

WŁAŚCIWOŚCI PARAMAGNETYCZNE BIOMATERIAŁÓW

BARBARA PILAWA, JAKUB ADAMCZYK*, MAGDALENA ZDYBEL,
SŁAWOMIR WILCZYŃSKI, PAWEŁ RAMOS, DARIA CZYŻYK,
MAGDALENA KOŚCIELNIAK

ŚLĄSKI UNIWERSYTET MEDYCZNY W KATOWICACH,
WYDZIAŁ FARMACEUTYCZNY Z ODDZIAŁEM MEDYCZYNY LABORATO-
RYJNEJ, KATEDRA BIOFIZYKI,
UL. JEDNOŚCI 8, 41-200 SOSNOWIEC, POLSKA
*MAILTO: JADAMCZYK@SUM.EDU.PL

Streszczenie

Paramagnetyczne biomateriały mogą być wysoce reaktywne oraz mogą ulegać destrukcji w wyniku reakcji wolnorodnikowych. W pracy przedstawiono znane z literatury naukowej badania właściwości paramagnetycznych biomateriałów z zastosowaniem spektroskopii elektronowego rezonansu paramagnetycznego (EPR). Wskazano także paramagnetyczne biomateriały, które nie były dotąd analizowane metodą EPR.

Słowa kluczowe: biomateriały, paramagnetyzm, centra paramagnetyczne, wolne rodniki, EPR
[Inżynieria Biomateriałów, 89-91, (2009), 166-168]

Wstęp

Wiele biomateriałów zawiera centra paramagnetyczne, a więc niesparowane elektrony [1-14]. Paramagnetyczne biomateriały mogą wywoływać toksyczne efekty w tkankach w wyniku reakcji inicjowanych przez ich wolne rodniki. Należy spodziewać się również, że paramagnetyczne biomateriały ulegają łatwiej niż próbki diamagnetyczne zniszczeniu w wyniku oddziaływań centrów paramagnetycznych w nich zawartych z molekułami środowiska, a w szczególności z paramagnetycznymi molekułami tlenu. Problem oddziaływań paramagnetycznych biomateriałów z tkanką oraz otoczeniem nie jest szeroko omówiony w literaturze naukowej. Celem niniejszej pracy jest dokonanie przeglądu znanych publikacji dotyczących właściwości paramagnetycznych biomateriałów oraz zastosowań spektroskopii elektronowego rezonansu paramagnetycznego w ich badaniach. W opracowaniu niniejszym dokonano także przeglądu biomateriałów, których paramagnetyzm nie był do tej pory szczegółowo analizowany.

Materiały i metody

Paramagnetyczne biomateriały, to biomateriały zawierające wolne rodniki, biradniki, paramagnetyczne jony metali lub elektrony przewodnictwa [1-14]. Powszechnie znanymi paramagnetycznymi biomateriałami są biopolimery melaninowe [4-9]. Biopolimery melaninowe są stosowane coraz częściej w substancjach kosmetycznych [9]. Paramagnetyczne mogą być leki poddane sterylizacji radiacyjnej [10-11] i termicznej [12], a ich centra paramagnetyczne mogą oddziaływać z implantami. Metalowe implanty są paramagnetyczne ze względu na elektrony przewodnictwa. Materiały węglowe również zawierają centra paramagnetyczne [13-15].

Paramagnetyczne biomateriały mogą być badane metodą EPR. Spektroskopia elektronowego rezonansu paramagnetycznego dostarcza informacji o rodzaju centrów

PARAMAGNETIC PROPERTIES OF BIOMATERIALS

BARBARA PILAWA, JAKUB ADAMCZYK*, MAGDALENA ZDYBEL,
SŁAWOMIR WILCZYŃSKI, PAWEŁ RAMOS, DARIA CZYŻYK,
MAGDALENA KOŚCIELNIAK

MEDICAL UNIVERSITY OF SILESIA IN KATOWICE,
SCHOOL OF PHARMACY AND LABORATORY MEDICINE, DEPARTMENT
OF BIOPHYSICS,
8 JEDNOŚCI STR., 41-200 SOSNOWIEC, POLAND

Abstract

Paramagnetic biomaterials may be very reactive and they may be destroyed by free radical reactions. In this work the known from scientific publications electron paramagnetic resonance (EPR) studies of paramagnetic properties of biomaterials are presented. Unexamined by EPR paramagnetic biomaterials were also described.

