

## COMPARATIVE EPR ANALYSIS OF OXYGEN INTERACTIONS WITH PLANTS CARBONIZED AT DIFFERENT TEMPERATURES

Sylvia Bartłomiejczyk, Barbara Pilawa\*, Marta Krzesińska, Sławomira Pusz, Justyna Zachariasz, Wojciech Walach

Centre of Polymer and Carbon Materials, Polish Academy of Science,  
Marii Curie-Skłodowskiej 34, 41-819 Zabrze, Poland  
\*e-mail: [bpilawa@karboch.gliwice.pl](mailto:bpilawa@karboch.gliwice.pl)

### Abstract

Carbon materials, bamboo (*Bambusa vulagris*) and yucca (*Yucca flaccida*) pyrolysed at 550°C, 750°C and 950°C, were tested as oximetric probes by electron paramagnetic resonance spectroscopy at X-band (9.3 GHz). The following parameters of the spectra: amplitude, linewidth and g-factor, were determined. Influence of oxygen molecules O<sub>2</sub> on EPR spectra of the individual carbon materials was compared. Strong EPR spectra were recorded for samples carbonized at 550°C and weak signals were obtained for plants carbonized at higher temperatures: 750°C and 950°C. It was stated that amplitudes of EPR lines of all the carbonized plants decrease in the air environment compared to amplitudes of spectra measured in vacuum. This effect increases with degree of vacuum. Changes in the EPR spectra of samples studied in the air environment may be applied in medicine to determination of oxygen content in different cells. Because of strong resonance signals as oximetric probes we proposed bamboo and yucca carbonized at 550°C, and we rejected plants carbonized at 750°C and 950°C with low EPR signals.

**Keywords:** carbonized plants, paramagnetic centers, paramagnetic oxygen molecules, electron paramagnetic resonance, EPR spectra, oximetry

[Engineering of Biomaterials / Inżynieria Biomateriałów, 73, (2008), 1-3]

## CONDITIONS OF PHOTODYNAMIC THERAPY OF TUMOR CELLS EXAMINED BY CARBONIZED COAL AND EPR SPECTROSCOPY

Małgorzata Latocha<sup>1</sup>, Barbara Pilawa<sup>2\*</sup>, Robert Pietrzak<sup>3</sup>, Piotr Nowicki<sup>3</sup>, Helena Wachowska<sup>3</sup>

<sup>1</sup> Department of Cell Biology, School of Pharmacy, Medical University of Silesia,  
Jedności 8, 41-200 Sosnowiec, Poland

<sup>2</sup> Department of Biophysics, School of Pharmacy, Medical University of Silesia,  
Jedności 8, 41-200 Sosnowiec, Poland

<sup>3</sup> Laboratory of Coal Chemistry and Technology, Institute of Chemistry, Adam Mickiewicz University,  
Grunwaldzka 6, 60-780 Poznań, Poland

\*e-mail: [bpilawa@slam.katowice.pl](mailto:bpilawa@slam.katowice.pl)

### Abstract

Coal samples carbonized at 600°C and TEMPO probes we applied in oximetry. EPR spectra of medium-ranked coal carbonized at 400, 500, and 700 °C were not sensitive to oxygen. Oxygen effects during photodynamic therapy of tumor cells were tested. Oximetric probes were used to examination of singlet oxygen O<sub>2</sub> formation in melanotic CRL-1424 tumor cells irradiated by laser (500 mW, λ=662 nm) at the presence of photolon as the photosensitizer. Tumor cells were irradiated during 7, 15, and 30 minutes. Changes in EPR spectra of coal probe and TEMPO after excitation of oxygen O<sub>2</sub> from triplet ground state (S=1) to diamagnetic singlet (S=0) state were analysed. Measurements of EPR spectra of coal carbonized at 600°C and TEMPO in: control cell culture, irradiated cells, and cells irradiated at the presence of photolon, were done. After PDT intensity of EPR lines of the used oximetric probes considerably increases. It was proved that the strongest formation of singlet oxygen in the studied cells appears after 15 minutes of laser irradiation.

