



PERIODINĖ ELEMENTŲ LENTELĖ

Chemija ir cheminė technologija 2022

Studentų mokslinė konferencija

Skirta 225 metų Vilniaus universiteto Chemijos instituto jubiliejui paminėti

VILNIAUS UNIVERSITETO LEIDYKLA



Vilniaus universitetas





Chemija ir cheminė technologija 2022

Studentų mokslinė konferencija

*Konferencija skirta Vilniaus universiteto
Chemijos instituto 225 metų jubiliejui paminėti*

TURINYS

MOKSLO KOMITETAS	3
ORGANIZATORIAI	4
KONFERENCIJOS PROGRAMA	5
PRANEŠIMAI	12
AUTORIŲ RODYKLĖ	139

Chemija ir cheminė technologija 2022

Respublikinės studentų mokslinės konferencijos pranešimų medžiaga.

ISSN 2538-7332

DOI <https://doi.org/10.15388/CCT.2022>

© Vilniaus universitetas, 2022



VILNIAUS
UNIVERSITETO
LEIDYKLA
2022



CENTER
FOR PHYSICAL SCIENCES
AND TECHNOLOGY

CCT 2022 | 2



Chemija ir cheminė technologija 2022

Studentų mokslinė konferencija

*Konferencija skirta Vilniaus universiteto
Chemijos instituto 225 metų jubiliejui paminėti*

MOKSLO KOMITETAS

Prof. A. Beganskienė, VU

Doc. J. Dodonova-Vaitkūnienė, VU

Prof. K. Baltakys, KTU

Prof. S. Grigalevičius, KTU

Prof. T. Paulauskienė, KU

Prof. S. Tumkevičius, VU

Prof. A. Žukauskaitė, KU





Chemija ir cheminė technologija 2022

Studentų mokslinė konferencija

*Konferencija skirta Vilniaus universiteto
Chemijos instituto 225 metų jubiliejui paminėti*

ORGANIZATORIAI

Prof. S. Tumkevičius (pirmininkas), VU

Dokt. G. Inkrataitė (sekretorė), VU

Doc. Ž. Stankevičiūtė, VU

Dr. S. Višniakova, VU

Dr. I. Gabriūnaitė, VU

Dr. A. Popov, VU

Dr. M. Steponavičiūtė, VU

Dr. M. Vagner, VU

Dokt. J. Januškevičius, VU





Chemija ir cheminė technologija 2022

Studentų mokslinė konferencija

*Konferencija skirta Vilniaus universiteto
Chemijos instituto 225 metų jubiliejui paminėti*

KONFERENCIJOS PROGRAMA

Gegužės 13 d.

Vieta: Nacionalinis fizinių ir technologijos mokslų centras (Saulėtekio a. 3, Vilnius)

Laikas	Pranešėjas	Pranešimo pavadinimas
10:00 – 10:50	Dalyvių registracija	
11:00 – 11:10 (Auditorija A101)	Lietuvos Respublikos Švietimo, mokslo ir sporto viceministro prof. dr. Ramūno Skaudžiaus sveikinimo kalba	
11:10 – 11:20 (Auditorija A101)	Vilniaus Universiteto Chemijos ir geomokslų fakulteto dekanės prof. (HP) dr. A. Beganskienės sveikinimo kalba	
11:20 – 11:45 (Auditorija A101)	Prof. habil. dr. Aivaras Kareiva Vilniaus universitetas Chemijos ir geomokslų fakultetas	Be atminties nebūna ir ateities
11:45 – 12:10 (Auditorija A101)	Prof. (HP) dr. Almira Ramanavičienė Vilniaus universitetas Chemijos ir geomokslų fakultetas	SARS-CoV-2 sukeltos infekcinės ligos nustatymo metodai
12:10 – 12:35 (Auditorija A101)	Prof. dr. Simas Šakirzanovas Vilniaus universitetas Chemijos ir geomokslų fakultetas	Mažesnių nei 100 nm tūrinių neorganinių struktūrų formavimas optimizuojant daugiafotonės polimerizacijos su papildomu terminiu apdorojimu procesą
12:35 – 13:05	Pertrauka	
13:05 – 13:15	Pasiskirstymas į seminarų kambarius	
13:15 – 15:45	Darbas sekcijose	
15:45 – 16:15 (Auditorija A101)	Geriausių pranešimų apdovanojimai ir konferencijos uždarymas	





Chemija ir cheminė technologija 2022

Studentų mokslinė konferencija

Konferencija skirta Vilniaus universiteto
Chemijos instituto 225 metų jubiliejui paminėti

Analizinė ir aplinkos chemija, geochemija Fizikinė chemija

Seminarų kambarys: E236

Dr. I. Gabriūnaitė, V. Kavaliauskas

13:15 – 13:25	Dmitrij Gritsok	APPLICATION OF DEEP EUTECTIC SOLVENTS FOR THE DETERMINATION OF B-CARYOPHYLLENE USING GAS CHROMATOGRAPHY – MASS SPECTROMETRY	13-14
13:25 – 13:35	Algimantas Kaminskas	BIOANODO GLIUKOZĖS BIOLOGINIAM KURO ELEMENTUI KŪRIMAS IR TYRIMAS	15
13:35 – 13:45	Karolina Karalevičiūtė	CHITAZANO-MOLIO PAGRINDU NANOKOMPOZITŲ SINTEZĖ IR TAIKYMAS RADIONUKLIDŲ SORBCIJAI	16
13:45 – 13:55	Ugnė Kilaitė	BIOFILTRATION OF PESTICIDES CONTAMINATED AGRICULTURAL MACHINERY RINSE WATER	17-20
13:55 – 14:05	Ieva Markuzaitė	AUKŠTYNVERTE LIUMINESCENCIJA PASIŽYMINČIŲ NANODALELIŲ SINTEZĖ IR OPTINIŲ SAVYBIŲ TYRIMAS	21-24
14:05 – 14:15	Deimantė Valaitytė	IŠ ATLIEKŲ PAGAMINTŲ ADSORBENTŲ CHARAKTERIZAVIMAS IR TAIKYMAS ORGANINIŲ TERŠALŲ ŠALINIMUI IŠ VANDENS	25-28
14:15 – 14:25	Nedas Našlėnas	VARIO JONŲ ADSORBCIJA ZOLIŲ – GELIŲ METODU PAGAMINTAIS KALCIO ALIUMINATAIS	29-32
14:25 – 14:35	Gytautė Sirgėdaitė	MAGNETINIŲ Fe_3O_4 NANODALELIŲ DENGIMAS PLAZMONINĖMIS NANOSTRUKTŪROMIS	33
14:35 – 14:45	Ramla Snober	INFLUENCE OF PHARMACEUTICAL MATERIALS ON THE SENSITIVITY OF PRUSSIAN BLUE-BASED SENSORS	34-35





Chemija ir cheminė technologija 2022

Studentų mokslinė konferencija

*Konferencija skirta Vilniaus universiteto
Chemijos instituto 225 metų jubiliejui paminėti*

Biochemija, biotechnologija ir farmacinė chemija Seminarų kambarys: E402

Dr. R. Žvirdauskienė, doc. dr. R. Vaitkus

13:15 – 13:25	Ieva Bagamulskytė	SKIRTINGŲ BACILLUS GENTIES BAKTERIJŲ ANTAGONISTINIS POVEIKIS FITOPATOGENINIŲ GRYBŲ AUGIMUI	36
13:25 – 13:35	Ieva Bartkevičiūtė	PAKEISTŲ HIDRAZONO DARINIŲ GAVIMAS IR TYRIMAI	37
13:35 – 13:45	Aušrinė Čekytė	KOFEINĄ SKAIDANČIŲ MIKROORGANIZMŲ PAIEŠKA	38-41
13:45 – 13:55	Mariia Goman	APPLICATION OF NANOPARTICLES MODIFIED YEAST CELLS IN MICROBIAL BIOFUEL CELL	42-45
13:55 – 14:05	Justina Gustaitytė, Greta Stonytė	PROPOLIO ANTIMIKROBINIŲ SAVYBIŲ TYRIMAS	46-49
14:05 – 14:15	Diana Macaitytė	THE CATALYTIC ACTIVITIES OF HORSERADISH PEROXIDASES AFTER STORAGE IN CHLOROFORM	50
14:15 – 14:25	Greta Mačiuitytė	AROMATINIŲ JUNGINIŲ OKSIFUNKCIONALIZAVIMAS BIODKATALIZINIAIS IR CHEMINIAIS METODAIS	51
14:25 – 14:35	Monika Navickaitė	SACCHAROMYCES CEREVISIAE K2 TOKSINO GRYVINIMAS IR STRUKTŪRINĖ ANALIZĖ	52-55
14:35 – 14:45	Irma Sanvaitytė	REAKCIJOS PRODUKTŲ IŠ 1-(4- FENILAMINO)FENIL-5-OKSOPROLIDIN-3- KARBOHIDRAZINO SINTEZĖ IR ANTIBAKTERINIS AKTYVUMAS	56-57
14:45 – 14:55	Lavija Žibutytė	CITOTOXICITY AND CELLULAR UPTAKE OF SOLUBLE AND LIPOSOMAL DOXORUBICIN IN CANCER CELLS	58





Chemija ir cheminė technologija 2022

Studentų mokslinė konferencija

Konferencija skirta Vilniaus universiteto
Chemijos instituto 225 metų jubiliejui paminėti

Maisto chemija ir technologijos Seminarų kambarys: C202

Doc. dr. I. Jasutienė, dr. V. Poškus

13:15 – 13:25	Justė Čeičytė	NIZINO IR NIZINO-PEKTINO- CHITOOOLIGOSACHARIDO DALELIŲ ATSPARUMO PROTEAZEI IŠ ASPERGILLUS SAITOI PALYGINIMAS	59-62
13:25 – 13:35	Aistė Galinskaitė	NIZINU KAPSULIUOTŲ FUKOIDANO DALELIŲ SINTEZĖ IR TYRIMAS	63-66
13:35 – 13:45	Rolana Gužauskaitė	NURIEBALINTŲ IR FERMENTAIS BEI ULTRAGARSU APDOROTŲ PUTINO VAISIŲ IŠSPAUDŲ PRITAIKYMAS DUONOS GAMYBOJE	67-70
13:45 – 13:55	Ugnė Navickaitė	SKIRTINGŲ JUODŲJŲ SERBENTŲ VEISLIŲ PUMPURŲ ETERINIO ALIEJAUS LAKIŲJŲ AROMATO JUNGINIŲ SUDĖTIS	71
13:55 – 14:05	Simona Ražanaitė	NURIEBALINTŲ ŠERMUKŠNIŲ UOGŲ IŠSPAUDŲ APDOROJIMAS FERMENTAIS BEI ULTRAGARSU IR PRITAIKYMAS DUONOS GAMYBOJE	72-75
14:05 – 14:15	Ovidija Šataitė	VALORISATION OF HONEYSUCKLE (LONICERA CAERULEA) POMACE USING DIFFERENT EXTRACTION TECHNIQUES	76





Chemija ir cheminė technologija 2022

Studentų mokslinė konferencija

Konferencija skirta Vilniaus universiteto
Chemijos instituto 225 metų jubiliejui paminėti

Neorganinė chemija ir technologijos Seminarų kambarys: C302

Dokt. J. Grigorjevaitė, dr. M. Vagner

13:15 – 13:25	Eglė Bobinaitė	KALCIO IR MAGNIO FOSFATŲ KRISTALIZACIJA $MgCO_3$ – $CaCO_3$ – H_3PO_4 – NH_4F – H_2O SISTEMOJE HIDROTERMINĖS SINTEZĖS METU	77-80
13:25 – 13:35	Greta Briedytė	KALCIO HIDROKSIAPATITO SINTEZĖ ANT SILICIO PADĖKLŲ	81
13:35 – 13:45	Marius Dzvinka	EUROPIU LEGIRUOTO $NaAlGeO_4$ LIUMINESCENCIJOS TYRIMAS	82
13:45 – 13:55	Artūras Harnik	$LiAlGeO_4$: EU SINTEZĖ KIETAFAZIŲ METODU IR LIUMINESCENCIJOS TYRIMAS	83-86
13:55 – 14:05	Žilvinas Karsokas	PRIEDO PORTLANDCEMENČIUI SINTEZĖ IŠ DEGTO KAOLINO IR OPOKOS	-
14:05 – 14:15	Ričardas Kleinauskas	FTO STIKLO ĖSDINIMO AGENTŲ ĮTAKA PAVIRŠIAUS SLUOKSNIUI SUDĖČIAI IR SAVYBĖMS	87
14:15 – 14:25	Gabrielė Klydžiūtė	KALCIO HIDROKSIAPATITŲ SAVYBIŲ MODIFIKAVIMAS HIDROTERMINĖS SINTEZĖS METU	88-89
14:25 – 14:35	Henrieta Markevičiūtė	MIŠRIŲ SIDABRO OKSIDO-SELENIDO SLUOKSNIŲ INOVATYVIO PES/PVC TEKSTILĖS PAVIRŠIUJE NUSODINIMAS IR TYRIMAS	90-92
14:35 – 14:45	Laurynas Mažukna	MAŽO BAZIŠKUMO KALCIO SILIKATŲ SINTEZĖ IR JŲ KIETĖJIMAS CO_2 APLINKOJE	93-96
14:45 – 14:55	Edvinas Meižys	KRAKMOLO PRIEDO ĮTAKA GRANULIUOTO IR BORŲ PRATURTINTO AMONIO DIHIDROSFATO SAVYBĖMS	97-99
14:55 – 15:05	Ramunė Sidaraitė	SKYSTOSIOS KOMPLEKSNĖS TRĄŠOS SU MIKROELEMENTAIS	100- 102





Chemija ir cheminė technologija 2022

Studentų mokslinė konferencija

Konferencija skirta Vilniaus universiteto
Chemijos instituto 225 metų jubiliejui paminėti