Keywords: biomaterials, paramagnetism, paramagnetic centers, free radicals, EPR

[Engineering of Biomaterials, 89-91, (2009), 166-168]

Introduction

High amount of biomaterials contain paramagnetic centers, so they contain unpaired electrons [1-14]. Paramagnetic biomaterials may cause toxic effects in tissues as result of reactions initiated by free radicals. It is also expected that paramagnetic biomaterials are easier destructed than diamagnetic samples, because of interactions of their paramagnetic centers with molecules in the environment, especially with paramagnetic oxygen molecules. The question of interactions of paramagnetic biomaterials with tissues and with the environment is not wide discussed in scientific literature. The aim of this work is to review the known publications about properties of paramagnetic biomaterials and about application of electron paramagnetic resonance spectroscopy to their examination. In this paper we also described biomaterials with unanalysed paramagnetism.

Materials and methods

Paramagnetic biomaterials are biomaterials containing free radicals, biradicals, paramagnetic metal ions, and conductive electrons [1-14]. Generally known paramagnetic biomaterials are the melanin biopolymers [4-9]. Melanin biopolymers are used in cosmetic substances [9]. Paramagnetic may be radiosterilized [10-11] and thermally sterilized [12] drugs, and their paramagnetic center may interact with implants. Metal implants are paramagnetic, because of their conductive electrons. Coal materials also contain paramagnetic centers [13-15].

Paramagnetic biomaterials may be examined by EPR method. Electron paramagnetic resonance spectroscopy gives information about type of paramagnetic centers in the sample, about their concentration, spin-spin and spin-lattice interactions, and about interactions of paramagnetic centers of the sample with oxygen [16-18].

paramagnetycznych występujących w próbce, o ich koncentracji, oddziaływaniach spin-spin i spin-sieć oraz o oddziaływaniach centrów paramagnetycznych próbek z tlenem [16-18].

Wyniki i dyskusja

Znane z literatury badania biopolimerów melaninowych metodą EPR [4-9] wykazały ich silny paramagnetyzm wynikający z obecności w ich strukturze o-semichinonowych wolnych rodników [4-9] i biradników [4]. Paramagnetyczne jony metali obniżają amplitudę linii EPR, a diamagnetyczne jony metali zwiększają amplitudę linii EPR melaniny [6-8]. W metodzie EPR (RYS.1a) paramagnetyczna próbka biomateriału umieszczona jest w polu magnetycznym między biegunami elektromagnesu (RYS.1b) spektrometru [18]. W polu magnetycznym dochodzi do zeemanowskiego rozszczepienia poziomów energetycznych. Niesparowane elektrony wzbudzone są promieniowaniem mikrofalowym i przechodzą na wyższe poziomy energetyczne. Musi wtedy być spełniony warunek rezonansu: $h\nu = g\mu_B B_r$ (h – stała Plancka, ν – częstotliwość promieniowania mikrofalowego, g – współczynnik rozszczepienia spektroskopowego, μ_B – magneton Bohra, B_r – rezonansowa indukcja magnetyczna) [18]. Dla paramagnetycznego biomateriału rejestrujemy widmo EPR. Eu- i feomelanina różnią się kształtem widm EPR [4-6].

Leki poddane działaniu promieniowania gamma [10-11] oraz wysokiej temperatury [12] wykazują złożone widma EPR. Układ paramagnetyczny sterylizowanych substancji leczniczych tworzy kilka grup centrów paramagnetycznych.

