Redakcji 30 stycznia 2023 r.

REAKTORY ELEKTROCHEMICZNE W PRZEMYSŁE – KONSTRUKCJA I ZASTOSOWANIA

ELECTROCHEMICAL REACTORS IN INDUSTRY- CONSTRUCTION AND APPLICATIONS

Dominika Parasińska^{1*},
Grzegorz Skowierzak², Tadeusz Ossowski²

¹*Koło Naukowe Biznesu Chemicznego, Wydział Chemii, Uniwersytet Gdański,
ul. Wita Stwosza 63, 80-308 Gdańsk*

²*Wydział Chemii Uniwersytetu Gdańskiego, Katedra Chemii Analitycznej
ul. Wita Stwosza 63, 80-308 Gdańsk*

**e-mail: dominika.parasinska@gmail.com*

Abstract

Wykaz stosowanych symboli i oznaczeń

Wprowadzenie

1. Historia

2. Budowa

2.1. Elektrody

2.2. Elektrolit

2.3. Separatory

2.4. Ogniwa i stosy

3. Zastosowanie

3.1. Ogniwa galwaniczne

3.1.1. Ogniwa pierwotne

3.1.2. Ogniwa wtórne

3.1.3. Ogniwa paliwowe

3.2. Ogniwa elektrolityczne

3.2.1. Generowanie wodoru

3.2.2. Technologia chemiczna/galwanizacja/metalurgia

3.2.3. Elektrochemiczne oczyszczanie ścieków

3.2.4. Elektrochemiczne syntezy

3.2.5. Analityka elektrochemiczna

Uwagi końcowe

Piśmiennictwo cytowane

Inż. Dominika Parasińska ukończyła studia inżynierskie na Wydziale Chemii Uniwersytetu Gdańskiego w 2022 roku. Obecnie studentka 2 roku studiów magisterskich na kierunku biznes chemiczny UG. Interesuje się ochroną środowiska, głównie metodami elektrochemicznego usuwania zanieczyszczeń środowiskowych z wody i ścieków.

Mgr Grzegorz Skowierzak urodził się w 1993r. w Gdańsku. W 2015 roku ukończył studia I stopnia na kierunku chemia, o specjalności chemia analityczna i diagnostyczna, na Wydziale Chemii Uniwersytetu Gdańskiego. Kontynuował naukę na studiach magisterskich na kierunku chemia UG, o specjalności chemia i technologia środowiska. Badania zaowocowały powstaniem pracy magisterskiej zatytułowanej „Synteza pochodnych 9,10-antrachinonu na potrzeby modyfikacji elektrod z węgla szklanego w celu otrzymania selektywnych czujników tlenowych i DNA”. W trakcie trwania roku studiów przystąpił do projektu międzyuczelnianego zatytułowanego: „Dwuwymiarowe nanostruktury fosforenowe – synteza i badania funkcjonalnych optoelektrochemicznych układów biosensorycznych”. Obecnie znajduje się na piątym roku Stacjonarnych Studiów Doktoranckich Chemii i Biochemii na wydziale chemii UG, pod przewodnictwem naukowym prof. dr hab. inż. Tadeusza Ossowskiego. Obecnie jest zaangażowany w projekcie międzynarodowym iClare ”Inteligentny system do usuwania szkodliwych zanieczyszczeń w wodzie z użyciem modyfikowanego porowatego węgla szklanego”. Jego zainteresowania naukowe koncentrują się wokół tematyki porowatych elektrod węglowych, elektrochemicznych metod utleniania związków chemicznych na elektrodach węglowych oraz analizie powstałych produktów rozpadu związków w czasie prowadzenia procesów elektrolizy.



<https://orcid.org/0000-0002-1767-4429>

Prof. dr hab. inż. Tadeusz Ossowski urodził się 19 maja 1953 roku w Gdańsku. Po ukończeniu szkoły podstawowej kontynuował edukację w Technikum Tworzyw sztucznych w Gdyni (1968- 1972), Studiował na Wydziale Chemicznym Politechniki Gdańskiej (1972-1977), gdzie w ramach specjalności chemia i technologia polimerów - uzyskał tytuł zawodowy magistra inżyniera. Stopnie naukowe doktora (1987) i doktora habilitowanego (2001) nauk chemicznych otrzymał w Instytucie/na Wydziale Chemii Uniwersytetu Gdańskiego (UG), W 2010 roku uzyskał tytuł naukowy profesora. Od ukończenia studiów pracuje w Instytucie na Wydziale Chemii (UG) od 2012 na stanowisku profesora zwyczajnego. Odbył staże naukowe w Zakładzie Elektroanalizy Chemicznej Uniwersytetu Warszawskiego (1984-1985) oraz w Instytucie Maxa Plancka w Getyndze (Republika Federalna Niemiec) jako stypendysta Fundacji Alexandra von Humboldta (1988-1995). Zainteresowania badawcze Profesora koncentrują się na syntezie i właściwościach supramolekularnych układów rozpoznawania molekularnego. Zajmuje się syntezą zasad Schiffa, eterów koronowych oraz układów zawierających fragmenty chromoforowe, fluoroforowe i centra redukcyjno-utleniające, a także modyfikacjami powierzchni elektrod węglowych i metalicznych do celów analityki i diagnostyki medycznej. Bada równowagi kwasowo-zasadowe i kompleksotwórcze z wykorzystaniem metod spektroskopowych i elektrochemicznych. Opracował, zaprojektował i zbudował szereg układów pomiarowych do mikro-miareczkowań z wykorzystaniem technik potencjometrycznej, konduktometrycznej i voltametrycznej. Kierował Katedrą Chemii Analitycznej (1998-1999). Zakładem Chemii Koordynacyjnej i Supramolekularnej (2001-2009), a od 2009 roku kieruje ponownie Katedrą Chemii Analitycznej.



<https://orcid.org/0000-0002-0468-0133>

ABSTRACT

Over the years, electrochemical reactions have ceased to be seen only as laboratory experiments or simple batteries. Although the reaction mechanism and the construction of simple reactors have been known to mankind for over 100 years, it is in recent years that the greatest increase in interest in this field can be noted. New and better reactor construction projects are constantly being developed. Modifications are not only the types and forms of materials from which the electrodes are made, but also the separation methods, the form of the electrolyte or the method of current flow. Such a wide range of innovations allowed for the development of new, more and more interesting applications for these processes. The presence of electrochemical methods can be seen in industry in the processes of obtaining chemical reagents, metals and more complex compounds, such as drugs, and also refining metals by galvanization. In addition, electrochemistry is used in many analytical instruments as a sensor, for example in pH measurements. The aspect of using electrochemical reactors for energy purposes as a source of electricity generation that does not emit harmful pollutants and does not require further use of fossil fuels is also becoming more and more important. In addition, thanks to electrolysis, there is also the possibility of generating hydrogen, which, apart from many other applications, is also starting to play an increasingly important role as a new, harmless fuel. One should also not forget about developing the possibility of wastewater treatment with greater efficiency than the existing treatment methods, especially of small amounts of compounds. This article aims to review both recently developed methods for the construction of electrochemical reactors, as well as their range of applications and the possibilities of further development of these methods.

Keywords: electrochemical reactors, electrolysers, cells

Słowa kluczowe: reaktory elektrochemiczne, elektrolizery, ogniwa

WYKAZ STOSOWANYCH SKRÓTÓW

PEM	–Membrana wymiany protonów (proton exchange membrane)
Li-ion	–Ogniwo litowo-jonowe
SOFC	–Ogniwo paliwowe ze stałym tlenkiem (Solid oxide fuel cell)
DAFC	–Ogniwo paliwowe zasilane metanolem (Direct alcohol fuel cell)
PEMFC	–Ogniwo paliwowe z membraną do wymiany protonów (Proton exchange membrane fuel cell)
AFC	–Alkaliczne ogniwo paliwowe (Alkaline fuel cell)
MCFC	–Ogniwo paliwowe ze stopionym węglanem (Molten carbonate fuel cell)
AEM	–Membrana wymiany anionów (anion exchange membrane)
SOE	–Elektrolizer stałotlenkowy (solid oxide electrolyze)
EAOP	–Elektrochemiczne zaawansowane metody utleniania (electrochemical advanced oxidation processes)
LC-MS	–Spektrometria mas sprzężona z wysokosprawną chromatografią cieczową
GC-MS	–Spektrometria mas sprzężona z wysokosprawną chromatografią gazową
HPLC	–Wysokosprawną chromatografią cieczową

WPROWADZENIE

Reaktory elektrochemiczne to urządzenia, które mogą generować energię elektryczną z zachodzących w nich reakcji chemicznych (ogniwo galwaniczne) lub wykorzystywać dostarczoną do niego energię elektryczną do ułatwiania zachodzących wewnątrz reakcji chemicznych (elektrolizer). Urządzenia te są zdolne do przekształcania energii chemicznej w energię elektryczną lub odwrotnie. Pierwotny układ składa się z odpowiedniej wielkości reaktora wypełnionego roztworem elektrolitu, w którym umieszczone są dwie przeciwnie naładowane elektrody, katoda oraz anoda, które mogą być dodatkowo oddzielone za pomocą separatora. Wraz z rozwojem technologicznym opracowano również wiele możliwych dróg modyfikacji opisanego wyżej prostego układu dla celów zarówno przemysłowych jak i laboratoryjnych. Wśród nich można wymienić urządzenia złożone z wielu równolegle umieszczonych płyt, w formie stosów bipolarnych, czy metody konstrukcji typu „swiss-roll”. Modernizacji podlegać mogą również elektrody, w tym celu wprowadza się wirujące elektrody, zmieniające sposób przepływu elektrolitu przez elektrodę, coraz powszechniej stosuje się również elektrody 3D z materiałów porowatych. Na uwagę zasługują również konstrukcje mikroprzepływowe, które doskonale sprawdzają się, zwłaszcza podczas prowadzenia syntez. Reaktory elektrochemiczne w zależności od budowy znajdują wiele praktycznych zastosowań takich jak: wytwarzanie wodoru, odsalanie i uzdatnianie wody, odzysk lub zatężanie cennych substancji z wody technologicznej, produkcja metali, oraz prowadzenie syntez organicznych.[1,2]