Organinė, polimerų chemijos ir technologijos I Auditorija: A101

Doc. dr. J. Dodonova-Vaitkūnienė, I. Fiodorova

13:15 – 13:25	Raminta Bajarūnaitė	2-PROPINILTIOBENZIMIDAZOLŲ INTRAMOLEKULINĖS CIKLIZACIJOS, NAUDOJANT PEREINAMUOSIUS METALUS, TYRIMAS	103
13:25 – 13:35	Monika Bertašiūtė	NAUJŲ 3-PAKEISTŲ 1-(2-HIDROKSIFENIL)-5- OKSOPIROLIDINO DARINIŲ SINTEZĖ	104
13:35 – 13:45	Roberta Gelminauskaitė	NAUJŲ 3-[(4-METOKSI-2- NITROFENIL)AMINO]PROPANHIDRAZIDO DARINIŲ SINTEZĖ	105
13:45 – 13:55	Agnė Lisauskaitė	NAUJŲ 6-(3-METOKSI-1-FENIL-1H-PIRAZOL-4-IL)- 6H-CHROMENO[4,3-B]CHINOLINO DARINIŲ SINTEZĖ	106
13:55 – 14:05	Murad Najafov	SYNTHESIS AND CHARACTERIZATION OF DI(9- ETHYL-9H-CARBAZOL-3-YL)AMINE-BASED ORGANIC P-TYPE SEMICONDUCTORS	107
14:05 – 14:15	Vilius Petraška	1-ARIL-3A,8B-DIHIDRO-1H-BENZOFURO[2,3- D]IMIDAZOLŲ SUSIDARYMO VAN LEUSENO REAKCIJOS METU TYRIMAS	108
14:15 – 14:25	Julius Petrulevičius	BIPOLINIŲ FLUORENO DARINIŲ SINTEZĖ BEI SAVYBIŲ TYRIMAS	109
14:25 – 14:35	Vaida Plečkaitytė	AMINOTIAZOLO DARINIŲ, TURINČIŲ 9- ETILKARBAZOLO FRAGMENTĄ, SINTEZĖ	110
14:35 – 14:45	Domantas Valčekas	DESIGN AND SYNTHESIS OF STRUCTURALLY SIMPLE SUPRAMOLECULAR CAPSULE	111
14:45 – 14:55	Meda Veličkienė	5-(BUTILTIO)-2-HETEROARYL-1,3,4- OKSADIAZOLO DARINIŲ SINTEZĖ IR TYRIMAS	112
14:55 – 15:05	Kamilė Venskūnaitė	4-PAKEISTŲ 6-(1-(4-ARIL)-1H-IMIDAZOL-5- IL)BENZEN-1,3-DIOLIŲ SINTEZĖ	113
15:05 – 15:15	Karolis Žigas	IMIDAZOLŲ DIMERIZACIJA FORMUOJANT C-C RYSĮ	114
15:15 – 15:25	Iveta Žukaitė	2-AMINOPIRIDINO FRAGMENTĄ TURINČIŲ [1,2,4]TRIAZOLO[3,4-B][1,3,4]TIADIAZINŲ SINTEZĖ IR ANTIBAKTERINĖS SAVYBĖS	115





Chemija ir cheminė technologija 2022

Studentų mokslinė konferencija

Konferencija skirta Vilniaus universiteto
Chemijos instituto 225 metų jubiliejui paminėti

Organinė, polimerų chemijos ir technologijos II Seminarų kambarys: E302

Dr. S. Višniakova, dr. M. Steponavičiūtė

13:15 – 13:25	Emilija Galkauskaitė	BURNOS GLEIVINĖJE SUYRANČIOS BIOAKTYVIOS PLĖVELĖS IŠ GAMTINIŲ POLISACHARIDŲ	116- 119
13:25 – 13:35	Sergejus Ivanovas	OKTENILSUKCINO IR ACTO RŪGŠTIES ANHIDRIDAIS MODIFIKUOTO KRAKMOLO HIDROFOBIŠKUMAS IR TERMINĖS SAVYBĖS	120- 123
13:35 – 13:45	Roberta Kybartaitė	POTENCIALIAI ANTIVIRUSINIŲ JUNGINIŲ ATRANKA IŠ „POSTERA“ DUOMENŲ BAZĖS IR JŲ SINTEZĖ	124
13:45 – 13:55	Rūta Kulbokaitė	POLIASPARTINIŲ MEDIENOS DANGŲ DŽIŪVIMO GREITINIMAS NAUDOJANT KATALIZATORIŲ - ALDIMINĄ	125
13:55 – 14:05	Jonas Luneckas	KRAKMOLO MODIFIKAVIMAS ORGANINIŲ RŪGŠČIŲ ANHIDRIDAIS	126- 129
14:05 – 14:15	Samuelis Marčiukaitis	SUPRAMOLECULAR ADHESIVES BASED ON SELF-ASSEMBLED MONOLAYERS ON THE ITO SURFACE	130
14:15 – 14:25	Marta Marčiulionytė	SAVITVARKIŲ FOSFONO RŪGŠČIŲ SU ETERIO FUNKCINE GRUPE ALIFATINĖJE GRANDINĖJE SINTEZĖ	131
14:25 – 14:35	Lukas Neverdauskas	3-(2,4-DIHIDROKSI-5-IZOPROPILFENIL)AKRILO RŪGŠTIES SINTEZĖ POTENCIALIŲ HSP90 SLOPIKLIŲ PAIEŠKAI	132
14:35 – 14:45	Tomas Paškevičius	ARILFLUORIDŲ SINTEZĖ NAUDOJANT PD(0)/PD(II) KATALITINĘ SISTEMĄ	133
14:45 – 14:55	Agnė Petkevičiūtė	POLIMERINIŲ TVARSCIŲ GAVIMAS IR SAVYBIŲ TYRIMAI	134- 135
14:55 – 15:05	Aistė Pupiūtė	KONSTRUKTŲ AUDINIŲ INŽINERIJAI GAVIMAS IR SAVYBIŲ TYRIMAI	136- 137
15:05 – 15:15	Tomas Venslauskas	PENKIANARIO ŽIEDO ĮTAKOS TYRIMAS REZORCINOLIO PAGRINDU KURIAMŲ HSP90 SLOPIKLIŲ JUNGIMOSI SAVYBĖMS.	138



PRANEŠIMAI

APPLICATION OF DEEP EUTECTIC SOLVENTS FOR THE DETERMINATION OF β -CARYOPHYLLENE USING GAS CHROMATOGRAPHY – MASS SPECTROMETRY

Dmitrij Gritsok, Vilius Poškus

Department of Analytical Chemistry, Faculty of Chemistry and Geosciences, Vilnius University, Naugarduko st. 24, LT-03225 Vilnius, Lithuania

Introduction

β -Caryophyllene is a natural bicyclic sesquiterpene found in many essential oils, including *Cannabis sativa* L. [1]. It has been identified as a selective CB₂ receptor agonist with numerous pharmacological activities such as anti-inflammatory, antimicrobial, anticancer, antioxidant, and has shown valuable therapeutic effects in studies, making it a valuable candidate for the treatment of CNS disorders and cancer [2,3]. Moreover, β -caryophyllene has shown to be a promising therapeutic and preventive candidate to target the triad of infection, immunity, and inflammation in COVID-19 [4]. Caryophyllenes can be directly determined in essential oils, but extraction of these oils from plant material is a time-consuming process. For direct determination of these compounds in the sample – solid-phase microextraction (SPME) can be employed, where a selection of suitable calibration media plays a critical role in this technique [5].

Aim of the work – to investigate the application of deep eutectic solvents (DES) for solid-phase extraction of β -caryophyllene from fat-rich matrices.

Investigation object and methods

The synthesis of deep eutectic solvents was performed in a microwave reactor Monowave 450 (Anton Paar) (Table 1). Water additives have been used to reduce the viscosity of some deep eutectic solvents.

Table 1. The composition and synthesis conditions of several DES

HBD	HBA	Molar ratio	Temperature, °C	Water additive, %	Time, s
Citric acid	Choline chloride	1:1	80	15	30
Citric acid	Choline chloride	1:1	80	20	30
Tartaric acid	Choline chloride	1:2	80	15	30
Tartaric acid	Choline chloride	1:2	80	20	30
Octanoic acid	Menthol	1:1	70	0	120
Propionic acid	Menthol	1:1	70	0	120

HBD – hydrogen bond donor, HBA – hydrogen bond acceptor

Solid-phase microextraction was performed with a Supelco DVB/CAR/PDMS sorbent containing 30 μ m carboxen/polydimethylsiloxane and 50 μ m divinylbenzene layers fibre housed in a manual holder (Supelco Bellefonte, PA, USA). 20 mL vial with 0.5 g of hemp oil and 2.5 g of DES was placed in a water bath with a magnetic stirrer at 80°C to conduct equilibration and sorption steps of SPME. Desorption of the SPME fibre was carried out in the GC-MS injection port at 250°C for 5 min. GC-MS was performed on a PerkinElmer Clarus 580 series gas chromatograph coupled to a PerkinElmer Clarus 560S mass spectrometer.

Results and discussion

6 DES were synthesized and investigated on their ability to extract β -caryophyllene from hemp oil. The assessment criterion for the effectiveness of extraction was the peak area of β -caryophyllene (retention time is 32.90 min). It has been found that hydrophilic DES based on choline chloride HBA showed the best extracting ability, whereas hydrophobic DES based on menthol did not extract β -caryophyllene at all (**Fig. 1**).

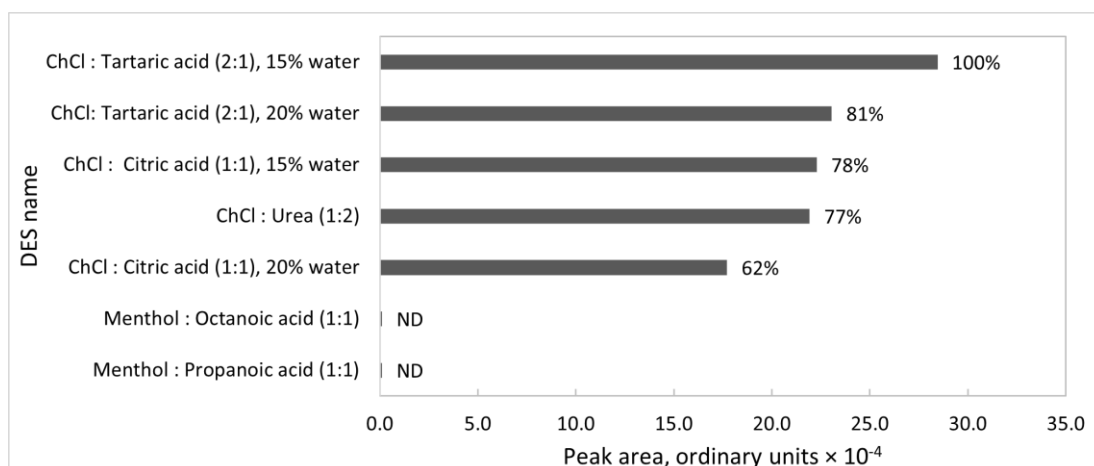


Fig. 1. Peak area of β -caryophyllene using different DES at SPME stage; maximum peak area value represented as 100%, ND – not detected

The most effective DES is the mixture of tartaric acid : choline chloride (1:2) with the addition of 15% of water for which adjustment of SPME sorption time and equilibration time has been done (**Fig. 2**). The peak area of β -caryophyllene grows gradually over sorption time, has a dramatic increase from 20 to 25 min and then levels off. On the other hand, the peak area values have no significant difference, barely increasing over equilibration time.

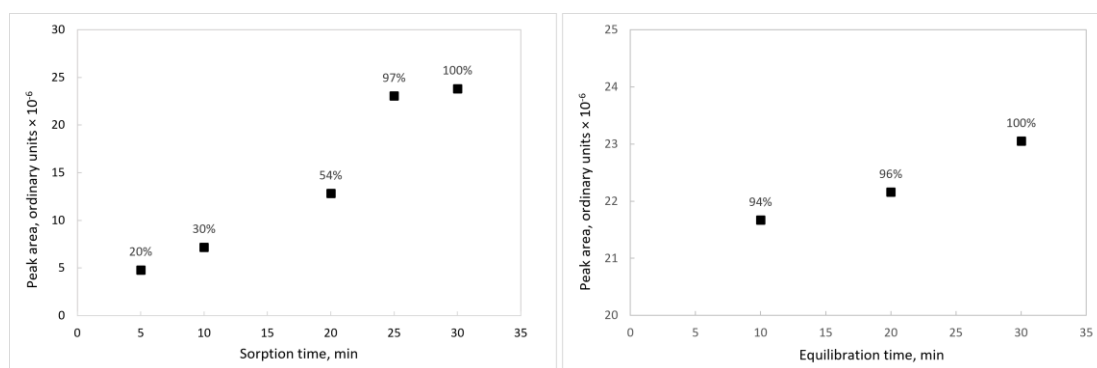


Fig. 2. Peak area of β -caryophyllene vs SPME sorption time (left) and peak area of β -caryophyllene vs SPME equilibration time (right) graphs; maximum peak area values represented as 100%

Conclusions

1. Microwave-assisted synthesis of 6 DES was conducted.
2. SPME efficiency of β -caryophyllene from fat-rich matrix has been evaluated with 6 DES, where tartaric acid : choline chloride (1:2) with 15% water has been proven to be the most effective one.
3. SPME conditions (i.e., equilibration time and sorption time) for the extraction of β -caryophyllene have been adjusted for the tartaric acid : choline chloride (1:2) with 15% water.

