

ZESZYTY NAUKOWE TOWARZYSTWA DOKTORANTÓW
UNIwersytetu Jagiellońskiego

RADA NAUKOWA

PRZEWODNICZĄCY RADY NAUKOWEJ
PROF. DR HAB. WOJCIECH NOWAK
REKTOR UNIwersYTETU JagIELLOŃskiego

PROF. HUGH J. BYRNE
FOCAS RESEARCH INSTITUTE, DUBLIN INSTITUTE OF TECHNOLOGY

PROF. DR HAB. MARIA FLIS
UNIwersYTET JagIELLOŃski

PROF. DR HAB. TADEUSZ GADACZ
UNIwersYTET PEDAGOGICZNY W KRAKOWIE

PROF. DR HAB. KATARZYNA KIEĆ-KONONOWICZ
UNIwersYTET JagIELLOŃski

PROF. DR HAB. ANDRZEJ KOTARBA
UNIwersYTET JagIELLOŃski

PROF. DR HAB. MARTA KUDELSKA
UNIwersYTET JagIELLOŃski

PROF. DR HAB. TOMASZ MACH
UNIwersYTET JagIELLOŃski

PROF. DR HAB. ANDRZEJ MANIA
UNIwersYTET JagIELLOŃski

PROF. DR HAB. KAROL MUSIOŁ
UNIwersYTET JagIELLOŃski

PROF. DR HAB. JACEK SKŁADZIEN
UNIwersYTET JagIELLOŃski

PROF. DR HAB. LESZEK SOSNOWSKI
UNIwersYTET JagIELLOŃski

PROF. DR HAB. BOGDAN SZLACHTA
UNIwersYTET JagIELLOŃski

ZESZYTY NAUKOWE TOWARZYSTWA DOKTORANTÓW
UNIwersytetu Jagiellońskiego

NAUKI ŚCISŁE

NUMER 9 (2/2014)



KRAKÓW 2014

Zeszyty Naukowe Towarzystwa Doktorantów UJ
ul. Czapskich 4/14, 31-110 Kraków

Redaktor naczelny:
Marcin Lubecki

Zastępca redaktora naczelnego:
Rafał Kur

Sekretarz redakcji:
Natalia Anna Michna

Redaktorzy tomu:
Klaudyna Śpiewak (red. prowadząca),
Anna Bogdali, Anna Sulima, Anna Regiel-Futyna,
Sebastian Jarczewski, Tomasz Wróbel

Redakcja językowa:
Magdalena Hoły-Łuczaj,
Marcin Lubecki, Anna Makowska

Skład:
Nowa Strona

Projekt okładki:
Szymon Drobnik

Obsługa strony internetowej:
Damian Marchewka

Współpraca wydawnicza:
Wydawnictwo Nowa Strona – Katarzyna Migdał

Druk:
ALNUS Sp. z o.o.

SPIS TREŚCI

Monika Bakierska	7
Materiały katodowe dla nowej generacji akumulatorów typu Li-Ion	
Monika Ciechomska	19
Maści czarownic, śmiertelne trucizny i serum prawdy: historia i wykorzystanie psychoaktywnych roślin z rodziny <i>Solanaceae</i>	
Monika Cwienka	35
Adsorpcja lizozymu – charakterystyka struktur białkowych z zastosowaniem metody mikrowagi kwarcowej z monitorowaniem dyssypacji energii oraz powierzchniowego rezonansu plazmonów	
Agnieszka Pastuła	55
Relacja z międzynarodowego kongresu 17 th International Aek Cancer Congress, 20–22 marca 2013 roku	
Michał Płotek, Karol Dudek	59
„Ostatni dzwonek przed maturą” – warsztaty maturalne	
Noty o autorach	65

CONTENTS

Monika Bakierska	7
Cathode Materials for New Generation Lithium-Ion Batteries	
Monika Ciechomska	19
Witches' Ointments, Fatal Toxins and Truth Serum: History and Use of <i>Solanaceae</i> Psychoactive Plants	
Monika Ćwienka	35
Lysozyme Adsorption – Characterization of Proteins Structures Using the Quartz Crystal Microbalance with Dissipation Monitoring and Multi-Parametric Surface Plasmon Resonance Methods	
Agnieszka Pastuła	55
17 th International Aek Cancer Congress	
Michał Płotek, Karol Dudek	59
Workshops for the Secondary-school Certificate	
Notes on Authors.	65

MONIKA BAKIERSKA
(UNIwersytet Jagielloński)

MATERIAŁY KATODOWE DLA NOWEJ GENERACJI AKUMULATORÓW TYPU LI-ION

STRESZCZENIE

Od wielu lat kwestia uzyskania możliwie taniej energii do celów przemysłowych i konsumpcyjnych nabiera coraz większej wagi. Wyczerpywanie się zasobów nieodnawialnych, jak również wymagania prawne w zakresie ochrony środowiska zmuszają kraje o wysokim poziomie rozwoju gospodarczego do dywersyfikacji źródeł wytwarzania i gromadzenia energii. Wśród szeregu urządzeń i układów do magazynowania energii, ze względu na obiecujące parametry użytkowe, do których należą: duża gęstość energii, wysokie napięcie pracy, niski współczynnik samorozładowania, dobra trwałość cykliczna oraz szeroki zakres temperatur pracy, na uwagę zasługują akumulatory Li-Ion. Obecnie jednym z największych wyzwań w konstrukcji systemów litowo-jonowych jest znalezienie nowych rozwiązań materiałowych, które doprowadzą do zmniejszenia kosztów, poprawy parametrów pracy oraz bezpieczeństwa użytkowania ogniw.

SŁOWA KLUCZOWE

systemy magazynowania energii, akumulatory litowo-jonowe, materiały katodowe

INFORMACJE O AUTORCE

Monika Bakierska
Wydział Chemii
Uniwersytet Jagielloński
e-mail: bakierska@chemia.uj.edu.pl

* Autorka została wyróżniona w konkursie na najciekawszą tematykę posteru podczas konferencji „Horyzonty Nauki: Forum Prac Dyplomowych 2014”.

WSTĘP

Każdego dnia gospodarka do sprawnego funkcjonowania potrzebuje ogromnych ilości energii elektrycznej. Bez taniej energii kraj nie sprosta międzynarodowej konkurencji na rynku dóbr przemysłowych, a społeczeństwo nie osiągnie satysfakcjonującego poziomu życia. Obecnie więc, kiedy coraz bardziej istotnym problemem staje się wyczerpywanie podstawowych surowców nieodnawialnych¹, wykorzystywanych w działalności człowieka, szczególną uwagę zwrócono na odnawialne zasoby środowiska². Postęp w zakresie niekonwencjonalnych źródeł energii oraz poprawa efektywności energetycznej są jednak uwarunkowane szeregiem prac naukowo-badawczych nad systemami magazynowania energii elektrycznej, które mają zasadnicze znaczenie dla dalszego rozwoju wielu sektorów gospodarczych, w tym energetycznego, elektronicznego i motoryzacyjnego³. Biorąc pod uwagę wszystkie dostępne sposoby magazynowania energii (Ryc. 1), elektrochemiczne ogniwa odwracalne cieszą się obecnie największym zainteresowaniem⁴.

Wśród nich najważniejszą rolę odgrywają akumulatory litowo-jonowe (Li-Ion), które od pozostałych technologii ogniw elektrochemicznych wyróżnia przede wszystkim duża gęstość energii (Ryc. 2), wysokie napięcie pracy oraz wydajność, odporność na dużą liczbę cykli ładowania oraz rozładowania i długa żywotność⁵.

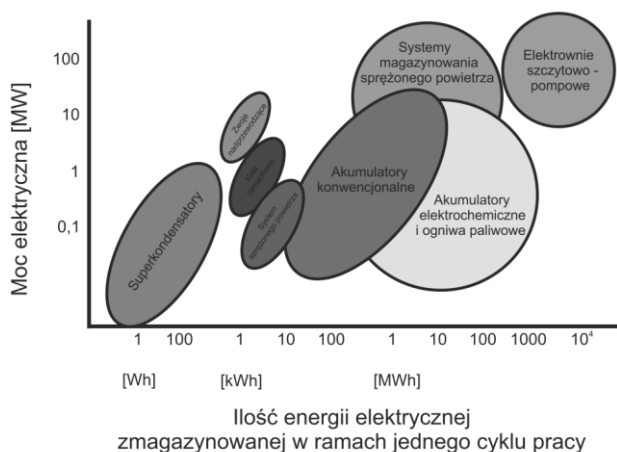
¹ M. Malczewski, *Wzrost gospodarczy i zasoby naturalne w gospodarce z endogenicznym postępem technicznym*, [online] http://zif.wzr.pl/pim/2011_4_8_9.pdf [dostęp: 3.10.2014]; U. E. Gołębiowska, *Teoretyczne aspekty wyczerpywania naturalnych surowców energetycznych*, [w:] *Wykorzystanie biomasy w energetyce – aspekty ekonomiczne i ekologiczne*, red. M. Jasiulewicz, [online] <http://bioenergypromotion.w.interia.pl/011a.pdf> [dostęp: 3.10.2014]; *Strategia dotycząca zrównoważonego wykorzystania zasobów naturalnych*, Komunikat Komisji do Rady, Parlamentu Europejskiego, Europejskiego Komitetu Ekonomiczno-Społecznego oraz Komitetu Regionów, [online] http://europa.eu/legislation_summaries/environment/sustainable_development/128167_pl.htm [dostęp: 2.10.2014].

² *Jeśli nie lupki to co – alternatywne źródła czystej energii*, [online] <http://www.lupkipolskie.pl/strefa-wiedzy/jesli-nie-gaz-z-lupkow-to-co-alternatywy#1> [dostęp: 2.10.2014]; *Rozwój alternatywnych źródeł energii w Polsce*, [online] <http://www.skandia.pl/oferta/40plus/artykuly/alternatywna-energia.html> [dostęp: 3.10.2014]; *Odnawialne źródła energii*, [online] <http://www.mg.gov.pl/Bezpieczenstwo+gospodarcze/Energetyka/Odnawialne+zrodla+energii> [dostęp: 5.10.2014].

³ *Systemy magazynowania energii elektrycznej sposobem na zwiększenie niezawodności sieci i upowszechnienie źródeł odnawialnych*, [online] <http://www.frost.com/prod/servlet/press-release.pag?docid=250982671> [dostęp: 29.09.2014]; H. Majchrzak, G. Tomasik, M. Kwiatkowski, *Wykorzystanie technologii magazynowania energii do integracji energetyki wiatrowej z systemem elektroenergetycznym*, „Energetyka” 2012, nr 10, s. 579–588.

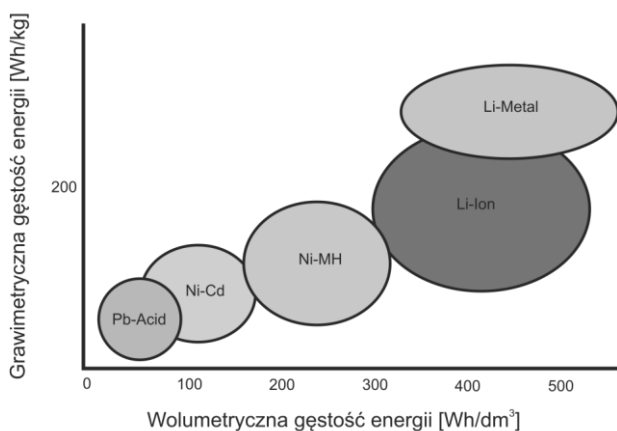
⁴ A. Czerwiński, *Akumulatory, baterie, ogniwa*, Warszawa 2005.

⁵ M. Yoshio et al., *Lithium-Ion Batteries. Science and Technologies*, New York 2009.



Ryc. 1 Rozkład typowych mocy jednostkowych i zdolności magazynowania dla wybranych grup technologii magazynowania energii

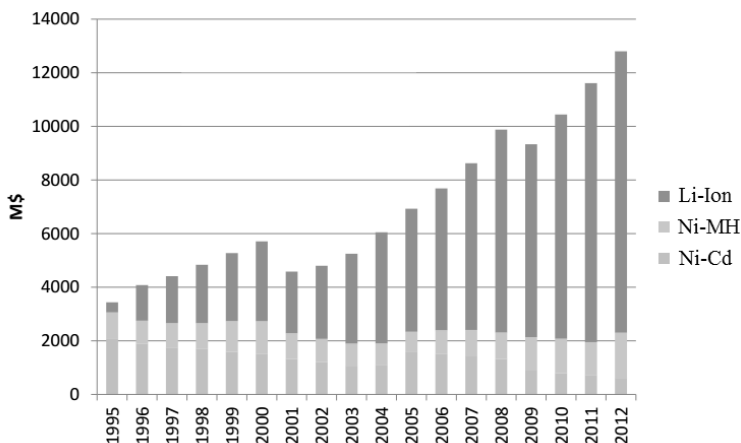
Źródło: H. Majchrzak, G. Tomasik, M. Kwiatkowski, *Wykorzystanie technologii magazynowania energii do integracji energetyki wiatrowej z systemem elektroenergetycznym*, „Energetyka” 2012, nr 10, s. 579–588.



Ryc. 2 Porównanie powszechnie znanych technologii produkcji akumulatorów pod względem gęstości energii

Źródło: M. Yoshio et al., *Lithium-Ion Batteries. Science and Technologies*, New York 2009.

Te podstawowe korzyści podkreślają atrakcyjność rozwiązania oraz wskazują na potencjał, który posiadają akumulatory litowo-jonowe (Ryc. 3).

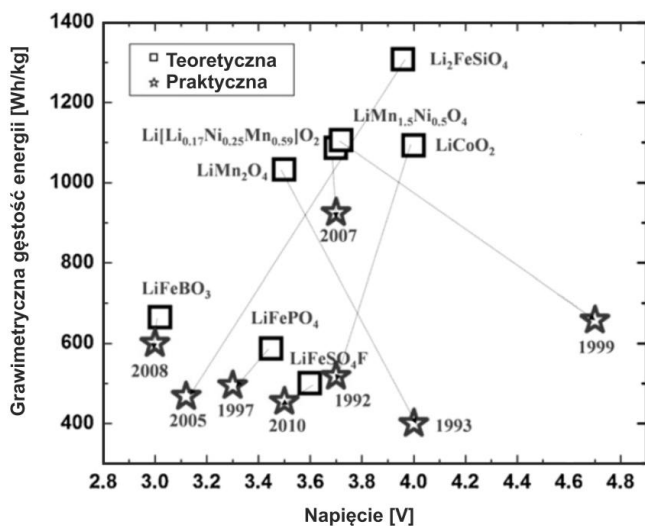


Ryc. 3 Wartość światowego rynku odwracalnych ogniw elektrochemicznych

Źródło: *Battery market development: Materials Requirements and Trends 2012–2025*, [online] <http://www.sdle.co.il/AllSites/810/Assets/c%20pillot-avicenne.pdf> [5.10.2014].

Współcześnie największym wyzwaniem w konstrukcji wszystkich systemów litowych jest znalezienie optymalnej współzależności pomiędzy materiałami katodowymi i anodowymi, które determinują parametry funkcjonowania ogniw, takie jak: napięcie, pojemność, odwracalność reakcji ładowania/rozładowania oraz stabilność chemiczna. Materiały elektrodowe muszą nie tylko odpowiednio współpracować ze sobą, lecz wspólnie z elektrolitem i separatorem tworzyć układ synergistyczny. Badania w tym zakresie są prowadzone w wielu ośrodkach naukowych. Problemy związane z każdym z tych materiałów mogą zaszkodzić pracy ogniwa bądź też negatywnie wpłynąć na bezpieczeństwo jego użytkowania⁶. Warto tu jednak zaznaczyć, iż potencjalne możliwości osiągnięcia większej mocy w ogniwach Li-Ion tkwią w głównej mierze w doskonaleniu materiału katodowego. Cały czas trwają więc intensywne prace nad modyfikacją znanych dotychczas układów (Ryc. 4), jak również poszukiwane są nowe, aktywne materiały, które pozwolą na obniżenie kosztów, poprawę parametrów oraz bezpieczeństwa pracy akumulatorów.

⁶ M. Kopczyk, M. Osińska-Broniarz, *Akumulator – ekologiczna alternatywa źródła energii dla napędu w systemie transportu*, „Zeszyty Problemowe – Maszyny Elektryczne” 2013, nr 2, s. 19–24.

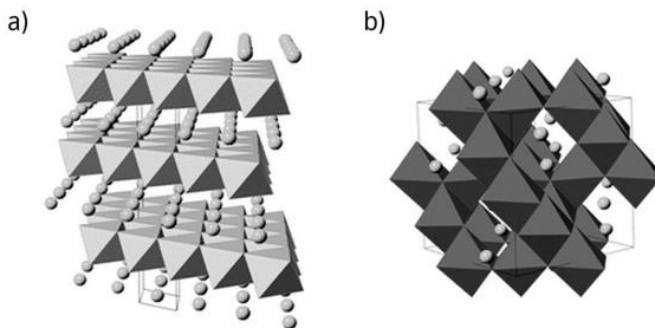


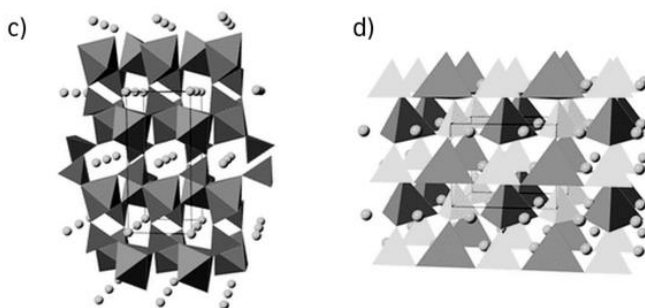
Ryc. 4 Porównanie teoretycznej i praktycznej gęstości energii znanych materiałów katodowych

Źródło: B. Xu, D. Qian, Z. Wang, Y. S. Meng, *Recent progress in cathode materials research for advanced lithium ion batteries*, "Materials Science and Engineering R" 2012, No. 73, s. 51–65.

MATERIAŁY KATODOWE

W akumulatorach typu Li-Ion, w których anodę stanowi materiał węglowy (najczęściej grafit) niezawierający litu, jego źródłem musi być materiał katodowy. W tym celu stosowane są jedynie związki interkalowane litem (Ryc. 5).





Ryc. 5 Typy struktur materiałów katodowych zdolnych do interkalacji litem:
 a) warstwowy tlenek typu LiMO_2 , b) spinel litowo-manganowy LiMn_2O_4 ,
 c) fosforan litowo-żelazowy LiFePO_4 , d) polikrzemian Li_2MSiO_4

Źródło: M. S. Islam, C. A. J. Fisher, *Lithium and sodium battery cathode materials: computational insights into voltage, diffusion and nanostructural properties*, "Chemical Society Reviews" 2014, nr 43, s. 185–204.

TLENKI WARSTWOWE TYPU LiMO_2

W powszechnie dostępnych na rynku akumulatorach typu Li-Ion od ponad dwudziestu lat jako materiał katodowy stosowany jest głównie warstwowy tlenek litowo kobaltowy (LCO) i jego pochodne. W czystej postaci LiCoO_2 wykazuje jednak ograniczoną praktyczną pojemność właściwą, ok. 140 mAh/g. Wynika to z faktu, iż elektrochemiczna interkalacja/deinterkalacja litu zachodzi odwracalnie jedynie w zakresie składu $\text{LiCoO}_2 - \text{Li}_{0,5}\text{CoO}_2$ ⁷. Do tego dochodzą: wysoka cena, toksyczność i względy bezpieczeństwa⁸.

Tańszym i mniej toksycznym odpowiednikiem LiCoO_2 , wydawał się warstwowy tlenek litowo nikielowy (LNO). Charakteryzuje się on wyższą pojemnością właściwą (ok. 190 mAh/g), natomiast istnieją duże problemy związane z otrzymaniem uporządkowanej struktury LiNiO_2 . Materiał ten wykazuje bowiem silny efekt mieszania kationów, który pogarsza jego właściwości transportowe i elektrochemiczne. Co więcej, wysoki stopień deinterkalacji litu prowadzi do obniżenia stabilności chemicznej tego materiału, w wyniku czego zachodzi gwałtowna reakcja egzotermiczna z cieplem elektrolitem, stwarzająca problemy dotyczące bezpieczeństwa pracy ogniw⁹.

⁷ P. Bruce, *Energy storage beyond the horizon: Rechargeable lithium batteries*, "Solid State Ionics" 2008, No. 179, s. 752–760.

⁸ J. M. Tarascon, M. Armand, *Issues and challenges facing rechargeable lithium batteries*, "Nature" 2001, No. 414, s. 359–367.

⁹ T. Ohzuka, R. J. Brodd, *An overview of positive-electrode materials for advanced lithium-ion batteries*, "Journal of Power Sources" 2007, No. 174, s. 449–456.