**Keywords:** paramagnetic centers, PDT, oximetric probes, EPR

[Engineering of Biomaterials / Inżynieria Biomateriałów, 73, (2008), 4-6]

## INFLUENCE OF OXYGEN O<sub>2</sub> ON MICROWAVE SATURATION OF EPR LINES OF PLANTS CARBO-NIZED AT 650°C AND POTENTIAL APPLICATION IN MEDICINE

Barbara Pilawa\*, Sylvia Bartłomiejczyk, Marta Krzesińska, Sławomira Pusz, Justyna Zachariasz, Wojciech Walach

Centre of Polymer and Carbon Materials, Polish Academy of Science,  
Marii Curie Skłodowskiej 34, 41-819 Zabrze, Poland  
\*e-mail: [bpilawa@karboch.gliwice.pl](mailto:bpilawa@karboch.gliwice.pl)

### Abstract

Electron paramagnetic resonance spectroscopy (EPR) was used to examination of spin-lattice relaxation in vascular plants carbonized at 650°C. Application of EPR method of continuous microwave signal saturation in medicine was proposed. The first derivative EPR spectra of pyrolysed bamboo and yucca were measured for samples in air and in vacuum. Influence of microwave power in the range 0.7-100 mW on amplitudes of EPR lines were evaluated. It was stated that amplitudes of the studied carbon materials increase with increasing of microwave power in the studied range. Saturation of EPR lines was not observed, so fast spin-lattice relaxation processes exist in the analyzed materials. Changes of EPR amplitudes for samples in air were slower than for evacuated samples. This effect may be used for determination of oxygen contents in the biological cells cultures and for analysis of optimal parameters of photodynamic therapy of cancer.

**Keywords:** carbonized plants, electron paramagnetic resonance, EPR, microwave saturation, paramagnetic centers, oximetry

[Engineering of Biomaterials / Inżynieria Biomateriałów, 73, (2008), 7-9]

**WŁAŚCIWOŚCI DRUTÓW  
STOSOWANYCH W ZABIEGU  
NEFROSTOMII**

**PROPERTIES OF WIRE USED  
IN NEPHROSTOMY**

Anna Soltyszek<sup>1</sup>, Joanna Przondziona<sup>2\*</sup>, Janusz Szala<sup>3</sup>, Jan Kawecki<sup>4</sup>

<sup>1</sup> Studenckie Koło Naukowe MEDiTECH  
<sup>2</sup> Politechnika Śląska w Katowicach,  
Katedra Modelowania Procesów i Inżynierii Medycznej  
<sup>3</sup> Politechnika Śląska w Katowicach,  
Katedra Nauki o Materiałach  
<sup>4</sup> Szpital im. Prof. Michałowskiego w Katowicach  
\*e-mail: [joanna.przondziona@polsl.pl](mailto:joanna.przondziona@polsl.pl)

<sup>1</sup> MEDiTECH - Students Scientific Circle  
<sup>2</sup> Silesian Technical University,  
Department of Process Modelling and Medical Engineering  
<sup>3</sup> Silesian Technical University,  
Department of Materials Science  
<sup>4</sup> Prof. Michalowski Hospital in Katowice  
\*e-mail: [joanna.przondziona@polsl.pl](mailto:joanna.przondziona@polsl.pl)

[Engineering of Biomaterials / Inżynieria Biomateriałów, 73, (2008), 10-12]

**BIOCERAMICZNE WARSTWY  
KOMPOZYTOWE WYTWARZANE  
METODĄ HYBRYDOWĄ NA STOPIE  
Ti6Al4V**

**BIO-CERAMIC COMPOSITE LAYERS  
ON Ti6Al4V ALLOY PRODUCED BY  
HYBRID METHOD**

Barbara Surowska<sup>1\*</sup>, Jarosław Bienias<sup>1</sup>, Tadeusz Wierzczoń<sup>2</sup>, Maciej Ossowski<sup>2</sup>, Magdalena Rokita<sup>3</sup>

<sup>1</sup> Politechnika Lubelska,  
Katedra Inżynierii Materiałowej, Lublin  
<sup>2</sup> Politechnika Warszawska,  
Wydział Inżynierii Materiałowej, Warszawa  
<sup>3</sup> Akademia Górniczo-Hutnicza,  
Wydział Inżynierii Materiałowej i Ceramiki, Kraków  
\*e-mail: [b.surowska@pollub.pl](mailto:b.surowska@pollub.pl)