References

1. M.E. Maffei, Plant Natural Sources of the Endocannabinoid (E)- β -Caryophyllene: A Systematic Quantitative Analysis of Published Literature. *International Journal of Molecular Sciences*, **21**, 6540-6556 (2020).
2. F. Francomano et al., β -Caryophyllene: A Sesquiterpene with Countless Biological Properties. *Applied Sciences*, **9**, 5420 (2019)
3. K. Fidyt et al., β -Caryophyllene and β -caryophyllene oxide – natural compounds of anticancer and analgesic properties. *Cancer Medicine*, **10**, 3007-3017 (2016)
4. N. Jha et al., β -Caryophyllene, A Natural Dietary CB2 Receptor Selective Cannabinoid can be a Candidate to Target the Trinity of Infection, Immunity, and Inflammation in COVID-19. *Frontiers in Pharmacology*, **12**, 59020 (2021).
5. V. Vičkačkaitė, M. Lukoševičiūtė, V. Poškus, Headspace gas chromatographic determination of β -caryophyllene in *Epilobium angustifolium L.* extracts. *Chemija*, **32**, 100-106 (2021)

BIOANODO GLIUKOZĖS BIOLOGINIAM KURO ELEMENTUI KŪRIMAS IR TYRIMAS

Algimantas Kaminskas, Asta Kaušaitė-Minkštimienė

Vilniaus universiteto Chemijos ir geomokslų fakultetas, Chemijos institutas, Nanotechnologijų ir medžiagotyros centras – NanoTechnas, Naugarduko g. 24, 03225 Vilnius, Lietuva
algimantas.kaminskas@chgf.stud.vu.lt

Dėl vis sparčiau augančių žmonių energetinių poreikių, palaipsniui didėjančio susidomėjimo sulaukia ekologiški būdai generuoti elektros energiją. Vieni iš galimų būdų generuoti šią “švarią” energiją yra biologiniai kuro elementai (BKE). BKE – elektrocheminiai įrenginiai, gebantys cheminę energiją paversti elektros energija naudojant biologinės kilmės katalizatorius [1]. BKE susideda iš dviejų elektrodų: bioanodo ir biokatodo. Bioanodo paviršiuje yra imobilizuotas biologinės kilmės katalizatorius, todėl jo paviršiuje vyksta kuro oksidacija, o biokatodo paviršiuje redukuojasi oksidatoriai. Oksidacijos metu yra išskiriami elektronai, kurie judėdami uždara grandinė biokatodo link sukuria elektros srovę [2]. Šiuo metu plačiausiai mokslininkų nagrinėjami bei didžiausią potencialą turi fermentiniai BKE (FBKE), kurie kaip kurą geba naudoti gliukozę. Gliukozė yra idealus kuro šaltinis, nes ją galima aptikti visuose gyvuose organizmuose, o tai suteikia galimybę šiuos kuro elementus plačiai taikyti implantuojant į gyvus organizmus [3]. Nepaisant didelės FBKE perspektyvos, dėl nepakankamo galingumo stabilumo bei ilgaamžiškumo, mūsų žiniomis, vis dar nėra sukurtų pakankamai efektyvių FBKE, todėl jų kūrimas taip pat yra ir šių dienų aktualija.

Šio darbo tikslas buvo sukonstruoti gliukozės BKE (GBKE) bioanodą, kurio veikimas, esant terpėje ištirpusio O₂, būtų pagrįstas elektrodo paviršiuje imobilizuoto gliukozės oksidazės (GOx) fermento katalizuojama gliukozės oksidacija į gliukono laktoną. Šios fermentinės reakcijos metu, išsiskyrę elektronai, judėdami uždara grandine katodo link, sukuria išmatuojamą elektros srovę. Siekiant sukonstruoti norimomis savybėmis pasižymintį bioanodą, buvo naudojamos 13 nm aukso nanodalelės (AuND), 1,10-fenantrolin-5,6-dionas (FD), pirol-2-karboksirūgštis (P-2-KR) ir GOx fermentas. Visų pirma, anodo paviršiuje, buvo adsorbuojamas FD. FD ir P-2-KR polimerizacija atlikta ciklinės voltamperometrijos (CV) metodu. Polimerizacijos proceso metu, ant grafito elektrodo (GE) paviršiaus, buvo suformuoti du polimeriniai sluoksniai: poly-FD (PFD) bei poly-P-2-KR (PP-2-KRR) sluoksnis su į jį įterptomis AuND. Kadangi tiesioginė elektronų pernaša nuo GOx fermento aktyviojo centro link GE paviršiaus nėra galima, elektrochemiškai susintetintas PFD veikė kaip elektronų pernašos tarpininkas (EPT), o AuND, įsiterpusios į PP-2-KR polimerinį sluoksnį, padidino šį elektronų pernašos efektyvumą. Karboksi grupės, esančios PP-2-KR sluoksnio paviršiuje, suteikė galimybę kovalentiniam GOx prijungimui prie bioanodo paviršiaus.

Siekiant užtikrinti efektyviausią elektrodo modifikavimą, kiekvienas bioanodo paruošimo etapas buvo optimizuojamas, keičiant tik atitinkamo optimizuojamo komponento kiekį, CV sąlygas, GOx koncentraciją, tirpalo pH, bet nekeičiant kitų modifikavimo sąlygų. Taip pat, buvo ištirta optimaliomis sąlygomis paruošto bioanodo veikimas ir paviršiaus morfologija. Paviršiaus morfologijos tyrimai atskleidė, kad bioanodas pasižymi tolygiu paviršiaus padengimu su aiškiai matomomis inkapsuliuotomis AuND. Tyrimo metu gauti duomenys atskleidė, kad bioanodas generuoja maksimalų 15 μA srovės stiprį bei 130 mV atviros grandinės potencialą.

Literatūra

- [1] E. Katz, P. Bollella, Fuel Cells and Biofuel Cells: From Past to Perspectives, *Isr. J. Chem.* 61 (2021) 68–84.
- [2] G. Slaughter, T. Kulkarni, Enzymatic Glucose Biofuel Cell and its Application, *J. Biochips Tissue Chips.* 05 (2015).
- [3] J.L. Zhang, Y.H. Wang, K. Huang, K.J. Huang, H. Jiang, X.M. Wang, Enzyme-based biofuel cells for biosensors and in vivo power supply, *Nano Energy.* 84 (2021) 105853.

CHITAZANO-MOLIO PAGRINDU NANOKOMPOZITŲ SINTEZĖ IR TAKYMAS RADIONUKLIDŲ SORBCIJAI

Karolina Karalevičiūtė^{1,2}, Galina Lujanienė²

¹Analizinės ir aplinkos chemijos katedra, chemijos ir geomokslų fakultetas, Vilniaus universitetas, Naugarduko g. 24, LT-03225, Vilnius

²Aplinkotyros skyrius, fizinių ir technologijos mokslų centras, Saulėtekio al. 13, LT-10257, Vilnius
karolina.karaleviciute@chgf.stud.vu.lt

Per pastarąjį šimtmetį sparčiai išsivystė pramonė, o kartu išaugo sintetinių cheminių medžiagų gamyba ir panaudojimas. Kartu su šiais rodikliais auga išteklių suvartojimas, aplinkos ir vandens užterštumas. Labiausiai vanduo užteršiamas radionuklidais ir sunkiaisiais metalais. Keliama griežti aplinkos apsaugos reikalavimai, lemia valymo technologijų tobulinimą ir spartina naujų medžiagų kūrimą bei taikymą. Populiariausi vandens valymo metodai pagrįsti sorbcija, naudojant įvairias medžiagas [1]. Tačiau taikant šį metodą iškyla daugybė problemų, susijusių su atrankumu labiausiai toksiškiems elementams, efektyvumu ir kitais sorbcijos parametrais [2].

Vienas iš būdų, kaip sustiprinti naudingas sorbentų savybes – nanokompozitų sintezė. Norint padidinti nanokompozitų efektyvumą, dažniausiai naudojami chitazano ir molio ar mineralų junginiai. Chitazanas – viena pigiausių, netoksiška, biologiškai aktyvi ir lengvai išgaunama medžiaga [3].

Šio darbo metu buvo siekiama susintetinti chitazano-molio nanokompozitus, įvertinti gautų nanokompozitų charakteristikas ir atlikti sorbcijos tyrimus su radionuklidais ir metalais.

Tyrimo metu chitazano milteliai buvo ištirpinti 100 ml vandeniniame acto rūgšties tirpale (1%, t/t), maišant ant magnetinės maišyklės 90 °C temperatūroje ir 150 aps./min. 1 valandą. Vėliau tirpalas atvėsintas iki kambario temperatūros. Atliekant tyrimą buvo naudojamas natūralus molis ir du komerciniai mineralai. Chitazano ir molio nanokompozitai buvo gauti sumaišius chitazano tirpalą su skirtingomis molio koncentracijomis ir modifikuoti įvairiais cheminiais reagentais [4]. Gauti nanokompozitai buvo pritaikyti cezio, kobalto ir europio sorbcijai. Kompozitų sorbcijos geba buvo tirama esant skirtingoms pradinėms pH bei Cs⁺, Co²⁺, Eu³⁺ koncentracijos vertėms. ¹³⁷Cs, ⁶⁰Co ir ¹⁵²Eu aktyvumai matuojami naudojant HPGe detektorius (skiriamoji geba 1,9 keV/1,33 MeV, santykinis efektyvumas 42 %).

Atlikti tyrimai leido įvertinti pasirinktų sorbentų sorbcijos efektyvumus. Didžiausia Cs⁺ adsorbcija buvo stebėta naudojant chitazano-molio nanokompozitus, kurių molekulinės masės 0,2 kDa ir 360 kDa, esant 7 pH. Co²⁺ didžiausia adsorbcija buvo nustatyta naudojant natūralaus molio ir chitazano nanokompozitus, kurių molekulinė masė 360 kDa, kai pH 7 ir 0,2 kDa ir 360 kDa, kai pH 7. Chitazano molio/zeolito nanokompozitų naudojimas parodė vidutinį efektyvumą (apie 60 %) siekiant sorbuoti Eu³⁺, kai pH 6.

Literatūra

1. Biswas S., Rashid T.U., Debnath T., Haque P. 2020. Application of Chitosan-Clay Biocomposite Beads for Removal of Heavy Metal and Dye from Industrial Effluent, 1–14. DOI: 10.3390/jcs4010016.
2. Shehah A.M., Nasr R.A., Mahfouz M.A., Ismail A.M. 2021. Preparation and characterizations of high doping chitosan/MMT nanocomposites films for removing iron from ground water, Journal of Environmental Chemical Engineering 9(1): 104700. DOI: 10.1016/j.jece.2020.104700.
3. Neji A.B., Jridi M., Kchaou H., Nasri M., Dhoubi Sahnoun R. 2020. Preparation, characterization, mechanical and barrier properties investigation of chitosan-kaolinite nanocomposite, Polymer Testing 84(October 2019): 106380. DOI: 10.1016/j.polymertesting.2020.106380.
4. Marrakchi F., Hameed B.H., Hummadi E.H. 2020. Mesoporous biohybrid epichlorohydrin crosslinked chitosan/carbon-clay adsorbent for effective cationic and anionic dyes adsorption, International Journal of Biological Macromolecules 163: 1079–1086. DOI: 10.1016/j.ijbiomac.2020.07.032.

BIOFILTRATION OF AGRICULTURAL MACHINERY RINSE WATER CONTAMINATED BY PESTICIDES

Ugnė Kilaitė¹, Inga Urniežaitė¹

¹ Kaunas University of Technology, K. Donelaičio g. 73, LT-44249, Kaunas, Lithuania
ugne.kilaite@ktu.edu; inga.urniezaite@ktu.lt

Introduction

The global climate change crisis is inevitably linked to water ¹. It is estimated that water resources are expected to decrease by 20% by 2070 ². Water shortage in particular periods is already an existing problem. ¹ In addition, effluent agricultural water contains hazardous substances like pesticides. Unfortunately, these substances along with rainwater reach ground water. ³ During crop production, they end up in agricultural equipment which is normally cleaned right after use. Thus, rinse water which is released during the cleaning process containing pesticide substances can reach ground water through leaching by polluting the surrounding environment. If water is collected for secondary reuse, without the appropriate treatment it could affect the ecosystems.

Aim of this work – to investigate the pesticide removal efficiency of biofiltration based wastewater treatment technology on agriculture machinery rinse water treatment.

Investigation objective and methods

Investigation objective – to evaluate the effectiveness of pesticide removal in 3 different biofiltration laboratory scale models.

The bioreactors were designed and manufactured at a laboratory scale. Three columns – bioreactors with different constructions were set-up:

- 1st column: 0.45 m layer of composed substrate
- 2nd column: 0.45 m layer of composed substrate and 0.1 m granular activated carbon layer under the substrate
- 3rd column: 0.20 m layer of composed substrate mixed with 0.05 m granular activated carbon layer and 0.2 m slow sand filter layer under the substrate mixture.

Schematic view of the column design is displayed in the figure below.

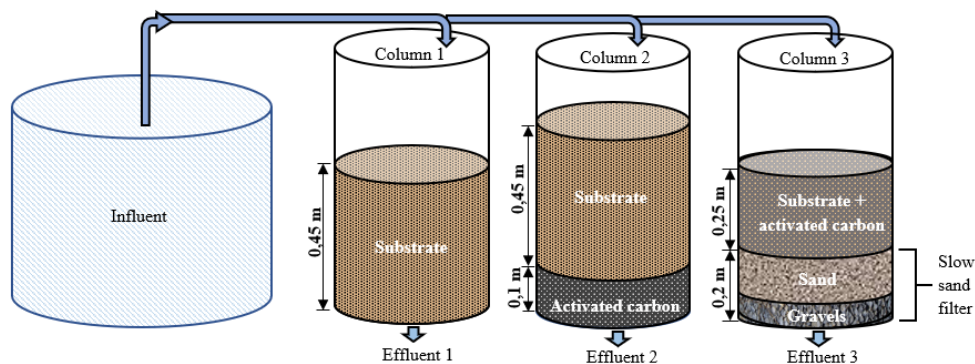


Fig. 1. Construction scheme of laboratory scale bioreactors

Water used as an influent for the experiment was wastewater from local vegetable crop farming, having typical agricultural contamination. Every seven days 4 samples in total were taken – one from the influent and three from the effluent were taken and once a month the samples were analyzed in laboratory to find which pesticides are present in the water and analyze the performance of the columns. 4 months of samples were analyzed on pesticides removal performance on the dates of (YYYY-MM-DD): 2021-10-15; 2021-11-11; 2021-12-16 and 2022-01-13.

For pesticide detection GC-MS and LC-MS analysis was used. For GC-MS the WLN COW-42.1 method was used. And for LC-MS the WLN-CO.W.40.1 method was used⁴. Consideration should be taken, that all analyses were made in The Netherlands.

Results and discussion

133 different pesticides were analyzed in the effluent water. Only 14 pesticides showed representative results, where the determined concentrations in the influent and effluent waters were significantly above the detection limits: Metolachlor, 2,6-dichlorobenzamide, Boscalid, Dimethenamid, Epoxiconazole, Fluopicolide, Flutolanil, Lenacil, Mesosulfuron-methyl, Tebuconazole, Fluxapyroxad, Metsulfuron-methyl, Pyroxsulam and Flonicamid.

The two main parameters selected to evaluate pesticide removal efficiency were: toxicity for human health and degradability potential.