Kolejnym i jednym z prostszych w wytwarzaniu, charakteryzującym się niskimi kosztami produkcji materiałem elektrodowym jest materiał katodowy o składzie: lit-nikiel-mangan-kobalt (NMC – $\text{LiNi}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{O}_2$)¹⁰. Częściowe zastąpienie niklu i manganu kobaltom zwiększa potencjał elektryczny materiału jedynie w niewielkim stopniu, jednak wystarczającym, by zbudować ogniwo ukierunkowane na oddawanie większej gęstości mocy lub energii, choć niestety nie obydwu parametrów jednocześnie. Materiał ten wykazuje jednak bardzo niepokojącą wrażliwość na zmiany termiczne, podczas których można zaobserwować stosunkowo gwałtowne i niekontrolowane zachowanie. Podobne cechy do materiału katodowego NMC wykazuje materiał katodowy lit-nikiel-kobalt-glin (NCA – $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$), gdzie mangan zastąpiony zostaje znacznie tańszym glinem¹¹.

Prowadzone na całym świecie badania tlenkowych materiałów katodowych dla akumulatorów litowo-jonowych wskazują, iż wciąż istnieją ogromne możliwości poprawy ich właściwości elektrochemicznych, stabilności chemicznej i związanej z nią pojemności odwracalnej, tym bardziej, iż tlenki te wykazują doskonale warunki dla transportu jonowo-elektronowego¹².

SPINEL LITOWO-MANGANOWY LiMn_2O_4

Lepszymi, alternatywnymi materiałami dla LiCoO_2 , z którymi wiąże się wielkie nadzieje, są związki oparte na manganie, które mają praktyczną pojemność właściwą podobną do LiCoO_2 . Równocześnie cechuje je większa dostępność, znacznie niższa cena oraz mniejsza uciążliwość dla środowiska¹³. Wykorzystanie w ogniwie Li-Ion spinelu litowo-manganowego (LMO) oferuje również większą moc ogniwa w porównaniu do stosowanego powszechnie tlenku kobaltowego. Ponadto, trójwymiarowa struktura krystaliczna spinelu manganowego, znacznie zwiększa obszar powierzchni danego materiału, a to pozwala na zwiększenie ilości transportowanych jonów litu pomiędzy elektrodami¹⁴. Stechiometryczny spinel LiMn_2O_4 ma jednak ograniczone zastosowanie. Spowodowane jest to niestabilną strukturą krystaliczną w temperaturze pracy ogniwa, związaną z przejściem fazowym pierwszego rodzaju ze struktury regularnej

¹⁰ M. Kopczyk, M. Osińska-Broniarz, op. cit., s. 19–24.

¹¹ Ibidem.

¹² J. Molenda, *Akumulatory litowe dla samochodów elektrycznych*, „Biuletyn Polskiego Stowarzyszenia Wodoru i Ogniw Paliwowych” 2010, nr 5, s. 63–70.

¹³ J. M. Tarascon, F. Coowar, G. Amatuci, F. K. Shokoohi, D. G. Guyomard, *The $\text{Li}_{1-x}\text{Mn}_2\text{O}_4\text{C}$ system. Materials and electrochemical aspects*, “Journal of Power Sources” 1995, No. 54, s. 103–108; V. Manev, B. Banov, A. Momchilov, A. Nassalevska, *LiMn_2O_4 for 4 V lithium-ion batteries*, “Journal of Power Sources” 1995, No. 57, s. 99–103; M. M. Thackeray, *Manganese oxides for lithium batteries*, “Progress in Solid State Chemistry” 1997, No. 25, s. 1–71.

¹⁴ M. Kopczyk, M. Osińska-Broniarz, op. cit., s. 19–24.

Fd-3m do rombowej Fddd. Obecność przejścia fazowego, wynikająca z dystorsji Jahn-Tellera wysokospinowych jonów Mn^{3+} w pobliżu temperatury pokojowej, powoduje nieodwracalne straty pojemnościowe przy kolejnych cyklach ładowania i rozładowania¹⁵. Kolejną wadą jest ograniczona stabilność chemiczna $LiMn_2O_4$ w środowisku ciekłych elektrolitów, która powoduje częściowe rozpuszczanie i rozkład spinelu związany z reakcją dysproporcjonowania: $2Mn^{3+}_{(s)} \rightarrow Mn^{4+}_{(s)} + Mn^{2+}_{(c)}$. Odpowiednia modyfikacja spinelu umożliwia jednak otrzymanie materiału pozbawionego tych cech. Wzrost stabilności strukturalnej i chemicznej spinelu uzyskuje się między innymi poprzez modyfikację powierzchni lub zmianę składu chemicznego, na przykład podstawiając siarkę w podsić anionową spinelu litowo-manganowego¹⁶.

FOSFORAN LITOWO-ŻELAZOWY $LiFePO_4$

Na szczególną uwagę wśród materiałów katodowych zasługują również związki na bazie żelaza, które jest tanie, występuje powszechnie w skorupie ziemskiej i ma znacznie bardziej neutralny wpływ na środowisko niż kobalt, nikiel czy mangan¹⁷. Jednakże prosty tlenek litowo żelazowy $LiFeO_2$ (LFO) o strukturze warstwowej okazał się niestabilny strukturalnie¹⁸. W centrum zainteresowania znalazł się natomiast fosforan litowo-żelazowy $LiFePO_4$ (LFP) o strukturze oliwinu, który po raz pierwszy został zsyntezowany chemicznie i wykorzystany jako materiał elektrodowy w akumulatorze litowym w 1996 roku¹⁹. Ze względu na niski koszt produkcji materiału, brak toksyczności poszczególnych składników, doskonałą stabilność chemiczną i termiczną związku gwarantującą bezpieczeństwo ogni, a także dużą wydajność elektrochemiczną (pojemność ok. 170 mAh/g przy potencjale 3,5 V), fosforan litowo-żelazowy stał się bardzo atrakcyjnym i popularnym materiałem elektrodowym. Pomimo tak wielu zalet niestety nie jest on materiałem idealnym. Kluczową i w zasadzie jedyną przeszkodą przy komercjalizacji tego polianionowego związku jest jego niezmiernie niskie przewodnictwo elektryczne (10^{-9} S/cm w temperaturze pokojowej), które uniemożliwia pełne wykorzystanie jego pojemności teoretycznej. Ten problem udaje się rozwiązać w pewnym stopniu przez przejście do nanoskali, czyli zmniejsze-

¹⁵ A. Yamada, M. Tanaka, K. Tanaka, K. Sekai, *Jahn-Teller instability in spinel Li-Mn-O*, "Journal of Power Sources" 1999, No. 81–82, s. 73–78; L. Yang, *A study on capacity fading of lithium-ion battery with manganese spinel positive electrode during cycling*, "Electrochimica Acta" 2006, No. 51, s. 3228–3234.

¹⁶ M. Molenda, R. Dziembaj, E. Podstawka, W. Łasocha, L. M. Proniewicz, *Influence of sulphur substitution on structural and electrical properties of lithium-manganese spinels*, "Journal of Physics and Chemistry of Solids" 2006, nr 67, s. 1347–1350.

¹⁷ B. Scrosati, J. Garche, *Lithium batteries: Status, prospects and future*, "Journal of Power Sources" 2010, nr 195, s. 2419–2430.

¹⁸ J. Molenda, *Akumulatory litowe...*, op. cit., s. 63–70.

¹⁹ M. Kopczyk, M. Osińska-Broniarz, op. cit., s. 19–24.

nie rozmiaru ziaren, powlekanie ziaren LiFePO_4 warstwą materiałów przewodzących takich jak np. węgiel oraz poprzez domieszkowanie katody kationami metali o odpowiedniej konfiguracji elektronowej w stosunku do żelaza²⁰.

POLIKRZEMIANY Li_2MSiO_4

Nową klasę materiałów katodowych stanowią układy krzemianowe typu Li_2MSiO_4 (LMS), gdzie $M = \text{Fe, Mn, Ni, Co}$. Materiały te krystalizują w strukturze oliwinu, analogicznej do LiFePO_4 . Układy te, dzięki zawartości dwóch jonów litu w swojej strukturze, cechują się wysoką pojemnością teoretyczną, sięgającą nawet ok. 330 mAh/g (dla $\text{Li}_2\text{MnSiO}_4$). Krzemiany, podobnie jak fosforany litowo-żelazowe, charakteryzują się bardzo niską przewodnością elektryczną (10^{-12} – 10^{-15} S/cm w temperaturze pokojowej), co stanowi zasadnicze wyzwanie w badaniach tego materiału katodowego²¹. Znaczną poprawę właściwości transportowych i efektywności elektrochemicznej materiałów Li_2MSiO_4 można osiągnąć między innymi poprzez zastosowanie przewodzących warstw węglowych czy też uzyskanie materiału w postaci nanometrycznej, co w konsekwencji doprowadzi do skrócenia efektywnej długości drogi dyfuzji jonów litu i poprawi wydajność procesu elektrochemicznego²². Bezpieczeństwo akumulatorów Li-ion wykorzystujących krzemiany jest wysokie, co wynika z dużej stabilności chemicznej i termicznej tych materiałów, związanej z występowaniem w ich strukturze bardzo silnych wiązań kowalencyjnych Si-O. Dodatkowo materiały te (w szczególności $\text{Li}_2\text{MnSiO}_4$ i $\text{Li}_2\text{FeSiO}_4$) są obojętne dla środowiska, a ich zastosowanie powinno znacznie obniżyć koszty produkcji akumulatorów.

PODSUMOWANIE

Akumulatory litowo-jonowe są aktualnie uważane za jedną z czołowych technologii magazynowania energii, która znajduje szerokie zastosowanie zarówno w prostych, jak i w bardziej skomplikowanych przenośnych urządzeniach teleinformatycznych, telekomunikacyjnych i audiowizualnych oraz jako źródło zasi-

²⁰ J. B. Goodenough, Y. Kim, *Challenges for Rechargeable Li Batteries*, "Chemistry of Materials" 2010, No. 22, s. 587–603; J. Molenda, M. Molenda, *Composite Cathode Material for Li-Ion Batteries Based on LiFePO_4 System*, [w:] *Metal, Ceramic and Polymeric Composites for Various Uses*, red. J. Cuppoletti, InTech 2011; D. Baster, W. Zając, J. Molenda, *Chemiczna modyfikacja powierzchni LiFePO_4 dla uzyskania materiału katodowego dla ogniw litowych o wysokiej pojemności*, „Czasopismo Techniczne” 2012, nr 26, s. 23–31.

²¹ M. Molenda, M. Świątosławski, R. Dziembaj, *$\text{C/Li}_2\text{MnSiO}_4$ Nanocomposite Cathode Material for Li-Ion Batteries*, [w:] *Composites and Their Properties*, ed. N. Hu, Intech 2012.

²² A. Nyten, A. Abouimrane, M. Armand, T. Gustafsson, J. O. Thomas, *Electrochemical performance of $\text{Li}_2\text{FeSiO}_4$ as a new Li-battery cathode material*, "Electrochemistry Communication" 2005, No. 7, s. 156–160.

lania pojazdów mechanicznych z napędem elektrycznym. Coraz częściej stosowane są również we wspomaganiu systemów elektroenergetycznych. Decydują o tym następujące ich cechy:

- duża gęstość energii,
- wysokie napięcie pracy,
- dobra trwałość cykliczna.

Wadą tych ogniw jest natomiast stosunkowo wysoki koszt produkcji i bezpieczeństwo użytkowania w momencie na przykład przeładowania układu. W związku z tym trwają nieustanne poszukiwania nowych rozwiązań materiałowych i konstrukcyjnych, które umożliwią dalszy postęp technologii akumulatorów typu Li-Ion i w konsekwencji będą sprzyjać rozwojowi gospodarczemu.

CATHODE MATERIALS FOR NEW GENERATION LITHIUM-ION BATTERIES

ABSTRACT

The concern about energy sources and comprehensive management of them has made rechargeable battery development into a growth area which has gained high rate for its research activities. Out of all the possible rechargeable systems, the lithium-ion batteries appear to be one of the most dominant and effective technologies in the field of energy storage. They offer high voltage, high energy density, flexible and lightweight design, improved efficiency and longer cycle life than comparable battery technologies. These basic benefits underline the attractiveness of the solution and indicate the application prospects in the field of the portable, entertainment, computing and telecommunication equipment required by today's information-rich, mobile society as well as electric vehicles or renewable energy storage systems. Despite the impressive growth in sales of batteries worldwide, we are still looking for new materials to reduce costs, improve performance and safety of batteries.

KEYWORDS

energy storage systems, Li-Ion batteries, cathode materials

BIBLIOGRAFIA

1. Baster D., Zając W., Molenda J., *Chemiczna modyfikacja powierzchni LiFePO_4 dla użytkowania materiału katodowego dla ogniw litowych o wysokiej pojemności*, „Czasopismo Techniczne” 2012, nr 26, s. 23–31.
2. *Battery market development: Materials Requirements and Trends 2012-2025*, [online] <http://www.sdle.co.il/AllSites/810/Assets/c%20pillot-avicenne.pdf> [dostęp: 5.10.2014].
3. Bruce P., *Energy storage beyond the horizon: Rechargeable lithium batteries*, “Solid State Ionics” 2008, No. 179, s. 752–760.
4. Czerwiński A., *Akumulatory, baterie, ogniwa*, Warszawa 2005.

5. Gołębiowska U. E., *Teoretyczne aspekty wyczerpywania naturalnych surowców energetycznych*, [w:] *Wykorzystanie biomasy w energetyce aspekty ekonomiczne i ekologiczne*, red. M. Jasiulewicz, [online] <http://bioenergypromotion.w.interia.pl/011a.pdf> [dostęp: 3.10.2014].
6. Goodenough J. B., Kim Y., *Challenges for Rechargeable Li Batteries*, "Chemistry of Materials" 2010, No. 22, s. 587–603.
7. Islam M. S., Fisher C. A. J., *Lithium and sodium battery cathode materials: computational insights into voltage, diffusion and nanostructural properties*, "Chemical Society Reviews" 2014, No. 43, s. 185–204.
8. *Jeśli nie łupki to co – alternatywne źródła czystej energii*, [online] <http://www.lupkipolskie.pl/strefa-wiedzy/jesli-nie-gaz-z-lupkow-to-co-alternatywy#1> [dostęp: 2.10.2014].
9. Kopczyk M., Osińska-Broniarz M., *Akumulator-ekologiczna alternatywa źródła energii dla napędu w systemie transportu*, „Zeszyty Problemowe – Maszyny Elektryczne” 2 (2013), s. 19–24.
10. Majchrzak H., Tomasik G., Kwiatkowski M., *Wykorzystanie technologii magazynowania energii do integracji energetyki wiatrowej z systemem elektroenergetycznym*, „Energetyka” 10 (2012), s. 579–588.
11. Malczewski M., *Wzrost gospodarczy i zasoby naturalne w gospodarce z endogenicznym postępem technicznym*, [online] http://zif.wzr.pl/pim/2011_4_8_9.pdf [dostęp: 3.10.2014].
12. Manev V., Banov B., Momchilov A., Nassalevska A., *LiMn₂O₄ for 4 V lithium-ion batteries*, "Journal of Power Sources" 1995, No. 57, s. 99–103.
13. Molenda J., *Akumulatory litowe dla samochodów elektrycznych*, „Biuletyn Polskiego Stowarzyszenia Wodoru i Ogniw Paliwowych” 2010, nr 5, s. 63–70.
14. Molenda J., Molenda M., *Composite Cathode Material for Li-Ion Batteries Based on LiFePO₄ System*, [w:] *Metal, Ceramic and Polymeric Composites for Various Uses*, ed. J. Cuppoletti, InTech 2011.
15. Molenda M., Dziembaj R., Podstawka E., Łasocha W., Proniewicz L. M., *Influence of sulphur substitution on structural and electrical properties of lithium-manganese spinels*, "Journal of Physics and Chemistry of Solids" 2006, No. 67, s. 1347–1350.
16. Molenda M., Świętosławski M., Dziembaj R., *C/Li₂MnSiO₄ Nanocomposite Cathode Material for Li-Ion Batteries*, [w:] *Composites and Their Properties*, red. N. Hu, Intech 2012.
17. Nyten A., Abouimrane A., Armand M., Gustafsson T., Thomas J. O., *Electrochemical performance of Li₂FeSiO₄ as a new Li-battery cathode material*, "Electrochemistry Communication" 2005, No. 7, s. 156–160.
18. *Odnawialne źródła energii*, [online] <http://www.mg.gov.pl/Bezpieczenstwo+gospodarcze/Energetyka/Odnawialne+zrodla+energii> [dostęp: 5.10.2014].
19. Ohzucka T., Brodd R. J., *An overview of positive-electrode materials for advanced lithium-ion batteries*, "Journal of Power Sources" 2007, No. 174, s. 449–456.
20. *Rozwój alternatywnych źródeł energii w Polsce*, [online] <http://www.skandia.pl/oferta/40plus/artykuly/alternatywna-energia.html> [dostęp: 3.10.2014].
21. Scrosati B., Garche J., *Lithium batteries: Status, prospects and future*, "Journal of Power Sources" 195 (2010), s. 2419–2430.
22. *Strategia dotycząca zrównoważonego wykorzystania zasobów naturalnych*, Komunikat Komisji do Rady, Parlamentu Europejskiego, Europejskiego Komitetu Ekonomiczno-Społecznego oraz Komitetu Regionów, [online] http://europa.eu/legislation_summaries/environment/sustainable_development/l28167_pl.htm [dostęp: 2.10.2014].
23. *Systemy magazynowania energii elektrycznej sposobem na zwiększenie niezawodności sieci i upowszechnienie źródeł odnawialnych*, [online] <http://www.frost.com/prod/servlet/press-release.pag?docid=250982671> [dostęp: 29.09.2014].

24. Tarascon J. M., Armand M., *Issues and challenges facing rechargeable lithium batteries*, "Nature" 2001, No. 414, s. 359–367.
25. Tarascon J. M., Coowar F., Amatuci G., Shokoohi F. K., Guyomard D. G., *The $\text{Li}_{1+x}\text{Mn}_2\text{O}_4\text{C}$ system. Materials and electrochemical aspects*, "Journal of Power Sources" 1995, No. 54, s. 103–108.
26. Thackeray M. M., *Manganese oxides for lithium batteries*, "Progress in Solid State Chemistry" 1997, No. 25, s. 1–71.
27. Xu B., Qian D., Wang Z., Meng Y. S., *Recent progress in cathode materials research for advanced lithium ion batteries*, "Materials Science and Engineering R" 2012, No. 73, s. 51–65.
28. Yamada A., Tanaka M., Tanaka K., Sekai K., *Jahn–Teller instability in spinel Li–Mn–O* , "Journal of Power Sources" 1999, No. 81–82, s. 73–78.
29. Yang L., *A study on capacity fading of lithium-ion battery with manganese spinel positive electrode during cycling*, "Electrochimica Acta" 2006, No. 51, s. 3228–3234.
30. Yoshio M. et al., *Lithium-Ion Batteries. Science and Technologies*, New York 2009.

MONIKA CIECHOMSKA

(UNIwersytet Jagielloński)

MAŚCI CZAROWNIC, ŚMIERTELNE TRUCIZNY I SERUM PRAWDY: HISTORIA I WYKORZYSTANIE PSYCHOAKTYWNYCH ROŚLIN Z RODZINY *SOLANACEAE*

STRESZCZENIE

Rośliny halucynogenne z rodzaju psiankowatych (*Solanaceae*), takie jak bielun (*Datura*), brugmansja (*Brugmansia*), mandragora (*Mandragora*), lulek (*Hyoscyamus*), lulecznica (*Scopolia*) oraz pokrzyk (*Atropa*), są znane już od starożytności. Składniki aktywne tych roślin, między innymi atropina i skopolamina, znajdują zastosowanie nie tylko w medycynie, ale również jako środki halucynogenne. Już w czasach antycznych uważano, że rośliny psiankowate powodują obłąd, demencję oraz śmierć, jak również obdarzają darem prorokowania. W średniowieczu stanowiły one składniki maści stosowanych przez czarownice celem wywołania wrażenia latania. Mimo iż było z nimi związanych wiele innych mitów i legend, doceniano i wciąż docenia się również ich właściwości lecznicze, na przykład rozkurczowe czy przeciwwymiotne. Rośliny z rodziny *Solanaceae* stosowane są przez amerykańskich i afrykańskich szamanów, nie tylko w medycynie, ale również podczas tradycyjnych rytuałów, na przykład inicjacyjnych. Alkaloidy tropanowe zawarte w wymienionych roślinach w dużych dawkach mogą powodować zatrucie, a nawet zgon. Szacunkowa dawka śmiertelna dla osoby dorosłej to ok. 100 mg atropiny lub skopolaminy. W przypadku dziecka dawka śmiertelna jest dziesięciokrotnie niższa. Rośliny psiankowate stosowane są ponadto w zastępstwie narkotyków, głównie przez młodych ludzi, mających pierwsze doświadczenia z substancjami psychoaktywnymi. Jednak ze względu na nieprzyjemne skutki uboczne ich zażywania często pierwsze doświadczenia okazują się ostatnimi.