<sup>1</sup> Lublin University of Technology,  
Department of Materials Science, Lublin, Poland  
<sup>2</sup> Warsaw University of Technology, Faculty of Materials  
Science and Engineering, Warsaw, Poland  
<sup>3</sup> AGH-UST, University of Science and Technology,  
Faculty of Materials Science and Ceramics, Cracow, Poland  
\*e-mail: [b.surowska@pollub.pl](mailto:b.surowska@pollub.pl)

[Engineering of Biomaterials / Inżynieria Biomateriałów, 73, (2008), 13-15]

**BIOSZKŁO NOWEJ GENERACJI  
JAKO SKŁADNIK KOMPOZYTU Z  
HYDROKSYAPATYTEM**

**NEW GENERATION BIOGLASS AS A  
COMPONENT OF HYDROXYAPATITE  
COMPOSITE**

J. Kokoszka, A. Onyszkiewicz, K. Szymańska, K.J. Bramowska, K. Cholewa-Kowalska, A. Ślósarczyk, M. Łączka

Akademia Górniczo – Hutnicza,  
Wydział Inżynierii Materiałowej i Ceramiki,  
Al. Mickiewicza 30, 30-059 Kraków

AGH - University of Science and Technology,  
Faculty of Materials Science and Ceramics,  
30, Mickiewicz Al., 30-059 Cracow, Poland

**Streszczenie**

Celem badań było wytworzenie kompozytu hydroksyapatyt – bioszkle nowej generacji. Badaniom poddano kompozyty o różnej zawartości bioszkle S2: 2,5%, 5%, 10%, 25% oraz 50%, w których resztę składu procentowego stanowił hydroksyapatyt. Otrzymane próbki zostały scharakteryzowane ze względu na skład fazowy, a w celu oceny bioaktywności przeprowadzono badania in vitro w sztucznym osoczu (SBF). Wykorzystując scanningową mikroskopię elektronową oceniono stan powierzchni materiałów po 7 i 14 dniach inkubacji w sztucznym osoczu (SBF).

**Abstract**

The aim of this study was to fabricate a new generation bio-glass / hydroxyapatite composite. Bioceramic composites were synthesized by sintering the powders of hydroxyapatite (HAp) mixed directly with an additive of 2.5, 5, 10, 25 and 50 wt.% bio-glass, at different temperatures ranging from 700 to 1300°C. The obtained materials were characterised with respect to phase composition and SBF test for estimation of their bioactive properties was carried out. The surfaces of composites were investigated as a function of soaking time in simulated body fluid (SBF) after 7 and 14 days, using SEM/EDAX analysis.

[Engineering of Biomaterials / Inżynieria Biomateriałów, 73, (2008), 16-18]

**WŁAŚCIWOŚCI BIOLOGICZNE  
LITYCH WSZCZEPÓW CEMENTU  
WAPNIOWOFOSFORANOWEGO Z  
DODATKIEM ALGINIANU SODU.  
PORÓWNAWCZE BADANIA  
EKSPERYMENTALNE**

**BIOLOGICAL PROPERTIES OF SOLID  
CALCIUM PHOSPHATE CEMENT  
IMPLANTS WITH ADDITION OF  
SODIUM ALGINATE. EXPERIMENTAL  
COMPARATIVE STUDIES**

Stanisław Pielka<sup>1\*</sup>, Joanna Karaś<sup>2</sup>, Bogusława Żywicka<sup>1</sup>, Danuta Paluch<sup>1</sup>, Stanisław Traczyk<sup>2</sup>, Wojciech Berendt<sup>1</sup>, Leszek Solski<sup>1</sup>

<sup>1</sup> Akademia Medyczna we Wrocławiu,  
Zakład Chirurgii Eksperymentalnej i Badania  
Biomateriałów, 50-326 Wrocław, ul. Poniatowskiego 2  
<sup>2</sup> Instytut Szkła i Ceramiki,  
02-676 Warszawa, ul. Postępu 9  
\*e-mail: [sekr@cheksp.am.wroc.pl](mailto:sekr@cheksp.am.wroc.pl)

<sup>1</sup> Wrocław Medical University, Department of Experimental  
Surgery and Biomaterial Research,  
2, Poniatowskiego Str., 50-326 Wrocław, Poland  
<sup>2</sup> Institute of Glass and Ceramic,  
9, Postępu Str., 02-676 Warsaw, Poland  
\*e-mail: [sekr@cheksp.am.wroc.pl](mailto:sekr@cheksp.am.wroc.pl)