1. HISTORIA

Jak można przeczytać na łamach tygodnika „Wszecławiat” z 1899 roku „Najstarszą wzmiankę o chemicznym wpływie elektryczności napotykaemy, według Ostwalda, około połowy zeszłego stulecia (...)”.[3] Zgodne jest to z datami najważniejszych w historii przełomów naukowych. Jednym z takich wydarzeń było stworzenie w 1663 roku pionierskiej wersji generatora elektrycznego przez fizyka Otto von Guericke’a. Naukowiec umożliwił w ten sposób otrzymywanie elektryczności statycznej dzięki sile tarcia obracającej się, za pomocą korby, kuli siarkowej. Konstrukcja ta ocierając się o podłoże pozwalała na generowanie iskry elektrycznej. Kolejną osobą, która przyczyniła się do rozwoju elektrochemii był chemik Charles François de Cisternay du Fay, który w połowie XVIII wieku dokonał odkrycia dwóch rodzajów elektryczności, szklistego (dodatniego), oraz żywicznego (ujemnego). W niewielkim odstępie czasu zauważono również zainteresowanie opracowaniem wydajnej metody wytwarzania elektryczności. Jako jednego z pierwszych twórców, można wymienić Jesse’a Ramsdena, którego wynalazek

przysłużył się leczeniu paraliżu i skurczów mięśni. Kolejną ważną postacią w rozwoju elektrolizy był Luigi Galvani, który zainspirowany odruchami pośmiertnymi żab w 1791 roku dokonał pierwszych prób analizy wpływu prądu na aktywność organizmów żywych. Zgodnie z jego tokiem myślenia zastosowanie mięśni płaza jako przegrody pomiędzy dwoma kawałkami metalu, powinno prowadzić do generowania prądu, co poskutkowało nie tylko powstaniem techniki elektrostymulacji mięśni, ale także wzbudzeniem ciekawości wielu uczonych. Pierwszą odnotowaną reakcją elektrolizy, był natomiast eksperyment Williama Nicholsona i Sir Anthony'ego Carlisle'a w roku 1800. Naukowcy wykorzystując energię elektryczną generowaną przez, wynalezioną przez Alessandro Volta, baterię elektryczną dokonali rozkładu elektrolitycznego wody. Podczas procesu na jednej z elektrod wytwarzany był tlen, na drugiej zaś wodór. W roku 1785 Martinus van Marum zbudował generator elektrostatyczny, w celu prowadzenia redukcji cyny, cynku i antymonu, co jak się później okazało nazwane zostało elektrolizą. Za właściwych prekursorów metod elektrochemicznych zostali uznani Nicholson i Carlisle, ponieważ nie tylko przeprowadzili i udokumentowali swoje badania, ale również odkryli mechanizm działania elektrolizy. Postacią równie istotną w ewolucji elektrochemii był Humphry Davy, który pracował nad opracowaniem teorii wyjaśniającej chemiczne skutki elektryczności. Badacz prowadząc rozważania udowodnił, że generowanie prądu w ogniwach elektrolitycznych jest skutkiem oddziaływań między stosowanymi metalami i elektrolitami.[4,5] Mimo upływu 200 lat od przeprowadzenia pierwszych rozważań, proces elektrolizy do dziś nie został całkowicie wyjaśniony, a badania kontynuowane są na całym świecie. Mimo braku pełnej wiedzy reakcje te znajdują wiele zastosowań w przemyśle, a technologie budowy elektrolizerów prężnie się rozwijają.

2. BUDOWA

Ogniwa elektrochemiczne dzieli się na takie, które wymagają dostarczenia energii, aby mogła zajść reakcja chemiczna (ogniwa elektrolityczne) oraz na takie w których jest generowana energia elektryczna na skutek zachodzenia reakcji chemicznych (ogniwa galwaniczne).

Niezależnie od rodzaju ogniwa, podstawowe elementy jego budowy pozostają niezmiennie. Układ taki złożony jest z jednej lub wielu komór, w których umieszczone są elektrody. To na ich powierzchniach zachodzą procesy utleniania oraz redukcji. Reaktor wypełnia roztwór odpowiedniego elektrolitu, strefy katodowa i anodowa mogą być zarówno połączone jak i oddzielone separatorem. Nie powstały dotąd dokładne zasady dotyczące budowy reaktorów elektrochemicznych. Zarówno ze względu na dużą dowolność jak i zróżnicowane zapotrzebowania technologiczne,

powstała szeroka gama innowacji w zakresie ich projektowania, która stale się powiększa.

2.1. ELEKTRODY

Najważniejszym elementem reaktora elektrochemicznego są elektrody, których rolą w urządzeniu jest przewodzenie prądu elektrycznego z zewnętrznego układu do roztworu, dlatego nazywane są przewodnikami pierwszego rodzaju. Ważnym wskaźnikiem oceny elektrod jest gęstość prądowa zastosowana do konkretnego procesu elektrodowego. W zależności od rozmiarów geometrycznych i rodzaju zastosowanych elektrod wynosi zwykle od mA/cm² do kilku A/cm². Niskie gęstości prądu są jednak stosowane tylko w wyjątkowych przypadkach. Tak jest w przypadku galwanotechniki, gdzie jakość wytworzonej powłoki jest ważniejszym kryterium niż masa metalu osadzonego w jednostce czasu. W przypadku większości innych zastosowań wybiera się znacznie wyższe gęstości prądu, dla których ograniczenie stanowią właściwości stosowanych materiałów, rodzaj elektrolitu i przede wszystkim koszt prowadzenia procesu.[6]

Podczas etapu wyboru materiału pełniącego rolę elektrody, kluczowe są takie właściwości jak powierzchnia, porowatość, przewodnictwo i aktywność w kierunku reakcji redoks, stabilność chemiczna, zwilżalność, wysoka aktywność elektrokatalityczna i selektywność. Z tych względów stosowane są zwykle metale i ich stopy, węgiel (grafit, sadza, nanorurki węglowe, grafen), przewodzące polimery, tlenki metali i półprzewodniki lub kombinacje tych klas materiałów. Substancje tych używa się bezpośrednio do konstrukcji elektrod albo nakładane są one na nośnik, który jako dobry przewodnik elektryczny ułatwia wprowadzenie ładunku elektrycznego do reaktora. Poza rodzajem materiału, z którego zbudowane są elektrody można je również podzielić według struktury na 2D i 3D. Wśród elektrod 2D wymienić można folie, arkusze, czy też różnego rodzaju płyty, natomiast do powszechnie wykorzystywanych struktur 3D należą rozmaite siatki, włókna, pianki czy tkaniny. Przewagą w przypadku stosowania elektrod trójwymiarowych są wielokrotnie większa powierzchnia aktywna, zwiększenie średniej prędkości liniowej elektrolitu, liczby Reynoldsa i współczynnika przenikania masy.[7] W celu poprawy parametrów elektrod 2D można zastosować również promotory turbulencji, będące obojętnymi siatkami wytworzonymi z polimerów. Ich zadaniem jest zwiększenie przenoszenia masy (dyfuzji) form elektroaktywnych do powierzchni elektrod. Dodatkowo ich zastosowanie wpływa korzystnie na ujednoczenie przepływu i homogenizację rozkładu prądu. Obecność jednego lub kilku promotorów turbulencji w kanale przepływu może także pełnić rolę separatora elektrod, bez konieczności blokowania przepływu elektrolitu.[8]

2.2. ELEKTROLIT

Elektrolitem nazywane są zwykle roztwory lub stopione sole, znajdujące się pomiędzy elektrodami. Ze względu na przenoszenie energii elektrycznej za pomocą jonów nazywane są przewodnikami drugiego rodzaju. Jego obecność w reaktorze jest konieczna, ponieważ odpowiada nie tylko za właściwe rozpuszczenie zarówno reagentów jak i produktów, ale także zapewnia równomierne przewodzenie prądu i poprawia transport jonów do strefy przyelektrodowej. Dobierając odpowiedni elektrolit ważne jest, aby był on stabilny przy stosowanych napięciach/prądach. Reakcjom elektrochemicznym powinny ulegać jedynie cząstki i jony podlegające procesom docelowego utlenienia lub redukcji na powierzchni elektrod.

Zwykle jako elektrolity stosuje się wodne roztwory soli, kwasów oraz zasad. Woda jest najczęściej używanym rozpuszczalnikiem w procesach elektrochemicznych. Głównym czynnikiem jest bez wątpienia szeroka dostępność oraz niska cena. Kolejnym istotnym aspektem jest wysoka przewodność jonów, szczególnie jonów H^+ . Mechanizm transportu jonów wodorowych jest inny niż w przypadku transportu jonów np. metali. Zjawisko to dogłębnie wyjaśnia prawo Hückel'a, który opisał bardzo wysokie graniczne przewodnictwo protonu wraz z przesunięciem ładunku w polu elektrycznym. Zasada przewodnictwa protonów związana jest z wytworzeniem jonów hydroniowych H_3O^+ , proton przemieszcza się do kolejnej cząsteczki wody poprzez wiązanie wodorowe. Cząsteczka jonu hydroniowego oddaje jeden proton, kolejnej cząsteczce wody z wytworzeniem następnego jonu hydroniowego. Ten transport protonu w wodzie pod wpływem przyłożonego napięcia nazywany jest mechanizmem Grotthuisa. Zjawisko transportu jonu H^+ według mechanizmu Grotthuisa przebiega szybciej niż konwekcyjne przemieszczanie się jonów na drodze dyfuzji.

Na przewodnictwo wodnego elektrolitu ma wpływ stopień dysocjacji i stężenie substancji rozpuszczonych. Przewodnictwo jonowe wzrasta do pewnego stężenia, a następnie ponownie spada, ponieważ nie ma wystarczającej ilości wody do dysocjacji wszystkich dodanych jonów. Ponadto im wyższe stężenie jonów, tym wyższa lepkość, co również obniża przewodnictwo. Z tego powodu stężenie elektrolitu jest zwykle dobierane tak, aby znajdowało się przy maksimum przewodnictwa. Ale nawet w optymalnych warunkach przewodność przewodników jonowych nigdy nie osiąga przewodności metali, które przewodzą prąd lepiej niż wodne roztwory zwykłych elektrolitów. W przypadku konstrukcji reaktora elektrochemicznego oznacza to, że warstwa elektrolitu powinna być jak najcieńsza, ponieważ w elektrolicie osiągane są największe straty przewodnictwa w porównaniu z innymi składnikami.[6]

2.3. SEPARATORY

Separatorzy są instalowane w reaktorach elektrochemicznych z dwóch powodów. Po pierwsze są prostą metodą odseparowania od siebie elektrod. Dodatkowo chronią przed możliwymi zakłóceniami reakcji, jak zajście niepożądanych reakcji pomiędzy produktami na elektrodach, co możliwe jest w przypadku braku oddzielenia stref anodowej i katodowej w ogniwie.

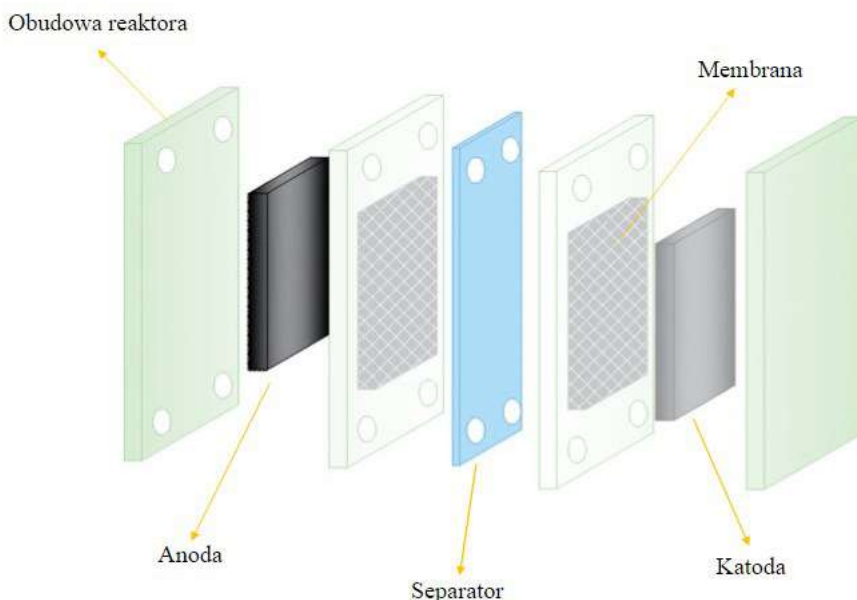
W celu dokonania podziału wewnątrz ogniwa można zastosować porowate separatorzy, jak i różnego rodzaju membrany, np. jonoselektywne. Większość membran nie należy do elementów przewodzących prąd, wyjątek stanowią np. membrany jonowymienne przewodzące prąd jonowy. Zbudowane są zwykle z materiałów ceramicznych lub polimerowych. Jednak na skutek wypełnienia ich elektrolitem umożliwiany jest przepływ jonów. Ze względu na materiały, z których są konstruowane, membrany należą do elementów stosunkowo tanich i trwałych. Zastosowanie znajdują głównie w procesach, gdzie konieczna jest separacja generowanych gazów. W przypadku gdy proces wymaga zrównoważenia ładunków stosowane są specjalne membrany odpowiednio aniono- lub kationowymienne, które mimo oddzielania jednych jonów pozwalają na przejście innych ładunków przez membranę. Możliwe jest również zastosowanie membran, które jednocześnie stanowią elektrolit, oraz separują elektrody. Taka konstrukcja spotykana jest często w membranowych generatorach wodoru (PEM).[1,2,6,17]