SŁOWA KLUCZOWE

psiankowate, Solanaceae, atropina, skopolamina, rośliny psychoaktywne

INFORMACJE O AUTORCE

Monika Ciechomska
Pracownia Chemii Sądowej, Wydział Chemii
Uniwersytet Jagielloński
e-mail: monika.ciechomska@uj.edu.pl

WSTĘP

Rośliny o działaniu psychoaktywnym uważane są za jedne z najstarszych narkotyków. Dotychczas opisano około pół miliona gatunków roślin, z czego ponad czterysta pięćdziesiąt wykazuje działanie na ośrodkowy układ nerwowy, w tym około sto dwadzieścia powoduje halucynacje¹. Do tej ostatniej grupy zaliczyć można wiele rodzajów roślin z rodziny psiankowatych (*Solanaceae* Juss.), między innymi bielun (*Datura* L.), brugmansję (*Brugmansia* Pers.), mandragorę (*Mandragora* L.), pokrzyk (*Atropa* L.), lulek (*Hyoscyamus* L.) czy lulecznicę (*Scopolia* Jacq.). Rośliny te wymieniane były już w starożytnych i średnio-wiecznych przekazach jako składniki magicznych receptur lub śmiertelnie trucizny. Często ich nazwy łacińskie niosą ze sobą informacje dotyczące ich właściwości – na przykład *Atropa belladonna* L. (pokrzyk wilcza jagoda) zawdzięcza swoją nazwę jednej z mitycznych greckich bogiń losu (Mojr) – Atropos – której zadaniem było przecinanie linii życia, natomiast *belladonna* (z wł. ‘piękna pani’) odnosi się do tego, iż ekstrakt z tej rośliny powodował rozszerzenie źrenic, czyniąc niewieście spojrzenie bardziej atrakcyjnym². Nazwa łacińska rodziny *Solanaceae* pochodzi prawdopodobnie od słowa *sol* oznaczającego „słońce”, *solament* („pociecha, otucha”) lub *solari* („uspokajać, koić”) i może mieć związek z właściwościami psychoaktywnymi wspomnianych roślin³. Angielska nazwa rodziny psiankowatych – *nightshade* – wskazuje na ich mroczny charakter, choć należy podkreślić, że do rodziny tej należą też takie gatunki jak pomidor zwyczajny (*Lycopersicon esculentum* Mill), psianka ziemniak (*Sola-*

¹ N. Cunningham, *Hallucinogenic plants of abuse*, “Emergency Medicine Australasia” 2008, No. 20, s. 164–174.

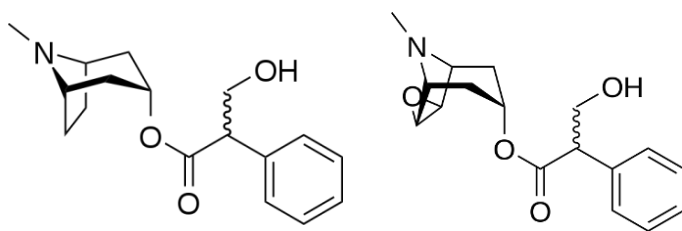
² J. L. Müller, *Love potions and the ointment of witches: Historical aspects of the nightshade alkaloids*, “Clinical Toxicology” 1998, No. 36, s. 617–627.

³ U. Quattrocchi, *CRC World Dictionary of Plant Names: Common Names, Scientific Names, Eponyms, Synonyms, and Etymology*, New York 1999, s. 2508; M. Rejewski, *Pochodzenie łacińskich nazw roślin polskich. Przewodnik botaniczny*, Warszawa 1996.

num tuberosum L.) czy papryka roczna (*Capsicum annuum* L.). Współcześnie wymienione rośliny psychoaktywne wykorzystywane są głównie jako surowiec do produkcji leków, niemniej niektóre z nich stanowią też ważny element kultur szamańskich oraz – ze względu na powszechne występowanie zarówno w ogrodach, jak i w stanie dzikim – cieszą się zainteresowaniem młodzieży eksperymentującej z substancjami psychoaktywnymi. Ostatni z aspektów skłonił autorkę niniejszej pracy do podjęcia działań nad opracowaniem metod oznaczania aktywnych składników wymienionych roślin. Takie badania byłyby jednak niepełne bez poznania historii badanych gatunków roślin, tym bardziej, że stosowanie ich jako zamienników prawnie kontrolowanych narkotyków jest następstwem ich historycznego stosowania oraz występowania w wielu legendach i mitach. Dlatego też celem niniejszego opracowania jest opis wykorzystywania przez człowieka wybranych psychoaktywnych roślin z rodziny *Solanaceae* od czasów starożytnych do współczesnych, w charakterze trucizn, leków, „magicznych” mikstur i używek.

ODDZIAŁYWANIE ROŚLIN Z RODZINY SOLANACEAE NA ORGANIZM

Działanie halucynogenne wymienionych roślin wynika z faktu, iż zawierają one alkaloidy tropanowe, a wśród nich atropinę (mieszaninę racemiczną L- i D-hioscyjminy) i skopolaminę (Ryc.1), będące antagonistami receptorów muskarynowych⁴.



Ryc. 1. Wzory strukturalne atropiny (po lewej) i skopolaminy (po prawej)

Działanie skopolaminy i atropiny na organizm ludzki obejmuje trzy główne fazy. W fazie pierwszej obserwuje się efekty będące wynikiem wpływu na obwodowy układ autonomiczny, jak tachykardia czy suchość w ustach. Następnie pojawiają się zaburzenia neurowegetatywne, w tym senność, niepokój, ataksja,

⁴ N. Cunningham, op. cit.

zaburzenia koordynacji, hiperrefleksja, hipertermia i nadciśnienie. Faza trzecia charakteryzuje się występowaniem objawów takich jak zaburzenia świadomości, zaburzenia koncentracji uwagi, problemy z wykonywaniem poleceń, niespójna mowa, problemy z realistyczną interpretacją bodźców. Ostatnia faza trwa nawet po zniknięciu efektów związanych z dwiema pierwszymi fazami. Czas działania skopolaminy wynosi od sześciu do ośmiu godzin, natomiast atropiny od dziesięciu do dwunastu godzin⁵.

Mimo że to skopolamina częściej prowadzi do otępienia, senność przechodząca w osłupienie i stan półśpiączki wywołana może być przez obydwa powyższe związki. Zdarza się, że stany te przechodzą w pseudoprzebudzenie, kiedy pacjent mimo otwartych oczu zachowuje się, jakby śnił na jawie. Zmiany nastroju i afektu wywołane przez wymienione alkaloidy mogą mieć różny charakter. U pacjentów, którym podano atropinę bądź skopolaminę, obserwuje się lękliwość, poirytowanie, a także euforię i rozbawienie. Substancje te wpływają na takie funkcje intelektualne jak pamięć, poczucie czasu, orientacja, percepcja, abstrakcyjne myślenie czy zdolność do wydawania sądów. Osoby będące pod wpływem działania atropiny i skopolaminy często nie pamiętają zdarzeń sprzed kilku godzin, natomiast bardziej odległe wspomnienia są nienaruszone. Wiele osób po zażyciu wymienionych alkaloidów nie jest w stanie powtórzyć krótkich zdań usłyszanych chwilę wcześniej, a metafory odczytywane są dosłownie. Ich mowa jest monotonna, występują problemy z właściwą artykulacją, wypowiedziane są słowa niemające dla obserwatora sensu. Po zażyciu skopolaminy i atropiny zaburzona zostaje również właściwa ocena sytuacji. Osoby znajdujące się pod wpływem tych substancji często przeklinają, obrażają ludzi ze swojego otoczenia, fałszywie postrzegają osoby, sytuacje i rzeczy, na przykład próbują opuścić pokój przez drzwi szafy bądź mylą dzień z nocą. Takim zachowaniom nierzadko towarzyszą halucynacje. W przeciwieństwie do surrealistycznych, kalejdoskopowych halucynacji wywoływanych przez LSD, wizje po zażyciu alkaloidów tropanowych są bardziej realistyczne, czasem paranoiczne, a widziane obiekty mają często postać zwierząt. W miarę eliminacji substancji z ustroju widziane zwierzęta ulegają „zmniejszeniu”, na przykład niedźwiedzie zastępowane są przez myszy, te przez pająki, by w końcu zmienić się w drobne owady, takie jak mrówki, które ostatecznie stają się kropkami na podłodze⁶.

⁵ J. E. Ketchum, F. R. Sidell, E. B. Crowell Jr, G. K. Aghajanian, A. H. Hayes Jr, *Atropine, scopolamine, and ditran: comparative pharmacology and antagonists in man*, "Psychopharmacologia" 1973, No. 28, s. 121–145.

⁶ Ibidem.

SOLANACEAE W CZASACH ANTYCZNYCH, WIEKACH ŚREDNICH I PÓŹNIEJSZYCH

Rośliny z rodziny *Solanaceae* są obecne w kulturze i historii od wieków. Już Homer w swym wielkim eposie *Odyseja* pisał o roślinach z gatunku *Datura* jako truciznach, zaś Kleopatra używała ich w celu uwiedzenia Cezara⁷. *Hyoscyamus niger* L. (lulek czarny) znany był już w starożytnej Grecji i Rzymie jako roślina powodująca szaleństwo, śmierć, demencję, ale także obdarzająca darem prorokowania, stąd jej antyczne nazwy to *pythonion* i *apollinaris*⁸. *Datura stramonium* L. (bieluń dziędzierzawa), mająca podobne działanie, również łączona była z wyrocznią w Delfach. Niektóre badania wskazują jednak, że szczególnie stan, w którym wieszczka prorokowała, był raczej wynikiem wdychania przez nią gazów, w tym węglowodorów, wydobywających się ze szczeliny skalnej, aniżeli halucynogennego działania roślin psiankowatych⁹. Kapłanki bogini Hekate znały halucynogenne i nasenne działanie takich roślin, jak *Atropa belladonna*, *Mandragora officinarum* L. (mandragora lekarska) czy *Scopolia carniolica* Jacq. (lulecznica kraińska), a rośliny te łączone były z takimi mitologicznymi postaciami jak Medea czy Kirke, które sporządzały z nich magiczne mikstury¹⁰. Również w mitologii egipskiej pojawia się motyw użycia mandragory przez boga Re w celu odurzenia bogini Hathor, aby powstrzymać ją przed eksterminacją ludzkości¹¹. W 38 r. n.e. żołnierze Marka Antoniusza podczas odwrotu spod Partii spożyli nieznaną roślinę, najprawdopodobniej *Datura stramonium* lub *Hyoscyamus niger*, co spowodowało zamroczenie, dezorientację, ale również śmierć części z nich¹². Wymienione rośliny opisywane były przez starożytnych bardzo często jako trucizny, środki powodujące głęboki sen, ale dostrzegano także ich potencjalne zastosowanie medyczne, na przykład podczas operacji chirurgicznych¹³.

Wymienione wyżej rośliny, które w starożytności były przypisywane boginiom śmierci (na przykład Hekate), w średniowieczu zaczęły być utożsamiane z diabłem, na przykład przez Hildegardę z Bingen¹⁴. *Hyoscyamus niger* wykorzystywany był w produkcji eliksirów miłości, a także podobnie jak inne psian-

⁷ G. S. Greene, S. G. Patterson, *Ingestion of angel's trumpet: An increasingly common source of toxicity*, "Southern Medical Journal" 1996, No. 89, s. 365–369.

⁸ L. Lewin, *Phantastica: a classic survey of the use and abuse of mind-altering plants*, Rochester, Vermont 1998, s. 109.

⁹ Ibidem, s. 113; G. Etiope, G. Papatheodorou, D. Christodoulou, M. Geraga, P. Favali, *The geological links of the ancient Delphic Oracle (Greece): a reappraisal of natural gas occurrence and origin*, "Geology" 2006, No. 34, s. 821–824.

¹⁰ J. L. Müller, op. cit.

¹¹ Ibidem.

¹² Ibidem; G. S. Greene, S. G. Patterson, op. cit.

¹³ J. L. Müller, op. cit.

¹⁴ Ibidem.

kowate wchodził w skład tak zwanej maści czarownic, którą młode kobiety, chcąc spółkować z diabłem, nacierały miotły i całe swoje ciała, doprowadzając do halucynacji, wywołując między innymi wrażenie latania czy brania udziału w spotkaniu z szatanem¹⁵. Znane są również podania, wedle których mandragora rośnie pod szubienicami, na glebie nawożonej moczem i nasieniem wisielców, oraz że ze względu na to, iż wyciągana z ziemi wydaje przeraźliwy, śmiercionośny krzyk, powinno się ją wyrwać, używając psa ze sznurkiem uwiązany jednym końcem do szyi, drugim do rośliny, aby to on, a nie jego pan, zginał słysząc wspomniany dźwięk¹⁶. Niemniej w średniowieczu, podobnie jak w starożytności, rośliny te wykorzystywano w medycynie, między innymi jako anestetyki w trakcie zabiegów chirurgicznych. Inhalacje z użyciem dymów z palonych nasion lulka czarnego stosowane były do leczenia tak zwanych robaków zębowych, które mogą być utożsamiane z próchnicą zębów, co uwiecznione zostało między innymi na XIII-wiecznych miniaturach czy opisane w XIX-wiecznej polskiej literaturze etnobotanicznej¹⁷. Co więcej, powszechna była wiedza o tym, że „nawet najstarszą mizerną szkapę można uczynić zapalczywą niczym koń czystej krwi poprzez umieszczenie w jej odbycie liści *Datura*”¹⁸.

W średniowieczu i wiekach późniejszych mandragora, bielun czy lulek stosowane były do zwiększania mocy piwa, jednak działania takie były surowo karane, nieraz na równi z kradzieżą czy morderstwem. Zresztą morderstwa dokonywane z użyciem roślin psiankowatych również były powszechne – w latach 1679–1683 osiemdziesiąt siedem osób skazano na śmierć w związku ze sporządzaniem trucizn i czarami. Jedną ze straconych była Catherine Voisin, słynna francuska trucicielka i entuzjastka krwawych czarnych mszy, która sporządzała trucizny i napoje miłosne, korzystając z bielunia dziedzierzawy czy lulka czarnego. Uważa się ponadto, że twórca współczesnego teatru – William Szekspir – znając właściwości niektórych z omawianych tu roślin, wykorzystał to w swoich dramatach. Ojciec Hamleta otruty został prawdopodobnie miksturą otrzymaną z lulka czarnego, co ze względu na dobrą absorpcję alkaloidów tropanowych przez skórę (również w okolicy ucha) jest bardzo prawdopodobne¹⁹.

RYTUALNE STOSOWANIE ROŚLIN Z RODZINY SOLANACEAE

Rośliny z rodzaju *Brugmansia* pochodzące z obszarów Ameryki Południowej są elementem tradycji szamańskiej rdzennej ludności tamtych obszarów. Indianie Chibchas, którzy zamieszkiwali niegdyś tereny dzisiejszej Kolumbii, podawali

¹⁵ Ibidem; G. S. Greene, S. G. Patterson, op. cit.

¹⁶ J. L. Müller, op. cit.

¹⁷ Ibidem; P. Klepacki, *Rośliny o działaniu odurzającym w polskiej literaturze etnobotanicznej XIX wieku*, „Historia Leków Naturalnych” 2007, t. VI, s. 103–119.

¹⁸ J. L. Müller, op. cit.

¹⁹ Ibidem.

ekstrakt z brugmansji żonom i niewolnikom poległych żołnierzy po to, by odurzyć ich przed zakopaniem żywcem wraz z ich mężem bądź panem²⁰. Mimo iż dzisiaj nie prowadzi się podobnych praktyk, rośliny te są stosowane. Plemię Jívaros (Ekwador) wykorzystuje brugmansję podczas rytuału inicjacji, kiedy młodzi chłopcy odizolowani w lesie spożywają macerat otrzymany z liści rośliny, aby ujrzeć *arutam*, będący pewnego rodzaju duchem opiekuńczym, często mającym postać zwierzęcia²¹. W języku lokalnym plemion zamieszkujących Peru brugmansja nazywana jest *misha*, co prawdopodobnie oznacza „różnobarwna rzecz”²². Szamani andyjscy (*curanderos*) znają wiele gatunków roślin z rodzaju *Brugmansia* oraz mają szeroką wiedzę na temat ich morfologii i działania. Nadmienić jednak trzeba, że często nadają im własne nazwy, na przykład odzwierzęce, które nawiązują do wierzeń ludów prekolumbijskich i symbolizują siłę działania danej rośliny na organizm człowieka²³. Rośliny z rodzaju *Brugmansia* stosowane są przez andyjskich szamanów celem leczenia różnych schorzeń jako środki pomagające diagnozować choroby oraz jako halucynogeny podawane młodym wojownikom w czasie rytuałów inicjacji, jak również jako element „czarnej magii”²⁴.

Ze względu na dużą toksyczność roślin z rodzaju *Brugmansia* najczęściej stosowane są zewnętrznie w formie przetworzonej. Jednym z gatunków leczniczych używanych przez szamanów z terenów Andów w północnym Peru jest *Brugmansia sanguinea* (Ruiz & Pav.) D.Don. W medycynie tradycyjnej jej alkoholowy ekstrakt aplikowany jest w formie okładów, leczących między innymi zapalenia związane z artretyzmem, reumatyzm, wysypkę, bóle czy skurcze. Okłady i spożywanie naparów z *B. sanguinea* wywołuje barwne sny czy wizje, pomagające nawiązać kontakt z duchami przodków. Według wierzeń miejscowej ludności roślina ta pojawia się w snach i wizjach pod postacią byka. W związku z powyższym nie dziwi fakt, że jej hiszpańska nazwa brzmi *misha toro curandera* (hiszp. *toro* – ‘byk’). Innym gatunkiem stosowanym w przypadku leczenia bólu, w szczególności o podłożu reumatycznym i urazowym, jest *Brugmansia × insignis* (Barb.Rodr.) Lockwood ex R.E.Schult. Co więcej, roślina ta bywa stosowana przez szamanów do wprawiania się w odmienny stan świadomości, umożliwiający przepowiadanie przyszłości, „odnajdywanie” zaginionych rzeczy czy diagnozowanie chorób. Stąd też jej hiszpańska nazwa *misha rastrera* (hiszp. *rastro* – ‘śledzenie’, ‘widzenie rzeczy zagubionych w czasie i przestrzeni’). Podobne, wskazywane przez szamanów działanie przeciwbólowe mają *Brugmansia pittieri* (Saff.) Moldenke, zwana *misha galga* (hiszp. *galgo* – ‘polujący pies’), i *Brugmansia × candida* Pers., zwana *misha curandera*. Eks-

²⁰ G. S. Greene, S. G. Patterson, op. cit.; N. Cunningham, op. cit.

²¹ M. J. Harner, *The Jivaro: People of the Sacred Waterfalls*, New York 1972.

²² V. de Feo, *The ritual use of Brugmansia species in traditional Andean medicine in Northern Peru*, „Economic Botany” 2004, No. 58, s. 221–229.

²³ Ibidem.

²⁴ Ibidem.

trakt z tych roślin zażywany jest często donosowo. Inną, największą z roślin tego rodzaju jest *misha colambo* (hiszp. *colambo* to gatunek węża), której nazwa systematyczna to *Brugmansia suaveolens* (Humb. & Bonpl. ex Willd.) Bercht. & J. Presl. Wywar z tej rośliny stosowany jest jako lek na trudno gojące się rany i owrzodzenia oraz w postaci okładów łagodzących stany zapalne. Opary stosowane mogą być miejscowo jako środki odkażające pochwę w przypadku upławów oraz bólów menstruacyjnych. Ludność Ameryki Południowej wierzy ponadto, że spanie w cieniu tej rośliny może doprowadzić do obłądu. Gatunek *Brugmansia arborea* (L.) Steud. przez *curanderos* dzielony jest ze względu na wygląd kwiatów na dwa odrębne typy: *misha oso* i *misha león*. *Misha oso* (hiszp. *oso* – ‘niedźwiedź’), której białe, żółte lub czerwone kwiaty przypominają kształtem niedźwiedzią głowę, stosowana jest w leczeniu reumatyzmu, natomiast *misha león* (hiszp. *león* – ‘lew’, ‘puma’), o kwiatach koloru czekoladowego, w kształcie ogona pumy, uważana jest za najsilniejszą spośród wszystkich. Używana jest w przypadku leczenia poważnych chorób, ran, reumatyzmu, trądziku pospolitego i innych schorzeń dermatologicznych. Jedyną spośród *misha*, która przeznaczona jest do użytku wewnętrznego, jest *misha del Inca*, czyli *Brugmansia versicolor* Lagerh. Nalewka z niej sporządzona stosowana jest jako środek przeciwbólowy i uspokajający lub celem wywoływania barwnych wizji. Podawana jest przed snem. Rano ze względu na właściwości halucynogenne należy zażyć antidotum, zwane *arranque*, sporządzone z białej kukurydzy, białego cukru, soku z limonki, miodu, płatków dzikich róż i goździków oraz kilku kropli źródlanej wody lub wody kolońskiej. W wielu wypadkach zażywaniu danego gatunku rośliny z rodzaju *Brugmansia* towarzyszy specjalna dieta bądź sposób postępowania, obejmujący między innymi zakaz kontaktu chorego z wodą czy zakaz patrzenia na ogień²⁵.

Brugmansia sanguinea stosowana była również przez ludność z regionu Darien i Choco w Ameryce Środkowej podczas poszukiwania złota. Wywar z nasion podawany był dzieciom, które zmuszano do tego, by w stanie zamroczenia spacerowały po danym terenie. Po początkowym pobudzeniu dochodziło do osłabienia zdolności motorycznych. Kopano w miejscu, w którym dziecko upadło, ponieważ uważano, że roślina dostarczała wglądu w to, gdzie znajduje się złoto²⁶.