Toxicity to human health was evaluated to ensure that the water after treating would not have any effect on human health with the consideration that it is going to be reused. It is also important to underline, that this type of untreated water has a negative effect on the environment, such as biodiversity decrease. A classification system for toxicity was implemented according to WHO (World Health Organization) recommendations for Classification of Pesticides by Hazard. This classification system distinguishes the most dangerous forms of certain pesticides from the less hazardous forms on the basis of acute risks to human health. This system was selected as a representative tool due to its acceptance by many countries and international organizations.⁵

The classification system is based on ranking hazard levels into 5 groups by: LD₅₀ (mg/kg body weight for the rat) coefficient, Ia - Extremely hazardous, Ib - Highly hazardous, II - Moderately hazardous, III - Slightly hazardous, and U - Unlikely to present acute hazard.⁵

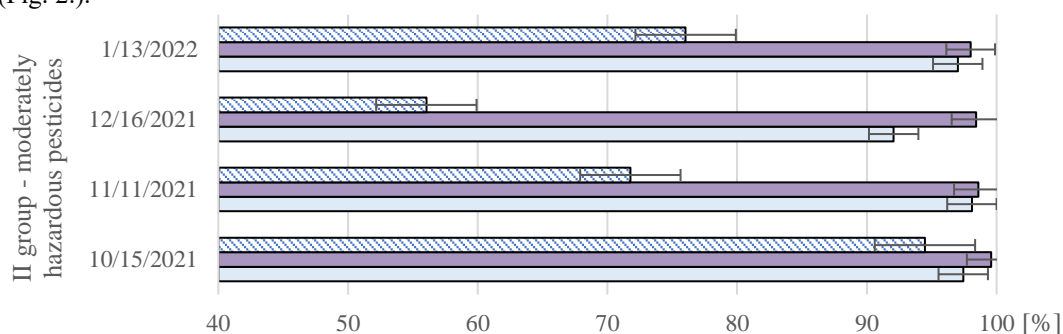
Selected pesticides and their grouping according to their toxicity level can be seen in the table below (Table 1). Pesticides were not detected in the first group on the selected pesticides.

Table 1. In rinse water detected pesticides and their characteristics

No.	Name	Molecular formula	Type ⁶	Toxicity ⁵	DT ₅₀ ⁶	log K _{ow} ⁷	Approved for use in Lithuania ^{8 9 10}
1	Metolachlor	C ₁₅ H ₂₂ ClNO ₂	Herbicide	III	15	3.13	no
2	2,6-dichlorobenzamide	C ₇ H ₅ Cl ₂ NO	Metabolite	NL	1194	0.38	no
3	Boscalid	C ₁₈ H ₁₂ Cl ₂ N ₂ O	Fungicide	III	484	2.96	yes
4	Dimethenamid	C ₁₂ H ₁₈ ClNO ₂ S	Herbicide	II	13	2.2	yes
5	Epoxiconazole	C ₁₇ H ₁₃ ClFN ₃ O	Fungicide	NL	354	3.3	no
6	Fluopicolide	C ₁₄ H ₈ Cl ₃ F ₃ N ₂ O	Fungicide	U	271	2.9	yes
7	Flutolanil	C ₁₇ H ₁₆ F ₃ NO ₂	Fungicide	U	400	3.17	no
8	Lenacil	C ₁₃ H ₁₈ N ₂ O ₂	Herbicide	U	50	1.69	no
9	Mesosulfuron-methyl	C ₁₇ H ₂₁ N ₅ O ₉ S ₂	Herbicide	NL	44	-0.48	yes
10	Tebuconazole	C ₁₆ H ₂₂ ClN ₃ O	Fungicide	II	365	3.7	yes
11	Fluxapyroxad	C ₁₈ H ₁₂ F ₅ N ₃ O	Fungicide	III	183	3.13	yes
12	Metsulfuron-methyl	C ₁₄ H ₁₅ N ₅ O ₆ S	Herbicide	U	23	-1.87	yes
13	Pyroxsulam	C ₁₄ H ₁₃ F ₃ N ₆ O ₅ S	Herbicide	III	3	-1.01	yes
14	Flonicamid	C ₉ H ₆ F ₃ N ₃ O	Insecticide, Aphicide	II	1	-0.24	yes

NL - Not listed/ no information

In most of the samples there is no significant difference between Effluent water 2 and 3. But it's evident that column 1 performed the worst in hazard category II, III and U. It is also observed that on the date first experiment week between samples classified in hazardous categories significant difference was not found in any of the three groups (Fig. 2.).



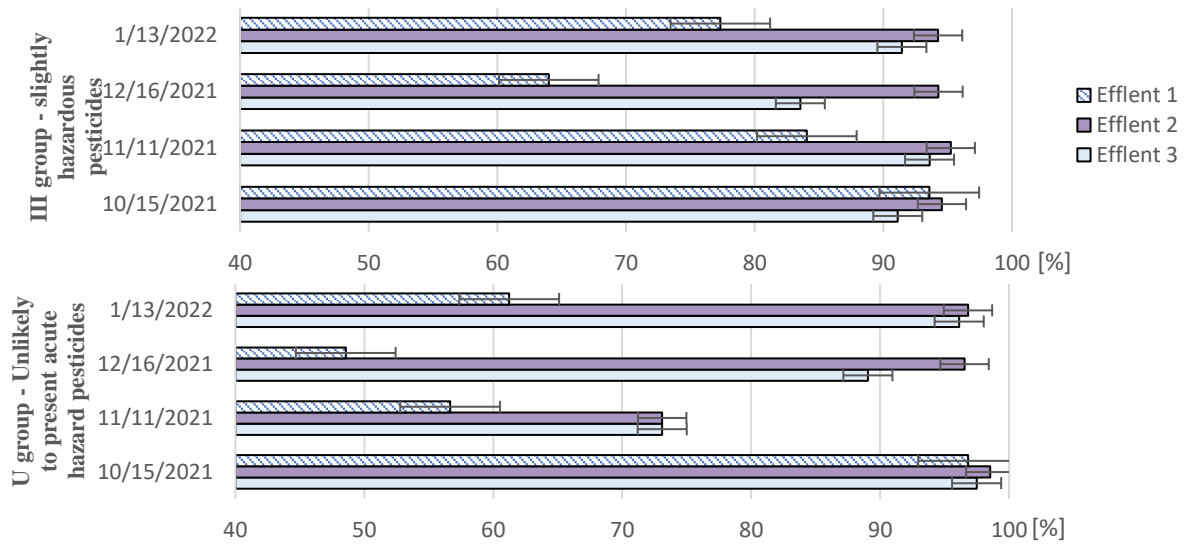


Fig. 2. Removal efficiency in II, III and U toxicity classes

Considering pesticides degradability potential two main parameters were evaluated: $\log K_{OW}$ and DT_{50} .

$\log K_{OW}$ is the n-octanol water-participation coefficient of a two-phase system composed of n-octanol and water. For example, chemicals with high division coefficients tend to accumulate (bioaccumulate) in fatty tissue in organisms ¹¹. $\log K_{OW}$ values are usually between -3 (highly hydrophilic/water-soluble) and +10 (very lipophilic/hydrophobic) ¹². Substances with $\log K_{OW} > 2.0$ are bioaccumulative and very bioaccumulative with $\log K_{OW} > 5.0$. High bioaccumulation potential can be considered when $\log K_{OW} \geq 3$ ¹¹. Table 1 shows $\log K_{OW}$ values for selected pesticides. They were grouped into 3 categories: highly bioaccumulative ($\log K_{OW} \geq 3$); Moderate bioaccumulative ($\log K_{OW} > 2.0$) and Hydrophilic ($\log K_{OW} < 2.0$).

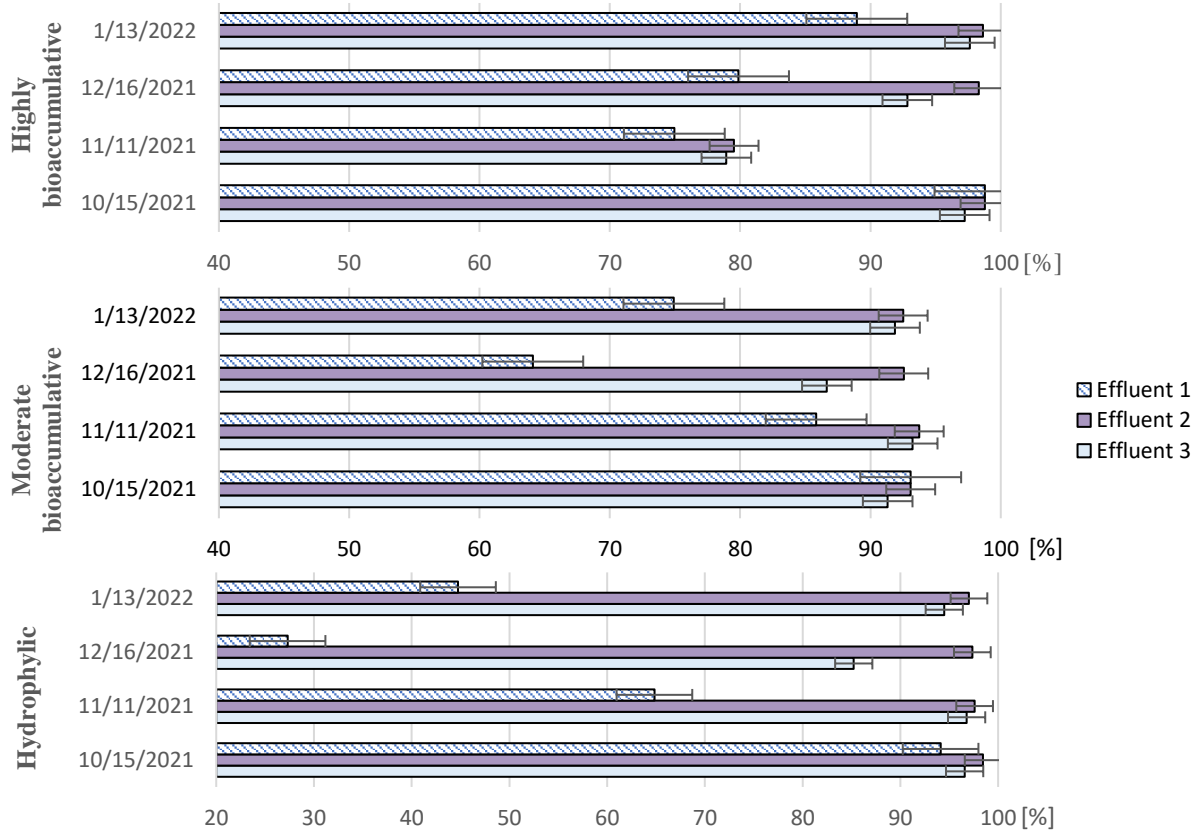


Fig. 3. Removal efficiency in II, III and U by selected bioaccumulation level

In all groups classified by bioaccumulation level, significant difference is seen which distinguishes column 3 results as having the lowest removal efficiency. In general, the worst degradation of pesticides was in the Moderate bioaccumulative group. The best results at least once in each group showed column 2. It is also observed that 2 and 3 columns, which has improvements in bioactive soil, are more stable in general, by ability to degrade pesticides (Fig. 3).

DT₅₀ is the time required to reduce concentrations to half the original value¹³. It is expected to detect high correlation between DT₅₀ value and removal efficiency expressed by percentages.

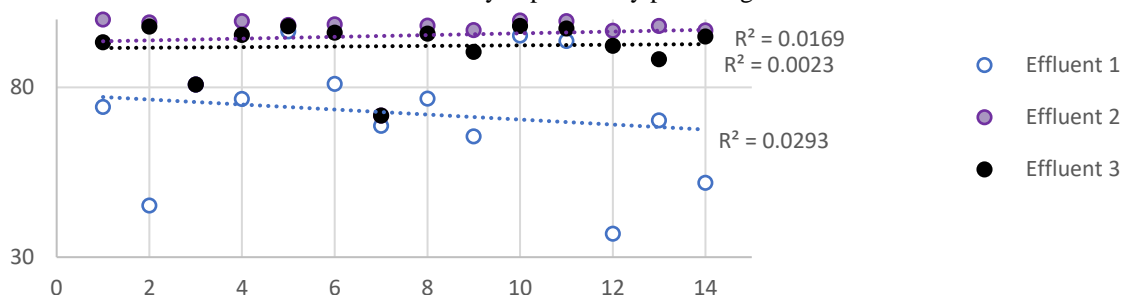


Fig. 4. Correlation of DT₅₀ [days] and removal efficiency [%] in effluent waters

Unfortunately, investigation results revealed that there was almost no correlation between DT₅₀ and removal efficiency in any of the three biofilters (Fig. 4).

Conclusions

1. Column 1 reached 71,9 % pesticides removal efficiency average, Column 2 reached 95,2 % and Column 3 - 92,1 % removal efficiency.
2. Column 2 and 3 systems were more robust of removing pesticides than column 1.
3. Pesticides removal efficiency doesn't reach optimal conditions (< 95 %) of biofiltration in column 1 (Effluent 1) – water after being treated could have a negative impact for environment.