Podczas doboru separatora bardzo ważnym aspektem jest dopasowanie jego wymiarów do danego procesu oraz elektrolizera. Membrana separacyjna powinna być jak najcieńsza, aby jak najmniej zaburzała przepływ prądu między obiema strefami elektrodowymi. Membrana separacyjna równocześnie jednak musi pozostać stabilna mechanicznie oraz w minimalnym stopniu przepuszczać jony nieporządane w danym procesie elektrodowym.[6]

2.4. OGNIWA I STOSY

Jak wcześniej wspomniano, podczas konstrukcji reaktorów największy wpływ na jego wydajność i efektywność mają elektrody, oraz separator (jeśli został użyty), które są odpowiedzialne za kontakt z elektrolitem. Elektrody mogą być zbudowane z wielu różnych materiałów i przybierać dowolne kształty oraz formy, zarówno płaskie, jak i trójwymiarowe. Dodatkowo ich złoża mogą stanowić zarówno materiał nieruchomy jak i fluidalny, ważnym jest natomiast aby posiadały dobrą przewodność elektryczną, oraz osiągnięcie jak najwyższych gęstości prądu przy jak najmniejszych jego stratach. Właśnie z tego powodu tak ważnym aspektem jest spłaszczanie poszczególnych elementów reaktorów, takich jak separatorzy, szczeliny elektrolityczne, a nawet elektrody, które są głównym czynnikiem generującym straty

podczas procesów przenoszenia masy. Z tego powodu wiele instalacji, również przemysłowych projektowana jest z zachowaniem zasady maksymalnej możliwej miniaturyzacji.[9] Zasady te egzekwuje się np. w reaktorach płytowych, gdzie wąskie płyty stanowiące zarówno elektrody jak i membrany są ze sobą ciasno złączone. Jediną zachowaną między poszczególnymi elementami odległość stanowi grubość zastosowanych uszczelnień.

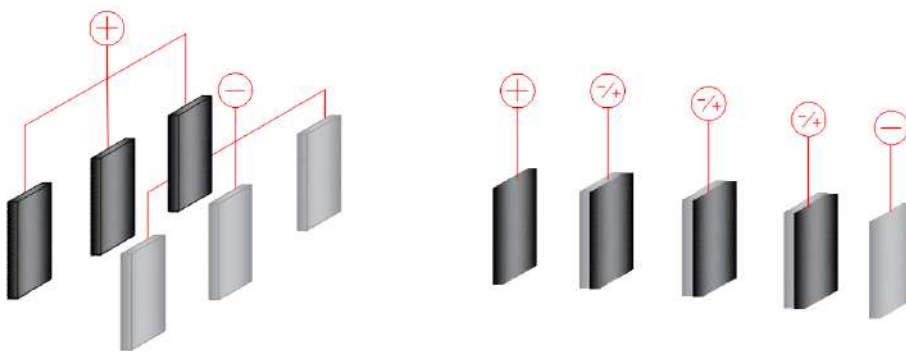


Rysunek 1. Przykładowy schemat budowy reaktora płytowego
Figure 1. An example of a plate reactor structure

Kolejnym godnym uwagi aspektem technologicznym podczas tworzenia ogniw elektrochemicznych, zwłaszcza pracujących w sposób ciągły jest sposób doprowadzania reagentów oraz opracowanie metody odprowadzania produktów w sposób wydajny. Wśród znanych i powszechnie stosowanych metod można wyróżnić wprowadzanie modyfikacji pól przepływu, oraz wprowadzenie promotorów turbulencji czy elektrod przepływowych. Zmiany drogi przepływu w reaktorze wpłynąć mogą na poprawę równomierności rozprowadzania reagentów, działając tym samym korzystnie na ujednoczenie gęstości prądu na powierzchniach elektrod oraz poprawiając efektywność reakcji. Jednak ważnym jest, aby ułożenie przestrzenne takiego kanału było dobierane indywidualnie dla konkretnego procesu. Wybór najkorzystniejszej metody modyfikacji jest niestety czasochłonny, ponieważ możliwości modyfikacji jest wiele, a weryfikacji dokonuje się w sposób eksperymentalny.

Jako promotory turbulencji stosowane są zwykle materiały nieprzewodzące, które jednocześnie nie wpływają znacząco na zmianę ciśnienia w reaktorze, takie jak różnego rodzaju tkaniny czy siatki. Usytuowane są zazwyczaj między elektrodą a separatorem, a ich zadaniem jest poprawa transportu masy.[1,2,7]

Reaktory stosowane są na skalę większą niż laboratoryjna. W celu poprawy wydajności pojedyncze ogniwa są ze sobą łączone tworząc stosy, w których przepływ energii elektrycznej może być dostarczany zarówno poprzez układy mono- jak i bipolarne. Konstrukcje dwubiegunowe cieszą się jednak znacznie większą popularnością. Głównie jest to spowodowane możliwością stosowania w ich wypadku wyższych wartości napięcia ogniw, co znacząco ułatwia konwersję.



Rysunek 2. Różnica między połączeniami monopolarnymi (po lewej) i bipolarnymi (po prawej)
Figure 2. Difference between monopolar (left) and bipolar (right) connections

2. ZASTOSOWANIE

Ogniwa elektrochemiczne mają bardzo szerokie zastosowanie w przemyśle chemicznym, jak i w powszechnym życiu. Każdy z nas, za każdym razem, kiedy sięga po pilot do telewizora, korzysta z telefonu komórkowego lub patrzy na zegarek ma kontakt z ogniwami elektrochemicznymi, które zasilają dane urządzenia. Mowa o najmniejszych ogniwach elektrochemicznych jakimi są baterie. Do grona ogniw galwanicznych wykorzystywanych w celu gromadzenia oraz wytwarzania energii zalicza się również akumulatory, jak i ogniwa paliwowe. Drugim rodzajem układów elektrochemicznych są ogniwa elektrolityczne, w których reakcję elektrodową są wymuszone przyłożonym prądem stałym do elektrod. Ogniwa elektrolityczne, potocznie nazywane elektrolizerami wykorzystywane są głównie w przemyśle chemicznym do otrzymywania gazów technicznych jak Cl_2 lub często wykorzystywanych odczynników jak NaOH . Powszechnie proces elektrolizy stosowany jest w przemyśle metalurgicznym oraz w procesach wytwarzania powłok

galwanicznych. Obecnie trwają badania mające na celu szersze wykorzystanie reaktorów chemicznych do produkcji wodoru, do prowadzenia syntez chemicznych oraz do oczyszczania wody z zanieczyszczeń, których nie można usunąć w konwencjonalny sposób. Również coraz częściej można zaobserwować nowe konstrukcje ogniw elektrochemicznych wykorzystywanych w nauce do prowadzenia badań elektrochemicznych, takich jak pomiary impedancyjne, potencjometryczne, woltamperometryczne.

3.1.1. Ogniwa pierwotne

Ogniwa pierwotne to urządzenia elektrochemiczne, za pomocą których energia chemiczna przekształcana zostaje w energię elektryczną, urządzenia takie działają natychmiastowo po ich podłączeniu i działają do momentu zużycia substratów. Niestety bieżące w ogniwie reakcje są nieodwracalne co powoduje ich największą wadę, którą jest brak możliwości ponownego naładowania. Najczęściej spotykanym ogniwem pierwotnym są jednorazowe baterie. Baterie takie charakteryzują się większą gęstością energii niż baterie akumulatorowe, znaleźć można je zwykle jako źródło zasilania urządzeń charakteryzujących się niskim poborem prądu, lub sporadycznie używanych, oraz jako źródło alternatywnego zasilania różnych sprzętów codziennego użytku. Spektrum ich zastosowań jest bardzo szerokie począwszy od zegarków elektrycznych, maszynek do golenia czy elektrycznych szczoteczek do zębów, a zakończywszy na zasilaniu urządzeń w łodziach podwodnych oraz sondach kosmicznych. Wśród powszechnie znanych rodzajów baterii jednorazowych można wymienić ogniwa cynkowe, alkaliczne i węglowe. Pierwszymi szeroko stosowanymi były baterie cynkowo-węglowe, których gęstość wynosiła zaledwie 50Wh/kg (obecne około 500 Wh/kg), a ich żywotność wynosiła jedynie rok. Baterie cynkowo-węglowe składały się wówczas z węglowej katody pokrytej tlenkiem manganu (IV) oraz cynkowej anody, umieszczonych w roztworze chlorku amonu. Ten rodzaj baterii wciąż jest komercyjnie dostępny, jednak jego parametry pozostają znacznie słabsze w porównaniu do nowszych baterii alkalicznych. Obecnie budowa baterii cynkowo-węglowych uległa zmianom, mianowicie wewnątrz baterii znajduje się elektroda grafitowa z tlenkiem manganu zamknięta w porowatej otoczce, która pokryta jest pastą z chlorku amonu, całość zamknięta jest natomiast w cynkowej powłoce. Poprawę wydajności w bateriach alkalicznych uzyskano natomiast dokonując niewielkich modyfikacji w opisanym wyżej ogniwie. Pozostawiono bowiem ten sam materiał elektrodowy, jednak jako elektrolit stosuje się tu KOH.[10,11]

3.1.2. Ogniwa wtórne

Podstawową różnicą między ogniwami pierwotnymi i wtórnymi jest możliwość ponownego naładowania tych drugich co oznacza, że reakcje zachodzące podczas przekazywania prądu można łatwo odwrócić. Baterie takie znane są od lat i nazywane są akumulatorami. Ich największymi zaletami są długa żywotność i pojemnością oraz prosty sposób ładowania, co przyczyniło się do powstania i stale rosnącej popularności przenośnych urządzeń elektrycznych, takich jak laptop czy telefon. Wśród opracowanych dotychczas akumulatorów można wymienić akumulatory litowo-jonowe, kwasowo-ołowiowe i niklowo-kadmowe. Najczęściej w swoich urządzeniach możemy spotkać akumulatory litowo-jonowe oraz kwasowo-ołowiowe. To właśnie urządzenia typu Li-ion stosowane są we wspomnianych wyżej urządzeniach mobilnych, typ kwasowo-ołowiowy znaleźć można natomiast w wielu pojazdach. Akumulatory litowo-jonowe wybierane są ze względu na najlepsze parametry, wygrywają z pozostałymi wymienionymi modelami pod względem gęstości energii, akumulator kwasowo-ołowiowy zaś z powodu niskiej ceny. Akumulatory niklowo-kadmowe posiadają podobną gęstość co akumulatory kwasowo -ołowiowe, jednak są od nich lżejsze. Baterie te wykazują jednak wysoką wydajność i są w stanie pracować w niskich temperaturach. Pomimo wielu zalet są one znacząco droższe od baterii kwasowo-ołowiowych, przez co ich stosowanie nie jest tak powszechne. Akumulatory litowo-jonowe zbudowane są z grafitowej anody i katody pokrytej tlenkiem litu, które zanurzone są w elektrolicie zawierającym sole litu i związków organicznych oraz separatora. Przepływ prądu generowany jest przez zachodzącą reakcję redoks, gdzie w przypadku rozładowywania pozyskane w wyniku utleniania kationy Li^+ trafiają przez elektrolit do katody, powodując w ten sposób migrację elektronu w odwrotnym kierunku. W przypadku ładowania proces ten ulega odwróceniu. W akumulatorach kwasowo-ołowiowych w roli anody stosuje się metaliczny ołów, katodą jest zaś jego tlenek, oddzielone są one od siebie separatorem, a całość umieszczona zostaje w kwasie siarkowym (około 37%). Tak jak w przypadku akumulatorów typu Li-ion przepływ prądu generowany jest przez reakcję redoks i może zostać odwrócony w celu naładowania.[12,13]