Plemię Chumash, zamieszkujące niegdyś teren dzisiejszej Kalifornii, stosowało *Datura wrightii* Regel podczas rytuałów inicjacyjnych zarówno chłopców, jak i dziewcząt. Po zażyciu naparu z rośliny osoba poddawana rytuałowi doznawała zawrotów głowy, drgawek, po czym zasypiała. Po przebudzeniu jej sny i wizje doznane w trakcie działania *D. wrightii* były interpretowane przez doświadczonych członków społeczności. Dopiero po pierwszym doświadczeniu

²⁵ Ibidem; idem, *Etnomedical field study in northern Peruvian Andes with particular references to divination practices*, “Journal of Ethnopharmacology” 2003, No. 85, s. 243–256.

²⁶ L. Lewin, op. cit., s. 112.

z zażyciem wspomnianej rośliny, które odbywało się w towarzystwie starszych członków plemienia, młody człowiek mógł rozpocząć samodzielne jej stosowanie²⁷.

Psychoaktywne rośliny z rodziny psiankowatych zażywane są rytualnie nie tylko w Ameryce Południowej czy Środkowej, ale również Afryce. *Datura metel* L. jest rośliną używaną podczas rytuału inicjacyjnego młodych dziewcząt Tsonga w Mozambiku²⁸. Spożycie rośliny ma wywołać halucynacje i pozwolić na doświadczenie tzw. *mavalavala*, co opisywane jest jako „niebieskawo-zielone kolorowe wzory” i prawdopodobnie reprezentuje węża *Dendrophis subcarinatus* Jan, będącego symbolem boga płodności. Cały rytuał z wykorzystaniem *D. metel* wprowadza dziewczęta w dorosłość i ma zapewnić ochronę przed bezpłodnością wynikającą z rzuconych czarów.

STOSOWANIE SOLANACEAE W CELACH PRZESTĘPCZYCH I PRZEZ SŁUŻBY POLICYJNE

Nadmieniono wcześniej, że atropina i skopolamina mogą powodować stan półsnu, kiedy to osoba będąca pod wpływem wymienionych substancji wydaje się przytomna, ale tak naprawdę nie kontroluje tego, co czyni, a często nie pamięta zdarzeń, które miały miejsce podczas tego niecodziennego przeżycia. Dlatego też wyciągi z tych roślin mogły być podawane kobietom, które następnie wykorzystywano seksualnie. Przytomna ofiara wydawała się tolerować przestępstwo, a często w wyniku rosnącego podniecenia spełniała życzenia oprawcy. Znany niemiecki toksykolog, Louis Lewin, określił ten stan, twierdząc, że „miała otwarte oczy, ale zaślepioną duszę”²⁹. W 1991 roku opisano przypadek wykorzystania seksualnego kobiety i dwóch mężczyzn przez 34-letniego ogrodnika, który podawszy im nasiona bielunia dziędzierzawy, doprowadził ich do stanu utraty świadomości³⁰.

Jak zauważyłam wcześniej, alkaloidy tropanowe w dużych dawkach mogą powodować zgon. Dawka śmiertelna atropiny to około 100 mg dla osoby dorosłej, kilka miligramów dla dziecka³¹. Pojawiają się jednak doniesienia, według których śmierć dorosłej osoby może spowodować zażycie 50 mg atropiny³².

²⁷ R. B. Applegate, *The datura cult among Chumash*, “Journal of California Archeology” 1975, No. 2, s. 6–17.

²⁸ T. F. Johnston, *Datura fastuosa: its use in Tsonga girl's initiation*, “Economic Botany” 1972, No. 26, s. 340–352.

²⁹ L. Lewin, op. cit., s. 108.

³⁰ J. L. Müller, op. cit.

³¹ Committee for Veterinary Medicinal Products, *Atropa Belladonna, Summary Report*, “The European Agency for the Evaluation of Medicinal Products”, 1998.

³² C. E. Corallo, A. Whitfield, A. Wu, *Anticholinergic syndrome following an unintentional overdose of scopolamine*, “Journal of Therapeutics and Clinical Risk Management” 2009, No. 5, s. 719–723.

W przypadku L-hioscyjaminy, mającej o wiele silniejsze działania niż atropina, już 10 mg może skończyć się zejściem śmiertelnym osoby dorosłej³³. W przypadku skopolaminy również brak jednomyślności wśród autorów publikacji. Szacuje się, że spożycie około 100 mg skopolaminy może skutkować śmiercią osoby dorosłej, zaś 10 mg – dziecka³⁴. Dlatego też te substancje, jak również rośliny je zawierające, wykorzystywane były i są w celu popełnienia zabójstwa, ale również często przyczyniają się do zgonu osób nieświadomie je spożywających. Przykładowo, zatrucia roślinami z rodzaju *Datura* i *Brugmansia* są najczęstszymi spośród śmiertelnych zatruc roślinami – odpowiadają za 20% zgonów wywołanych spożyciem materiału roślinnego³⁵. Szacunkowo śmierć może być wynikiem konsumpcji kilkuset nasion *D. stramonium* lub spożycia naparu przygotowanego z około dziesięciu okazów roślin z rodzaju *Datura*³⁶. Śmierć jest wynikiem depresji ośrodkowego układu nerwowego, zapaści i niedociśnienia³⁷. Oprócz tego często do zgonu prowadzą wypadki będące następstwem przyjęcia materiału roślinnego. Odnotowano przypadek chłopca, który zmarł w wyniku postrzelenia się z broni palnej oraz przypadek utonięcia w głębokiej na trzydzieści centymetrów wodzie po zażyciu brugmansji³⁸.

Na początku XX wieku skopolamina, pozyskiwana z części roślin z rodziny psiankowatych, podawana była rodzącym kobietom, często wraz z morfiną i chloroformem, celem wywołania półsnu, a tym samym złagodzenia bólu. Lekarze zauważyli, że pacjentki będące pod wpływem działania skopolaminy odpowiadały na zadawane pytania poprawnie i były nieprawdopodobnie szczere w swych wyznaniach. W 1922 roku Robert House, położnik z Teksasu, zauważył, że skopolaminę można by wykorzystywać podczas przesłuchań podejrzanych o popełnienie przestępstwa. Udało mu się wykonać eksperymenty, które potwierdziły jego teorię i dały początek „serum prawdy”, zawierającemu skopolaminę, które niejednokrotnie wykorzystywane było przez policję w trakcie przesłuchań. Ze względu na liczne działania uboczne związane z działaniem skopolaminy na organizm ludzki oraz wątpliwości etyczne zaprzestano stosowania jej w tym charakterze³⁹.

³³ V. de Feo, *The ritual use of Brugmansia species...*, op. cit.

³⁴ Idem, *Etnomedical field study in northern Peruvian Andes...*, op. cit.

³⁵ S. Jakabová, L. Vincze, Á. Farkas, F. Kilár, B. Boros, A. Felinger, *Determination of tropane alkaloids atropine and scopolamine by liquid chromatography – mass spectrometry in plant organs of Datura species*, „Journal of Chromatography A”, 2012, No. 1232, s. 295–301.

³⁶ G. S. Greene, S. G. Patterson, op. cit.; N. Cunningham, op. cit.

³⁷ S. P. Spina, A. Taddei, *Teenagers with Jimson weed (Datura stramonium) poisoning*, „Canadian Journal of Emergency Medicine” 2007, No. 9, s. 467–468.

³⁸ C. Göpel, C. Laufer, A. Marcus, *Three cases of angel's trumpet tea-induced psychosis in adolescent substance abusers*, „Nordic Journal of Psychiatry” 2002, No. 56, s. 49–52.

³⁹ G. Bimmerle, „Truth” drugs in interrogation, CIA Historical Review Program, 22.09.1993, [online] <https://www.cia.gov> [dostęp: 18.03. 2014].

ZASTOSOWANIE ATROPINY I SKOPOLAMINY WE WSPÓŁCZESNEJ MEDYCYNIE

Nasiona i ekstrakty bielunia dziedzierzawy były niegdyś stosowane w leczeniu manii, depresji, reumatyzmu czy napadów padaczkowych⁴⁰. Dzięki skrzyżowaniu bielunia dziedzierzawy z tytoniem uzyskano liście zawierające skopolaminę, co umożliwiło wykonywanie papierosów przeciwaśmiatycznych, które zostały jednak wycofane, ponieważ prowadziły do uzależnienia chorych od palenia tytoniu przy niewielkim efekcie leczniczym⁴¹.

Współcześnie alkaloidy tropanowe pozyskiwane z roślin z rodziny psiankowatych, atropina i skopolamina, znajdują zastosowanie w medycynie. Jednym z leków działających rozkurczowo na mięśnie gładkie przewodu pokarmowego, dróg żółciowych i układu moczowo-płciowego jest butylobromek skopolaminy, dostępny w Polsce w produktach takich jak Scopolan[®] (Herbapol Wrocław) czy dostępne bez recepty Buscopan[®] (Boehringer Ingelheim) i Panadol Femina[®] (Glaxo Wellcome Poznań)⁴². Ponadto bromowodorek skopolaminy w postaci plastra stosowany jest jako lek przeciwwymiotny, zapobiegający chorobie lokomocyjnej, w preparacie o nazwie Scopoderm TTS (Novartis), działającym przez trzy dni (nie dopuszczony do obrotu na terenie Polski)⁴³. Atropina stosowana jest natomiast w leczeniu objawów choroby Parkinsona czy jako środek rozszerzający źrenice w postaci kropli do oczu (najczęściej o stężeniu 1%)⁴⁴. Wraz z difenoksylationem wchodzi w skład preparatu o nazwie Reasec (Gedeon Richter), zmniejszającego perystaltykę jelit. Ponadto, obok obidoksymu jest jedną z odtrutek podawanych przy zatruciu pestycydami fosforoorganicznymi i gazami bojowymi o działaniu paralityczno-drgawkowym, takimi jak sarin, VX, VR czy tabun⁴⁵. Ze względu na oddziaływanie atropiny na układ sercowo-

⁴⁰ P. A. Steenkamp, N. M. Harding, F. R. van Heerden, B.-E. van Wyk, *Fatal Datura poisoning: identification of atropine and scopolamine by high performance liquid chromatography/photodiode array/mass spectrometry*, "Forensic Science International" 2004, No. 145, s. 31–39.

⁴¹ A. Ożarowski, A. Rumińska, *Leksykon roślin leczniczych*, Warszawa 1990; Narodowy Program Wczesnej Diagnostyki i Leczenia Astmy, *Historia leczenia astmy*, [online] <http://www.mojaaastma.org.pl/> [dostęp: 12.11.2014].

⁴² G. Gryniewicz, M. Gadzikowska, *Tropane alkaloids as medicinally useful natural products and their synthesis derivatives as new drugs*, „Pharmacological Reports” 2008, No. 60, s. 439–463; Obwieszczenie Prezesa Urzędu Rejestracji Produktów Leczniczych, Wyrobów Medycznych i Produktów Biobójczych z dnia 18 marca 2014 r. w sprawie ogłoszenia Urzędowego Wykazu Produktów Dopuszczonych do Obrotu na terytorium Rzeczypospolitej Polskiej, Dziennik Urzędowy Ministra Zdrowia z 21 marca 2014 roku.

⁴³ A. Zejc, M. Gorczyca, *Chemia leków*, Warszawa 2008.

⁴⁴ T. K. Hardy, D. Wakely, *The amnesic properties of hyoscine and atropine in pre-anæsthetic medication*, "Anaesthesia" 1962, No. 17, s. 331–336.

⁴⁵ Ibidem; M. Gadzikowska, G. Gryniewicz, *Tropane alkaloids in pharmaceutical and phytochemical analysis*, „Acta Poloniae Pharmaceutica” 2001, nr 58, s. 481–492; T. C. Bania,

naczyniowy podawana jest ona w przypadku bradykardii podczas resuscytacji⁴⁶. Badania *in vitro* jelita krętego świnek morskich i *in vivo* przeprowadzone na myszach wykazały, że atropina i skopolamina redukują opioidowy zespół abstynencyjny, przy czym działanie pierwszego z wymienionych alkaloidów jest silniejsze. Mechanizm tego oddziaływania wynika prawdopodobnie z faktu blokowania receptorów muskarynowych⁴⁷.

REKREACYJNE STOSOWANIE WYBRANYCH ROŚLIN PSIAKOWATYCH

Ze względu na właściwości halucynogenne i euforyczne rośliny z rodziny psiankowatych, przede wszystkim białuń i brugmansja, stosowane są w charakterze substancji narkotycznych. Rośliny te, w odróżnieniu od na przykład marihuany, ecstazy czy LSD, nie są objęte kontrolą prawną, ich zdobycie jest łatwe ze względu na popularność wśród ogrodników i występowanie w stanie dzikim, a koszty (na przykład nasion) są niższe niż cena narkotyków czy tak zwanych dopalaczy. Średni wiek osób zażywających wymienione rośliny rekreacyjnie wynosi około siedemnastu lat⁴⁸. Można więc wnioskować, że wymienione rośliny, przez zażywających określane wspólną nazwą „białuń”, są popularne wśród osób dopiero rozpoczynających doświadczenia z substancjami psychoaktywnymi. Potwierdza to lektura forów internetowych, na których użytkownicy podkreślają, iż „białuń” jest niezwykle silnym halucynogenem, ale wizje są bardzo realne, często niepokojące, a efekty uboczne na tyle nieprzyjemne, że „eksperymenty” z „białuniem” rzadko są powtarzane więcej niż kilka razy⁴⁹. Zachowania osób zażywających „białuń” są często irracjonalne dla otoczenia – na forach opisywano między innymi mężczyznę szukającego na polanie złota pozostawionego przez Rosjan, człowieka siedzącego na kontenerze na śmieci i krzyczącego do otaczających go osób „uważajcie na rekiny!”, mężczyznę, który na chodniku przy rondzie, a później na komendzie policji, wykonywał ruchy przypominające wiosłowanie, gdyż wydawało mu się, że płynie kajakiem,

J. Chu, D. Bailes, M. O'Neill, *Jimson weed extract as a protective agent in severe organophosphate toxicity*, "Academic Emergency Medicine" 2004, No. 11, s. 335–338; S. Jakabová, L. Vincze, Á. Farkas, F. Kilár, B. Boros, A. Felinger, op. cit.

⁴⁶ J. Andres, *Wytoczne resuscytacji 2010*, Kraków 2011.

⁴⁷ A. Capasso, V. de Feo, *Alkaloids from Brugmansia arborea (L.) Lagerhein reduce morphine withdrawal in vitro*, "Phytotherapy Research" 2003, No. 17, s. 826–829; L. Mattioli, A. Bracci, F. Titomanlio, M. Perfumi, V. de Feo, *Effects of Brugmansia arborea extract and its secondary metabolites on morphine tolerance and dependence in mice*, "Evidence-Based Complementary and Alternative Medicine" 2012, No. 1, s. 1–10.

⁴⁸ N. Cunningham, op. cit.

⁴⁹ Forum OOB, [online] <http://www.oobe.pl/park/> [dostęp: 18.03.2013]; Hyperreal, [online] <http://hyperreal.info/> [dostęp: 18.03.2013]; Forum Neurogroove, [online] <http://neurogroove.info/> [dostęp: 18.03.2013].

czy kobietę piorącą w wannie butelki z perfumami i chcącą ulepić bałwana w sierpniu⁵⁰. Często halucynacje są przerażające – jeden z użytkowników stwierdził, że „ziemia gotowała mu się pod nogami”, natomiast pewnej kobiecie po zażyciu bielunia wydawało się, że krople deszczu wypalają jej skórę, a kilka godzin wcześniej, że nie ma dłoni⁵¹. Niekiedy zdarza się, że osoby po zażyciu roślin z rodzaju *Datura* lub *Brugmansia* „prowadzą rozmowy” ze zmarłymi lub bliskimi mieszkającymi setki kilometrów dalej⁵². Najlepiej odczucia użytkowników podsumowuje wypowiedź internauty o pseudonimie pawko (przycoczona dosłownie, po niewielkiej korekcie):

Po LSD czy grzybach masz świadomość tego, co się dzieje z tobą i twoim ciałem. Wiesz, że to wytwór twojej wyobraźni i w razie potrzeby jesteś w stanie się sprężyć, by to skontrolować. Nic innego jak barwne wizje, kolorowe i poruszające się obiekty, tylko w twojej głowie, nic poza tym. Natomiast po tej diabelskiej roślinie żyjesz w tej halucynacji. Nie kontrolujesz jej w ogóle, płynie ona tempem twojego umysłu, a ty podążasz za nią jak za hipnotyzowany szczeniak. Halucynacje są rozbudowane do granic szczegółowości. To nie kręcące się kolorowe obrazki. To sytuacje złożone z ludzi, w których to ty grasz główną rolę⁵³.

Należy nadmienić, że wiele osób stosujących „bieluń” w celach rekreacyjnych podkreślało, że zaczyna on działać dopiero po czterech godzinach od zjedzenia, co może przyczyniać się do przedawkowania, wynikającego ze zwiększania dawki ze względu na brak efektów krótko po zażyciu⁵⁴.

PODSUMOWANIE

W rodzinie *Solanaceae* można wyróżnić takie popularne rośliny jak pomidor, papryka czy ziemniak, jednak z toksykologicznego punktu widzenia szczególnie interesujące wydają się rośliny takie jak bieluń, brugmansja, lulek, lulecznica, pokrzyk czy mandragora, zawierające alkaloidy tropanowe o działaniu psychoaktywnym. Obecne są one w kulturze europejskiej już od czasów starożytnych i to zarówno w mitologii, jak i podaniach historycznych. Już wtedy miały ambiwalentny charakter – z jednej strony służyły do sporządzania leków i eliksirów miłości, z drugiej przyczyniały się do śmierci osób je spożywających. Podobnie w średniowieczu i wiekach późniejszych, mimo iż uważano je za rośliny pocho-

⁵⁰ Ibidem; Forum OOB, op. cit.

⁵¹ Forum Neurogroove, op. cit.; Forum Haszys, [online] <https://www.forum.haszys.com/> [dostęp: 18.03.2013].

⁵² Ibidem; Forum Trawka, [online] <http://www.trawka.com.pl/> [dostęp: 18.03.2013].

⁵³ Ibidem.

⁵⁴ Ibidem; Forum Haszys, op. cit.

dzące od diabła i wiązano z czarownicami czy skazańcami powieszonymi na szubienicy, znano ich potencjał leczniczy. Potencjał, który współcześnie nie tylko jest wykorzystywany w lekach stosowanych przez medycynę konwencjonalną na całym świecie, ale również dobrze znany amerykańskim czy afrykańskim szamanom. Niezwykle fascynujący wydaje się fakt, że rośliny zawierające alkaloidy tropanowe z jednej strony były i są stosowane celem pozbawienia świadomości lub życia ofiary przestępstwa, z drugiej pozyskiwana z nich skopolamina pełniła rolę serum prawdy i podawana była podejrzanym podczas przesłuchań. W obliczu tak długiej i inspirującej historii wykorzystania psiankowatych nie dziwi fakt, że zainteresowały się nimi osoby zażywające substancje halucynogenne. Dobrze udokumentowana wiedza na temat ich działania oraz łatwa dostępność tworzą pokusę dla młodych ludzi, którzy na szczęście często podkreślają jednorazowy charakter takich eksperymentów.

WITCHES' OINTMENTS, FATAL TOXINS AND TRUTH SERUM: HISTORY AND USE OF SOLANACEAE PSYCHOACTIVE PLANTS

ABSTRACT

Hallucinogenic *Solanaceae* plants like *Datura*, *Brugmansia*, *Mandragora*, *Hyoscyamus*, *Scopolia* and *Atropa* have been present in human life since the antiquity. Their active ingredients – atropine and scopolamine – except of being useful as medicines, induce hallucinations. Psychoactive properties of mentioned plants were noticed by the ancients. The plants were said to cause insanity, dementia and death but also to evoke prophesying. In the Middle Ages, they were used as constituents of the renowned witches flying ointments. There were a couple of myths surrounding *Solanaceae* plants, nevertheless their medical potential was known. They are used also nowadays as antispasmodic and antiemetic drugs. Hallucinogenic *Solanaceae* plants were used also by shamans from America and Africa. Not only have their therapeutic properties been appreciated, but also their hallucinogenic potency has played a gigantic role in traditional initiations. Tropane alkaloids extracted from some of the *Solanaceae* are toxic and may cause decease when overdosed. It is estimated that even a dose of 100 mg of atropine or scopolamine is lethal for adults and about ten times lower for children. Some of the mentioned plants are of interest to young people who have their first experience with hallucinogenic drugs of abuse. However, unpleasant adverse effects and high toxicity often make the first experience the last.