References

1. Zobeidi T, Yaghoubi J, Yazdanpanah M. Farmers' Incremental adaptation to water scarcity. *Agricultural Water Management*. 2022;264:107528. <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0378377422000750>. Accessed Apr 09, 2022. doi:10.1016/j.agwat.2022.107528.
2. Pakmehr S, Yazdanpanah M, Baradaran M. How collective efficacy makes a difference in responses to water shortage due to climate change in southwest Iran. *Land Use Policy* 2020;99:104798. <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0264837719303060>. Accessed Apr 14, 2022. doi: 10.1016/j.landusepol.2020.104798.
3. Vania Valeria Beltran Guzman. Pesticide use: Crop management, yield and environmental impact on potato fields in the netherlands; 2018.
4. Internet source <https://wln.nl/kwaliteit/ME.bisf-gqNL.html>.
5. Chemical Safety and Health Unit. The WHO recommended classification of pesticides by hazard and guidelines to classification 2019. 2019th ed.;2019:92. <https://www.who.int/publications/i/item/9789240005662>.
6. PPDB: Pesticide properties DataBase. <http://sitem.herts.ac.uk/aeru/ppdb/en/search.htm> Web site. <http://sitem.herts.ac.uk/aeru/ppdb/en/search.htm>.
7. PubChem. <https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov> Web site.
8. Valstybinė augalininkystės tarnyba. Insekticidai. http://www.vatzum.lt/uploads/documents/aaprs/insekticidai_20220411.pdf.
9. Valstybinė augalininkystės tarnyba. Fungicidai. http://www.vatzum.lt/uploads/documents/aaprs/fungicidai_20220411.pdf.
10. Valstybinė augalininkystės tarnyba. Herbicidai. http://www.vatzum.lt/uploads/documents/aaprs/20220422_herbicidai.pdf.
11. Schäfer S, Buchmeier G, Claus E, et al. Bioaccumulation in aquatic systems: Methodological approaches, monitoring and assessment. *Environ Sci Eur*. 2015;27(1). <https://www.ncbi.nlm.nih.gov/pmc/articles/PMC5044975/>. Accessed Apr 24, 2022. doi: 10.1186/s12302-014-0036-z.
12. Cumming H, Rucker C. Octanol–Water partition coefficient measurement by a simple 1H NMR method. *ACS Omega*. 2017;2(9):6244-6249. <https://www.ncbi.nlm.nih.gov/pmc/articles/PMC6644330/>. Accessed Apr 23, 2022. doi: 10.1021/acsomega.7b01102.
13. Guidance to calculate representative half-life values and characterizing pesticide degradation. <https://www.epa.gov/pesticide-science-and-assessing-pesticide-risks/guidance-calculate-representative-half-life-values>

AUKŠTYNVERTE LIUMINESCENCIJA PASIŽYMINČIŲ NANODALELIŲ SINTEZĖ IR OPTINIŲ SAVYBIŲ TYRIMAS

Ieva Markuzaitė, vad. dr. Vaidas Klimkevičius ir prof. dr. Artūras Katelnikovas

Vilniaus universitetas, Chemijos ir geomokslų fakultetas, Chemijos institutas, Analizinės ir aplinkos chemijos katedra, Naugarduko g. 24, LT-03225, Vilnius
ieva.markuzaitė@chgf.stud.vu.lt

Įvadas

Aukštynvertė liuminescencija – tai netiesinis optinis procesas, kurio metu sugeriami du ar daugiau ilgų bangų fotonai, o išspinduliuojamas trumpesnio bangos ilgio fotonas (dažniausiai regimosios arba ultravioletinės šviesos ruožuose) [1]. Didžiausiu aukštynvertės liuminescencijos našumu pasižymi NaGdF₄ nanodalelės legiruotos Yb³⁺ ir Er³⁺ jonais. Tokios nanodalelės plačiai naudojamos biologiniame vaizdinime, vėžinių susirgimų gydyme, vaistų pernašoje, biojutiklių kūrimo ir kitose srityse [2]. Nors NaGdF₄:Yb³⁺,Er³⁺ nanodalelės jau yra taikomos praktikoje, tačiau norimo dydžio nanodalelių sintezė vis dar yra rimtas iššūkis, ribojantis dar platesnį šių medžiagų taikymą.

Darbo tikslas – susintetinti įvairių dydžių NaGdF₄:18%Yb³⁺,2%Er³⁺ nanodaleles ir ištirti jų optines savybes.

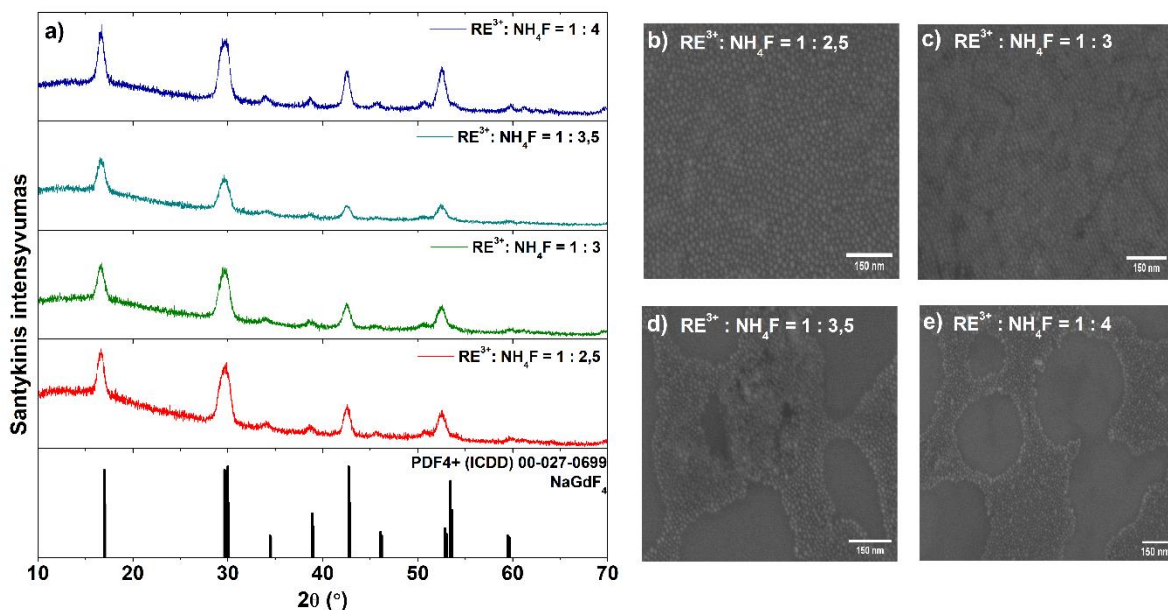
Tyrimo objektas ir metodika

Nanodalelės sintetintos remiantis F. Wang, R. Deng ir X. Liu metodika. NaGdF₄:18%Yb³⁺,2%Er³⁺ nanodalelės buvo susintetintos terminio skilimo metodu iš lantanoidų chloridų ir acetatų, keičiant lantanoidų jonų ir amonio fluorida santykį (RE³⁺:NH₄F). Lantanoidų (0,8 mmol Gd³⁺, 0,18 mmol Yb³⁺, 0,02 mmol Er³⁺) chloridų arba acetatų vandeniniai tirpalai buvo supilti į trikampę kolbą su magnetiniu maišikliuku ir nugarinti. Išdžiūvusios lantanoidų druskos buvo išdisperguotos 5 ml metanolio (MeOH) ir pripilta 15 ml 1-oktadeceno (ODE) bei 10 ml oleino rūgšties (OA). Reakcijos mišinys iškaitintas po Ar dujų srautu 140 °C temperatūroje 40 min. Tada į reakcijos mišinį pripilta 2,5 ml (2,5 mmol) 1 M NaOH ir atitinkamas kiekis (6,25 – 10 ml) 0,4 M NH₄F (2,5 – 4 mmol) metanolinių tirpalų. Mišinio temperatūra pakeliama iki 50 °C ir tokią temperatūrą laikoma 30 min. Prabėgus 30 min., metanolis iš reakcijos mišinio pašalinamas vakuume, reakcijos mišinio temperatūra pakeliama iki 300 °C ir kaitinama 90 min. Ar atmosferoje. Reakcijai pasibaigus, mišinys atvėsintas iki kambario temperatūros, dalelės išsodintos heksano/acetono (Hex/Acet) (1:4 v/v) mišiniu, du kartus praplautos acetonu (20 ml) ir kartą su 30 ml Acet/H₂O mišiniu (1/1 v/v). Pastaba. Po kiekvieno dalelių plovimo dalelės buvo surinktos centrifuguojant (10 min., 10000 rpm). Galiausiai nanodalelės yra disperguotos cikloheksane (20 ml). Susintetintų nanodalelių fazinis grynumas buvo ištirtas Rigaku MiniFlexII Rentgeno spindulių difraktometru, nanodalelių dydis buvo išskaičiuotas iš Hitachi SU-70 skenuojančiu elektroniniu mikroskopu padarytų nuotraukų, o optinės savybės buvo išmatuotos Edinburgh Instruments FLS980 spektrometru.

Rezultatai ir jų aptarimas

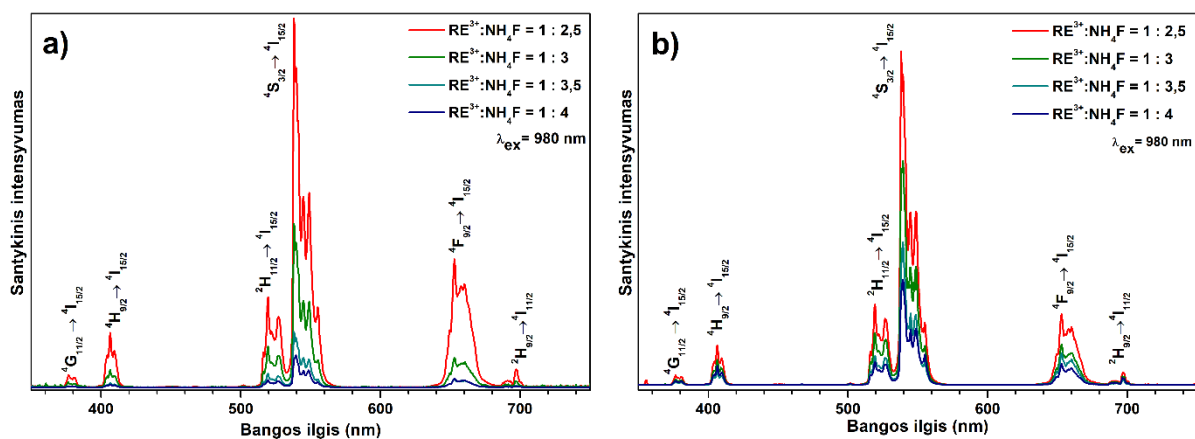
NaGdF₄:18%Yb³⁺,2%Er³⁺ nanodalelės buvo sintetintos iš chloridų ir acetatų, keičiant lantanoidų jonų ir amonio fluorida santykį (RE³⁺:NH₄F) nuo 1:2,5 iki 1:4, o gauti rezultatai lyginami tarpusavyje. NaGdF₄:18%Yb³⁺,2%Er³⁺ nanodalelių, susintetintų iš acetatų, Rentgeno spindulių difraktogramos pavaizduotos **1a pav.** Užrašytų difraktogramų smailės puikiai sutampa su NaGdF₄ standarto (PDF4+(ICDD)00-027-0699) smailėmis, kas rodo, kad susintetinti junginiai yra vienfaziai (heksagoninė β-fazė). Be to, difraktogramų smailių išplatėjimas rodo, kad susidariusių dalelių dydis yra nano eilės. Identiški rezultatai buvo stebimi ir nanodaleles sintetinant iš chloridų.

Sintezės metodiką aprašę autoriai teigia, kad, keičiant (mažinant) NH₄F kiekį nuo 3,3 iki 2,7 ml, galima stebėti nanodalelių padidėjimą nuo 15 iki 30 nm [3]. Iš acetatų susintetintų mėginių SEM nuotraukos yra pateiktos **1b-e pav.** Dalelių dydžiai buvo apskaičiuoti naudojantis ImageJ programa (versija 1.53n), atsitiktine tvarka parinkus daleles ir išmatavus jų skersmenis. Apskaičiuotus nanodalelių dydžius, buvo pastebėta, jog, sintezės metu padidinus amonio fluorida kiekį, gautos nanodalelės mažėjo. Kai RE³⁺:NH₄F = 1:2,5 nanodalelių dydis yra 12,6 ± 0,4 nm, kai 1:3 – 11,0 ± 0,4 nm, kai 1:3,5 – 10,6 ± 0,4 nm, kai 1:4 – 10,4 ± 0,4 nm.

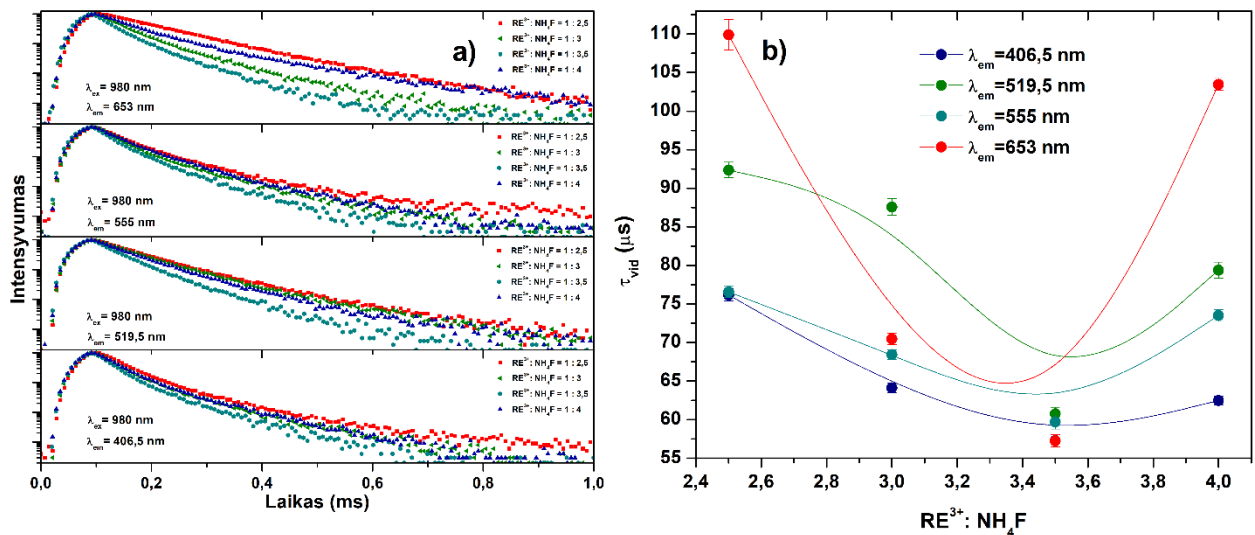


1 pav. NaGdF₄:18%Yb³⁺,2%Er³⁺ nanodalelių, sintetintų iš acetatų, Rentgeno spindulių difraktogramos (a) ir SEM nuotraukos keičiant RE³⁺:NH₄F santykį sintezės metu: 1:2,5 (b), 1:3 (c), 1:3,5 (d) ir 1:4 (e).

NaGdF₄:18%Yb³⁺,2%Er³⁺ nanodalelių, susintetintų iš chloridų ir acetatų, emisijos spektrai pateikti **2 pav.** Mėginiai buvo sužadinti 980 nm bangos ilgio 1 W galios lazeriu. Emisijos spektruose stebimos smailės ties 380 nm (⁴G_{11/2} → ⁴I_{15/2}), 406 nm (⁴H_{9/2} → ⁴I_{15/2}), 520 nm (²H_{11/2} → ⁴I_{15/2}), 555 nm (⁴S_{3/2} → ⁴I_{15/2}), 653 nm (⁴F_{9/2} → ⁴I_{15/2}) ir 695 nm (²H_{9/2} → ⁴I_{11/2}). Smailės spektruose atsiranda dėl Er³⁺ jonuose vykstančių vidinių [Xe]4f¹¹ ↔ [Xe]4f¹¹ elektroninių perėjimų, kurių metu išspinduliuojami fotonai. Sužadinimui naudojamą 980 nm bangos ilgio lazerio spinduliuotę sugeria Yb³⁺ jonai (²F_{7/2} → ²F_{5/2} šuolis), kurie gautą energiją perduoda Er³⁺ jonams. Er³⁺ jonai, gavę du ar daugiau tokios energijos kvantus, išspinduliuoja mažesnio bangos ilgio (didesnės energijos) fotonus. Pastebėjome, kad, sintezės metu didinant RE³⁺:NH₄F santykį (dalelėms mažėjant), nanodalelių aukštyvertės emisijos intensyvumas taip pat mažėja. Šis intensyvumo mažėjimas siejamas su didėjančiu nanodalelių paviršiaus plotu, mažėjant pačioms nanodalelėms, nes didesniame paviršiaus plote yra daugiau defektų, kurie mažina liuminescencijos našumą.