3.1.3. Ogniwa paliwowe

Ogniwa paliwowe należą do grupy najważniejszych obecnie zastosowań elektrochemii, ponieważ umożliwiają otrzymywanie energii w sposób bezpieczny dla środowiska. Ich główną cechą proekologiczną jest brak konieczności stosowania coraz trudniej dostępnych paliw kopalnych co jest ich niewątpliwym atutem, dodatkowo instalacje takie są ciche, wydajne oraz stosunkowo nieduże. Ogniwa

paliwowe są również powszechnie stosowane w przemyśle samochodowym, a nawet w pojazdach kosmicznych, okrętach podwodnych czy autonomicznych robotach wykonujących prace transportowe lub serwisowe. Wewnątrz reaktorów dochodzi do reakcji elektrochemicznych. Po stronie anodowej doprowadzane jest do reaktora stosowane paliwo (wodór), po stronie katodowej natomiast utleniacz (najczęściej tlen). Anoda pełni rolę katalizatora i z tego powodu dochodzi do rozbitcia cząsteczek wodoru na dwa jony H^+ . Pod wpływem różnicy stężeń jony H^+ przemieszczają się w elektrolicie w kierunku katody. Na katodzie dochodzi do połączenia jonów wodoru obecnych w elektrolicie z utleniaczem, w skutek czego powstaje cząsteczka wody oraz 2 elektrony wynikające z zachodzącej reakcji chemicznej.[14] Poniżej (Tabela 1.) przedstawiono rodzaje ogniw paliwowych oraz zestawiono ich najistotniejsze parametry.

Tabela 1. Rodzaje ogniw paliwowych.[14,15]

Table.1 Types of fuel cells.[14,15]

Parametr	Rodzaj ogniwa				
	Ze stałym tlenkiem (SOFC)	Alkoholowe (DAFC)	Z membraną wymiany protonów (PEMFC)	Alkaliczne (AFC)	Ze stopionym węglanem (MCFC)
Reakcja utleniania	$O^2+H_2 \rightarrow H_2O+2e^-$	$CH_3OH+H_2O \rightarrow 6H^++6e^- + CO_2$	$H_{2(g)} \rightarrow 2H^++ 2e^-$	$H_2+2OH^- \rightarrow 2H_2O+ 2e^-$	$CO_3^{2-}+ H_2 \rightarrow H_2O+2e^-+CO_2$
Reakcja redukcji	$2e^-+1/2O_2 \rightarrow O^{2-}$	$6H^++6e^-+ 3/2O_2 \rightarrow 3H_2O$	$1/2O_{2(g)}+ 2H^++ 2e^- \rightarrow H_2O$	$H_2O+2e^-+1/2O_2 \rightarrow 2OH^-$	$CO_2+2e^-+1/2O_2 \rightarrow CO^{2-}$
Katalizator	Stopy metali przejściowych	Pt/Ru (1:1)	Pt	Pt lub stopy Ni	Ni lub stopy Ni
Membrana/el ekترولit	Tlenki cyrkonu stabilizowane itrem	Nafion	Nafion	Wodny roztwór KOH	Stopiony węgiel
Paliwo	wodór, tlenek węgla, metan	Metanol, etanol	Wodór	Wodór	mieszanka stopionych węglanów (najczęściej Li, Na, K)
Optymalna temperatura pracy [°C]	700-1000	>60	-80	23-70	550-700
Wytwarzane napięcie	5kW-3MW	100mW-1kW	1W-500kW	10W-200kW	<1kW-1MW
Wydajność elektryczna ogniwa [%]	60-65	20-30	50-70	60-70	55

3.2. OGNIWA ELEKTROLITYCZNE

Główną różnicą pomiędzy ogniwami galwanicznymi oraz elektrochemicznymi jest konieczność wymuszenia przepływu prądu przez zewnętrzne źródło napięcia w ogniwie elektrolitycznym, by mogły zajść oczekiwane reakcje elektrodowe. W przypadku ogniw galwanicznych to zachodzące na elektrodach w sposób spontaniczny reakcje pozwalają na zainicjowanie przepływu prądu. Elektrolizery znajdują bardzo dużo zastosowań w wielu dziedzinach przemysłu zarówno jako metoda służąca wytwarzaniu np. chloru, fluoru, metali i ich wodorotlenków w metalurgii czy technologii chemicznej, jak i technika pozwalająca na prowadzenie syntez, czy też prowadzenia kontroli analitycznej. Rosnące zainteresowanie procesami elektrochemicznymi zauważyć można również w zakresie zielonych technologii, gdzie wspomagają one zarówno procesy generowania wodoru eliminując w ten sposób spalanie szkodliwych dla środowiska węglowodorów oraz zaawansowanym oczyszczaniu ścieków.

3.1.3. Generowanie wodoru

Mimo, że wodór uznawany jest za trzeci najczęściej występujący pierwiastek na Ziemi, jego wydobycie nie jest tak proste jak to bywa w przypadku innych surowców naturalnych. Nie jest to możliwe głównie z powodu jego bardzo dużej reaktywności. Jest on jednak surowcem niezbędnym w wielu procesach przemysłowych, chociażby w produkcji nawozów azotowych czy odsiarczaniu ropy naftowej. Dlatego też musi on być masowo wytwarzany. Niestety obecnie wciąż generuje się ten surowiec głównie poprzez obróbkę termiczną gazu ziemnego, ropy naftowej i węgla, co prowadzi do emisji ogromnej ilości szkodliwych dla środowiska zanieczyszczeń. Istnieje jednak metoda pozwalająca na otrzymanie bardzo czystego wodoru a na dodatek przyjazna środowisku, czyli elektroliza wody. Reakcja ta powoduje rozpad cząsteczek wody na tlen i wodór. Obecnie w celu generowania wodoru poprzez elektrolizę wody stosuje się reaktory zwane elektrolizerami, które zbudowane są z katody i anody rozdzielonych separatorem, oraz elektrolitu. Do tej pory powstało kilka modeli elektrolizerów, wśród nich wymienić można elektrolizery alkaliczne oraz urządzenia membranowe zawierające polimerową membranę wymiany protonów (PEM), istnieją również reaktory z membraną wymieniającą aniony (AEM), oraz elektrolizery wykorzystujące stałe tlenki (SOE). Elektrolizery alkaliczne zawierają płynny elektrolit, podczas gdy w reaktorach membranowych występuje on w postaci stałej i pełni równocześnie rolę separatora. Reaktory alkaliczne oraz PEM są już stosowane na szeroką skalę w przemyśle, podczas gdy AEM i SOE znane są od niedawna. W poniższej tabeli (Tabela 2.) zebrano kilka podstawowych informacji na ich temat.

Tabela 2. Cechy charakterystyczne poszczególnych elektrolizerów [16-19]

Table 2. Characteristics of electrolyzers [16-19]

Cecha	Rodzaj elektrolizera			
	Alkaliczny	PEM	AEM	SOE
Reakcja na anodzie	$4\text{OH}^- \rightarrow 2\text{H}_2\text{O} + \text{O}_2 + 4\text{e}^-$	$2\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{O}_2 + 4\text{H}^+ + 4\text{e}^-$	$4\text{OH}^- \rightarrow 2\text{H}_2\text{O} + \text{O}_2 + 4\text{e}^-$	$2\text{O}_2^- \rightarrow \text{O}_2 + 4\text{e}^-$
Reakcja na katodzie	$4\text{H}_2\text{O} + 4\text{e}^- \rightarrow 2\text{H}_2 + 4\text{OH}^-$	$4\text{H}^+ + 4\text{e}^- \rightarrow 2\text{H}_2$	$4\text{H}_2\text{O} + 4\text{e}^- \rightarrow 2\text{H}_2 + 4\text{OH}^-$	$2\text{H}_2\text{O} + 4\text{e}^- \rightarrow 2\text{H}_2 + 2\text{O}_2^-$
Materiał elektrodowy	Ni	Pt/Ir	Ni/stopy Ni Tlenki Co/Fe/Ni	Ni/materiał metaloceramiczny
Wymieniany ładunek	OH^-	H^+	OH^-	O_2^-
Separator	Standardowa membrana	membrana wymieniająca protony (np. Nafion, PFSA)	Membrana wymieniająca elektrony (np. AS-4)	Tlenki cyrkonu stabilizowane niklem lub itrem
Elektrolit	KOH_{aq} lub NaOH_{aq} (20-30%)			
Zakres temperatur [°C]	40-90	50-90	50-60	700-1000
Sprawność [%]	68-77	62-77	-	89
Czystość H_2 [%]	99,5-99,9998	99,9-99,9999	99,99	-

3.2.2. Technologia chemiczna/galwanizacja/metalurgia

Technologia chemiczna, galwanizacja i metalurgia to dziedziny, w których elektroliza jest stosowana najdłużej, dlatego reaktory takie można często znaleźć w wielu zakładach przemysłowych. W przypadku technologii chemicznej, elektrolizę stosuje się do rozkładu wodnego roztworu chlorku sodu, w wyniku której otrzymuje się chlor, oraz wodorotlenek sodu. Tak jak w przypadku elektrolizy wody ważnym jest, aby oddzielić od siebie gazowe produkty (tlen i wodór) w celu zapobiegania eksplozji, równie ważna jest separacja wodorotlenku sodu od powstałego chloru, aby zapobiec niekontrolowanemu tworzeniu się chloranów. Dlatego reaktory te posiadają polimerową membranę uniemożliwiającą kontakt obu substancji.

Kolejnym dobrze znanym zastosowaniem procesu elektrolizy jest galwanizacja, czyli proces nakładania cienkiej warstwy metalu na obiekt przewodzący z pomocą przepływu prądu elektrycznego. Proces odbywa się przez zanurzenie pokrywanego przedmiotu w specjalnej wannie galwanicznej zawierającej elektrody i wypełnioną odpowiednim płynem elektrolitycznym. Przed procesem poddawany galwanizacji materiał musi być odpowiednio oczyszczony, aby nowopowstała powłoka dobrze przylegała do powierzchni. Obecny w zbiorniku płyn zawiera jony osadzanego na powierzchni metalu, którym może być na przykład cynk, złoto, srebro, miedź, chrom lub nikiel. Proces galwanizacji stosuje się w celach ochrony przed korozją, uszlachetnienia, poprawy trwałości czy odporności na ścieranie.