KEYWORDS

Solanaceae, atropine, scopolamine, psychoactive plants

BIBLIOGRAFIA

1. Andres J., *Wytyczne resuscytacji 2010*, Kraków 2011.
2. Applegate R. B., *The datura cult among Chumash*, "Journal of California Archeology" 1975, No. 2.
3. Bania T. C., Chu J., Bailes D., O'Neill M., *Jimson weed extract as a protective agent in severe organophosphate toxicity*, "Academic Emergency Medicine" 2004, No. 11.
4. Bimmerle G., „*Truth*” *drugs in interrogation*, CIA Historical Review Program, 22.09.1993, [online] <https://www.cia.gov> [dostęp: 18.03.2014].
5. Capasso A., de Feo V., *Alkaloids from Brugmansia arborea (L.) Lagerhein reduce morphine withdrawal in vitro*, "Phytotherapy Research" 2003, No. 17.
6. Committee for Veterinary Medicinal Products, *Atropa Belladonna, Summary Report*, "The European Agency for the Evaluation of Medicinal Products", 1998.
7. Corallo C. E., Whitfield A., Wu A., *Anticholinergic syndrome following an unintentional overdose of scopolamine*, "Journal of Therapeutics and Clinical Risk Management" 2009, No. 5.
8. Cunningham N., *Hallucinogenic plants of abuse*, "Emergency Medicine Australasia" 2008, No. 20.
9. Etiope G., Papatheodorou G., Christodoulou D., Geraga M., Favali P., *The geological links of the ancient Delphic Oracle (Greece): a reappraisal of natural gas occurrence and origin*, "Geology" 2006, No. 34.
10. de Feo V., *Etnomedical field study in northern Peruvian Andes with particular references to divination practices*, "Journal of Ethnopharmacology" 2003, No. 85.
11. de Feo V., *The ritual use of Brugmansia species in traditional Andean medicine in Northern Peru*, "Economic Botany" 2004, No. 58.
12. Forum Haszys, [online] <https://www.forum.haszys.com/> [dostęp: 18.03.2013].
13. Forum Hyperreal, [online] <http://hyperreal.info/> [dostęp: 18.03.2013].
14. Forum Neurogroove, [online] <http://neurogroove.info/> [dostęp: 18.03.2013].
15. Forum OOB, [online] <http://www.oobe.pl/park/> [dostęp: 18.03.2013].
16. Forum Trawka, [online] <http://www.trawka.com.pl/> [dostęp: 18.03.2013].
17. Gadzikowska M., Gryniewicz G., *Tropane alkaloids in pharmaceutical and phytochemical analysis*, „Acta Poloniae Pharmaceutica” 2001, No. 58.
18. Göpel C., Laufer C., Marcus A., *Three cases of angel's trumpet tea-induced psychosis in adolescent substance abusers*, "Nordic Journal of Psychiatry" 2002, No. 56.
19. Greene G. S., Patterson S. G., *Ingestion of angel's trumpet: An increasingly common source of toxicity*, "Southern Medical Journal" 1996, No. 89.
20. *Tropane alkaloids as medicinally useful natural products and their synthesis derivatives as new drugs*, "Pharmacological Reports" 2008, No. 60.
21. Hardy T. K., Wakely D., *The amnesic properties of hyoscine and atropine in pre-anesthetic medication*, "Anaesthesia" 1962, No. 17.
22. Harner M. J., *The Jivaro: People of the Sacred Waterfalls*, New York 1972.
23. Jakabová S., Vincze L., Farkas A., Kilár F., Boros B., Felinger A., *Determination of tropane alkaloids atropine and scopolamine by liquid chromatography – mass spectrometry in plant organs of Datura species*, "Journal of Chromatography A" 2012, No. 1232.
24. Johnston T. F., *Datura fastuosa: its use in Tsonga girl's initiation*, "Economic Botany" 1972, No. 26.
25. Ketchum J. E., Sidell F. R., Crowell E. B. Jr., Aghajanian G. K., Hayes A. H. Jr., *Atropine, scopolamine, and ditran: comparative pharmacology and antagonists in man*, "Psychopharmacologia" 1973, No. 28.

26. Klepacki P., *Rośliny o działaniu odurzającym w polskiej literaturze etnobotanicznej XIX wieku*, „Historia Leków Naturalnych” 2007, t. VI.
27. Lewin L., *Phantastica: a classic survey of the use and abuse of mind-altering plants*, Vermont 1998.
28. Mattioli L., Bracci A., Titomanlio F., Perfumi M., de Feo V., *Effects of Brugmansia arborea extract and its secondary metabolites on morphine tolerance and dependence in mice*, “Evidence-Based Complementary and Alternative Medicine” 2012, No. 1.
29. Müller J. L., *Love potions and the ointment of witches: Historical aspects of the nightshade alkaloids*, “Clinical Toxicology” 1998, No. 36.
30. Narodowy Program Wczesnej Diagnostyki i Leczenia Astmy, *Historia leczenia astmy*, [online] <http://www.mojaastma.org.pl/> [dostęp: 12.11.2014].
31. Obwieszczenie Prezesa Urzędu Rejestracji Produktów Leczniczych, Wyrobów Medycznych i Produktów Biobójczych z dnia 18 marca 2014 r. w sprawie ogłoszenia Urzędowego Wykazu Produktów Dopuszczonych do Obrotu na terytorium Rzeczypospolitej Polskiej, Dziennik Urzędowy Ministra Zdrowia z 21 marca 2014 roku.
32. Ożarowski A., Rumińska A., *Leksykon roślin leczniczych*, Warszawa 1990.
33. Quattrocchi U., *CRC World Dictionary of Plant Names: Common Names, Scientific Names, Eponyms, Synonyms, and Etymology*, New York 1999.
34. Rejewski M., *Pochodzenie łacińskich nazw roślin polskich. Przewodnik botaniczny*, Warszawa 1996.
35. Spina S. P., Taddei A., *Teenagers with Jimson weed (Datura stramonium) poisoning*, “Canadian Journal of Emergency Medicine” 2007, No. 9.
36. Steenkamp P. A., Harding N. M., van Heerden F. R., van Wyk B.-E., *Fatal Datura poisoning: identification of atropine and scopolamine by high performance liquid chromatography/photodiode array/mass spectrometry*, “Forensic Science International” 2004, No. 145.
37. Zejc A., Gorczyca M., *Chemia leków*, Warszawa 2008.

MONIKA CŹWIEKA¹

(POLSKA AKADEMIA NAUK)

ADSORPCJA LIZOZYMU – CHARAKTERYSTYKA STRUKTUR BIAŁKOWYCH Z ZASTOSOWANIEM METODY MIKROWAGI KWARCOWEJ Z MONITOROWANIEM DYSSYPACJI ENERGII ORAZ POWIERZCHNIOWEGO REZONANSU PLAZMONÓW

STRESZCZENIE

Lizozym (LSZ) odgrywa bardzo ważną rolę w układzie immunologicznym. Wykazuje silne działanie przeciwbakteryjne, dzięki czemu znalazł szerokie zastosowanie w medycynie i przemyśle farmaceutycznym. Poznanie mechanizmu adsorpcji LSZ ma istotne znaczenie dla określenia optymalnych warunków immobilizacji tego białka na powierzchni adsorpcyjnej, a ponadto określenia oddziaływania LSZ z wybranymi ligandami.

Proces adsorpcji LSZ na powierzchni złota monitorowano, stosując dwie komplementarne metody: mikrowagę kwarcową z monitorowaniem dyssypacji energii (QCM-D) oraz wieloparametrowy powierzchniowy rezonans plazmonów (MP-SPR). pH silnie wpływa na efektywność procesu adsorpcji tego białka, a w konsekwencji na orientację cząsteczki LSZ na powierzchni adsorpcyjnej. Maksymalny stopień pokrycia otrzymano w pobliżu punktu izoelektrycznego białka, pH 10,0. Ponadto, na podstawie danych z QCM-D oraz MP-SPR, określono stopień hydratacji tworzonych warstw LSZ.

Praca została zrealizowana w ramach projektu Grant NCN OPUS4 2012/07/B/ST5/00767.

¹ Monika CŹwieka została wyróżniona w konkursie na najciekawszy poster na konferencji „Horyzonty Nauki – Forum Prac Dyplomowych 2014”, która odbyła się w Krakowie 28 maja 2014 roku na Wydziale Chemii UJ.

SŁOWA KLUCZOWE

adsorpcja białek, QCM-D, MP-SPR, lizozym

INFORMACJE O AUTORCE

Monika Ćwiąka

Instytut Katalizy i Fizykochemii Powierzchni im. J. Habera

Wydział Chemii, Uniwersytet Jagielloński

e-mail: mc5554@wp.pl

WSTĘP

Adsorpcja białek na różnorodnych powierzchniach jest niezwykle ważnym zagadnieniem dla wielu dziedzin, zaczynając od nauk dotyczących ewolucji, poprzez technologię żywności, farmację, po przemysł kosmetyczny. Jest ona również szczególnie istotna w naukach medycznych. Proces ten może prowadzić do tworzenia się zakrzepów w układzie sercowo-naczyniowym, powstawania niekorzystnych powłok na powierzchni implantu czy pojawiania się osadów na soczewkach kontaktowych. Powoduje także powstawanie płytki nazębnej². Zrozumienie procesu adsorpcji, ze względu na powszechność jego występowania, jest zagadnieniem bardzo istotnym.

Adsorpcji białek na powierzchniach stałych poświęcono wiele prac eksperymentalnych oraz teoretycznych, lecz nadal na wiele pytań dotyczących tego zagadnienia nie ma jednoznacznych odpowiedzi. Wciąż aktualne są tematy dotyczące konformacji białka podczas procesu adsorpcji, orientacji cząsteczki białka w stosunku do powierzchni adsorpcyjnej czy też określenia stopnia hydratacji warstw białkowych.

W niniejszej pracy zastosowano dwie komplementarne metody QCM-D (ang. *Quartz crystal microbalance with dissipation monitoring*) oraz MP-SPR (ang. *Multi-Parametric Surface Plasmon Resonance*), które pozwoliły na wyznaczenie efektywności adsorpcji lizozymu (LSZ) na powierzchni złota. Określono pokrycie powierzchniowe oraz orientację cząsteczki LSZ w warstwie adsorpcyjnej w zależności od pH roztworu. Wykazano, iż pH ma istotny wpływ na efektywność adsorpcji białka, a w konsekwencji na upakowanie cząsteczek w warstwie adsorpcyjnej. Ponadto, po raz pierwszy w literaturze, porównując obie metody, określono stopień hydratacji warstw białkowych LSZ.

² B. Jachimska, M. Wasilewska, Z. Adamczyk, *Characterization of Globular Protein Solutions by Dynamic Light Scattering, Electrophoretic Mobility, and Viscosity Measurements*, "Langmuir" 2008, No. 24 (13), s. 6867–6872.

CZYNNIKI WPLYWAJĄCE NA ADSORPCJĘ

Adsorpcja białek jest bardzo złożonym procesem³. Efektywność adsorpcji białek zależy w dużej mierze od właściwości samych białek, jak również od właściwości powierzchni adsorpcyjnej i warunków środowiskowych. W Tab. 1 zestawiono najważniejsze czynniki wpływające na proces adsorpcji.

Tab.1: Czynniki wpływające na adsorpcję białek na powierzchniach stałych

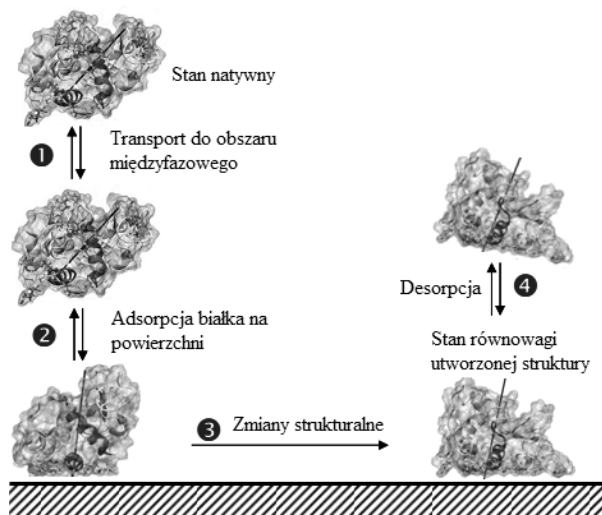
Białka	Powierzchnia adsorpcyjna	Warunki środowiskowe
Rozmiar i stężenie cząstek	Skład chemiczny	pH
Stabilność białka	Hydrofilowość/ Hydrofobowość	Polarność
Konformacja	Energia powierzchniowa Ładunek	Rodzaj buforu
Rozmieszczenie ładunków na powierzchni	Gęstość ładunku	Siła jonowa
Rozmieszczenie aminokwasów na powierzchni	Chropowatość	Substancje pomocnicze (takie jak cukry, surfaktanty)

Źródło: D. D. Deligianni, N. Katsala, S. Ladas, D. Sotiropoulou, J. Amedee, Y. F. Missirlis, *Effect of surface roughness of the titanium alloy Ti-6Al-4V on human bone marrow cell response and on protein adsorption*, "Biomaterials" 2001, No. 22, s. 1241–1250.

ADSORPCJA BIAŁEK NA POWIERZCHNIACH STAŁYCH

Schematycznie proces adsorpcji białek do powierzchni stałych można przedstawić w czterech głównych etapach (Ryc.1).

³ K. Xu, M. M. Ouburai, M. E. Welland, *A comprehensive study of lysozyme adsorption using dual polarization interferometry and quartz crystal microbalance with dissipation*, "Biomaterials" 2012, No. 34 (5), s. 1461–1470.



Rys.1: Mechanizm adsorpcji LSZ na powierzchni stałej
Źródło: Opracowanie własne.

Etapy procesu adsorpcji:

1. Transport białka do obszaru międzyfazowego

Transport cząsteczki białka do powierzchni odbywa się poprzez dyfuzję lub konwekcję. W warunkach eksperymentalnych należy kontrolować warunki prowadzenia badań, takie jak szybkość przepływu roztworu w celce pomiarowej czy temperatura układu.

2. Adsorpcja białka na powierzchni

Z adsorpcją białka na powierzchni mamy do czynienia wówczas, gdy cząsteczka białka oddziałuje z powierzchnią, prowadząc w efekcie do adsorpcji fizycznej lub chemicznej. Oddziaływanie białka z powierzchnią prowadzi do losowego wiązania białka do powierzchni, uporządkowanej adsorpcji lub tworzenia różnego rodzaju klastrów czy skupisk⁴.

3. Zmiany konformacyjne

Podział białek ze względu na ich oddziaływanie z powierzchnią adsorpcyjną, uwzględniając ich rozmiar, budowę oraz stabilność strukturalną, wprowadził

⁴ R. I. Masel, *Principles of adsorption and reaction on solid surfaces*, „Wiley Series in Chemical Engineering”, 1st edition, New York 1996.

W. Norde⁵. W tej klasyfikacji rozróżniamy białka „twarde” oraz „miękkie”. Małe, sztywne białka, wykazujące słabą tendencję do zmian konformacji na skutek adsorpcji, należą do białek „twardych”. Wśród nich wyróżnia się lizozym. „Miękkie” białka to białka średnie, o domenowej strukturze, wykazujące tendencje do zmian konformacyjnych w czasie adsorpcji. Do tej grupy białek należą albuminy.

Białka „twarde” mają skłonność do szybkiej adsorpcji na powierzchniach hydrofobowych przy minimalnych zmianach strukturalnych, natomiast na powierzchniach hydrofilowych adsorbują się, gdy występują przyciągające oddziaływania elektrostatyczne. Z kolei białka „miękkie” adsorbują się na wszystkich powierzchniach, zarówno hydrofobowych, jak i hydrofilowych, ulegając przy tym zmianom konformacyjnym⁶.

4. Desorpcja białka z powierzchni

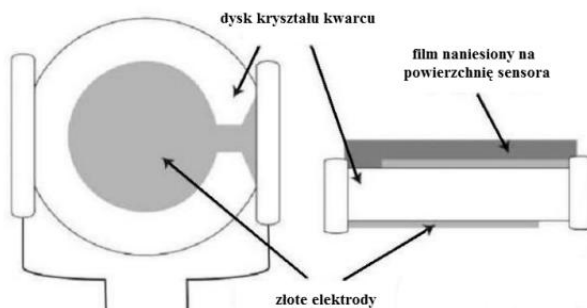
Adsorpcja białka na powierzchni stałej może być odwracalna lub nieodwracalna. Jeśli oddziaływanie białka z powierzchnią nie jest zbyt silne, cząsteczki łatwo ulegają desorpcji odwracalnej. W większości przypadków cząsteczka białka wykazuje jednak liczne oddziaływania z powierzchnią adsorpcyjną, co prowadzi do zmian strukturalnych cząsteczek i nieodwracalnego procesu ich adsorpcji.

MIKROWAGA KWARCOWA Z MONITOROWANIEM DYSSYPACJI ENERGII (QCM-D)

Metoda mikrowagi kwarcowej z monitorowaniem dyssypacji energii (QCM-D) jest jedną z metod zastosowanych do monitorowania przebiegu procesu adsorpcji na powierzchni stałej. Ta niezwykle czuła metoda, wykorzystuje bardzo cienki, kwarcowy dysk, nazywany sensorem. Jest on najważniejszym elementem systemu QCM-D. Dysk ten umieszcza się pomiędzy parą metalowych elektrod. Zasada działania metody QCM-D jest nieodłącznie związana z właściwościami piezoelektrycznymi kwarcu. Poprzez zastosowanie zmiennego pola elektrycznego, przechodzącego przez elektrody umieszczone z obydwu stron kwarcowego dysku (Ryc. 2), generowane zostają drgania o określonej, rezonansowej częstotliwości.

⁵ W. Norde, F. MacRitchie, G. Nowicka, J. Lyklema, *Protein adsorption at solid-liquid interfaces: Reversibility and conformation aspects*, “Journal of Colloid and Interface Science” 1986, No. 112 (2), s. 447–456.

⁶ Q. Huang, P. M. Huang, A. Violante, *Soil Mineral Microbe-Organic Interactions: Theories and Applications*, Berlin, Heidelberg 2008, s. 99–123.



Ryc. 2. Sensor QCM-D

Źródło: http://www.weiku.com/products/10307760/Surface_analysis_QCM_sensor_crystal.html

Częstotliwość rezonansowa sensora zależy od całkowitej ilości cząsteczek zaadsorbowanych na jego powierzchni. Jeśli zaadsorbowana na powierzchni warstwa jest cienka i twarda, to zmiana częstotliwości rezonansowej (Δf) jest proporcjonalna do jej masy, zgodnie z równaniem Sauerbrey'a:

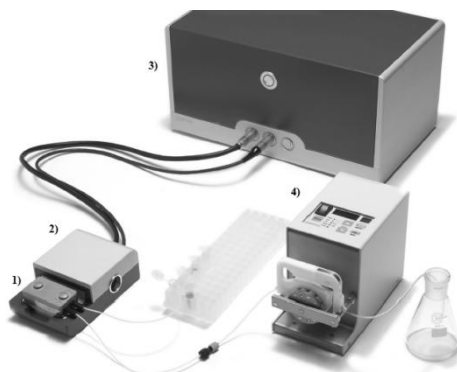
$$\Delta m = -C \frac{\Delta f}{n}$$

C jest to stała dla kryształu kwarcu, równa $17,7 \text{ ng}/(\text{Hz} \cdot \text{cm}^2)$, n określa numer nadtonu częstotliwości rezonansowej. Adsorpcja molekuł na powierzchni sensora przejawia się spadkiem jego częstotliwości rezonansowej. Model Sauerbrey'a jest słuszny tylko dla cienkich, sztywnych warstw adsorpcyjnych. W przypadku warstw miękkich i sprężystych konieczne jest zastosowanie modelu sprężysto-elastycznego Voigta.

Metoda QCM-D obok pomiaru częstotliwości, umożliwia także pomiar dysypacji energii (ΔD), związanej z właściwościami lepkosprężystymi zaadsorbowanej warstwy⁷. Wzrost ΔD świadczy o utworzeniu na powierzchni sensora miękkiej, elastycznej warstwy, podczas gdy niewielka zmiana dysypacji energii wskazuje na powstanie sztywnego filmu.

Poza sensorem do głównych elementów układu pomiarowego należą: termostatowana celka pomiarowa, specjalna platforma, w której umieszczona zostaje celka pomiarowa, jednostka elektroniczna oraz pompa perystaltyczna (Ryc. 3).

⁷ K. Marx, *Quartz Crystal Microbalance: A Useful Tool for Studying Thin Polymer Films and Complex Biomolecular Systems at the Solution-Surface Interface*, "Biomacromolecules" 2003, No. 4 (5), s. 1099–1120.



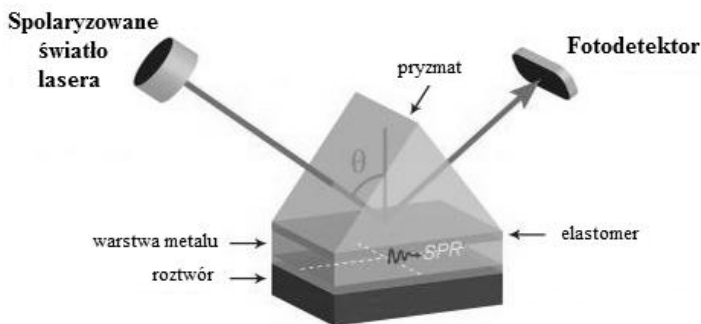
Ryc. 3. Układ pomiarowy QCM-D Q-Sense E1, 1) termostatowana celka QFM 401, 2) platforma QCP 101, 3) jednostka elektroniczna QE 401, 4) pompa perystaltyczna
Źródło: Broszura Q-Sense, 2014.