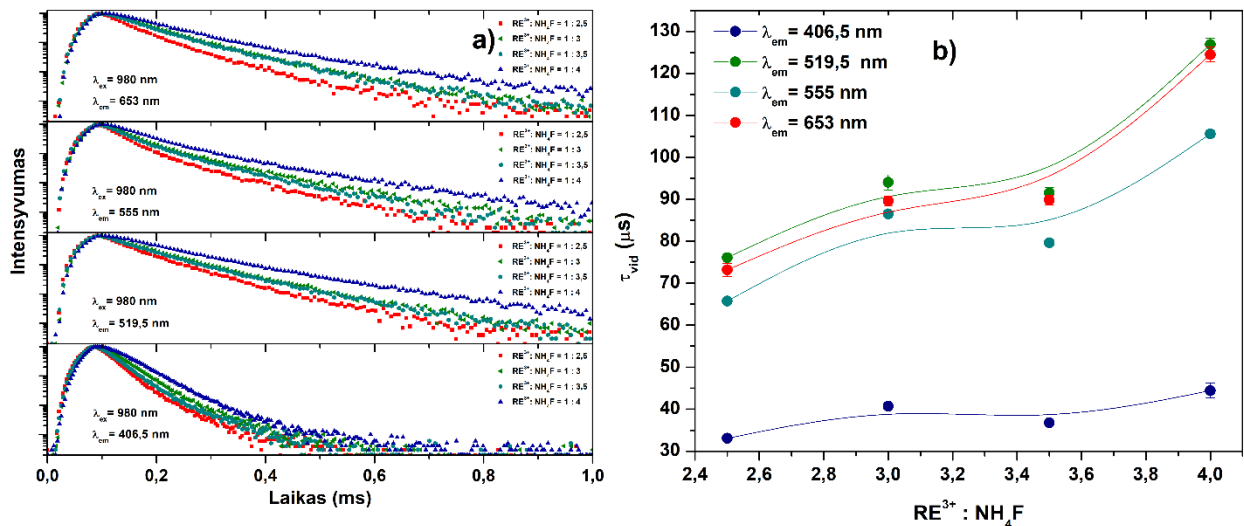


2 pav. NaGdF₄:18 % Yb³⁺ ir 2 % Er³⁺ nanodalelių aukštyvertės emisijos spektrai: a) nanodalelės sintetintos iš chloridų, b) iš acetatų



3 pav. NaGdF₄:18%Yb³⁺,2%Er³⁺ nanodalelių, sintetintų iš chloridų, aukšynvertės emisijos gesimo kreivės pasirinktiems bangos ilgiams (a) ir apskaičiuotos vidutinės gesimo trukmės (b).

Susintetinti junginiai taip pat buvo tirti kinetinės spektroskopijos metodu. NaGdF₄:18%Yb³⁺,2%Er³⁺ nanodalelių, susintetintų iš chloridų ir acetatų, aukšynvertės liuminescencijos gesimo kreivės atitinkamai pavaizduotos **3a pav.** ir **4a pav.** Buvo pastebėta, kad ilgesnių bangų spinduliuotė gesta ilgiau, palyginus su trumpesnių bangų spinduliuote. Tas akivaizdžiai matyti junginiuose, susintetintuose iš lantanoidų acetatų, kurių liuminescencijos gesimo kreivės pateiktos **4a pav.** Gesimo trukmių grafikai nagrinėti 406,5 nm, 519,5 nm, 555 nm ir 653 nm bangos ilgį atitinkantiems Er³⁺ energijos šuoliams. Šalia gesimo trukmių grafikų atvaizduotos ir vidutinių gesimo trukmių priklausomybės nuo RE³⁺:NH₄F santykio. Chloridų atveju (žr. **3 pav.**) pastebėjome, jog gesimo trukmės kito netendencingai: padidinus RE³⁺:NH₄F santykį nuo 1:2,5 iki 1:3,5 gesimo trukmės sumažėjo, o padidinus santykį iki RE³⁺:NH₄F =1:4, padidėjo (žr. **3b pav.**). Pvz., išskaičiuotos vidutinės gesimo trukmės vertės (τ_{vid}), esant 519,5 nm emisijai, krenta nuo 92,5 iki 60,7 μs, pakeitus RE³⁺:NH₄F santykį nuo 1:2,5 iki 1:3,5, tačiau yra lygi 79,3 μs, sintezes atliekant esant RE³⁺:NH₄F =1:4 santykiui.



4 pav. NaGdF₄:18%Yb³⁺,2%Er³⁺ nanodalelių, sintetintų iš acetatų, aukšynvertės emisijos gesimo kreivės pasirinktiems bangos ilgiams (a) ir apskaičiuotos vidutinės gesimo trukmės (b).

Atlikus nanodalelių, sintetintų iš acetatų, liuminescencijos kinetinius tyrimus, gauti aiškia tendencija pasižymintys rezultatai. Kaip matyti iš kinetikos gesimo kreivių, pateiktą **4a pav.**, dalelių gesimo trukmės tendencingai ilgėja naudojant didesnius pradinius $RE^{3+}:NH_4F$ reakcijos mišiniuose. Išskaičiuotų skirtingų energinių šuolių emisijos gesimo trukmių priklausomybės nuo sintezėms naudoto $RE^{3+}:NH_4F$ santykio yra pateiktos **4b pav.** Pvz., esant 519,5 nm emisijos bangos ilgiui, išskaičiuotos vidutinės emisijos gesimo trukmių vertės kito nuo 76 iki 126 μs , padidinus $RE^{3+}:NH_4F$ santykį nuo 1:2,5 iki 1:4.

Išvados

1. Naudojant lantanoidų acetatus, galima lengviau kontroliuoti $NaGdF_4:18\%Yb^{3+},2\%Er^{3+}$ nanodalelių sintezę.
2. $RE^{3+}:NH_4F$ santykio keitimas leidžia lengvai kontroliuoti $NaGdF_4:18\%Yb^{3+},2\%Er^{3+}$ nanodalelių dydį.
3. Mažėjant nanodalelių dydžiui, emisijos intensyvumas taip pat mažėja, nes didėjančiame paviršiaus plote esantys defektai slopina liuminescencijos našumą.

Literatūra

1. F. Zhang, Photon Upconversion Nanomaterials. *Nanostructure Science and Technology*. doi:10.1007/978-3-662-45597-5 (2015).
2. C. Yan, H. Zhao, D. F. Perepichka, & F. Rosei, Lanthanide Ion Doped Upconverting Nanoparticles: Synthesis, Structure and Properties. *Small*, 12(29), 3888–3907. doi:10.1002/sml.201601565 (2016).
3. F. Wang, R. Deng, & X. Liu, Preparation of core-shell $NaGdF_4$ nanoparticles doped with luminescent lanthanide ions to be used as upconversion-based probes. *Nature Protocols*, 9(7), 1634–1644. doi:10.1038/nprot.2014.111 (2014).

IŠ ATLIEKŲ PAGAMINTŲ ADSORBENTŲ CHARAKTERIZAVIMAS IR TAIKYMAS UŽTERŠTAM VANDENIUI VALYTI

Deimantė Valaitytė¹, Inga Urniežaitė², Dalia Jankūnaitė³, Simonas Misevičius⁴

¹ Aplinkosaugos technologijos katedra, Kauno technologijos universitetas, Radvilėnų pl. 19, 50254 Kaunas, Lietuva, deimante.valaityte@ktu.edu

Ivadas

Šiuolaikinė medicina neįsivaizduojama be intensyvaus įvairių vaistinių medžiagų naudojimo. Pastaraisiais dešimtmečiais šių medžiagų vartojimas ženkliai išaugo dėl sparčiai didėjančio gyventojų skaičiaus, didėjančių investicijų į medicinos sektorių, mokslinių tyrimų ir plėtros pažangos, pasaulinės rinkos prieinamumo ir kitų priežasčių. Šis vaistinių medžiagų kiekio didėjimas rinkoje turi tiesioginę įtaką šių medžiagų vis didesnio kiekio aptikimui vandenyje bei dirvožemyje. Didžiausia vaistinių medžiagų dalis į aplinką patenka su buitinėmis nuotekomis. Miesto nuotekų valymui dažniausiai naudojamos aktyvinto dumblo sistemos neužtikrina efektyvaus patvarių organinių teršalų tokių kaip: vaistinės medžiagos, pesticidai ar įvairios higienos priežiūros priemonės pašalinimo iš nuotekų srauto. Nuskausminamosios vaistinės medžiagos randamos gana didelėmis koncentracijomis (palyginti su kitų vaistinių medžiagų klasėmis) komunalinių nuotekų srautuose visame pasaulyje – 1,3–1 407 000 ng/l. Šių medžiagų didesnės koncentracijos nustatymas nuotekų srautuose priklauso nuo jų didelio kiekio suvartojimo, plataus pritaikymo gydant įvairius negalavimus bei ligas, lengvo prieinamumo. Antibiotikai dar viena vaistinių medžiagų grupė plačiai naudojama ligų prevencijai ir gydymui, augimo skatinimui ir produktyvumo gerinimui. Daugelis antibiotikų prastai absorbuojami žmonių ar gyvūnų žarnyne, o 25–75 % suvartotų antibiotikų išsiskiria, kaip nepakitęs pradinis junginys su išmatomis. Antibiotikų koncentracija komunalinių nuotekų srautuose visame pasaulyje yra 1–303 500 ng/l. Nors šių medžiagų kiekiai aplinkoje aptinkami labai mažomis koncentracijomis tačiau jų ilgalaikis bei trumpalaikis poveikis gali turėti neigiamos įtakos žmonėms bei įvairiems aplinkos organizmams. [1][2]

Pastaraisiais metais vis daugiau dėmesio skiriama nuotekų valymo procesų optimizavimui ir naujų technologijų kūrimui. Vaistų ir kitų patvarių organinių medžiagų šalinimas iš nuotekų jose paremtas įvairių fizikinių, fizikinių-cheminių ar hibridinių procesų integravimu į tradicines nuotekų valymo sistemas. Šie procesai skiriasi veiksmingumu, kaina, taip pat individualiais privalumais ir trūkumais. [3] Vienas iš efektyviausių technologinių procesų yra adsorbicija naudojant aktyvuotą anglį, kuri adsorbicijos proceso metu prie savo porėto paviršiaus pritraukia mikroteršalus. Visgi taikant šį metodą susiduriama su keliais sunkumais, kurie turi ir tiesioginės įtakos proceso kainai. Komercinė aktyvuotos anglies gamybai reikalingos žaliavos išgavimas yra gana brangus, taip pat šios anglies priežiūra bei regeneravimas adsorbicijos proceso metu padidina viso proceso kainą. Tam, jog išvengti šių sunkumų, pradėta ieškoti alternatyvų. Viena iš alternatyvų yra naudoti įvairius atliekų srautus adsorbentų gamybai. Tai leistų sumažinti ne tik adsorbentų kainą tačiau ir tausoti gamtos išteklius bei pakartotinai panaudoti atliekas. [4] Paprastai adsorbentų gamybai yra naudojamos žemės ūkio atliekos, įvairios plastiko atliekos, medienos atliekos bei įvairūs dumbilai. Nepaisant to, jog dauguma medienos atliekų yra vertinga biomasė, šios atliekos neperdirbtos ir pakartotinai nepanaudojamos yra pašalinamos į sąvartynus. Nuotekų dumblo ar kitų pramoninių bei komunalinių atliekų šalinimas apima: deginimą, šalinimą į sąvartynus, išleidimą į vandens telkinius, naudojimas kaip trąšos žemės ūkio pramonėje. Tačiau šie būdai yra kenksmingi aplinkai bei yra ribojami griežtų aplinkos apsaugos reikalavimų. Todėl naudojant atliekas adsorbentų gamyboje siekiama padidinti ekonomiškumą ir tvarumą atliekų perdirbime bei vandens valyme. [5][6]

Darbo tikslas – įvertinti iš džiovinto nuotekų dumblo bei medienos atliekų pagamintų adsorbentų efektyvumą šalinant patvairius organinius teršalus iš vandens.

Tyrimo objektas ir metodika

Tyrimo objektas – iš skirtingų tipų atliekų (medienos baldinių plokščių ir džiovinto nuotekų dumblo) pirolizuota anglis, kuri aktyvuota naudojant kalio hidroksidą.

Pirolizė

Pirolizė, kurios metu buvo gautos iš atliekų pagamintos bioanglys, atlikta Lietuvos Energetikos institute. Pirolizė vykdyta kaitinimo krosnyje inertinėmis sąlygomis. Džiovinto nuotekų dumblo ir baldinių plokščių atliekų pirolizės sąlygos parinktos remiantis mokslinių šaltinių analize.

Džiovinoto nuotekų dumblo pirolizės sąlygos:

- Temperatūra: 550 °C;
- Trukmė: 4 val. (550 °C temperatūra pasiekta per 1 val. ir 30 min., vėliau 550 °C išlaikyta 2 val. ir 30 min.)

Baldinių plokščių/medienos atliekų pirolizės sąlygos:

- Temperatūra: 600 °C;
- Trukmė: 3 val. (600 °C temperatūra pasiekta per 1 val. ir 30 min., vėliau 600 °C išlaikyta 1 val. ir 30 min.)