Ważnym w kontekście otrzymywania metali jest również proces elektrorafinacji, któremu poddawane są takie metale jak żelazo, cynk, ołów oraz miedź. Jest to metoda ich oczyszczania poprzez elektrolizę, podczas której jako anodę traktuje się oczyszczany metal, katodę stanowi metal już oczyszczony, obie elektrody są natomiast zanurzone w roztworze własnej soli. Na skutek przepływu prądu zanieczyszczony metal ulega rozpuszczeniu. Obecne w anodzie zanieczyszczenia ulegają rozpuszczeniu w roztworze lub tworzą osad, natomiast oczyszczony metal osadza się na powierzchni katody.

3.2.3. Elektrochemiczne oczyszczanie ścieków

Gwałtowny rozwój przemysłu przyczynił się do powstawania coraz większej ilości zanieczyszczeń, których nie są w stanie usunąć znane nam dobrze tradycyjne metody oczyszczania ścieków. Trwają bardzo intensywne poszukiwania bardziej efektywnych metod uzdatniania wody i ścieków metodami elektrochemicznymi. Celem jest opracowanie najbardziej efektywnej metody elektrochemicznego uzdatniania ścieków i wody pod względem wydajności, jak i ceny całego procesu.

Procesy te koncentrują się na generowaniu różnych reaktywnych form (rodniki, aniony), które rozkładają wszelkie zanieczyszczenia pochodzenia organicznego przez swoje silne właściwości utleniające. Metody te nazywane są często zielonymi, ponieważ jedynym niezbędnym do ich przebiegu odczynnikiem są generowane elektrochemicznie elektrony. Dodatkowo cechuje je duża wszechstronność zastosowań.[20] Wśród opracowanych reakcji można wymienić procesy takie jak elektROUTLENIANIE, elektrokoagulacja czy elektrochemiczne wytrącanie.

Usuwanie zanieczyszczeń w procesach elektrochemicznych może przebiegać zarówno bezpośrednio na powierzchni elektrody, na drodze transferu elektronu do anody, ale też w sposób pośredni z udziałem produktów pośrednich powstałych na anodzie podczas elektrolizy wody ($\cdot\text{OH}$, aktywne formy tlenu).

Utlenianie związków organicznych możliwe jest dzięki rodnikom hydroksylowym, które w wodzie wytwarzane są wraz z nadtlaniem wodoru w reaktorach na skutek przepływu prądu elektrycznego. Często reakcja zainicjowana jest przez chemisorbowane aktywne formy tlenu. Dochodzi wówczas do konwersji elektrochemicznej, podczas której wstępnie utlenione substancje organiczne są selektywnie przekształcane w związki łatwiej biodegradowalne. Natomiast gdy rolę inicjatora spełniają fizycznie sorbowane na powierzchni elektrody rodniki hydroksylowe dochodzi do mineralizacji organicznych zanieczyszczeń.[21,22]

W procesie elektrokoagulacji oczyszczanie następuje przez wytrącanie osadów i ich grawitacyjne opadanie na dno zbiorników. Stosowane w tym przypadku elektrody wykonane są zwykle z żelaza, glinu lub aluminium. Pod wpływem przepływu ładunku ulegają one rozpuszczeniu. Rozpuszczone w roztworze jony wyżej wymienionych metali spełniają rolę koagulantu, dzięki któremu możliwe jest wydzielenie obecnych w wodzie związków takich jak barwniki czy substancje humusowe.[23]

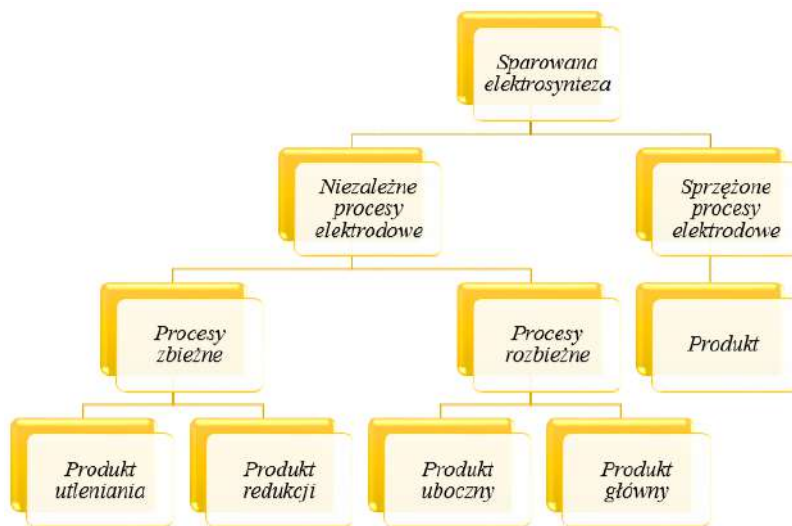
Wytrącanie elektrochemiczne jest zwykle stosowane do usuwania soli nieorganicznych z solanek, np. do zmiękczenia wody czy nawet odsalania wody morskiej. Od opisanej wyżej elektrokoagulacji różni się głównie zastosowaniem nierozpuszczalnych elektrod. Do wytrącania soli wykorzystywana jest w tym przypadku reakcja katodowa, a konkretnie wytwarzane na jej powierzchni jony wodorotlenkowe.[1]

3.2.4 Elektrochemiczne syntezy

Mimo, że możliwość prowadzenia syntez organicznych została wskazana już w 1848 roku, otrzymywanie związków organicznych poprzez procesy z użyciem wymuszonego przepływu prądu nie zyskały dużej popularności zarówno w laboratoriach jak i w przemyśle. Obecnie jednak metody te stają się coraz powszechniej stosowane na przykład w przemyśle farmaceutycznym. Powrót do

metod elektrochemicznych wynika między innymi z faktu, iż jeśli do zasilenia procesu użyty zostaje prąd pochodzący ze źródeł odnawialnych można je zaliczyć do reakcji proekologicznych, gdyż pozwalają one na zminimalizowanie wytwarzania odpadów. Dodatkowo metody takie umożliwiają osiągnięcie wysokich wartości wydajności reakcji, ponadto proces nie wymaga stosowania skomplikowanej aparatury i jest stosunkowo łatwy do przeprowadzenia. Wśród wielu opracowanych na przestrzeni lat, istniejących metod prowadzenia elektrochemicznych syntez organicznych jako jedną z częściej spotykanych w literaturze można wymienić sparowaną elektrosyntezę (Rysunek 3.).[24]

W przypadku takiej syntezy wyklucza się obecność separatora w reaktorze, umożliwia to powstanie złożonych, wieloetapowych reakcji. Brak separatora pozwala nie tylko na planowanie skomplikowanych dróg syntezy, ale jest też korzystny ze względów technicznych, budowa reaktorów jest znacznie uproszczona, a przepływ energii ułatwiony co zwiększa efektywność jej przepływu. Istnieją dwie możliwości przebiegu sparowanych elektrosyntez. Jedną z nich jest prowadzenie reakcji niezależnych na obu elektrodach, kiedy to na anodzie i katodzie syntezowany zostaje inny związek (reakcje rozbieżne) lub substancja otrzymywana na jednej z elektrod stanowi produkt uboczny (reakcje zbieżne). Drugą możliwością jest zaplanowanie syntezy sprzężonej, gdzie połączenie reakcji anodowych i katodowych prowadzi do otrzymania planowanego produktu.[25,26]



Rysunek 3. Możliwe drogi sparowanej elektrosyntezy

Figure 3. Possible ways to carry out paired electrochemistry

3.2.5 Analityka elektrochemiczna

Obecnie najczęściej spotykanymi metodami rutynowej kontroli analitycznej procesów są badania chromatograficzne (LC-MS, GC-MS, HPLC), oraz spektroskopia UV-VIS. Mimo, że wyżej wymienione metody są skuteczne i posiadają wiele zalet z ich zastosowaniem w przemyśle wiążą się również problemy. Niektórymi z nich są długi czas prowadzenia analiz, konieczność wstępnego przygotowania próbek, czasochłonne szkolenie personelu z uwagi na skomplikowaną obsługę sprzętu, konieczność prowadzenia analiz w wyspecjalizowanym laboratorium, co nie tylko wydłuża czas oczekiwania, ale też podnosi koszty wytwarzania produktów. Z tych powodów w ostatnich latach obserwuje się rosnące zainteresowanie zastosowaniem czujników elektrochemicznych do celów badania jakości wody, żywności oraz farmaceutyków. Dzięki czujnikom można prowadzić analizy z użyciem niedrogich, przenośnych sprzętów. Czujniki umożliwiają wykrycie nawet śladowych ilości niepożądanych substancji takich jak różnego rodzaju związki organiczne, jony metali czy biomolekuły. Detekcja odbywa się poprzez pomiar zmian sygnału elektrochemicznego, którym w zależności od rodzaju urządzenia może być przepływ prądu, zmiana napięcia, potencjału czy impedancji. Zmiany sygnału zachodzą w wyniku reakcji na powierzchni elektrod, utlenianiu lub redukcji, związków pochodzenia chemicznego lub biologicznego. Ze względu na sposób działania czujniki można podzielić na amperometryczne, impedancyjne i potencjometryczne.[27-29]

W czujnikach amperometrycznych inicjatorem reakcji utleniania lub redukcji jest przyłożone między elektrodami roboczą i odniesienia napięcie. Podczas procesu wskaźnikiem stężenia analitu jest generowana przez reakcje energia elektryczna. Metoda ta stosowana jest zwykle, gdy wymagana jest wysoka dokładność i czułość pomiarów. Odpowiednio skonstruowany układ amperometryczny powinien składać się z układu kontroli potencjału oraz ogniwa, które składa się zazwyczaj z 3 elektrod: pracującej odpowiedzialnej za zachodzenie badanej reakcji, odniesienia utrzymującej stały potencjał i pomocniczej odpowiedzialnej za przejmowanie prądu z elektrody pracującej.

Czujniki potencjometryczne opierają się na pomiarze stężenia analitu bazując na wartości wytworzonego napięcia przepływającego przez układ prądu w wyniku interakcji sensor-analit. Ze względu na niski koszt i proste działanie są to najczęściej spotykane w praktyce czujniki. Do najpopularniejszych zastosowań czujników potencjometrycznych można zaliczyć pH-metry.

Kolejnym rodzajem czujników elektrochemicznych są czujniki konduktometryczne (impedymetryczne), gdzie najważniejszym czynnikiem jest

wartość przewodnictwa. Dzięki tej metodzie możliwe jest wykonywanie czułych pomiarów, otrzymując stabilne wyniki które można uśredniać w długim okresie czasu. Dodatkowo pomiarów można dokonywać w szerokim zakresie częstotliwości.[30]

UWAGI KOŃCOWE

Procesy elektrochemiczne towarzyszą nam wszędzie zarówno, gdy korzystamy z naszych telefonów, jedziemy samochodem, bierzemy prysznic, zażywamy leki, czy jemy kontrolowaną za ich pomocą żywność. Stały się one nieodłączną częścią życia z powodu swojej uniwersalności i łatwości dopasowania. Jak przedstawiono w artykule istnieje wiele opracowanych już metod modyfikacji reaktorów służących do przeprowadzenia takich reakcji. Jednak nie oznacza to końca poszukiwań kolejnych możliwości. Procesy te są niezwykle ważne z powodu wciąż intensywnego wzrostu zapotrzebowania na różnego rodzaju towary i metody usprawnienia ich produkcji. Istotnym jest również aspekt środowiskowy, dzięki zastosowaniu elektrochemii w dziedzinie produkcji energii, czy oczyszczania ścieków stawiamy krok w kierunku zmniejszenia emisji zanieczyszczeń, pokonując tym samym ograniczenia narzucone przez konieczność używania szkodliwych i coraz trudniej dostępnych paliw kopalnych.