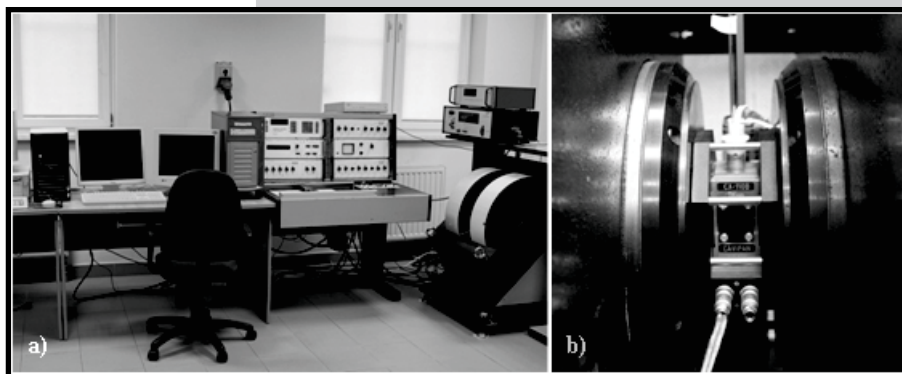
Badania materiałów węglowych i węgla metodą EPR [13-15] wykazały ich paramagnetyzm. Można spodziewać się więc, że stosowane w medycynie kompozyty węglowe i kompozyty węglowo-polimerowe [1-2] będą oddziaływały magnetycznie na tkanki. Podobnie biomateriały metaliczne [1-3] mogą oddziaływać na tkanki.

Podsumowanie

Silny paramagnetyzm stanowi najczęściej negatywną cechę biomateriałów. Biomateriały powinny zawierać jak najmniejsze ilości centrów paramagnetycznych. Właściwości paramagnetyczne biomateriałów mogą być analizowane metodą EPR. Spektroskopia EPR powinna być standardowo stosowana do oceny praktycznej przydatności biomateriałów.

Podziękowania

Praca finansowana przez Śląski Uniwersytet Medyczny w Katowicach.



RYS.1. Spektrometr EPR na pasmo X (9.3GHz) z modulacją pola magnetycznego 100kHz (a) oraz wnęka rezonansowa znajdująca się między biegunami elektromagnesu (b). Katedra i Zakład Biofizyki, Wydział Farmaceutyczny z Oddziałem Medycyny Laboratoryjnej w Sosnowcu, Śląski Uniwersytet Medyczny w Katowicach.

FIG.1. An X-band (9.3GHz) EPR spectrometer with magnetic modulation of 100kHz (a) and resonance cavity between poles of electromagnet (b). Department of Biophysics, School of Pharmacy and Laboratory Medicine in Sosnowiec, Medical University of Silesia in Katowice.

Results and discussion

The known EPR studies of melanin biopolymers [4-9] pointed out their strong paramagnetism resulted from existence of o-semiquinone free radicals [4-9] and biradicals [4] in their structure. Paramagnetic metal ions decrease amplitude of EPR lines of melanin, and diamagnetic metal ions increase the amplitude [6-8]. In the EPR method (Fig. 1a) paramagnetic sample of biomaterials is located at magnetic field between poles of electromagnet in the spectrometer (Fig. 1b) [18]. Zeeman splitting of energy levels occurs in magnetic field. Unpaired electrons are excited to the higher levels by microwave radiation. Resonance condition: $h\nu = g\mu_B B_r$ (h – Planck constant, ν – microwave frequency, g – factor, μ_B – Bohr magneton, B_r – magnetic resonance induction, is fullfield [18]. For paramagnetic biomaterials EPR spectra are recorded. Eu- and pheomelanins differ in lineshape of EPR spectra [4-6].

Drugs after gamma irradiation [10-11] and action of high temperature [12] reveal complex EPR spectra. Paramagnetic system of sterilized drugs are formed by several groups of paramagnetic centers.