Adsorbentų aktyvacija

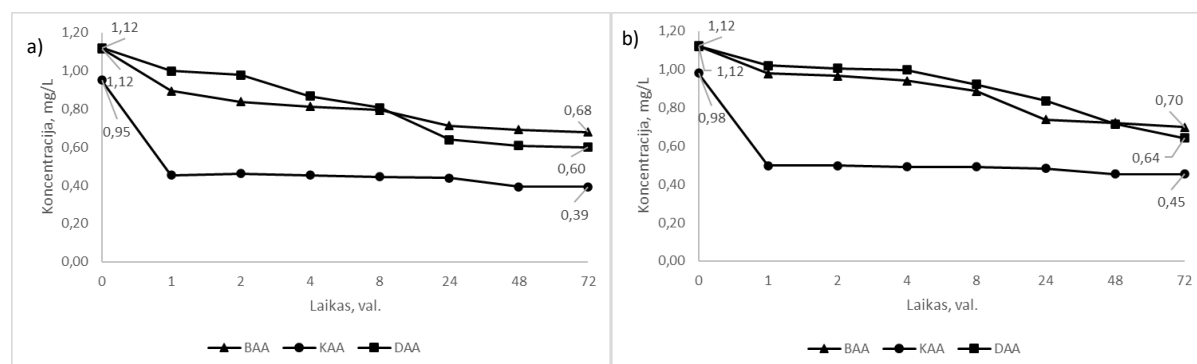
Adsorbentų aktyvavimui buvo naudojama cheminė aktyvacijakalio hidroksidu. Aktyvacija atliekta kaitinimo krosnelėje inertinėmis sąlygomis. Aktyvacijai pirolizuota anglis, vandenuo ir kalio hidroksidas sumaišyti santykiu 1:1:1. Prieš aktyvaciją pirolizuota anglis buvo susmulkinta iki mažesnių granulių, kelis kartus praplauta vandeniu bei išdžiovinata 105°C temperatūroje. Aktyvacija vykdyta 450 °C temperatūroje, proceso trukmė 3 val. (450 °C pasiekta per 1 val. ir 30 min., 450 °C temperatūra išlaikyta 1 val. ir 30 min. Aktyvuotos bioanglys buvo paliktos atvėsti kaitinimo krosnyje 18 val.

Adsorbicijos tyrimai

Adsorbicijos tyrimai vykdyti 100 ml talpos stikliniuose buteliukuose naudojant tris sorbentus: komercinę aktyvuotą anglį (KAA), iš džiovinoto nuotekų dumblo pagamintą aktyvuotą (DAA) anglį bei iš baldinių plokščių atliekų pagamintą aktyvuotą (BAA) anglį. Tyrimai atlikti naudojant skirtingą sorbento kiekį 1 g/L ir 10 g/L. Sorbcijos efektyvumui įvertinti naudoti modeliniai 1 mg/L ir 10 mg/L metileno mėlio bei ciprofloksacino tirpalai. Buteliukai su paruoštais mėginiais buvo sudėti į purtyklę, kurioje buvo palaikoma 170 aps/min. maišymo intensyvumas. Tyrimas buvo tęsiamas 72 val. Koncentracijos pokytis nustatytas atitinkamais laiko intervalais matuojant mėginių adsorbiciją su „Spectronic genesys TM 8“ spektrofotometru.

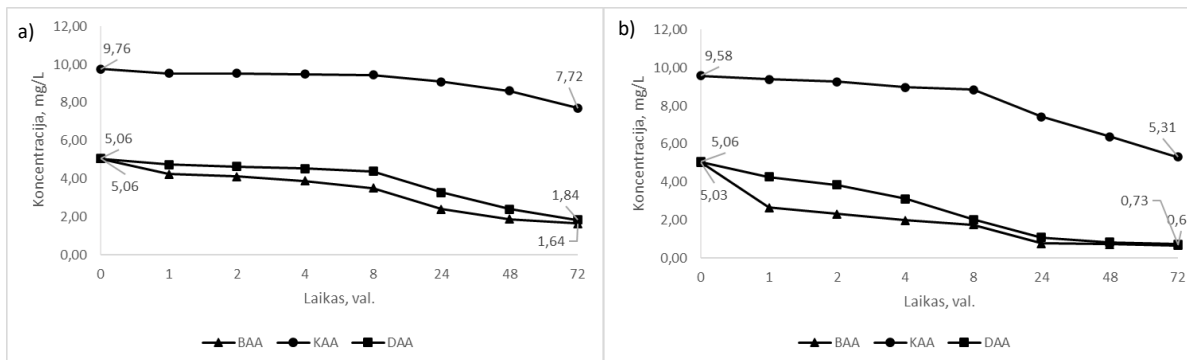
Rezultatai ir jų aptarimas

Šiais tyrimais buvo siekiama nustatyti efektyviausias anglies koncentracijas šalinant organinius teršalus bei įvertinti ar iš atliekų pagaminti adsorbentai gali tapti alternatyva komercinei aktyvuotai angliai. Pirmame tyrimų etape buvo atlikti dažo metileno mėlio bei antibiotiko ciprofloksacino adsorbicijos tyrimai naudojant aktyvuotą komercinę anglį. Antrame tyrimų etape atlikti tyrimai su pirolizės metu gautais ir aktyvuotais adsorbentais. Trečiame etape įvertintas bei palygintas komercinės anglies bei iš atliekų pagamintų anglių teršalų šalinimo efektyvumas. Tyrimai atlikti 100 ml talpos stikliniuose buteliukuose su skirtingomis anglies koncentracijomis (1 g/L, 10 g/L) bei skirtingomis kiekvieno teršalo koncentracijomis (1 mg/L, 10 mg/l). Tyrimas buvo tęsiamas iki tol, kol buvo pasiekama nusistovėjusi teršalų šalinimo koncentracija vandenyje.



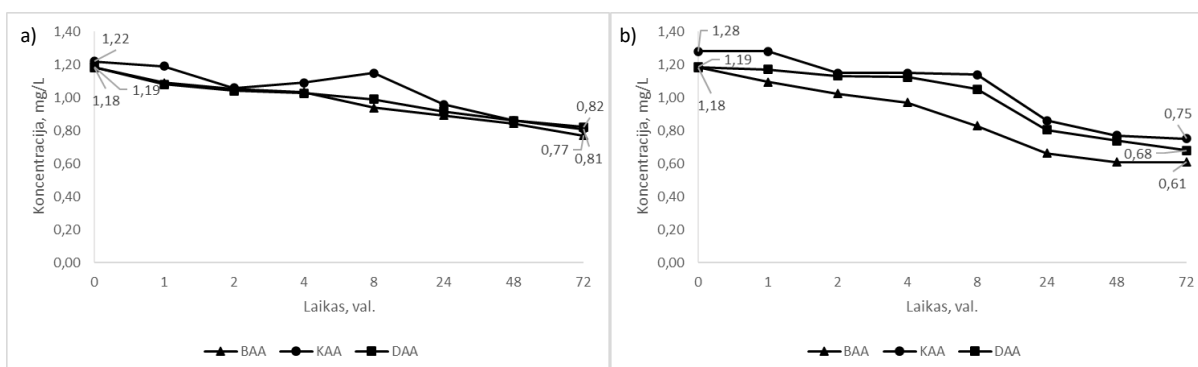
1 pav. Metileno mėlio 1 mg/L koncentracijos šalinimo efektyvumas naudojant komercinės anglies, baldinių plokščių bei džiovinoto nuotekų dumblo adsorbentų 1 g/L bei 10 g/L koncentracijas: a) adsorbentų 1 g/L koncentracija b) adsorbentų 10 g/L koncentracija

Didžiausias išvalymo efektyvumas šalinant 1 mg/L koncentracijos metileno mėlį buvo gautas naudojant 1 g/L bei 10 g/L koncentracijų komercinę aktyvuotą anglį. Po 72 valandų tyrimo naudojant 1 g/L bei 10 g/L komercinės aktyvuotos anglies koncentracijas, atitinkamai nustatyta metileno mėlio 0,39 mg/L bei 0,45 mg/L koncentracijos. Naudojant iš atliekų pagamintus adsorbentus didžiausias išvalymo efektyvumas buvo gautas su džiovinoto nuotekų dumblo adsorbentu. Po 72 valandų tyrimo naudojant 1 g/L bei 10 g/L džiovinoto nuotekų dumblo adsorbento koncentracijas, atitinkamai nustatyta metileno mėlio 0,60 mg/L bei 0,64 mg/L koncentracijos.



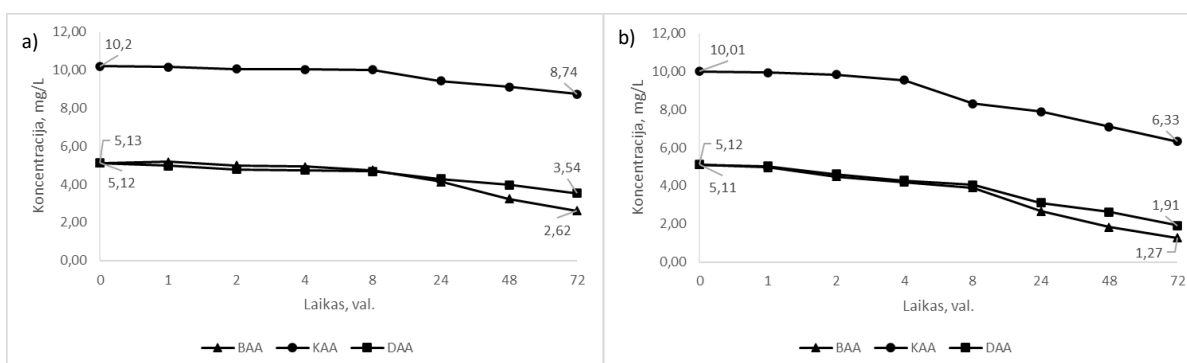
2 pav. Metileno mėlio 10 mg/L koncentracijos šalinimo efektyvumas naudojant komercinės anglies, baldinių plokščių bei džiovinto nuotekų dumblo adsorbentų 1 g/L bei 10 g/L koncentracijas: a) adsorbentų 1 g/L koncentracija b) adsorbentų 10 g/L koncentracija

Tiriant metileno mėlio 10 mg/L koncentracijos šalinimo efektyvumą nustatyta, jog iš atliekų pagaminti adsorbentai, kuomet buvo naudota 1 g/L bei 10 g/L koncentracijos, pasižymėjo didesniu šalinimo efektyvumu nei komercinė aktyvuota anglis. Tačiau geriausias išvalymo efektyvumas abejais atvejais (naudojant adsorbento 1 g/L bei 10 g/L koncentracijas) gautas naudojant baldinių plokščių atliekų aktyvuotą adsorbentą. Po 72 valandų tyrimo naudojant 1 g/L bei 10 g/L baldinių plokščių atliekų adsorbento koncentracijas, atitinkamai nustatyta metileno mėlio 1,64 mg/L bei 0,68 mg/L koncentracijos.



3 pav. Ciprofloksacino 1 mg/L koncentracijos šalinimo efektyvumas naudojant komercinės anglies, baldinių plokščių bei džiovinto nuotekų dumblo adsorbentų 1 g/L bei 10 g/L koncentracijas: a) adsorbentų 1 g/L koncentracija b) adsorbentų 10 g/L koncentracija

Gautuose rezultatuose galime matyti, jog didžiausias 1 mg/L koncentracijos ciprofloksacino šalinimo efektyvumas pasiektas naudojant 1 g/L bei 10 g/L baldinių plokščių atliekų adsorbentą. Po 72 valandų tyrimo naudojant 1 g/L bei 10 g/L baldinių plokščių atliekų adsorbento koncentracijas, atitinkamai nustatyta ciprofloksacino 0,77 mg/L bei 0,61 mg/L koncentracijos. Taip pat pastebėta, kad prasčiausiu išvalymo efektyvumu pasižymėjo komercinė aktyvuota anglis. Po 72 valandų tyrimo naudojant 1 g/L bei 10 g/L komercinės aktyvuotos anglies koncentracijas, atitinkamai nustatyta ciprofloksacino 0,82 mg/L bei 0,75 mg/L koncentracijos.



4 pav. Ciprofloksacino 10 mg/L koncentracijos šalinimo efektyvumas naudojant komercinės anglies, baldinių plokščių bei džiovinto nuotekų dumblo adsorbentų 1 g/L bei 10 g/L koncentracijas: a) adsorbentų 1 g/L koncentracija b) adsorbentų 10 g/L koncentracija.

Didžiausias išvalymo efektyvumas šalinant 10 mg/L koncentracijos ciprofloksaciną pasiektas naudojant 1 g/L bei 10 g/L aktyvuotą baldinių plokščių atliekų adsorbentą. Po 72 valandų tyrimo naudojant 1 g/L bei 10 g/L baldinių plokščių aktyvuotą adsorbentą, atitinkamai nustatyta 2,62 mg/L bei 1,27 mg/L ciprofloksacino koncentracijos. Prasčiausias šalinimo efektyvumas pastebėtas naudojant 1 g/L bei 10 g/L koncentracijos komercinę aktyvuotą anglį. Po 72 valandų tyrimo naudojant 1 g/L bei 10 g/L komercinės aktyvuotos anglies koncentracijas, atitinkamai nustatyta 8,74 mg/L bei 6,33 mg/L ciprofloksacino koncentracijos.

Išvados

1. Buvo pagaminti du skirtingi adsorbentai iš džiovinto nuotekų dumblo bei baldinių plokščių atliekų naudojant terminę pirolizę bei chemine aktyvacija su kalio hidroksidu.

2. Atlikti adsorbentų tyrimai su skirtingomis komercinės anglies, iš džiovinto nuotekų dumblo pagaminto aktyvuoto adsorbento bei iš baldinių plokščių atliekų pagaminto aktyvuoto adsorbento koncentracijomis (1 g/L ir 10 g/L). Tyrimams naudoti teršalai metileno mėlis bei ciprofloksacinas, kurių buvo tiriamos dvi koncentracijos: 1 mg/L ir 10 mg/L.

3. Atlikus tyrimus galime pastebėti, jog didžiausiu išvalymu efektyvumu komercinė aktyvuota anglis (naudojant 1 g/L ir 10 g/L koncentracijas) pasižymėjo tik šalinant 1 mg/L koncentracijos metileno mėlį. Tyrimuose tiriant 10 mg/L koncentracijos metileno mėlio, 1 mg/L ir 10 mg/L koncentracijos ciprofloksacino išvalymo efektyvumą komercinė aktyvuota anglis pasižymėjo prasčiausiai rezultatais, o geriausiai – baldinių plokščių atliekų adsorbentas. Lyginant iš atliekų pagamintus adsorbentus (baldinių plokščių atliekų bei džiovinto nuotekų dumblo) didesniu išvalymo efektyvumu pasižymėjo baldinių plokščių atliekų adsorbentas.