PIŚMIENNICTWO CYTOWANE

- [1] T.Muddemann, D.Haupt, M.Sievers, U.Kunz. *ChemBioEng Reviews*, 2019, **6**, 142
- [2] D.Pletcher, R.A.Green, R.C.D. Brown. *Chem.Rev.* 2018, **118**, 4573
- [3] E.Krasuski, *Wszechświat*, 1899, **18**, 337
- [4] A.J.Ihde, *The development of modern chemistry*, Dover Publications, Inc.New York, 1984
- [5] L.Fabbrizzi, *Angew. Chem. Int. Ed.*,2019, **58**, 5810
- [6] W.Reschetilowski, *Handbuch Chemische Reaktoren*, Springer Berlin Heidelberg, Berlin, Heidelberg, 2020
- [7] L. F. Arenas, C. Ponce de León, F. C. Walsh, *J. Electrochem. Soc.*, 2020, **167**, 023504
- [8] C. Bhattacharjee, V. K. Saxena, S.Dutta, *Chem Eng Commun*, 2020, 207, 413
- [9] S. Zheng, J. Yan, K.Wang, *Engineering*, 2021, **7**, 22
- [10] N. M. Aljamali, H.F. Mohsein, F. A. Wannas, *Int. J. Electr. Power Energy Syst.* , 2021, **7** ,25
- [11] S. V. Emets, A. N. Krasnov, Y. V. Kalashnik, M. Y. Prakhova, *J. Phys.: Conf. Ser.*, 2022, **2388**, 012077
- [12] Y.Liang, C.Z. Zhao, H. Yuan, Y. Chen, W. Zhang, J.Q. Huang, D. Yu, Y. Liu, M.M. Titirici, Y. L. Chueh, H.Yu, Q. Zhang, *InfoMat*, 2019, **1**, 6
- [13] M. I. Khan, M. M. Hassan, A. Rahim, N. Muhammad, *Rechargeable Batteries*, Wiley-Scrivener, Hoboken, NJ, USA, 2020
- [14] U. Żyjewska, *NG*,2021, **77**, 332
- [15] M. Al.Abdelkareem, K. Elsaid, T. Wilberforce, M. Kamil, E. T. Sayed, A. Olabi, *Sci. Total Environ.* , 2021, **752**, 141803
- [16] M. David, C. Ocampo-Martínez, R. Sánchez-Peña, *J Energy Storage*, 2019, **23**, 392

- [17] M.R. Singh, C. Xiang, N. S. Lewis, *Sustain. Energy Fuels*, 2017, **1**, 458
- [18] S. Shiva Kumar, V. Himabindu, *Materials Science for Energy Technologies*, 2019, **2**, 442
- [19] F.N. Khatib, T. Wilberforce, O. Ijaodola, E.Ogungbemi, Z.El-Hassan, A. Durrant, J. Thompson, A.G. Olabi, *Renewable Sustainable Energy Rev.*, 2019 , **111**, 1
- [20] S. O. Ganiyu, C. A. Martínez-Huitle, M. A. Oturan, *Curr. Opin. Electrochem.*, 2021, **27**, 100678
- [21] J.Liu, N. Ren, C. Qu, S. Lu, Y. Xiang, D. Liang, *Water*, 2022, **14**, 3711
- [22] E. Brillas, *J. Clean. Prod.*, 2021, **290**, 125841
- [23] A. Shahedi, A.K. Darban, F. Taghipour, A. Jamshidi-Zanjani, *Curr. Opin. Electrochem.*, 2020, **22**, 154
- [24] M. Elsherbini, T. Wirth, *Acc. Chem. Res.*, 2019, **52**, 3287
- [25] T. H. Meyer, I. Choi, C. Tian, L. Ackermann, *Chem*, **6**, 2484
- [26] F. Marken, A.J. Cresswell, S.D. Bull, *Chem. Rec.*, 2021, **21**, 2585
- [27] W.Zhang, R. Wang, F. Luo, P. Wang, Z. Lin, *CCL*, 2020, **31**,589
- [28] A. Fernández-la-Villa, D. F. Pozo-Ayuso, M. Castaño-Álvarez, *Curr. Opin. Electrochem.*, 2019, **15**, 175
- [29] H. Karimi-Maleh, F.Karimi, M.Alizadeh, A. L. Sanati, *Chem. Rec.*, 2020, **20**, 682
- [30] J. Baranwal, B. Barse, G. Gatto, G. Broncova, A. Kumar, *Chemosensors*, 2022, **10**, 363

Praca wpłynęła do Redakcji 31 stycznia 2023 r.

INFORMACJE

MECENASI WIADOMOŚCI CHEMICZNYCH



Hydrolab to polska firma z ponad 20-letnim doświadczeniem na rynku. Jesteśmy dobrze zorganizowanym, nowoczesnie zarządzanym przedsiębiorstwem.

Produkujemy laboratoryjne demineralizatory, zaprojektowane zgodnie z wytycznymi polskich i europejskich norm, wykorzystując najnowsze technologie oczyszczania wody.

Jesteśmy w stanie zaplanować całą gospodarkę wodną w laboratorium, z pełną dokumentacją kwalifikacyjną.

Hydrolab aktualnie posiada w swojej ofercie ponad sto modeli urządzeń do oczyszczania wody.



Firma CEMIS-TECH Sp. z o.o. powstała w celu promowania ekologicznych rozwiązań firmy SOAPY-EUROPE na rynku polskim i rynkach środkowej Europy. Jednakże energiczne poczynania naszego profesjonalnego zespołu, zaowocowały rozszerzeniem działalności na segment laboratoryjny.

W chwili obecnej CEMIS-TECH Sp. z o.o. jest wyłącznym i autoryzowanym przedstawicielem w Polsce tak uznanych firm jak: CEM Corporation, Syrris, Thales Nano, ZUELAB, Getinge czy F-DGSI.

Ambicją naszej firmy jest dostarczenie Państwu nie tylko zamówionego sprzętu. Nasi specjaliści pomogą w wyborze urządzeń i dostosują ofertę do Państwa specyficznych wymagań aplikacyjnych. Proponujemy też grupowe bądź indywidualne szkolenia w naszym laboratorium aplikacyjnym w Kamp-Lintfort lub w Poznaniu. Ułatwi to Państwu szybkie opracowanie własnych metodyk analitycznych lub przygotowania próbek do analizy.

CEMIS-TECH Sp. z o.o. organizuje we współpracy z Uniwersytetem Jana Kochanowskiego w Kielcach coroczne Sympozjum na Łysej Górze. Możecie tam Państwo zapoznać się z najnowszymi osiągnięciami polskiej i światowej analityki chemicznej, a także indywidualnie skonsultować swoje problemy z najwybitniejszymi postaciami polskiej chemii.

Zmarła prof. Teresa Kowalska



Z głębokim smutkiem przyjęliśmy wiadomość o śmierci śp. prof. dr. hab. Teresy Kowalskiej, profesor chemii Uniwersytetu Śląskiego w Katowicach, specjalizującej się w technikach chromatograficznych. W latach 1973-1974 była skarbnikiem oddziału w Katowicach.

Konferencja Naukowa PUTChemikon na Wydziale Technologii Chemicznej Politechniki Poznańskiej

POLITECHNIKA POZNAŃSKA | **WYDZIAŁ TECHNOLOGII CHEMICZNEJ** | **KOŁO NAUKOWE PUT CHEMISTRY**
POLITECHNIKA POZNAŃSKA

PUTChemikon | **I OGÓLNOPOLSKA KONFERENCJA NAUKOWA DLA STUDENTÓW I DOKTORANTÓW**
POZNAŃ | 06.05.2023

4 SEKCJE TEMATYCZNE
FORMA WYSTĄPIENIA: POSTER LUB KOMUNIKAT

SEKCJA CHEMII ORGANICZNEJ I BIOORGANICZNEJ
SEKCJA POLIMERÓW I NANOMATERIAŁÓW

SEKCJA TECHNOLOGII I INŻYNIERII CHEMICZNEJ
SEKCJA CHEMII ANALITYCZNEJ I ELEKTROCHEMII

CENTRUM DYDAKTYCZNE WYDZIAŁU TECHNOLOGII CHEMICZNEJ
POLITECHNIKI POZNAŃSKIEJ

WYDARZENIE BEZPŁATNE

WIEDEJ INFORMACJI NA NASZEJ STRONIE INTERNETOWEJ:

PUTCHEMISTRY | **KOŁO NAUKOWE PUT CHEMISTRY** | **PUTCHEMISTRY@PUT.POZNAN.PL**

Serdecznie zapraszamy na I Konferencję Naukową PUTChemikon, organizowaną przez Koło Naukowe PUT Chemisty. Wydarzenie odbędzie się 6 maja 2023 roku (sobota) w budynku Centrum Dydaktycznego Wydziału Technologii Chemicznej Politechniki Poznańskiej, przy ul. Berdychowo 4 w Poznaniu.

Uczestnik będzie mógł zaprezentować poster lub komunikat w ramach jednej z czterech sekcji:

- Sekcja Technologii i Inżynierii Chemicznej,
- Sekcja Chemii Analitycznej i Elektrochemii,
- Sekcja Chemii Organicznej i Bioorganicznej,
- Sekcja Polimerów i Nanomateriałów.

Ideą wydarzenia jest nawiązanie kontaktów między studentami chemii z całej Polski, wymiana naukowych poglądów, możliwość nawiązania współpracy, a także wspólne działanie nauki i przemysłu.

Podczas konferencji zostaną wygłoszone dwa wykłady plenarne. Przedstawicielem świata nauki będzie prof. UAM, dr hab. Robert Przekop, natomiast przemysł będzie reprezentowała dr inż. Małgorzata Janiszewska – przedstawicielka firmy Curtis Health Caps S.A.

2nd Symposium on Polydopamine

**Serdecznie zapraszamy na Konferencję poświęconą tematyce polidopaminy:
"2nd Symposium on Polydopamine"**

Wydarzenie odbędzie się w dniach 11-12.10.2023 na Wydziale Chemii UAM (Collegium Chemicum, ul. Uniwersytetu Poznańskiego 8, 61-614 Poznań). Szczegóły dotyczące wykładów zaproszonych gości oraz rejestracji dostępne są na stronie wydarzenia <https://pdasymposium.web.amu.edu.pl/> oraz w serwisach społecznościowych [Facebook](#) i [Twitter](#).

Serdecznie zachęcamy do uczestnictwa!