### Streszczenie

Celem badań była ocena biologiczna zmodyfikowanych cementów opartych na fosforanie wapnia, w formie litych walców, przeznaczonych do uzupełniania ubytków kości. Badaniu poddano trzy rodzaje materiałów, oznaczonych roboczo symbolami B, H i K-0,25 alg, o następujących składach komponentów proszkowych: B -  $\alpha$ TCP, DCP, DCPD; H -  $\alpha$ TCP, HA; K-0,25 alg -  $\alpha$ TCP,  $\beta$ TCP, DCPD, alginian sodu. Przeprowadzono badania cytotoksyczności oraz odczynu tkanki kostnej na obecność tych materiałów. Okres obserwacji po wszczepieniu kompozytów w formie litych walców do krętarzy kości udowej królików wynosił 1, 2 i 3 miesiące. W badaniach histologicznych stwierdzono, że w bezpośrednim sąsiedztwie implantów, do 2 miesiąca po wszczepieniu, obecna była faza wysiękowa. Wszczyepy otaczało pasmo tkanki łącznej i kostnej częściowo wnikałcej w strukturę implantu. W 3 miesiącu obserwacji ulegające częściowej defragmentacji cementy otaczała spłotowata i blaszkowata tkanka kostna z wyspami tkanki łącznej. Implanty ulegały stopniowej resorpcji od strony brzeżnej. Przeprowadzone badania mikroskopowe wykazały, że resorpcja cementu i procesy regeneracyjne tkanki kostnej były intensywniejsze w przypadku cementu zawierającego alginian sodu w porównaniu do cementów nie zawierających alginianu.

**Słowa kluczowe:** biomateriały, cementy, fosforan wapnia, badania eksperymentalne, biogodność

### Abstract

The aim of the study was to evaluate biological properties of modified calcium phosphate cements in the form of solid cylinders used to fill bone loss. Three kinds of materials denominated as B, H and K-0.25 alg composed of powder components: B -  $\alpha$ TCP, DCP, DCPD; H -  $\alpha$ TCP, HA; K-0.25 alg -  $\alpha$ TCP,  $\beta$ TCP, DCPD, sodium alginate, were investigated. Cytotoxicity and bone tissue reaction to the presence of the materials was evaluated. The follow up period after implantation of the composites in the form of solid cylinders to the rabbit trochanter was 1, 2 and 3 months. Histological examinations revealed the presence of exudative phase in the immediate surrounding of the implants up to 2 months after implantation. The implants were surrounded by a layer of connective and bone tissue partly penetrating the structure of the implant. In the 3<sup>rd</sup> month of observation, partly defragmented cements were surrounded by plexiform and lamellar bone tissue which contained islets of connective tissue. The implants were undergoing gradual resorption on the marginal side. Microscopic examinations revealed that resorption of the material and regenerative processes in the bone tissue were most intense in the case of cement with sodium alginate in comparison to those not containing sodium alginate.

**Keywords:** biomaterials, cements, calcium phosphate, experimental studies, biocompatibility

[Engineering of Biomaterials / Inżynieria Biomateriałów, 73, (2008), 19-23]

## WARTOŚĆ BIOLOGICZNA WSZCZEPÓW CEMENTU WAPNIOWO-FOSFORANOWEGO, APLIKOWANYCH INIEKCYJNIE DO UBYTKÓW KOŚCI, W BADANIACH EKSPERYMENTALNYCH

## EXPERIMENTAL STUDIES OF BIOLOGICAL EVALUATION OF CALCIUM PHOSPHATE CEMENT IMPLANTS INJECTED TO BONE TISSUE

Stanisław Pielka<sup>1\*</sup>, Joanna Karaś<sup>2</sup>, Bogusława Żywicka<sup>1</sup>, Danuta Paluch<sup>1</sup>, Stanisław Traczyk<sup>2</sup>, Wojciech Berendt<sup>1</sup>, Leszek SolSKI<sup>1</sup>

<sup>1</sup> Akademia Medyczna we Wrocławiu,  
Zakład Chirurgii Eksperymentalnej i Badania  
Biomateriałów,  
50-326 Wrocław, ul. Poniatowskiego 2

<sup>2</sup> Instytut Szkła i Ceramiki,  
02-676 Warszawa, ul. Postępu 9  
\*e-mail: [sekr@cheksp.am.wroc.pl](mailto:sekr@cheksp.am.wroc.pl)