EPR studies of coal materials and coals [13-15] proved their paramagnetism. It is expected that coal composites and coal-polymer composites [1-2] magnetically interact with tissues. Similarly, metallic biomaterials [1-3] may interact with tissues.

Summary

Strong paramagnetism is the negative property of biomaterials. Biomaterials should contain the lowest amount of paramagnetic centers. Paramagnetic properties of biomaterials may be analysed by the use of EPR method. EPR spectroscopy is proposed as the standard method of estimation of practical usefulness of biomaterials.

Acknowledgements

This work was supported by Medical University of Silesia in Katowice.

Piśmiennictwo

- [1] J. Marciniak, *Biomateriały*, Wydawnictwo Politechniki Śląskiej, Gliwice 2002
- [2] S. Błazewicz, L. Stoch (Red.), *Biomateriały*, tom 4: Biocybernetyka i inżynieria biomedyczna 2000, M. Nałęcz (Red.), Akademia Oficyjna Wydawnicza EXIT, Warszawa 2003
- [3] A. Szymański, *Biom mineralizacja i biomateriały*, PWN, Warszawa 1991
- [4] B. Pilawa, M. Zdybel, M. Latocha, R. Krzymiński, Z. Kruczyński, Analysis of lineshape of black *Drosophila melanogaster* EPR spectra, *Current Topics in Biophysics* 2008, 31, 5-9
- [5] B. Pilawa, E. Buszman, A. Gondzik, S. Wilczyński, M. Zdybel, T. Witoszyńska, T. Wilczok, Effect of pH on paramagnetic centers in *Cladosporium cladosporioides*, *Acta Physica Polonica A* 2005, 108(1), 147-150
- [6] M. Matuszczyk, E. Buszman, B. Pilawa, T. Witoszyńska, T. Wilczok, Cd²⁺ effect on free radicals in *Cladosporium cladosporioides*-melanin tested by EPR spectroscopy, *Chemical Physics Letters* 2004, 394(4-6), 366-371
- [7] B. Bilińska, B. Pilawa, Z. Zawada, E. Wylęgała, T. Wilczok, A. E. Dontsov, N. L. Sakina, M. A. Ostrovsky, V. B. Ilyasova, Electron spin resonance investigations of human retinal pigment epithelium melanosomes from young and old donors, *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy* 2002, 58(10), 2257-2264
- [8] B. Pilawa, E. Buszman, D. Wrześniok, M. Latocha, T. Wilczok, Application of EPR spectroscopy to examination of gentamicin and kanamycin binding to DOPA-melanin, *Applied Magnetic Resonance* 2002, 23, 181-192
- [9] E. Chodurek, D. Czyżyk, B. Pilawa, S. Wilczyński, EPR studies of paramagnetic centers in melanin from *Sepia officinalis*/Badania centrów paramagnetycznych melaniny z *Sepia officinalis* metodą EPR, *Engineering of Biomaterials/Inżynieria Biomateriałów* 2009, 86, 28-32