2ND SYMPOSIUM ON POLYDOPAMINE

UNDER HONORARY PATRONAGE OF THE RECTOR OF THE ADAM
MICKIEWICZ UNIVERSITY AND POLISH CHEMICAL SOCIETY



CHEMISTRY OF CATECHOLS, BIOMATERIALS,
MATERIALS ENGINEERING, SURFACES, ADHESION
AND MANY MORE

11-12 October, 2023

PLENARY SPEAKERS

- ✓ Haeshin Lee
- ✓ Phillip Messersmith
- ✓ Vincet Ball
- ✓ Daniel Ruiz Molina
- ✓ Radosław Mrówczyński
- ✓ Jürgen Liebscher
- ✓ João Mano
- ✓ Tanja Weil
- ✓ Zhi-Kang Xu
- ✓ Feng Zhou
- ✓ Christina L. L. Chai
- ✓ Tomasz Ciach
- ✓ Cordelia Zimmerer
- ✓ Anna Belcarz
- ✓ Julieta Paez

IMPORTANT DATES

- **Abstracts submission**
30.06.2023
- **Acceptance notification**
15.07.2023
- **Payment deadline**
30.08.2023
- **Conference date**
11-12.10.2023

REGISTRATION FEE		CONFERENCE VENUE	CONTACT
Regular price	170 EUR	Faculty of Chemistry, AMU ul. Uniwersytetu Poznańskiego 8, 61-614 Poznań, Poland	pdasymposium@amu.edu.pl
Regular price	750 PLN		
PTChem members	700 PLN		

SPONSORS



More Information

<https://pdasymposium.amu.edu.pl>

13th European Conference on Computational and Theoretical Chemistry

W imieniu Pani Przewodniczącej Sekcji Chemii Teoretycznej i Obliczeniowej Polskiego Towarzystwa Chemicznego, Prof. dr hab. Moniki Musiał, bardzo serdecznie zapraszamy do udziału w konferencji organizowanej przez Division of Computational and Theoretical Chemistry EuChemS: **13th European Conference on Computational and Theoretical Chemistry (EuChemS CompChem 2023)**. Konferencja odbędzie się na terenie University of Thessaloniki Congress Centre, Thessaloniki (Grecja) w dniach 27-31 sierpnia 2023 roku.

Chair: Zoe Cournia; co-Chair: Hans-Peter Lüthi.

Więcej szczegółów na stronie internetowej: <https://euchems-compchem.eu/>

XIX Ogólnopolskie Seminarium Doktorantów i Studentów „Na pograniczu chemii i biologii”, Trzebieiszowice 4-7.06.2023

Szanowni Państwo,

Zapraszamy do udziału w XIX Ogólnopolskim Seminarium Doktorantów i Studentów „Na pograniczu chemii i biologii”, które odbędzie się w dniach 4 - 7 czerwca 2023 roku w hotelu Zamek na Skale w Trzebieiszowicach położonych w malowniczej Kotlinie Kłodzkiej. Celem Seminarium jest umożliwienie Doktorantom i Studentom przedstawienia wyników swoich badań, sprawdzenie ich umiejętności prezentowania wyników oraz nawiązanie kontaktów z innymi naukowcami z całej Polski. Seminarium odbywa się pod patronatem Polskiego Towarzystwa Chemicznego.

Zachęcamy do zapoznania się ze stroną internetową tego wydarzenia naukowego pod adresem: <https://npcib-19.pwr.edu.pl/>

VIII Szczecińskie Sympozjum Młodych Chemików

Uprzejmie informujemy, iż **16 maja 2023 r.** odbędzie się jednodniowe **VIII Szczecińskie Sympozjum Młodych Chemików**. Organizatorami Sympozjum są **Szczeciński Oddział Polskiego Towarzystwa Chemicznego** oraz **Wydział Technologii i Inżynierii Chemicznej** Zachodniopomorskiego Uniwersytetu Technologicznego w Szczecinie. W tym roku organizatorzy Sympozjum postanowili włączyć się w **obchody 140. rocznicy skroplenia tlenu i azotu przez Karola Olszewskiego i Zygmunta Wróblewskiego**.

Sympozjum dedykowane jest studentom, doktorantom, młodym pracownikom naukowym reprezentującym uczelnie i instytuty naukowe oraz wykonującym prace o tematyce związanej z naukami chemicznymi, fizycznymi, biologicznymi oraz pokrewnymi. Sympozjum ma charakter dydaktyczno-naukowy.

Osoby chcące wziąć udział w Sympozjum proszone są o przesłanie zgłoszenia wraz ze streszczeniem w terminie do **31 marca 2023 r.** na adres: ssmch2023@zut.edu.pl. W zgłoszeniu prosimy o zadeklarowanie formy przedstawienia swoich badań naukowych (wystąpienie ustne lub poster). W przypadku braku wystarczającej liczby chętnych do wystąpień ustnych recenzenci wytypują najciekawsze streszczenia i prześlą autorom informację z prośbą o wygłoszenie badań w formie 15-minutowej prezentacji. Pozostałe prace będą prezentowane podczas sesji posterowej. Podczas Sympozjum odbędzie się quiz dotyczący życia Karola Olszewskiego i Zygmunta Wróblewskiego oraz prowadzonych przez nich badań naukowych.

Prace zostaną ocenione przez Komitet Naukowy Sympozjum. Przewidziane są nagrody za trzy najlepsze wystąpienia ustne oraz poster, a także nagroda dla zwycięzcy quizu.

Nadesłane prace zostaną opublikowane w formie materiałów konferencyjnych (numer ISBN), a osoby chętne będą mogły szerzej przedstawić wyniki swoich badań w formie rozdziału w monografii. Nieprzekraczalny termin nadsyłania manuskryptu monografii upływa **15 kwietnia 2023 r.**

Koszt udziału w sympozjum wynosi **150 zł plus VAT(23 %)**. Opłata za publikację monografii wynosi **300 zł plus VAT(23 %)** i ponoszona będzie po jej zaakceptowaniu przez recenzentów i redaktorów.

MIEJSCE SYMPOZJUM

Wydział Technologii i Inżynierii Chemicznej

al. Piastów 42, 71-065 Szczecin

Szczegółowe informacje można znaleźć na stronie **Oddziału Szczecińskiego PTChem**

REGULAMIN I INFORMACJE DLA AUTORÓW PUBLIKUJĄCYCH W CZASOPIŚMIE „WIADOMOŚCI CHEMICZNE”

1. Informacje ogólne

„Wiadomości Chemiczne” są recenzowanym czasopismem naukowym Polskiego Towarzystwa Chemicznego, które publikuje przede wszystkim artykuły przeglądowe. Ponadto publikowane są tutaj inne wartościowe materiały o charakterze edukacyjno-informacyjnym takie jak: artykuły oparte na pracach doktorskich lub habilitacyjnych, które zostały wyróżnione przez Rady Wydziałów, przed którymi toczyły się odpowiednie procesy; materiały informacyjne na temat uczonych oraz jednostek naukowych/firm chemicznych lub pokrewnych chemii; materiały o aktualnych osiągnięciach w szeroko pojętych naukach chemicznych.

Dodatkowa ofertę Wydawnictwa stanowi seria, „Biblioteka Wiadomości Chemicznych”, gdzie publikowane są dłuższe artykuły przeglądowe lub monografie poświęcone ważnym i aktualnym problemom współczesnej chemii. Autorzy, którzy chcieliby takie prace napisać, powinni wcześniej skontaktować się z Redakcją, a następnie przesłać wstępnie przygotowaną publikację (redagowaną na wzór artykułów w czasopiśmie „Wiadomości Chemicznych”) lub informacje na temat przygotowywanej pracy – tytuł przygotowywanej publikacji, przybliżoną liczbę stron, tabel, rysunków. W chwili obecnej Redakcja nie posiada środków na finansowanie prac w serii „Biblioteka Wiadomości Chemicznych”. W zależności od sytuacji finansowej Wydawnictwa, Redakcja zastrzega sobie prawo negocjacji kosztów druku z autorami lub Instytucjami zlecającymi druk.

„Wiadomości Chemiczne” wydawane są zarówno w wersji drukowanej jak i elektronicznej. Wersja elektroniczna udostępniana jest bezpłatnie w Internecie.

Czasopismo jest indeksowane/abstraktowane w kilku bazach danych: Chemical Abstracts, Polska Bibliografia Naukowa, BazTech, Polska Bibliografia Lekarska, Index Copernicus, Baza ARIANTA.

2. Informacje dla autorów na temat wymagań i zasad publikowania prac

- Prace nie były wcześniej publikowane, ani nie są złożone w redakcji innego czasopisma.
- Autorzy prac stosują się do wymagań praw autorskich tzn. w przypadku zamieszczania rysunków, tabel itp., pochodzących z opracowań opublikowanych w innych czasopismach lub publikacjach zwartych, posiadają pisemną zgodę na ich przedruk.

- Opublikowana raz praca bez zgody Redakcji, nie może być wydawana gdzie indziej.
- Autorzy przysyłający prace po raz pierwszy powinni podać swój numer telefonu oraz adresy poczty tradycyjnej i elektronicznej. Jest to niezbędny warunek sprawnego przebiegu opracowania redakcyjnego tekstu.
- Autorzy zobowiązani są do wykonania korekty tekstu. W pracach przyjętych do druku Redakcja ma prawo dokonywania niezbędnej korekty.
- Jeżeli autorzy nie zastrzegą inaczej w momencie zgłoszenia pracy, wydawca nabywa ogólnych praw autorskich do wydrukowanych prac (w tym prawo wydawania na nośnikach elektronicznych oraz w Internecie). Tytułem powyższego wykorzystania utworów autorom nie są wypłacane honoraria.
- Wszystkie nadsyłane prace są poddawane wstępnej ocenie, która określa czy odpowiadają randze i profilowi „Wiadomości Chemicznych” oraz czy zostały przygotowane zgodnie z formalnymi wymogami MNiSW oraz Redakcji.
- Po uzyskaniu pozytywnej wstępnej oceny wszystkie prace są recenzowane przez co najmniej dwóch niezależnych recenzentów, zgodnie ze wskazówkami zawartymi w broszurze informacyjnej Ministerstwa Nauki i Szkolnictwa Wyższego, http://www.nauka.gov.pl/fileadmin/user_upload/ministerstwo/Publikacje/20110216_MNiSW_broszura_210x210.pdf.
- O przyjęciu pracy do druku decyduje Komitet Redakcyjny.
- Prace, które Komitet Redakcyjny na podstawie uzyskanych recenzji stwierdził, że nie należy przyjąć do druku w czasopiśmie, po uwzględnieniu sugestii recenzentów mogą być powtórnie przesłane do czasopisma. W takim przypadku praca traktowana jest jako nowy tekst i ponownie przechodzi pełną procedurę recenzowania.
- Ponadto Komitet Redakcyjny informuje, że tzw. „ghostwiting” (ktoś wniósł znaczący wkład w powstanie publikacji, a nie został przedstawiony jako współautor lub też nie został wymieniony w podziękowaniu zamieszczonym w publikacji) lub „guest authorship” (udział autora jest znikomy lub też w ogóle nie miał miejsca, a mimo to jest współautorem publikacji) są przejawem nierzetelności naukowej. Wszelkie przejawy nierzetelności naukowej, łamanie i naruszanie zasad etyki obowiązującej w nauce będą ujawniane, włącznie z powiadomieniem jednostek zatrudniających autorów.
- Autorzy mają prawo do zaproponowania co najmniej trzech niezależnych recenzentów, jednak ostatecznego wyboru anonimowych recenzentów dokonuje Redakcja.

3. Koszty

Autorzy czasami mogą ponosić częściowe koszty wydania swoich artykułów. Tak jest w przypadku tzw. stron nadliczbowych tj. powyżej 25 stron. Za każdą rozpoczętą nadliczbową stroną jest naliczana opłata w wysokości około 50 zł. Najczęściej- kwota ta pokrywana jest z funduszy pozyskiwanych przez Autorów lub przez Wydziały które wspomagają wydawanie „Wiadomości Chemicznych”.

Niezależnie od rodzaju pracy opłata pobierana jest również za strony drukowane w kolorze (zgodnie z faktycznym kosztem druku).

Redakcja zastrzega sobie możliwość zmiany wysokości opłat, w zależności od wielkości dofinansowania z MNiSW oraz wypracowanych środków własnych. Faktura wystawiana jest po ukazaniu się pracy.