Dzięki licznym zaletom, jakie posiada metoda QCM-D, znalazła ona zastosowanie w monitorowaniu procesu adsorpcji układów o znaczeniu biologicznym, w tym białek. Technika ta pozwala na badanie właściwości strukturalnych zaadsorbowanych cząsteczek, określanie ich orientacji oraz konformacji. Nie bez znaczenia jest również bardzo duża różnorodność substancji, które mogą być nanoszone na sensor w postaci cienkich filmów. QCM-D umożliwia zbadanie wpływu wielu czynników, takich jak: pH, siła jonowa oraz stężenie, na ilość zaadsorbowanych molekuł. Pomiar prowadzony jest w czasie rzeczywistym. Ponadto, technikę tę można sprzęgać z innymi metodami, takimi jak elipsometria czy mikroskopia fluorescencyjna.

POWIERZCHNIOWY REZONANS PLAZMONÓW (MP-SPR)

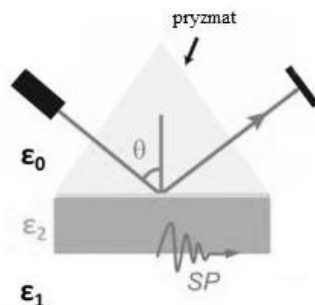
MP-SPR jest kolejną techniką, która obok QCM-D jest stosowana do badania adsorpcji na powierzchniach stałych. Skrót pochodzi od angielskiej nazwy Multi-Parametric Surface Plasmon Resonance. Metoda ta wykorzystuje zjawisko powierzchniowego rezonansu plazmonów i umożliwia badanie procesu adsorpcji na powierzchniach wykonanych z metalu.

Efekt powierzchniowego rezonansu plazmonów zachodzi na powierzchni specjalnych chipów, zwanych sensorami. p-spolaryzowane światło pada pod odpowiednim kątem, tak zwanym kątem rezonansowym, na powierzchnię metalu znajdującą się pomiędzy dwoma ośrodkami o różnej gęstości optycznej. Rolę ośrodka o większej gęstości optycznej pełni pryzmat, z kolei ośrodkiem o mniejszej gęstości optycznej jest roztwór cząstek ulegających adsorpcji (Ryc. 4).



Ryc. 4. Powierzchniowy rezonans plazmonów
Źródło: Broszura BioNavis, 2014.

Wiązka światła, padając na powierzchnię sensora pod odpowiednim kątem rezonansowym, oddziałuje z chmurami swobodnych elektronów danego metalu, wynikiem czego jest wzbudzenie tak zwanych plazmonów powierzchniowych. W warunkach rezonansu plazmony pochłaniają pewną ilość energii padającej fali świetlnej, co prowadzi do zmniejszenia energii fali odbitej. Wzbudzenie plazmonów powierzchniowych w opisany sposób jest zgodne z tak zwaną konfiguracją Kretschmanna, przedstawioną na Ryc. 5.



Ryc. 5. Konfiguracja Kretschmanna
Źródło: Broszura BioNavis, 2014.

Powierzchniowy rezonans plazmonów jest niezwykle czuły na zmiany współczynnika refrakcji ośrodka optycznie rzadszego. Każda, nawet najmniejsza zmiana tego współczynnika oznacza modyfikację warunków powierzchniowego rezonansu plazmonów, powodując zmianę intensywności światła odbitego, widoczną na sensogramie sygnału SPR.

Sensory są kluczowymi elementami układów SPR. Są zbudowane ze szkła kwarcowego, pokrytego cienką warstwą metalu wykazującego efekt plazmonowy, tj. złota, srebra, glinu, miedzi, platyny czy palladu. Powierzchnię sensora można także modyfikować innymi związkami, takimi jak tlenek krzemu, tytanu czy glinu, karboksylany, aminy, biotyna, karboksymetylodekstran (CMD) czy disiarczki.

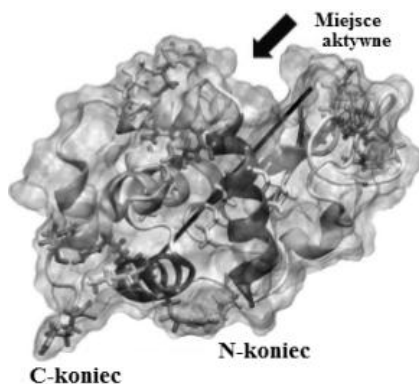
Metoda powierzchniowego rezonansu plazmonów ma bardzo szerokie zastosowanie. Ogromną zaletą są pomiary prowadzone w czasie rzeczywistym, dzięki czemu możliwe jest określenie kinetyki procesu adsorpcji. Metoda MP-SPR umożliwia także wyznaczenie współczynnika refrakcji, określenie grubości zaadsorbowanego filmu oraz wyznaczenie ilości adsorbatu na powierzchni sensora. Powierzchniowy rezonans plazmonów pozwala monitorować zmiany oddziaływań w układach białko-białko, białko-ligand czy komórka-białko. Ponadto, bardzo wysoka czułość sprawia, że MP-SPR jest jedną z najdokładniejszych metod służących do badania procesów zachodzących na powierzchniach stałych.

LIZOZYM (LSZ)

Lizozym jest enzymem wchodzącym w skład tak zwanych hydrolaz glikozydowych. Katalizuje rozpad wiązań β -1,4-glikozydowych pomiędzy N-acetyloglukozaminą a kwasem N-acetylomuraminowym. Substancje te znajdują się w muraminie, będącej peptydoglikanem, budującym ściany komórkowe niektórych bakterii⁸. Dzięki takim właściwościom lizozym wykazuje działanie antybakteryjne. Enzym ten występuje w większości wydzielin, jak również w płynach ustrojowych, narządach czy tkankach, zarówno ludzkich, i zwierzęcych. LSZ wchodzi w skład śliny i łez. Bywa nazywany własnym antybiotykiem ciała. Jednym z głównych źródeł tego białka jest białko jaja kurzego, zawierające około 3,5% lizozymu⁹. Dzięki temu stało się najważniejszym surowcem służącym do pozyskiwania enzymu na skalę przemysłową.

⁸ T. Nezu, T. Masuyama, K. Sasaki, S. Saitoh, M. Taira, Y. Araki, *Effect of pH and Addition of Salt on the Adsorption Behavior of Lysozyme on Gold, Silica, and Titania Surfaces Observed by Quartz Crystal Microbalance with Dissipation Monitoring*, "Dental Materials Journal" 2008, No. 27 (4), s. 573–580.

⁹ G. Sener, E. Ozgura, E. Yilmaza, L. Uzuna, R. Sayc, A. Denizlia, *Quartz crystal microbalance based nanosensor for lysozyme detection with lysozyme imprinted nanoparticles*, "Biosensors and Bioelectronics" 2010, No. 26 (2), s. 815–821.



Ryc. 6. Struktura cząsteczki lizozymu

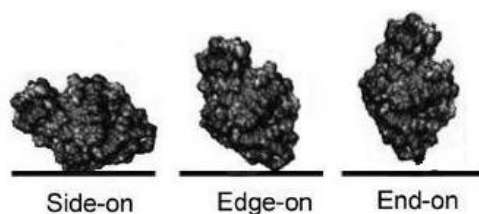
Źródło: K. Kubiak, P.A. Mulheran, *Molecular Dynamics Simulations of Hen Egg White Lysozyme Adsorption at a Charged Solid Surface*, „Journal of Physical Chemistry B” 2009, nr 113 (36), s. 12189–12200.

Strukturę lizozymu przedstawiono na Ryc. 6. Cząsteczka tego enzymu zbudowana jest ze 129 aminokwasów, tworzących pojedynczy łańcuch polipeptydowy. Jego masa cząsteczkowa wynosi 14,32 kDa. LSZ kształtem przypomina elipsoidę o rozmiarach 4,5 x 3,0 x 3,0 nm. Struktura natywna jest stabilizowana dzięki obecności czterech mostków siarczkowych, zapewniających wysoką stabilność termiczną enzymu. Miejsce aktywne enzymu, bezpośrednio zaangażowane w reakcje enzymatyczne, stanowią kwas glutaminowy 35 i kwas asparaginowy 52. Na powierzchni cząsteczki znajdują się grupy polarne, decydujące o jej hydrofilowym charakterze, a we wnętrzu występują grupy hydrofobowe. Powoduje to występowanie wokół cząsteczki lizozymu otoczki hydratacyjnej, która ma grubość około 0,35 nm¹⁰.

Elipsoidalne cząsteczki lizozymu, adsorbując się na powierzchni, mogą przybierać trzy różne orientacje, określane jako: *side-on*, gdy kąt pomiędzy długą osią białka a powierzchnią mieści się w zakresie 0°–30°, *end-on*, gdy kąt ten wynosi od 61° do 90°, oraz *edge-on*, który stanowi stan pośredni pomiędzy *side-on* i *end-on*, długa oś lizozymu tworzy wówczas z powierzchnią kąt z zakresu 31°–60° (Ryc. 7)¹¹.

¹⁰ G. Ślósarek, *Badania właściwości fizyko-chemicznych lizozymu za pomocą metod fizycznych opartych na rozpraszaniu promieniowania*, „Na Pograniczu Chemii i Biologii” 2005, t. 13, s. 545–568.

¹¹ K. Kubiak-Ossowska, P. A. Mulheran, *Mechanism of Hen Egg White Lysozyme Adsorption on a Charged Solid Surface*, “Langmuir” 2010, No. 26 (20), s. 15954–15965.



Rys.7: Orientacje cząsteczki LSZ na powierzchni adsorpcyjnej
Źródło: Opracowanie własne.

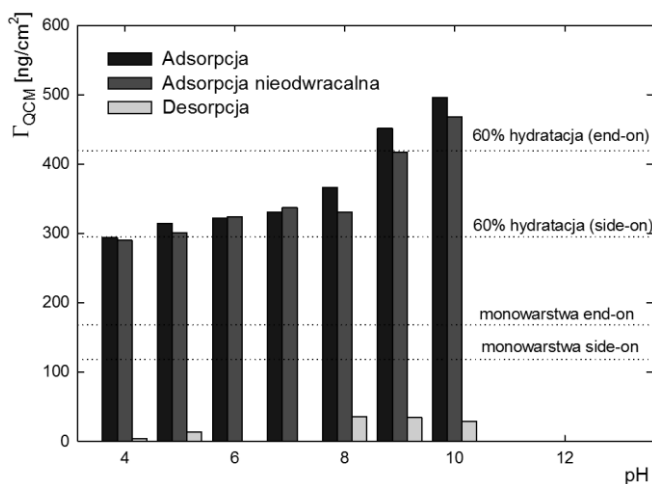
ADSORPCJA LIZOZYMU – METODA QCM-D

Stosując metodę QCM-D, zbadano efektywność procesu adsorpcji LSZ na powierzchni złota w zależności od pH roztworu. Badania prowadzono dla zakresu pH od 4,0 do 10,0. Wszystkie pomiary przeprowadzono, stosując mikrowagę E1 firmy Q-sense.

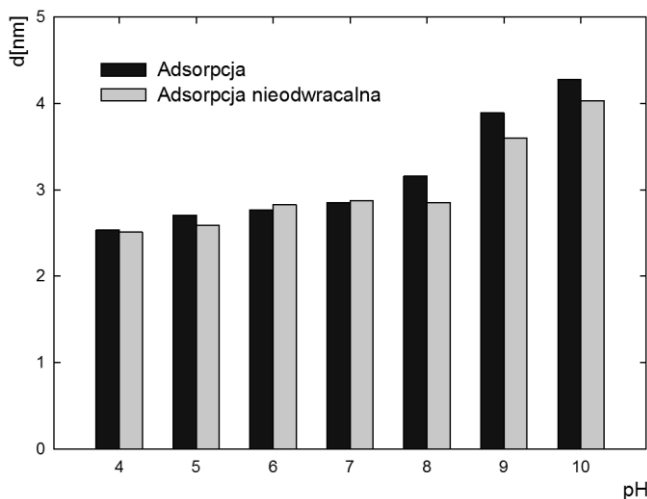
Przeanalizowano zmiany masy oraz grubości warstw adsorpcyjnych lizozymu dla kilku wartości pH roztworu. Otrzymane wyniki przedstawiono na Ryc. 8 i 9. Na podstawie przeprowadzonej serii badań można stwierdzić, że adsorpcja LSZ jest bardzo czuła na zmianę pH. Ilość zaadsorbowanego białka na powierzchni adsorpcyjnej zmienia się stopniowo, od 300 ng/cm² dla pH=4,0 do 500 ng/cm² dla pH=10,0.

Z literatury wiadomo, że cząsteczka LSZ jest naładowana dodatnio, a ładunek powierzchniowy maleje wraz ze wzrostem pH roztworu¹². Punkt izoelektryczny LSZ występuje w pH 11,0. W pH=4,0 cząsteczka LSZ posiada najwyższy ładunek dodatni. Podczas adsorpcji w tych warunkach cząsteczki LSZ będą się silnie odpychać. Odpychające oddziaływania pomiędzy dodatnio naładowanymi cząsteczkami białka w niskim zakresie pH są dominujące w stosunku do oddziaływania białka z ujemnie naładowaną powierzchnią adsorpcyjną. Dlatego w zakresie pH 4,0–6,0 obserwuje się niewielki stopień upakowania cząsteczek na powierzchni adsorpcyjnej. Wraz ze wzrostem pH stopniowo maleje dodatni ładunek cząsteczek LSZ. Powoduje to osłabienie oddziaływań pomiędzy cząsteczkami LSZ i wzrost ilości cząsteczek zaadsorbowanych na powierzchni. Dlatego dla wyższych wartości pH, w zakresie 7,0–10,0, upakowanie cząsteczek w warstwie adsorpcyjnej zwiększa się. Na tej podstawie można wnioskować, iż to oddziaływania elektrostatyczne decydują o strukturze powstającej warstwy adsorpcyjnej.

¹² B. Jachimska, A. Kozłowska, A. Pajor-Świerzy, *Protonation of Lysozymes and Its Consequences for the Adsorption onto a Mica Surface*, "Langmuir" 2012, No. 28 (31), s. 11502–11510.



Ryc. 8. Ilość zaadsorbowanego LSZ na powierzchni Au metodą QCM-D
Źródło: Opracowanie własne.



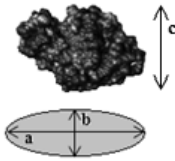
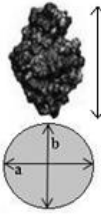
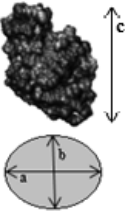
Ryc. 9. Grubość warstw LSZ na powierzchni Au wyznaczona metodą QCM-D
Źródło: Opracowanie własne.

Znając kształt, wielkość oraz uwzględniając możliwe orientacje cząsteczek LSZ na powierzchni, obliczono nadwyżkę powierzchniową Γ [ng/cm²], którą można wyrazić, stosując zależność:

$$\Gamma = \frac{M_w}{A_p A_v} \Theta$$

M_w [g/mol] to masa molowa białka, A_v to stała Avogadra ($=6,022 \cdot 10^{23}$ /mol), A_p to powierzchnia rzutu białka¹³. Stopień pokrycia powierzchniowego Θ przyjęto na podstawie teorii RSA (Random Sequential Adsorption). Maksymalny stopień pokrycia, Θ^{RSA} dla wybranych orientacji cząsteczki LSZ przedstawiono w Tabeli 2. Na podstawie tych obliczeń można skorelować wartości teoretyczne z wartościami nadwyżek powierzchniowych otrzymanych doświadczalnie, stosując metodę QCM-D oraz MP-SPR dla kilku wybranych struktur monowarstwy LSZ.

Tab. 2. Masa monowarstw lizozymu dla różnych orientacji

Orientacja	side-on	end-on	edge-on
	 $a = 4,5 \text{ nm}$ $b = 3,0 \text{ nm}$ $c = 3,0 \text{ nm}$	 $a = b = 3,0 \text{ nm}$ $c = 4,5 \text{ nm}$	 $a = 3,2 \text{ nm}$ $b = 3,0 \text{ nm}$ $c = 3,2 \text{ nm}$
$A_p \text{ [nm}^2\text{]}$	10,59	7,07	7,49
$\lambda = b/a^*$	0,67	1,00	0,94
$\Theta^{RSA} \text{ [14]}$	0,577	0,547	0,558
$\Gamma_{\max} \text{ [ng/cm}^2\text{]}$	129,38	183,72	176,91

¹³ M. Sander, M. Madliger, R. P. Schwarzenbach, *Adsorption of transgenic insecticidal Cry1Ab protein to SiO₂. 1. Forces driving adsorption*, „Environmental Science Technology” 2010, No. 44 (23), s. 8870–8876.

Γ_{H_2O} [ng/cm ²]	20%	161,71	229,65	221,14
	40%	215,64	306,20	294,85
	60%	323,46	459,31	442,27
	80%	646,91	918,61	884,54

* stosunek osi b/a rzutu cząsteczki na powierzchni

Źródło: Opracowanie własne.

Cząsteczka LSZ to elipsoida o wymiarach 3 nm x 3 nm x 4,5 nm¹⁴. Stopień wydłużenia cząsteczki (stosunek najdłuższej osi cząsteczki do najkrótszej) nie jest zbyt duży i wynosi 1,5. Ze względu na swój kształt cząsteczka LSZ może przyjmować różne orientacje na powierzchni adsorpcyjnej.

Dla wszystkich orientacji obliczono parametr λ . Wartość tego parametru wpływa na pokrycie powierzchniowe Θ^{RSA} , którego wartość, zgodnie z teorią RSA, w przypadku cząsteczek elipsoidalnych zmienia się w zakresie 0,53–0,58¹⁵. Powierzchnia rzutu cząsteczki (A_p) jest największa dla orientacji *side-on*. Pokrycie powierzchniowe Θ^{RSA} wynosi wówczas 57,7%. Przy tym ułożeniu powierzchnia kontaktu cząsteczki LSZ z powierzchnią adsorpcyjną jest największa. Grubość warstwy w tym przypadku jest determinowana przez oś c cząsteczki, wynoszącą w tym przypadku 3,0 nm. Xu¹⁶, który badał adsorpcję LSZ na powierzchni krzemu z zastosowaniem metody QCM-D oraz interferometrii polaryzacyjnej, stwierdził, iż przy orientacji *side-on* w wyniku oddziaływań z powierzchnią adsorpcyjną następuje deformacja cząsteczki LSZ i grubość badanych warstw jest rzędu 2,5 nm. W przypadku orientacji *end-on* monowarstwa będzie miała największą grubość, ponieważ oś c wynosi wtedy 4,5 nm.

Na podstawie obliczeń wiadomo, że dla monowarstwy o orientacji *side-on* Γ_{max} wynosi 129 ng/cm², a dla orientacji *end-on* jest to 184 ng/cm². Nadwyżka powierzchniowa otrzymana metodą QCM-D jest w całym zakresie pH zdecydowanie wyższa od obliczonych wartości dla obu rodzajów monowarstw (linie

¹⁴ K. Kubiak-Ossowska, P. A. Mulheran, *Mechanism of Hen Egg White Lysozyme Adsorption on a Charged Solid Surface*, "Langmuir" 2010, nr 26 (20), s. 15954–15965.

¹⁵ J. D. Sherwood, *Random sequential adsorption of lines and ellipses*, "Journal of Physics A: Mathematical and General" 1990, No. 23 (13), s. 2827–2833.

¹⁶ K. Xu, M. M. Ouburai, M. E. Welland, *A comprehensive study of lysozyme adsorption using dual polarization interferometry and quartz crystal microbalance with dissipation*, "Biomaterials" 2012, No. 34 (5), s. 1461–1470.

przerywane na Ryc. 8). Porównanie danych obliczeniowych i eksperymentalnych wskazuje, iż warstwa zaadsorbowana na powierzchni sensora QCM zawiera aż 60% wody. W zakresie pH 4,0–7,0 otrzymane wartości Γ_{QCM} wynoszą od 300 ng/cm² do 330 ng/cm². Dla tego zakresu pH wyniki QCM sugerują występowanie orientacji *side-on* cząsteczki LSZ na powierzchni złota. Dla wysokich pH 9,0–10,0 otrzymano wartości Γ_{QCM} wynoszące odpowiednio 450 ng/cm² oraz 496 ng/cm². Wyższe wartości Γ_{QCM} świadczą o zmianie orientacji cząsteczki LSZ na powierzchni.