References

- [10] S. Wilczyński, M. Ptaszkiewicz, E. Pierzchała, B. Pilawa, J. Swakoń, P. Olko, Application of EPR spectroscopy to examination of gamma-irradiated azithromycin, *Current Topics in Biophysics* 2008, 31, 1-4
- [11] S. Wilczyński, J. Lekki, W. Kwiatek, E. Chodurek, B. Pilawa, Formation of paramagnetic center in sterilized gentamicin and neomycin irradiated by protons, *Polish Journal of Environmental Studies* 2006, 15(4A), 216-218
- [12] B. Pilawa, P. Ramos, S. Wilczyński, K. Czyż, Free radicals system analysis for thermally sterilized diclofenac/Analiza układu centrów paramagnetycznych w termicznie sterylizowanym diklofenaku, *Engineering of Biomaterials/Inżynieria Biomateriałów* 2008, XI(81-84), 57-58
- [13] M. Krzesińska, B. Pilawa, S. Pusz, J. Ng, Biologiczne prekursory dla tzw. „drewnianych” ceramik (woodceramics) – otrzymywanie i właściwości, *Inżynieria Materiałowa* 2006, 27(1), 32-36
- [14] B. Pilawa, R. Pietrzak, H. Wachowska, K. Babel, EPR studies of carbonized cellulose – oxygen interactions, *Acta Physica Polonica A* 2005, 108(2), 151-154
- [15] B. Pilawa, A.B. Więckowski, Groups of paramagnetic centers in coal samples with different carbon contents, *Research on Chemical Intermediates* 2007, 33(8-9), 825-839
- [16] G. R. Eaton, S. S. Eaton, K. M. Salikhov (Eds.), *Foundations of modern EPR*, World Scientific, Singapore, New Jersey, London, Hong Kong 1998
- [17] W. Pryor (Ed.), *Free radicals in biology*, Academic Press, New York, San Francisco, London 1976
- [18] J. Stankowski, W. Hilczer, *Wstęp do spektroskopii rezonansów magnetycznych*, Wydawnictwo Naukowe PWN Warszawa 2005

WPŁYW FLUCYTOZINY NA WŁAŚCIWOŚCI PARAMAGNETYCZNE CLADOSPORIUM CLADOSPORIOIDES

BARBARA PILAWA¹, MAGDALENA ZDYBEL^{1*}, EWA BUSZMAN²,
TERESA WITOSZYŃSKA², HONORATA CIEŚLA¹

ŚLĄSKI UNIwersytet Medyczny w Katowicach,
Wydział Farmaceutyczny z Oddziałem Medycyny Laborato-
ryjnej:

¹KATEDRA I ZAKŁAD BIOFIZYKI,
UL. JEDNOŚCI 8, 41-200 SOSNOWIEC, POLSKA

²KATEDRA I ZAKŁAD CHEMII I ANALIZY LEKÓW,
UL. JAGIELLOŃSKA 4, 41-200 SOSNOWIEC, POLSKA

*MAILTO: MZDYBEL@SUM.EDU.PL

Streszczenie

Zbadano właściwości paramagnetyczne upigmentowanych grzybów glebowych *Cladosporium cladosporioides* oraz ich kompleksów z flucytozyną z zastosowaniem spektroskopii EPR. Eumelanina występująca w *Cladosporium cladosporioides* odpowiada głównie za ich silne sygnały EPR. Flucytozyna zwiększa koncentrację o-semichinonowych wolnych rodników w melaninie *Cl. cladosporioides*. Wolne

EFFECT OF FLUCYTOSINE ON PARAMAGNETIC PROPERTIES OF CLADOSPORIUM CLADOSPORIOIDES

BARBARA PILAWA¹, MAGDALENA ZDYBEL^{1*}, EWA BUSZMAN²,
TERESA WITOSZYŃSKA², HONORATA CIEŚLA¹

MEDICAL UNIVERSITY OF SILESIA IN KATOWICE:
SCHOOL OF PHARMACY AND LABORATORY MEDICINE,

¹DEPARTMENT OF BIOPHYSICS,
8 JEDNOŚCI STR., 41-200 SOSNOWIEC, POLAND

²DEPARTMENT OF PHARMACEUTICAL CHEMISTRY,
4 JAGIELLOŃSKA STR., 41-200 SOSNOWIEC, POLAND

*MAILTO: MZDYBEL@SUM.EDU.PL

Abstract

Paramagnetic properties of pigmented soil fungi Cladosporium cladosporioides and their complexes with flucytosine were studied by EPR spectroscopy. Eumelanin of Cladosporium cladosporioides is mainly responsible for their strong EPR signals. Flucytosine increases o-semiquinone free radicals concentration in melanin of Cl. cladosporioides. Slow spin-lattice relaxation processes exist in Cladosporium cladosporioides.