W przypadku prac w serii „Biblioteka Wiadomości Chemicznych”, Redakcja nie posiada środków na finansowanie i zastrzega sobie prawo negocjacji kosztów druku z autorami lub Instytucjami zlecającymi druk.

4. Informacje szczegółowe dotyczące przygotowania maszynopisu do druku

4.1. Wymagania merytoryczne

Tekst należy napisać zwięźle, prostym stylem, według zasad pisowni polskiej, z zachowaniem poprawnego i obowiązującego nazewnictwa fachowego. Nie należy zamieszczać nadmiaru szczegółów odsyłając Czytelnika do piśmiennictwa oryginalnego, które to powinno uwzględniać najnowsze informacje, dotyczące napisanej pracy. Literaturę należy cytować ze źródeł oryginalnych.

4.2. Wymagania techniczne składu tekstu

- W przypadku prac współfinansowanych przez autorów, liczba stron oraz forma kolorystyczna manuskryptu nie jest ograniczona (wymagane jest wcześniejsze uzgodnienie z Redakcją).

- Maszynopisy prac autorów którzy nie chcą ponosić dodatkowych kosztów, nie powinny przekraczać 25 stron całej pracy (po wydruku w czasopiśmie) oraz drukowane będą w wersji czarno białej.

- Główny tekst nadsyłanych prac powinien być napisany w edytorze Word, czcionką Times New Roman, 12p z zachowaniem interlinii 1,5 oraz z 5 cm marginesem z prawej strony. Przy podziale tekstu należy stosować numerację cyfrową wielorzędową. Numerujemy tylko tytuły rozdziałów, nie numerujemy działów: Abstract, Wykaz stosowanych skrótów, Wprowadzenie, Uwagi końcowe, Podziękowanie, Piśmiennictwo cytowane.

Jednolity sposób numeracji konsekwentnie stosuje się wewnątrz tekstu (w całym tekście tj. zarówno przy numerowaniu rozdziałów, przy przytaczaniu piśmiennictwa cytowanego oraz odwoływaniu się do tabel rysunków itp., nie należy stosować odsyłaczy hipertekstowych).

- Tekst powinien być napisany poprawnym językiem, wszystkie skróty muszą być wyjaśnione, oznaczenia i jednostki miar należy podawać według układu SI, pozycje cytowanej literatury należy oznaczać numerami umieszczonymi w nawiasach kwadratowych, w kolejności cytowania wg wzorów [1, 5, 7] (dla prac 1, 5 i 7) lub [1-5, 7] (dla prac od 1 do 5 oraz pracy 7).

- Jeśli w artykułach znajdują się przedruki rysunków, czy innych elementów prac cudzych, w opisach (polskich i angielskich) należy zamieścić stosowną informację.

- Zaleca się umieszczać w tekście pracy rysunki, tabele oraz podpisy (jeśli są przygotowane w edytorze Word), jednak w przypadku plików o bardzo dużych rozmiarach należy zaznaczyć miejsca na ich umieszczenie (zob. Pliki jakie należy przekazać do Redakcji).

- Pierwsza strona pracy powinna zawierać kolejno:

- tytuł pracy w języku polskim (Times New Roman, 14 p, pogrubiony, WERSALIKI), i angielskim (Times New Roman, 14 p, WERSALIKI),
- pełne imię i nazwisko autora (autorów) pracy (Times New Roman, 15p, pogrubione),
- pełne nazwy ośrodków przypisane do autorów pracy (wraz z adresem ośrodka i adresem e-mail autora korespondującego (Times New Roman, 10,5, kursywa),
- spis treści pracy z zastosowaniem następującego podziału:

Abstract

Wykaz stosowanych symboli i oznaczeń

Wprowadzenie

1. Tytuł rozdziału

1.1. Tytuł podrozdziału itp.

Uwagi końcowe

Podziękowanie

Piśmiennictwo cytowane

- Kolejne strony pracy powinny zawierać:

- notki o autorach pracy wraz z tytułami naukowymi (można dołączyć osobno pliki z fotografiami autorów (zob. Pliki jakie należy przekazać do Redakcji),

- obszernie streszczenie pracy w języku angielskim (od 1800 do 2700 znaków ze spacjami) z uwzględnieniem cytowanego piśmiennictwa oraz odsyłaczami do tabel, rysunków zamieszczonych w tekście (Rys. 1, Tab. 1-2, Schemat 1) oraz słowa kluczowe – nie więcej niż 6, uzyskane najlepiej z bazy haseł przedmiotowych podawane w języku angielskim i polskim,

- wykaz stosowanych skrótów – w przypadku niewielkiej liczby skrótów lub akronimów nie jest konieczne zamieszczanie tej pozycji, wówczas, skróty wyjaśniamy w tekście przy pierwszym użyciu. Angielskie skróty należy podać

i wyjaśnić wg poniżej podanego wzoru lub w oparciu o inne prace zamieszczone w „Wiadomościach Chemicznych”. Przykład: dla skrótu SSRI

– selektywne inhibitory zwrotnego wychwytu serotoniny (ang. Selective Serotonin Reuptake Inhibitor),

– dalszy tekst pracy zgodny z podawanym wcześniej spisem treści.

- Tabele, rysunki, fotografie

Tabele i rysunki powinny być zamieszczone w przesyłanym tekście oraz dodatkowo (po zatwierdzeniu pracy do druku, na etapie przygotowywania szczytki) dołączone w postaci osobnych plików zapisanych w formacie pdf, doc, jpg, tiff.

Tabele i rysunki powinny być przejrzyste, zawierać informacje niezbędne do zrozumienia treści, bez konieczności poszukiwania objaśnień w tekście pracy, należy je numerować cyframi arabskimi oraz podać tytuł (polski/angielski, nad tabelą, pod rysunkiem, Times New Roman, 10 p).

Wszystkie fotografie – należy przesłać w postaci plików zapisanych w formacie tif, jpg lub podobnym, każdą zapisać w oddzielnym pliku o rozdzielczości co najmniej 300 dpi.

- Piśmiennictwo cytowane

Piśmiennictwo należy zestawić numerycznie według kolejności cytowania w tekście, należy cytować wyłącznie pozycje istotne dla treści pracy w sposób precyzyjny.

W przypadku artykułów z czasopism tradycyjnych, opis powinien zawierać kolejno następujące elementy: inicjały imion i nazwisko autora (autorów), skrót tytułu czasopisma zgodny z przyjętymi normami, rok wydania, numer wolumenu zaznaczony pogrubioną czcionką, numer pierwszej strony cytowanej pracy, np.

[1] J. Kowalski, Wiad.Chem., 2007, 61, 473.

[2] W. Kowalski, A. Nowak, Przem. Spoż. 2010, 51, 3.

W przypadku książek najprostszy opis powinien zawierać: inicjały imion i nazwisko autora (autorów), tytuł książki, nazwę wydawcy, miejsce wydania, rok wydania, np.

[1] J. Malinowski, Tytuł książki, PWN, Warszawa, 2004.

[2] W. Kowalski, Tytuł książki, Volumed, Wrocław, 1999

W przypadku zasobów Internetowych najprostszy opis powinien zawierać: inicjały imion i nazwisko autora (autorów), tytuł (artykułu) dokumentu online, [dostęp], wydawca, [data dostępu]. Warunki dostępu, np.

[7] J. Kowalski, Tytuł artykułu. [online], wydawca, [dostęp: 2010-05-

20]. Dostępny w Internecie: <http://www.....>

4.3. Materiały jakie należy przygotować w celu przesłania pracy do Redakcji

Przed podjęciem decyzji o zakwalifikowaniu pracy do druku w celu oceny merytorycznej należy przesłać jeden plik kompletnej pracy zredagowany zgodnie z wymaganiami Redakcji.

Po uzyskaniu pozytywnej recenzji i po ustosunkowaniu się do uwag Recenzenta oraz Redakcji należy przesłać ostateczną wersję pracy w następującej postaci:

- 1 plik tekstu zredagowany zgodnie z wymaganiami Redakcji;
- 1 plik zawierający krótkie notki biograficzne o autorach nadesłanej pracy (każda notka do 150 wyrazów powinna zawierać: tytuł naukowy, miejsce pracy oraz inne ważne informacje o autorze);
- pliki zawierające zdjęcia portretowe autorów, w nazwie powinny wskazywać autora, którego zdjęcie dotyczy (dobrowolne, przesłanie plików jest jednoznaczne ze zgodą na jego opublikowanie);
- 1 plik zawierający: stronę tytułową, streszczenie (abstrakt), słowa kluczowe, podpisy pod rysunki, tabele, schematy (wszystko w obu wersjach językowych); jeśli zachodzi potrzeba to również oddzielne pliki z rysunkami, schematami, tabelami (zob. Tabele, rysunki, fotografie).

Prace nie odpowiadające wyżej wymienionym wymaganiom nie będą przyjmowane do druku. Redakcja zastrzega sobie prawo dokonywania poprawek stylistycznych i skrótów. Autorzy są zobowiązani do wykonania korekty artykułu i jego zwrotu do Redakcji w ciągu kilku dni od otrzymania.

Na etapie przygotowania szrotki, w przypadku przesyłania prac z kolorowymi stronami prosimy o zaznaczenie stron, które w formie druku mają być kolorowe. Brak tej czynności będzie skutkowało czarno-białym wydrukiem wersji papierowej. W przypadku zmian w wersji drukowanej kolorowych rysunków na czarno-białe, prosimy o przesłanie dostosowanych do tego celu rysunków.

Prace prosimy przysyłać pocztą elektroniczną na adres: czasopisma@ptchem.pl, zaś dokumenty wymagające podpisów autorów (np. list intencyjny, oświadczenia autorów, kopie zgody na przedruk potwierdzone za zgodność z oryginałem) pocztą tradycyjną na adres Redakcji.

Redakcja „Wiadomości Chemicznych”

SPIS TREŚCI

Jerzy WICHA: Profesor Sir Derek Barton nota w dwudziestą piątą rocznicę śmierci	145
Patrycja JUTRZENKA TRZEBIATOWSKA, Kornelia KADAC-CZAPSKA, Małgorzata GREMBECKA: Mikroplastik - źródła, techniki separacji i identyfikacji	153
Anna JĘDRZEJCZYK, Robert PELECH, Ewa JANUS: Efekty synergistyczne i antagonistyczne między biosurfaktantami z grupy soforolipidów i alkilopoliglikozydów o zróżnicowanej długości łańcucha alkilowego oraz ich wykorzystanie w projektowaniu środków myjących dla przemysłu spożywczego	179
Magdalena HILDEBRANDT, Tomasz K. NOWICKI: Wpływ środków kontrastujących na środowisko naturalne	201
Marta PAWLAK, Kacper POBŁOCKI, Joanna DRZEŹDŻON, Dagmara JACEWICZ: Właściwości fizykochemiczne, biologiczne i aplikacyjne izocyjanków – część I. Pochodzenie, otrzymywanie i reakcje chemiczne	215
Marta PAWLAK, Kacper POBŁOCKI, Joanna DRZEŹDŻON, Dagmara JACEWICZ: Właściwości fizykochemiczne, biologiczne i aplikacyjne izocyjanków – część II. Zastosowanie w medycynie i materiałoznawstwie	239
Karolina LEŚ: Zdolność płynięcia materiałów proszkowych	257
Dominika PARASIŃSKA, Grzegorz SKOWIERZAK, Tadeusz OSSOWSKI: Reaktory elektrochemiczne w przemyśle – konstrukcja i zastosowania	273
Informacje	295