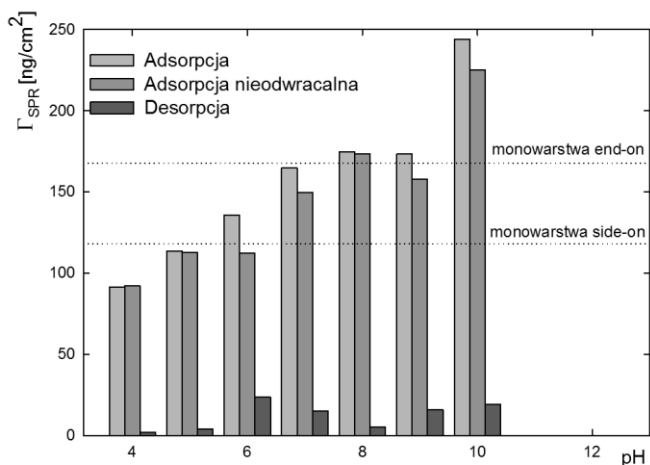
Podsumowując wyniki QCM-D, można stwierdzić, że dla niskich wartości pH obserwuje się orientację *side-on* cząsteczki LSZ, podczas gdy dla wyższych pH następuje reorientacja do ułożenia *end-on*, co objawia się ponadto zmianą grubości tworzonej warstwy.

Na podstawie przeprowadzonych badań można wnioskować, iż adsorpcja LSZ na powierzchni złota jest procesem nieodwracalnym. Proces desorpcji zachodzi w niewielkim stopniu (Ryc. 8) i mieści się w granicach kilkunastu procent (1,37% dla pH=4,0; 9,69% dla pH=8,0). W tych warunkach LSZ trwale adsorbuje się na powierzchni sensora w całym zakresie pH.

ADSORPCJA LIZOZYMU – METODA MP-SPR

Efektywność procesu adsorpcji LSZ na powierzchni złota zbadano dodatkowo, stosując metodę MP-SPR, która jest komplementarna do metody QCM-D. Badania przeprowadzono dla zakresu pH od 4,0 do 10,0. Wszystkie pomiary wykonano z zastosowaniem aparatu MP-SPR Navi™200 firmy BioNavis. Przeprowadzono serię pomiarów analogiczną do serii wykonanej z zastosowaniem metody QCM-D.

Efektywność procesu adsorpcji LSZ na powierzchni złota zbadano dodatkowo, stosując metodę MP-SPR, która jest komplementarna do metody QCM-D. Badania przeprowadzono dla zakresu pH od 4,0 do 10,0. Wszystkie pomiary wykonano z zastosowaniem aparatu MP-SPR Navi™200 firmy BioNavis. Przeprowadzono serię pomiarów analogiczną do serii wykonanej z zastosowaniem metody QCM-D.



Ryc. 10. Ilość zaadsorbowanego LSZ na powierzchni Au metodą MP-SPR
Źródło: Opracowanie własne.

Wartości otrzymane przykładowo dla pH 5,0 oraz 6,0 wynoszą odpowiednio $\Gamma_{\text{SPR}} = 113 \text{ ng/cm}^2$ oraz 135 ng/cm^2 i są zbliżone do wartości teoretycznej nadwyżki powierzchniowej dla orientacji *side-on* równej 129 ng/cm^2 . Dla wyższych pH (w zakresie 7,0–9,0) otrzymane eksperymentalnie wartości są niemalże równe teoretycznej wartości Γ_{max} dla orientacji *end-on*. Niewielkie różnice w wartości Γ_{max} dla orientacji *edge-on* oraz *end-on* utrudniają jednoznaczne określenie ułożenia cząsteczki. Badania dynamiki molekularnej wskazują na orientację *edge-on*. Jest to optymalne ułożenie LSZ na powierzchni, chociażby z uwagi na moment dipolowy cząsteczki, który wskazuje na wysoką heterogeniczność rozkładu ładunku powierzchniowego cząsteczki LSZ¹⁷.

Analiza otrzymanych wyników (Ryc. 10) pozwala wyciągnąć podobne wnioski, jak w przypadku badań metodą QCM-D. Ilość molekuł LSZ zaadsorbowana na powierzchni sensora zmienia się w zależności od pH roztworu. Orientacja *side-on* występuje dla niskich wartości pH, kiedy oddziaływania białko-białko są najsilniejsze. Dla wyższych pH słabną odpychające oddziaływania pomiędzy molekułami LSZ i białko zmienia swoją orientację na powierzchni. Skutkuje to zwiększeniem stopnia upakowania powierzchni adsorpcyjnej. Różnica pomię-

¹⁷ K. Kubiak, P. A. Mulheran, *Molecular Dynamics Simulations of Hen Egg White Lysozyme Adsorption at a Charged Solid Surface*, "Journal of Physical Chemistry B" 2009, No. 113 (36), s. 12189–12200.

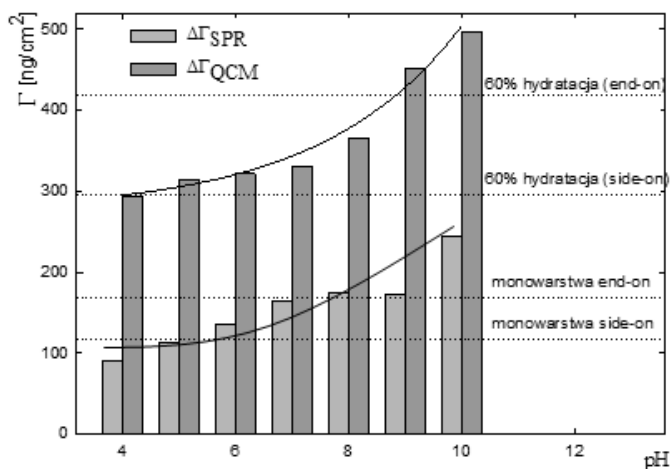
dzy wartościami nadwyżek powierzchniowych otrzymanych dla danych wartości pH metodami QCM-D i SPR potwierdza 60% hydratację warstw QCM-D.

Desorpcja białka zachodzi w niewielkim stopniu i przykładowo wynosi 2,14% dla pH=4,0, natomiast 17,40% dla pH=6,0. Zatem badania MP-SPR potwierdziły, iż adsorpcja LSZ na powierzchni złota jest procesem nieodwracalnym, co oznacza, że LSZ w badanych warunkach trwale adsorbuje się na powierzchni złota.

PODSUMOWANIE

Lizozym jest stosunkowo niewielkim białkiem globularnym, niemniej jednak pełni bardzo ważną funkcję. Niszczy ściany komórkowe niektórych bakterii, dzięki czemu działa antybakteryjnie. Ta cenna właściwość doprowadziła do licznych badań, mających na celu poznanie jego zachowania podczas procesu adsorpcji prowadzonego w różnych warunkach. Szeroka wiedza na ten temat pozwoli stosować LSZ do modyfikacji własności przeciwbakteryjnych różnorodnych biomateriałów.

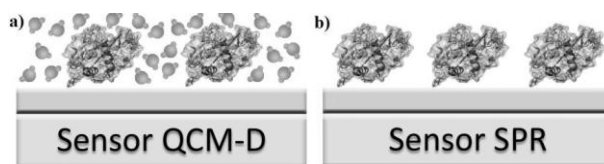
Zbadano efektywność procesu adsorpcji LSZ na powierzchni złota, stosując dwie komplementarne metody, QCM-D oraz MP-SPR. Zestawienie otrzymanych wyników przedstawia Rys.11.



Ryc. 11. Ilość LSZ zaadsorbowana na powierzchni Au z zastosowaniem metody QCM-D oraz MP-SPR

Źródło: Opracowanie własne.

Ilość LSZ zaadsorbowana na powierzchni Au metodą mikrowagi kwarcowej jest w całym zakresie pH dużo większa niż w przypadku metody powierzchniowego rezonansu plazmonów. Porównując otrzymane wyniki, należy pamiętać, iż metoda QCM-D mierzy całkowitą masę zaadsorbowaną na powierzchni sensora. Oznacza to, że uwzględnia cząsteczki wody zaadsorbowane w warstwie adsorpcyjnej. Dlatego też masa otrzymana techniką QCM-D to tak zwana mokra masa. Z kolei metoda MP-SPR mierzy tak zwaną suchą masę, czyli sygnał pochodzący jedynie od zaadsorbowanych na powierzchni sensora cząsteczek LSZ (Ryc. 12). Różnicę pomiędzy $\Delta\Gamma_{\text{QCM-D}}$ a $\Delta\Gamma_{\text{MP-SPR}}$ stanowi ilość wody zlokalizowanej w zaadsorbowanej warstwie. Współczynnik $x = \Delta\Gamma_{\text{QCM-D}} / \Delta\Gamma_{\text{MP-SPR}} \approx 2,5$ oznacza, że stosując metodę QCM-D otrzymano 2,5-razy większą ilość białka niż za pomocą metody MP-SPR.



Ryc. 12. Porównanie metody QCM-D oraz MP-SPR

Źródło: Opracowanie własne.

Przeprowadzone badania pozwoliły określić orientację cząsteczki LSZ w zaadsorbowanej warstwie w zależności od pH roztworu. Przyjęta orientacja jest szczególnie istotna, gdy zaadsorbowane białko jest enzymem. Niewłaściwe ułożenie na powierzchni może znacznie ograniczyć aktywność enzymu i zablokować dostęp liganda do miejsc wiążących¹⁸. Obie metody pokazały, iż adsorbując się na powierzchni złota, cząsteczka LSZ przy niskich wartościach pH przyjmuje orientację *side-on*, z kolei dla wyższych pH jest to orientacja *end-on*. Wykazano silną korelację pomiędzy wartością pH a ładunkiem białka i stopniem upakowania cząsteczek w warstwie adsorpcyjnej. Zastosowanie uzupełniających się metod, jakimi są QCM-D oraz MP-SPR, pozwoliło na określenie stopnia hydratacji zaadsorbowanej warstwy, niespotykane dotąd w literaturze. Woda stanowi aż 60% masy zaadsorbowanej na powierzchni sensora. Wiedza na temat efektywności adsorpcji LSZ na powierzchniach stałych pozwoli na tworzenie warstw przeciwbakteryjnych w kontrolowany sposób.

¹⁸ W. Norde, T. A. Horbett, J. L. Brash, *Proteins at Interfaces III State of the Art*, Washington 2012, s. 1–34.

LYSOZYME ADSORPTION – CHARACTERIZATION OF PROTEINS STRUCTURES USING THE QUARTZ CRYSTAL MICROBALANCE WITH DISSIPATION MONITORING AND MULTI-PARAMETRIC SURFACE PLASMON RESONANCE METHODS

ABSTRACT

Lysozyme (LSZ) exhibits strong antibacterial activity against gram-positive bacteria. This property has found practical applications in the medicinal and pharmaceutical industries. Elucidating protein orientation on a nanoscale surface has important implications for integrating proteins into micro- and nano-fabricated devices.

Analysis of conformational changes of proteins by quartz crystal microbalance (QCM-D) and surface plasmon resonance (MP-SPR) was performed. Both methods can be used to study protein adsorption phenomena (adsorbed amount and the thickness of protein layer). A combination of QCM-D and MP-SPR methods makes it possible to draw conclusions about the factors that control the interactions between LSZ and the surface of gold. pH strongly affects the effectiveness of LSZ adsorption onto the surface and leads to orientations changes of protein on the surface. The highest adsorption value was attained near the I.E.P. This data clearly indicates that electrostatic interactions are a driving force for LSZ adsorption and significantly affect the topography of layers formed on the surface. Furthermore, these measurements show high hydration (60%) of LSZ layer on surface of gold.

KEYWORDS

adsorption, QCM-D, MP-SPR, Lysozyme

BIBLIOGRAFIA

1. Deligianni D. D., Katsala N., Ladas S., Sotiropoulou D., Amedee J., Missirlis Y. F., *Effect of surface roughness of the titanium alloy Ti-6Al-4V on human bone marrow cell response and on protein adsorption*, "Biomaterials" 2001, No. 22.
2. Huang Q., Huang P. M., Violante A. *Soil Mineral Microbe-Organic Interactions: Theories and Applications*, Berlin, Heidelberg 2008.
3. Jachimska B., Kozłowska A., Pajor-Świerzy A., *Protonation of Lysozymes and Its Consequences for the Adsorption onto a Mica Surface*, "Langmuir" 2012, No. 28 (31).
4. Jachimska B., Wasilewska M., Adamczyk Z., *Characterization of Globular Protein Solutions by Dynamic Light Scattering, Electrophoretic Mobility, and Viscosity Measurements*, "Langmuir" 2008, 24 (13).
5. Kubiak K., Mulheran P. A., *Molecular Dynamics Simulations of Hen Egg White Lysozyme Adsorption at a Charged Solid Surface*, "Journal of Physical Chemistry B" 2009, No. 113 (36).
6. Kubiak-Ossowska K., Mulheran P. A., *Mechanism of Hen Egg White Lysozyme Adsorption on a Charged Solid Surface*, "Langmuir" 2010, No. 26 (20).
7. Marx K., *Quartz Crystal Microbalance: A Useful Tool for Studying Thin Polymer Films and Complex Biomolecular Systems at the Solution-Surface Interface*, "Biomacromolecules" 2003, No. 4 (5).

8. Masel R. I., *Principles of adsorption and reaction on solid surfaces*, "Wiley Series in Chemical Engineering", 1st edition, New York 1996.
9. Nezu T., Masuyama T., Sasaki K., Saitoh S., Taira M., Araki Y., *Effect of pH and Addition of Salt on the Adsorption Behavior of Lysozyme on Gold, Silica, and Titania Surfaces Observed by Quartz Crystal Microbalance with Dissipation Monitoring*, "Dental Materials Journal" 2008, No. 27 (4).
10. Norde W., Horbett T. A., Brash J. L., *Proteins at Interfaces III State of the Art*, Washington 2012.
11. Norde W., MacRitchie F., Nowicka G., Lyklema J., *Protein adsorption at solid-liquid interfaces: Reversibility and conformation aspects*, "Journal of Colloid and Interface science" 1986, No. 112 (2).
12. Sander M., Madliger M., Schwarzenbach R. P., *Adsorption of transgenic insecticidal Cry1Ab protein to SiO₂. 1. Forces driving adsorption*, "Environmental Science Technology" 2010, No. 44 (23).
13. Sener G., Ozgura E., Yilmaza E., Uzuna L., Sayc R., Denizlia A., *Quartz crystal microbalance based nanosensor for lysozyme detection with lysozyme imprinted nanoparticles*, "Biosensors and Bioelectronics" 2010, nr 26 (2).
14. Sherwood J. D., *Random sequential adsorption of lines and ellipses*, "Journal of Physics A: Mathematical and General" 1990, No. 23 (13).
15. Ślósarek G., *Badania właściwości fizyko-chemicznych lizozymu za pomocą metod fizycznych opartych na rozpraszaniu promieniowania*, „Na pograniczu chemii i biologii” 2005, t. 13.
16. Xu K., Ouberaï M. M., Welland M. E., *A comprehensive study of lysozyme adsorption using dual polarization interferometry and quartz crystal microbalance with dissipation*, "Biomaterials" 2012, No. 34 (5).

AGNIESZKA PASTUŁA

(TECHNISCHE UNIVERSITÄT MÜNCHEN)

RELACJA Z MIĘDZYNARODOWEGO KONGRESU
17TH INTERNATIONAL AEK CANCER CONGRESS,
20–22 MARCA 2013 ROKU

SŁOWA KLUCZOWE

nowotwory, przerzuty, mikrośrodowisko nowotworu

INFORMACJE O AUTORCE

Agnieszka Pastuła
Klinikum rechts der Isar
Technische Universität München
e-mail: agnieszka.pastula@tum.de

W dniach 20–22 marca 2013 roku w Heidelbergu odbył się siedemnasty międzynarodowy kongres poświęcony tematyce nowotworów (17th International AEK Cancer Congress). Podczas kongresu omawiano najnowsze doniesienia z następujących tematów: genetyka i epigenetyka, modelowanie onkogennych szlaków sygnałowych, heterogeniczność nowotworów (szczególnie w odniesieniu do raka piersi) oraz przerzuty. Poza tym zakres tematyczny objął mikrośrodowisko nowotworu (interakcje komórek nowotworowych z komórkami stromy) oraz działanie exosomów, czyli mikroskopijnej wielkości pęcherzyków służących do komunikacji pomiędzy komórkami. W niniejszym sprawozdaniu omówione zostaną tylko wybrane prelekcje.

Inwazyjność i zdolność komórek nowotworowych do tworzenia przerzutów jest jednym z głównych problemów w walce z rakiem. Modele eksperymentalne oraz metody badań migracji i przerzutów komórek nowotworowych zostały

omówione przez prof. Petera Friedla (Holandia). Zwrócił on uwagę na różnice pomiędzy standardową hodowlą komórkową (komórki hodowane w szalkach) a trójwymiarową hodowlą (z użyciem macierzy pozakomórkowej), przy czym ta ostatnia bardziej przypomina sytuację, jaka panuje w organizmie. Ciekawostką jest, że komórki nowotworowe mogą poruszać się nie tylko pojedynczo, ale też grupami (tzw. ruch kolektywny).

Przerzutowanie to także obszar zainteresowań badawczych dr Janine Erler (Dania). Jednak jej inspiracją jest rola składników macierzy pozakomórkowej (ang. ECM, *extracellular matrix*) w procesie tworzenia przerzutów. Podczas kongresu dr Erler przedstawiła badania pokazujące, iż wysoka ekspresja białka LOX (ang. *lysosyl oxidase*) w obrębie guza koreluje z obecnością przerzutów u pacjentów i negatywnie koreluje z przeżywalnością pacjentów. Funkcją białka LOX jest tworzenie wiązań krzyżowych w kolagenie. Dr Erler wykazała, że zahamowanie LOX w modelach badawczych redukuje wzrost nowotworu oraz zmniejsza prawdopodobieństwo wystąpienia przerzutów.

W onkologii nierzadko zdarza się, że przerzuty pojawiają się wiele lat po wycięciu guza pierwotnego (np. w raku piersi). Wskaźnikiem wystąpienia przerzutów może być obecność we krwi pacjenta tzw. krążących komórek nowotworowych (ang. *circulating tumor cells*, CTCs). Podczas kongresu temat ten przedstawił prof. Klaus Pantel (Niemcy). CTCs to komórki nowotworowe, które odczepiły się od guza i dostały się do układu krwionośnego. CTCs mogą wykazywać oporność na chemioterapię. Prof. Pantel omówił metodę izolacji krążących komórek nowotworowych, polegającą na wychwytywaniu CTCs przez kulki magnetyczne pokryte przeciwciałem skierowanym przeciwko cząsteczce EpCAM. W przyszłości metoda ta mogłaby być wykorzystana do monitorowania pacjentów z nowotworami w celu wyselekcjonowania grupy pacjentów z podwyższonym ryzykiem wystąpienia przerzutów i zastosowania odpowiedniej terapii.

Punktem kulminacyjnym zjazdu były wykłady dwóch wyjątkowych gości, światowej sławy naukowców: dr Miny Bissell (Lawrence Berkley National Laboratory, Berkley) oraz prof. Roberta Weinberga (Whitehead Institute for Biomedical research, MIT, Cambridge MA). Prof. Robert Weinberg jest współzałożycielem słynnego instytutu Whitehead Institute for Biomedical Research. Na świecie prof. Weinberg jest znany jako współodkrywcą pierwszego ludzkiego onkogenu Ras (onkogen to gen, którego działanie prowadzi do niekontrolowanego podziału komórki i wzrostu guzów) i pierwszego genu supresorowego Rb (zapobiega podziałowi komórki, zmutowany w wielu typach nowotworów). Podczas prelekcji prof. Weinberg przedstawił badania dotyczące procesu EMT (ang. *epithelial-to-mesenchymal transition*), dzięki któremu komórka nowotworowa uzyskuje zdolność do migrowania, co sprzyja tworzeniu przerzutów. Nie spodziewanie zespół prof. Weinberga odkrył, że komórki nowotworowe ulegające programowi EMT wykazują właściwości komórek macierzystych (tzw. nowotworowe komórki macierzyste). W onkologii nie jest to korzystne, ponie-

waż komórki macierzyste wykazują oporność na terapię przeciwnowotworowe. Krótko mówiąc, te komórki nowotworowe, które ulegają procesowi EMT, mogłyby przetrwać okres terapii i w późniejszym czasie przyczynić się do nawrotu choroby. Zespół Weinberga wraz z zespołem doktora Erica Landera (Broad Institute) odkryli, że lek o nazwie salinomycyna skutecznie niweluje nowotworowe komórki macierzyste raka piersi. Po wykładzie prof. Weinberg spotkał się z młodymi naukowcami (głównie doktorantami pochodzącymi z różnych krajów). Dyskutowano o EMT, badaniach dotyczących nowotworów oraz podejmowano tematy ogólne ze świata nauki.