<sup>1</sup> Wrocław Medical University,  
Department of Experimental Surgery and Biomaterial  
Research,  
2, Poniatowskiego Str., 50-326 Wrocław, Poland

<sup>2</sup> Institute of Glass and Ceramic,  
9, Postępu Str., 02-676 Warsaw, Poland  
\*e-mail: [sekr@cheksp.am.wroc.pl](mailto:sekr@cheksp.am.wroc.pl)

### Streszczenie

Nieregularne ubytki kości, zwłaszcza umiejscowione w głębi kości, są trudne do uzupełnienia materiałami litymi bez usunięcia zdrowej tkanki ponad ubytkiem. Odpowiednim materiałem mogłaby być resorbowalna ceramika w postaci płynnej. W tym celu opracowano w Instytucie Szkła i Ceramiki (ISiC) trzy postacie cementów wapniowo-fosforanowych mogących być wszczepianymi iniekcyjnie. Komponenty proszkowe tych cementów zawierały  $\alpha$ -TCP i/lub  $\beta$ -TCP i/lub DCP i/lub DCPD i/lub i/lub HA i/lub alginian sodu. Proszki zarabiane roztworami wodnymi 12% wag. bursztynianu sodu lub 1-3% wag.  $\text{Na}_2\text{HPO}_4$  miały półpłynną postać, możliwą do implantacji metodą iniekcji za pomocą strzykawki lekarskiej i igły iniekcyjnej do wytworzonych ubytków w kości udowej królików. Okres obserwacji wynosił 1, 2 i 3 miesiące. W badaniach histologicznych obserwowano w pierwszym miesiącu po wszczepieniu obecność fazy wysiękowej w tkance bezpośrednio przylegającej do wszczyepu, która ustępowała w drugim miesiącu po wszczepieniu. Ulegające biodegradacji cementy otoczone były cienkimi pasmami włóknistej tkanki łącznej oraz tkanki kostnej

### Abstract

Irregular bone loss, especially situated deeply inside the bone, cannot be easily filled with solid materials without removal of healthy bone tissue from above the loss. Thus resorbable liquid ceramic material could be a good alternative. For this reason, three forms of injectable calcium phosphate cements have been developed at the Institute of Glass and Ceramics (ISiC). Powder components of the cements contained  $\alpha$ -TCP and/or  $\beta$ -TCP and/or DCP and/or DCPD and/or HA and/or sodium alginate. The powders, mixed with aqueous solutions of 12 wt.% sodium succinate or 1-3 wt.%  $\text{Na}_2\text{HPO}_4$ , had a semi-liquid form that could be applied by means of injection with a medical syringe and an injection needle to the site of bone loss in the rabbits' femur. The follow up period was 1, 2 and 3 months. Histological examinations one month after the injection revealed the presence of exudates in the tissue adjoining the implant, which disappeared two months after the injection. Undergoing biodegradation cements were surrounded by a thin layer of fibrous tissue and plexiform bone tissue, which penetrated the structure of the implant. In the third month, partly resorbed and fragmented implants were surrounded

splotowatej, które wnikały w strukturę wszczepu. W 3 miesiącu częściowo zresorbowane i pofragmentowane wszczepy otaczała i przerastała głównie splotowata i blaszkowata tkanka kostna z wyspami tkanki łącznej. Najszybciej procesy resorpcji wszczepu i regeneracji kości przebiegały po wszczepieniu cementu zawierającego alginian sodu. Badania eksperymentalne wykazały, że wszystkie trzy rodzaje cementów wapniowo-fosforanowych są biozgodne, wykazują cechy osteoindukcji i osteokondukcji. Ich płynna forma umożliwia łatwe i szczelne wypełnianie nieregularnych lub głęboko w kości położonych ubytków.

**Słowa kluczowe:** cement fosforanowo-wapniowy, wszczep aplikowany iniekcyjnie, badania eksperymentalne, biozgodność

and overgrown mainly with plexiform and lamellar bone tissue with islands of connective tissue. The processes of implant resorption and bone regeneration were the quickest in the case of cement containing sodium alginate. The experimental studies have shown that all three kinds of calcium phosphate cement are biocompatible and reveal features of osteoinduction and osteoconduction. The liquid form enables easy and tight filling of irregular or deep-seated bone loss.

**Keywords:** calcium phosphate cement, implants injected, experimental studies, biocompatibility