W badaniach nad nowotworami zazwyczaj główną uwagę poświęca się samej komórce rakowej, choć wyniki ostatnich lat coraz bardziej wskazują na bardzo ważną rolę mikrośrodowiska w procesie rozwoju nowotworu. W skład mikrośrodowiska wchodzi między innymi macierz pozakomórkowa, fibroblasty, komórki immunologiczne, komórki endotelialne. Niektórzy nawet porównują guz do organu. Obecnie prowadzi się też badania przedkliniczne i kliniczne mające na celu opracowanie terapii przeciwnowotworowej, której celem jest mikrośrodowisko nowotworu. Dr Mina Bissell jest pionierką badań nad rolą macierzy pozakomórkowej i innych elementów mikrośrodowiska w regulacji fizjologii komórki, a w szczególności komórek raka piersi. Podczas kongresu dr Bissell przedstawiła całokształt swojej pracy naukowej. Od wielu lat znany jest fakt, że wirus mięsaka Rousa jest odpowiedzialny za rozwój nowotworu u osobników dorosłych drobiu. W latach osiemdziesiątych ubiegłego wieku dr Bissell wykazała, że wstrzyknięcie tego samego wirusa do ptasiego embrionu nie wywołuje procesu nowotworzenia. W przeciwieństwie do tego komórki wyizolowane z miejsca iniekcji i hodowane w szalkach podlegały procesowi kancerogenezy. Na podstawie tych badań dr Bissell wywnioskowała, że musi być coś w mikrośrodowisku, co kontroluje rozwój komórki nowotworowej. Późniejsze badania dr Bissell skoncentrowane były wokół nowotworu piersi. Jako model badawczy wykorzystuje ona trójwymiarową hodowlę komórek gruczołu piersiowego z zastosowaniem macierzy przypominającej naturalną ECM. Badania dr Bissell wykazały, że macierz pozakomórkowa odgrywa ogromną rolę w procesach takich jak polaryzacja, migracja i podział komórki, jak również w regulacji ekspresji genów komórki. Dr Bissell wierzy, że manipulacje mikrośrodowiskiem mogą pomóc w zahamowaniu rozprzestrzeniania się nowotworu. Jej eksperymenty pokazały, że na przykład komórka nowotworowa po zablokowaniu receptora integrynowego $\beta 1$ zachowuje się podobnie do komórki normalnej.

Konkludując, kongres dostarczył niesamowitych wrażeń z badań prowadzonych w dziedzinie nowotworów. Poza wykładami zaproszonych gości kilku młodych naukowców (wcześniej wyselekcjonowanych na podstawie nadesłanych abstraktów) zaprezentowało wyniki swoich badań. Kongres był zatem wspaniałą okazją do interakcji młodych naukowców ze słynnymi naukowcami oraz do nawiązania współpracy pomiędzy różnymi ośrodkami naukowymi.



Fot. 1. Dr Mina Bissell podczas wykładu
 Fot. 2. Prof. Robert Weinberg (po lewej)
 Fot. 3. Prof. Robert Weinberg w gronie doktorantów
 Fot. 4. Publiczność

MICHAŁ PŁOTEK, KAROL DUDEK

(UNIWERSYTET JAGIELLOŃSKI)

„OSTATNI DZWONEK PRZED MATURĄ” –
WARSZTATY MATURALNE

SŁOWA KLUCZOWE

dydaktyka chemii, polska matura, egzaminy

INFORMACJE O AUTORACH

Michał Płotek
Zakład Chemii Nieorganicznej
Uniwersytet Jagielloński
e-mail: plotek@chemia.uj.edu.pl

Karol Dudek
Zakład Dydaktyki Chemii
Uniwersytet Jagielloński
e-mail: karol.dudek@uj.edu.pl

NARODZINY INICJATYWY
WARSZTATÓW DLA MATURZYSTÓW

Problem właściwego przygotowania uczniów szkół średnich do egzaminu maturalnego budził naszą troskę od czasu, kiedy sami do owego egzaminu przystępowaliśmy. Pomysł zorganizowania kursu przygotowawczego, ułatwiającego właściwe opanowanie materiału z zakresu chemii, wysunął w marcu 2011 roku Karol Dudek. Miesiąc później na Wydziale Chemii UJ zorganizowano spotkanie dla maturzystów, na którym omówiono najczęstsze błędy popeł-



niane przez uczniów w czasie egzaminu maturalnego z chemii, korzystając z corocznych opracowań CKE¹. Na spotkaniu pojawiała się kilkusetosobowa grupa uczniów z całego województwa małopolskiego. Po wykładzie, który dla wszystkich maturzystów przygotował sam pomysłodawca spotkania, uczniowie w mniejszych grupach rozwiązywali specjalnie skonstruowane w tym celu zadania. Pozytywny odbiór, z jakim spotkały się wówczas te jednorazowe zajęcia, skłonił nas do zorganizowania w kolejnym roku szkolnym (2011/2012) całorocznego kursu, składającego się z dziewięciu spotkań, podczas których omawiano kolejne zagadnienia zawarte w podstawie programowej rozszerzonego nauczania chemii w szkołach ponadgimnazjalnych. Od początku w organizację warsztatów włączyli się aktywnie Michał Płotek oraz Tomasz Wichur. Zajęcia odbywały się w soboty i składały się z wykładu, prowadzonego zazwyczaj przez Karola Dudka, oraz zajęć ćwiczeniowych w mniejszych grupach, które prowadzili studenci ostatnich lat studiów chemicznych na Wydziale Chemii UJ. Proces dydaktyczny z woli inicjatora odbywa się w dużej mierze w oparciu o metody podające². Warsztaty cieszyły się ogromnym zainteresowaniem (dziewięćset czterdziestu sześciu zarejestrowanych uczestników), a zaproponowany przez nas sposób „powtórek” przed maturą spotkał się z przychylnymi opiniami środowiska nauczycielskiego:

Zorganizowane po raz pierwszy w roku szkolnym 2010/11 i kierowane do maturzystów warsztaty „Ostatni dzwonek przed maturą” mają szansę bardzo pozytywnie wyróżniać się na rynku edukacyjnym. Maturzyści będą mogli solidnie powtórzyć wiadomości. Warsztatowa forma zajęć, kładąca duży nacisk na indywidualne ćwiczenia, pomoże im sprawdzić się przed egzaminem maturalnym i poprawić umiejętności, na ćwiczenie których nigdy nie ma wystarczającej ilości czasu w szkole.

Fragment opinii o warsztatach przekazanej prowadzącym przez nauczyciela chemii z piętnastoletnim stażem oraz egzaminatora CKE

Opinie takie jak powyższa dodały nam zapału do dalszej pracy. Warsztaty z roku na rok ewoluowały, gdyż zmieniły się także potrzeby uczestników. Oprócz części wykładowej i ćwiczeniowej pojawiła się również część doświadczalna, gdyż wiele szkół nie jest wyposażonych w pracownie chemiczne i uczniowie nie mają okazji obserwować najprostszych reakcji chemicznych objętych programem szkolnym. W oparciu o warsztaty prowadzone przez nas na Wydziale Chemii powstały kolejne inicjatywy, na przykład Ostatni Dzwonek przed maturą z fizyki.

¹ Zob. <http://cke.edu.pl/index.php/egzamin-maturalny-left/informacje-o-wynikach>.

² Podające metody nauczania polegają na przekazywaniu uczniom gotowych wiadomości, logicznie zbudowanych w pewne struktury.

OBECNA FORMA WARSZTATÓW

W mijającym roku (2013/14) w ramach warsztatów dla maturzystów „Ostatni dzwonek przed maturą” odbyło się dziesięć spotkań tematycznych ułożonych z wykorzystaniem standardów edukacyjnych CKE³:

- Podstawy obliczeń chemicznych
- Atom i cząsteczka
- Tlenki, wodorotlenki, kwasy, zasady i sole. Dysocjacja elektrolityczna i hydroliza
- Reakcje i właściwości pierwiastków bloków *s*, *p* i *d*. Reakcje utleniania-redukcji
- Elementy chemii ogólnej – termochemia i statyka
- Elementy chemii ogólnej – kinetyka i elektrochemia
- Węglowodory. Wstęp do jednofunkcyjnych pochodnych węglowodorów
- Jedno- i dwufunkcyjne pochodne węglowodorów
- Wielofunkcyjne pochodne węglowodorów. Stereochemia. Podsumowanie wiadomości z chemii organicznej
- Powtórka z całości materiału. Omówienie najczęstszych błędów pojawiających się w pracach uczniów na egzaminie maturalnym

Warsztaty odbywały się w wybrane soboty roku szkolnego 2013/2014. Każde spotkanie rozpoczynało się wykładem (60–120 minut) wprowadzającym w tematykę omawianą na danych zajęciach. Podczas niektórych spotkań odbyły się dodatkowo pokazy doświadczeń chemicznych wymienianych w podstawie programowej, na bazie których oparte były zadania z arkuszy maturalnych z poprzednich sesji egzaminacyjnych przygotowywanych przez Centralną Komisję Egzaminacyjną. Następnie, po krótkiej przerwie, uczniowie w około dwudziestoosobowych grupach pod opieką i z pomocą prowadzącego rozwiązywali specjalnie ułożone autorskie zadania typu maturalnego. Czas trwania części ćwiczeniowej to dwie do trzech godzin zegarowych. Dodatkowo uczniowie otrzymywali zadania domowe, które rozwiązywali samodzielnie i przynosili na kolejne zajęcia do poprawy. Zadania te były następnie omawiane z podkreśleniem najczęstszych błędów, jakie wyniknęły po analizie rozwiązań oraz dyskusji z uczniami.

Jak już wspomniano, na potrzeby warsztatów „Ostatni dzwonek przed maturą” opracowujemy autorskie zadania, mające zwrócić uwagę uczniów na najczęściej popełniane błędy w czasie egzaminu maturalnego. Staramy się nie tylko kłaść nacisk na rozwijanie wiedzy uczniów z zakresu chemii, ale próbujemy też

³ Informator o egzaminie maturalnym z chemii od 2008 roku: http://cke.edu.pl/images/stories/Inf_mat_od2008/chemia_a.pdf.

udoskonalic umiejętność rozwiązywania zadań o charakterystycznej dla matury formie. Zwracamy uwagę na poprawność zapisu chemicznego, jak i matematycznego rozwiązywania zadań obliczeniowych.

Przykładowe zadanie z arkusza warsztatowego „Atom i cząsteczka”:

Informacje do zadań 4–6

Dane są wzory sumaryczne następujących związków:

HBr, HF, HI, HCl, NaCl, CCl₄

4. Temperatury wrzenia wodorków fluorowców uszeregowanych wg malejącej wartości elektroujemności niemetalu wynoszą odpowiednio: 19,55°C; -85,1°C; -66,8°C; -35,44°C.

Można zauważyć, że wartość temperatury wrzenia wymieniona jako pierwsza jest największa i nie pasuje do tendencji zmian w dalszej części szeregu. Podaj przyczynę takiego stanu rzeczy.

5. Z podanych w informacji wprowadzającej związków wybierz ten, którego cząsteczki mają budowę niepolarną. Narysuj wzór elektronowy cząsteczki tego związku. Podaj liczbę wiązań typu σ i typu π .

6. Temperatura topnienia jednego ze związków wymienionych w informacji wprowadzającej wynosi 801°C. Powyżej tej temperatury związek ten przewodzi prąd elektryczny. Podaj wzór i nazwę systematyczną opisanego związku oraz wzory elementów budujących (wzór elementu budującego) kryształ tego związku.

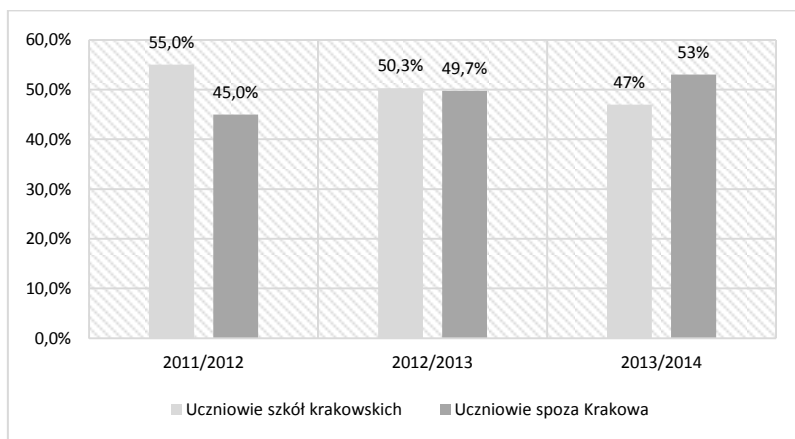
Komentarz:

Zadania te są zgodne z opisem wymagań maturalnych, mogą zatem znaleźć się w arkuszu egzaminacyjnym:

- Zadanie 4 zgodnie z opisem wymagań zakłada, że zdający potrafi: „Przedstawić przyczyny i sposób tworzenia wiązań wodorowych” (standard I, punkt 1b6) oraz „przewidywać właściwości fizykochemiczne substancji, wynikające z rodzaju występujących w nich wiązań” (standard I, punkt 1b7).
- Zadanie 5 zgodnie z opisem wymagań zakłada, że zdający potrafi: „Zapisać [...] wzory elektronowe związków kowalencyjnych [...] z uwzględnieniem wiązań pojedynczych i podwójnych” (standard I, punkt 1b5), „określić kształt prostych cząsteczek związków nieorganicznych i organicznych, wskazując, które z nich są polarne, a które niepolarne” (standard I, punkt 1b4) oraz „określić rodzaje wiązań (wiązania σ , wiązania Π) dla typowych cząsteczek nieorganicznych i organicznych” (standard I, punkt 1b3).

- Zadanie 6 zgodnie z opisem wymagań zakłada, że zdający potrafi: „Zapisywać wzory określające budowę typowych związków jonowych” (standard I, punkt 1b5) oraz „przewidywać właściwości fizykochemiczne substancji, wynikające z rodzaju występujących w nich wiązań” (standard I, punkt 1b7).

Uczestnikami warsztatów dla maturzystów są zazwyczaj uczniowie klas trzecich liceów ogólnokształcących (96%). Zdarzają się jednak i tacy, którzy maturę raz już zdawali, ale chcą spróbować podejść do niej raz jeszcze, aby uzyskać lepszy wynik i dostać się na wymarzone studia. Schemat 1 przedstawia procentowy podział uczestników warsztatów pomiędzy uczniów szkół krakowskich oraz uczniów dojeżdżających spoza Krakowa. Z roku na rok zauważamy, że liczba uczniów przyjezdnych zaczyna przeważać nad liczbą „miejscowych” maturzystów. Być może jest to związane z mnogością ofert edukacyjnych (na przykład kursy przygotowawcze do matury organizowane przez szkoły prywatne), jakie są dostępne dla uczniów na co dzień uczęszczających do szkół w dużym mieście, takim jak Kraków. W roku szkolnym 2013/2014 na warsztaty uczęszczali uczniowie z sześciu województw: małopolskiego, podkarpackiego, świętokrzyskiego, śląskiego, opolskiego oraz łódzkiego. Część z nich była zmuszona wcześniej wyjechać z domu, aby zdążyć na zajęcia na godzinę dziesiątą. Ogółem, odkąd warsztaty ruszyły w 2011 roku, z naszej oferty skorzystało już ponad tysiąc maturzystów.



Ryc. 1. Pochodzenie uczniów biorących udział w warsztatach dla maturzystów
Źródło: opracowanie własne.

PLANY NA PRZYSZŁOŚĆ

Naszym celem jest dalszy rozwój warsztatów dla maturzystów „Ostatni dzwonek przed maturą” poprzez zminimalizowanie części wykładowej na korzyść zajęć w mniejszych grupach. Próbowaliśmy pokazać, że chemia nie musi być trudna. Staramy się też obudzić w uczniach żywe zainteresowanie tą dziedziną nauki. Przed nami kolejne wyzwanie – przyszłoroczne warsztaty musimy przygotować w oparciu o nowe wymagania maturalne, gdyż rok 2015 to rok matury z nowym zakresem wymagań. Podczas przyszłorocznej sesji egzaminacyjnej absolwenci liceów i techników, którzy jako pierwsi przeszli przez IV etap edukacyjny zgodny z nową podstawą programową, będą mieli za zadanie zmierzyć się z egzaminem, który swoim zakresem obejmuje wszystkie etapy kształcenia chemicznego oraz zwraca większą uwagę na opanowanie umiejętności złożonych, takich jak:

Umiejętność myślenia naukowego, rozumowania wymagającego krytycznego myślenia, projektowania doświadczeń i analizy wyników, wykrywania współzależności elementów lub procesów albo związków.

PODZIĘKOWANIA

Na koniec pragniemy podziękować za wsparcie, jakiego udzielają nam władze Wydziału Chemii UJ, pracownicy Zakładu Dydaktyki Chemii UJ oraz Fundacja Pro Chemia, działająca przy Wydziale Chemii UJ. Jesteśmy świadomi, że bez ich pomocy nasze warsztaty nie mogłyby funkcjonować. W sposób szczególny dziękujemy Pani dr Barbarze Pac za kształcące dyskusje i nieocenioną pomoc.

Więcej informacji na temat warsztatów można znaleźć na stronie Zakładu Dydaktyki Chemii UJ (www.zmnch.pl) oraz na naszym profilu facebookowym.

INFORMACJE O AUTORACH

Monika Bakierska – absolwentka Wydziału Fizyki, Astronomii i Informatyki Stosowanej Uniwersytetu Jagiellońskiego w Krakowie, doktorantka na Wydziale Chemii UJ (Zakład Technologii Chemicznej, Zespół Technologii Materiałów i Nanomateriałów). Zainteresowania naukowe: systemy magazynowania energii, a w szczególności akumulatory litowe, materiały elektrodowe dla akumulatorów typu Li-Ion, alternatywne źródła energii.

Monika Ciechomska – doktoranta w Pracowni Chemii Sądowej Wydziału Chemii UJ, magister chemii. Interesuje ją szeroko pojęta chemia sądowa i upowszechnianie wiedzy o niej. Jej praca badawcza dotyczy oznaczania substancji o działaniu psychoaktywnym w materiale roślinnym. Najbardziej fascynuje ją analiza roślin dostępnych legalnie i powszechnie występujących na terenie całej Polski.

Monika Ćwińska – doktorantka Instytutu Katalizy i Fizykochemii Powierzchni im. J. Habera, absolwentka Wydziału Chemii Uniwersytetu Jagiellońskiego, praca magisterska wykonana w Instytucie Katalizy i Fizykochemii Powierzchni im. J. Habera PAN w Krakowie w ramach projektu NCN OPUS4 2012/07/B/ST5/00767. Zainteresowania naukowe: adsorpcja białek, czynniki wpływające na proces adsorpcji.

Agnieszka Pastuła – magister biologii, absolwentka Wydziału Biologii i Nauk o Ziemi UJ (2009), doktorantka na Wydziale Medycznym Uniwersytetu Technicznego w Monachium. Zainteresowania naukowe: mikrośrodowisko nowotworu, nisza komórki macierzystej w warunkach fizjologicznych i podczas transformacji nowotworowej, hodowle trójwymiarowe (tzw. organoidy), medycyna personalizowana.

Michał Płotek – magister chemii, doktorant w Zespole Fizykochemii Koordynacyjnej i Bionieorganicznej Wydziału Chemii UJ. Zainteresowania badawcze: synteza i charakterystyka związków koordynacyjnych rutenu oraz miedzi z aminometylofosfinami pod kątem poszukiwania nowych leków.

Karol Dudek – doktorant w Zakładzie Dydaktyki Chemii Uniwersytetu Jagiellońskiego, nauczyciel chemii w VIII Prywatnym Akademickim Liceum Ogólnokształcącym w Krakowie, nauczyciel przyrody w PSP Academos, członek komitetu okręgowego Olimpiady Chemicznej. Zainteresowania naukowe: dydaktyka chemii, reakcje w roztworach wodnych, analiza jakościowa.

Zeszyty Naukowe Towarzystwa Doktorantów UJ Nauki Ścisłe

Czasopismo naukowe wydawane od 2010 roku jako półrocznik przez Towarzystwo Doktorantów Uniwersytetu Jagiellońskiego. W ramach serii ścisłej Zeszytów Naukowych TD UJ publikowane są teksty z różnych dyscyplin mieszczących się w ramach nauk ścisłych, głównie medycyny, chemii, fizyki, biologii, informatyki. Na łamach czasopisma publikujemy:

- artykuły naukowe,
- opracowania będące wynikiem badań empirycznych,
- raporty i komunikaty,
- recenzje i omówienia tekstów ważnych dla danej dyscypliny,
- sprawozdania z konferencji, sympozjów, sesji naukowych, warsztatów.

Teksty publikowane na łamach Zeszytów Naukowych poddawane są procedurze recenzowania opisanej na stronie internetowej www.doktoranci.uj.edu.pl/zeszyty/pliki-do-pobrania, ponadto informuje się, że Redakcja zgodnie z wytycznymi Ministerstwa Nauki i Szkolnictwa Wyższego prowadzi działania antyghostwritingowe.

Osoby zainteresowane opublikowaniem tekstu w Zeszytach Naukowych TD UJ proszone są o nadsyłanie materiałów w językach polskim, angielskim, niemieckim, francuskim lub innym kongresowym. Do druku przyjmowane są wyłącznie prace oryginalne, wcześniej niepublikowane. Materiały powinny zawierać dodatkowo streszczenia w języku polskim i angielskim, słowa kluczowe w języku polskim i angielskim oraz bibliografię, a także notę o Autorze wraz z afiliacją i adresem mailowym. Redakcja zastrzega sobie prawo do wprowadzania zmian w tekście. Na ostatnim etapie przygotowywania publikacji przewidziana jest także korekta autorska i autoryzacja.

Kontakt z redakcją: scislezntduj@gmail.com

Adres redakcji: ul. Czapskich 4/14, 31-110 Kraków