4. Toliau bus atliekami tyrimai su neaktyvuotais adsorbentais, tam jog būtų galima iširti aktyvacijos įtaką išvalymo efektyvumui. Taip pat bus atliekami adsorbentų charakterizavimo tyrimai, kurių metu bus nustatyta jų morfologinės savybės, savitasis paviršiaus plotas bei porėtumas.

Literatūra

1. A. S. Adeleye *et al.*, “Abundance, fate, and effects of pharmaceuticals and personal care products in aquatic environments,” *J. Hazard. Mater.*, vol. 424, no. PB, p. 127284, 2022, doi: 10.1016/j.jhazmat.2021.127284.
2. C. R. dos Santos, G. S. Arcanjo, L. V. de Souza Santos, K. Koch, and M. C. S. Amaral, “Aquatic concentration and risk assessment of pharmaceutically active compounds in the environment,” *Environ. Pollut.*, vol. 290, no. June, 2021, doi: 10.1016/j.envpol.2021.118049.
3. B. L. Phoon *et al.*, “Conventional and emerging technologies for removal of antibiotics from wastewater,” *J. Hazard. Mater.*, vol. 400, no. February, p. 122961, 2020, doi: 10.1016/j.jhazmat.2020.122961.
4. G. Ravenni, G. Cafaggi, Z. Sárossy, K. T. R. Nielsen, J. Ahrenfeldt, and U. B. Henriksen, “Bioresource Technology Reports Waste chars from wood gasification and wastewater sludge pyrolysis compared to commercial activated carbon for the removal of cationic and anionic dyes from aqueous solution,” *Bioresour. Technol. Reports*, vol. 10, no. March, p. 100421, 2020, doi: 10.1016/j.biteb.2020.100421.
5. G. Ravenni, G. Cafaggi, Z. Sárossy, K. T. R. Nielsen, J. Ahrenfeldt, and U. B. Henriksen, “Bioresource Technology Reports Waste chars from wood gasification and wastewater sludge pyrolysis compared to commercial activated carbon for the removal of cationic and anionic dyes from aqueous solution,” *Bioresour. Technol. Reports*, vol. 10, no. March, p. 100421, 2020, doi: 10.1016/j.biteb.2020.100421.
6. C. P. Silva, G. Jaria, M. Otero, V. I. Esteves, and V. Calisto, “Waste-based alternative adsorbents for the remediation of pharmaceutical contaminated waters: has a step forward already been taken?,” *Bioresour. Technol.*, 2017, doi: 10.1016/j.biortech.2017.11.102.

VARIO JONŲ ADSORBCIJA ZOLIŲ – GELIŲ METODU PAGAMINTAIS KALCIO ALIUMINATAIS

Našlėnas Nedas, Jaskūnas Andrius

Kauno Technologijos universitetas, Cheminės technologijos fakultetas, Radvilėnų g. 19, 50254 Kaunas
nedas.naslenas@ktu.edu

Įvadas

Kasdien didėjanti įvairių pramonės produktų paklausa skatina šio sektoriaus augimą. Tai kartu lemia ir didėjantį pramoninių atliekų kiekį. Viena aktualiausių ir labiausiai tyrinėjamų aplinkosaugos problemų yra vandens tarša sunkiųjų metalų jonais [1, 2]. Sunkiųjų metalų jonai žmogaus organizme skatina baltymų denatūraciją, lemia neuromediatorių veiklos sutrikimus [3].

Adsorbicija vis dažniau minima kaip vienas perspektyviausių fiziko-cheminių vandens valymo būdų [1, 4]. Tokia metodika vertinama kaip nebrangi, lengvai pritaikoma, panaudoti adsorbentai gali būti perdirbami, tačiau mineralinių adsorbentų, prie kurių priskiriami ir kalcio aluminatai, efektyvumas gali sumažėti po keletos adsorbicijos ciklų [1].

Kalcio aluminatai yra plačiai naudojami cementų gamyboje kaip viena svarbiausių alternatyvų Portlando cementams [5]. Nepaisant jau esamo plataus junginių pritaikymo, kalcio aluminatai ir jų dariniai vis dažniau pastebimi kaip vertingi vandenyje esančių jonų ar kitų junginių adsorbentai ar stabilizatoriai [6, 7, 8, 9, 10].

Kalcio aluminatų sintezei dažnai naudojami kalcio karbonatas ir aliuminio oksidas ar hidroksidas, kurie kaitinami kartu [9, 10]. Toks metodas reikalauja aukštesnės kaitinimo temperatūros, ilgesnio laiko. Žemesnės temperatūras ir trumpesnę kaitinimo procesą galima pasiekti zolių – gelių metodu, naudojant iš vandeninių tirpalų gautus $\text{Al}(\text{OH})_3$ ir $\text{Ca}(\text{OH})_2$ [7, 8].

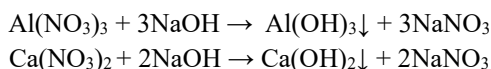
Tyrimo objektas ir metodika

Tyrimo objektas – zolių – gelių metodu susintetintų skirtingų kalcio ir aliuminio santykių kalcio aluminatų adsorbentų adsorbicines savybes, vertinant vario (II) jonų adsorbiciją iš vandeninių tirpalų.

Tyrimė naudoti reagentai – analitiškai grynas (an. gr.) aliuminio nitrato nonahidratas $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$, an. gr. kalcio nitratas $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$, an. gr. vario (II) nitrato trihidratas $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, grynas natrio hidroksidas NaOH. Reagentai įsigyti iš „Eurochemicals“ cheminių medžiagų parduotuvės.

Tyrimui naudotos 0,4 mol/L koncentracijos $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$, 0,4 mol/L koncentracijos $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$, 5, 10, 15, 25, 50 g/L koncentracijų vario nitrato $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ druskų tirpalai, 1 mol/L koncentracijos NaOH tirpalas.

Adsorbento sintezė. 1 lentelėje pateikti reagentų kiekiai, kurie naudoti pagaminti $\text{Al}(\text{OH})_3$ ir $\text{Ca}(\text{OH})_2$ nuosėdų mišiniui. 1 L stiklinėje sumaišomi lentelėje nurodyti kiekiai nitratų tirpalų, mišinį maišant mechanine maišykle, 3 – 4 porcijomis supilamas NaOH tirpalas:



1 lentelė. Sintezei reikalingi reagentų kiekiai.

Hidroksidų santykis, g	Reagentų tūriai, mL		
	$\text{Al}(\text{NO}_3)_3$	$\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$	NaOH
10 : 5	321,51	169,92	519,75
7,5 : 7,5	160,26	337,84	462,58
5 : 10	240,38	253,38	491,16

į 5 mm skersmens ir 10 mm ilgio ritinio formos granules. Granulės kaitinamos 800 °C temperatūroje 3 valandas, keliant temperatūrą 50 °C kas 30 minučių. Laikomos eksikatoriuje.

Toliau 10 : 5 g $\text{Al}(\text{OH})_3$: $\text{Ca}(\text{OH})_2$ santykio adsorbentas vadinamas Al : Ca – 10 : 5; santykio 7,5 : 7,5 vadinamas Al : Ca – 7,5 : 7,5; santykio 5 : 10 vadinamas Al : Ca – 5 : 10.

Rentgeno spinduliuotės difrakcinė analizė (*angl.* X-ray diffraction – XRD analysis) buvo atlikta D8 Advance (Bruker AXS, Vokietija) difraktometru. Analizės metu naudota $\text{CuK}\alpha$ spinduliuotė, 0,02 mm Ni filtras, o

Po 10 – 15 minučių maišymo atliekamas vakuuminis mišinio filtravimas naudojant Biuchnerio piltuvą. Gautos nuosėdos surenkamos, 1 dieną džiovinamos ore ir 7 dienas sendinamos eksikatoriuje be džiovinimo agento. Nuosėdos suformuojamos

detektoriaus judėjimo žingsnis – 0,02 °. Analizė atlikta intervale $2\theta = 3 - 70$ °. Gautų duomenų analizė atliekama naudojantis „Match! 3“ programine įranga.

Adsorbicija. Vieno adsorbento tyrimui po 0,5 g (Al : Ca – 10 : 5 po 0,45 g) adsorbento pasveriami į penkias kambario temperatūroje termostatuojamas stiklines. Į stiklines atitinkamai supilama po 50 mL 5 (1,702), 10 (3,404), 15 (5,106), 25 (8,511) ir 50 (17,021) g/L koncentracijos $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ (Cu^{2+}) tirpalų. Iš kiekvienos stiklinės praėjus 1, 5, 10, 30 ir 60 minučių paimamas 1 mL mėginys. Mėginiai, paimti iš 5 (1,702) g/L stiklinės, skiedžiami 1000 kartų, kiti – 10000 kartų.

Absorbuotiems Cu^{2+} jonų kiekiams išmatuoti naudotas Perkin Elmer AAnalyst 400 liepsnos atominės absorbcijos spektrometras. Bandiniai atomizuojami acetileno (7,5 L/min) ir oro (10 L/min) mišinio liepsnoje.

2 lentelė. Vario atominės absorbcijos spektrinės analizės sąlygos.

Bangos ilgis, nm	Plyšys, mm	Santykinis triukšmas	Charakteringa koncentracija, mg/L	Charakteringos koncentracijos patikrinimas, mg/L	Linijinis intervalas, mg/L
324,75	2,7/0,8	1	0,025	1,3	1,6

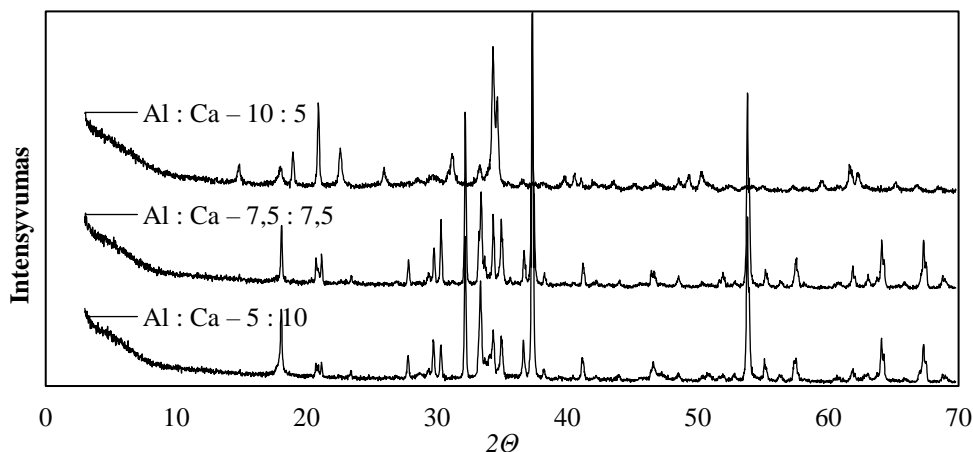
Gautos koncentracijų reikšmės perskaičiuojamos įvertinant skiedimus, o adsorbuotas Cu^{2+} jonų kiekis apskaičiuojamas pagal lygtį

$$q = \frac{(C_0 - C_e) \cdot V}{m} \quad (1)$$

kur q – adsorbuoto Cu^{2+} kiekis, g/g; C_0 ir C_e – pradinė ir galinė Cu^{2+} koncentracija, g/L; tirpalo tūris, L; m – adsorbento masė, g.

Rezultatai ir jų aptarimas

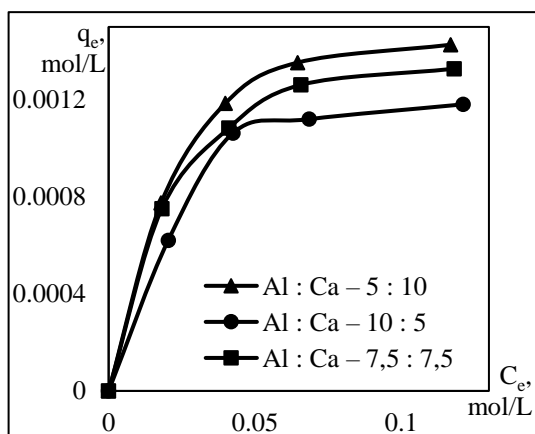
Gautų junginių kristalinei sudėčiai nustatyti atlikti analiziniai tyrimai, sudarant difraktogramas. Difraktogramos pateiktos paveiksle 1 pav.



1 pav. Susintetintų adsorbentų difraktogramos

Al : Ca – 10 : 5 adsorbente aptikti trijų tipų kalcio aluminato kristalai. 30 % jų sudaro $4\text{CaO} \cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3$ kristalai, apie 29 % – $\text{CaO} \cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3$ kristalai, 23 % – $2\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$. Likusi dalis junginių programinėje įrangoje nebuvo nustatyti. Al : Ca – 7,5 : 7,5 adsorbente aptiktas vieno tipo kalcio aluminato kristalas – apie 32 % majenito $12\text{CaO} \cdot 7\text{Al}_2\text{O}_3$ kristalų. Likusi dalis (68 %) atpažinta kaip kalcio oksido CaO kristalai. Al : Ca – 5 : 10 adsorbente aptiktas vieno tipo kalcio aluminato kristalas – apie 38 % majenito $12\text{CaO} \cdot 7\text{Al}_2\text{O}_3$ kristalų. Likusi dalis (62 %) atpažinta kaip kalcio oksido CaO kristalai. Adsorbicija tirta su visais minėtais adsorbentais.

Adsorbcijos pusiausvyra. Maksimalus adsorbuotų Cu^{2+} jonų kiekis pasiektas prie 25 g/L $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ (8,511 g/L Cu^{2+}) tirpalo koncentracijos, tolimesnis Cu^{2+} koncentracijos didinimas tirpale neturėjo įtakos jonų adsorbacijai. Adsorbcijos pusiausvyra – priklausomybę nuo koncentracijos – aprašyti naudotasi Lengmiūro ir Freundlichio izotermų modeliais. Lengmiūro modelis remiasi prielaidomis, kad adsorbcija yra monomolekulinė – aktyvusis centras adsorbuoja tik vieną molekulę, kuri yra dinaminėje pusiausvyroje [11, 12]. Freundlichio modelis parentas prielaida, kad procesas neapsiriboja monomolekuline adsorbcija, laikoma, kad adsorbento aktyviųjų centrų užpildymas vyksta visu jų tūriu [13]. Modelių parametrai nustatomi grafiškai naudojant tiesinių priklausomybių lygtis



2 pav. Adsorbcijos pusiausvyra

3 lentelėje. Kartu su modelių parametrais nustatomas ir statistinis parametras, determinacijos koeficientas R^2 . Jis parodo, kokią dalį antrojo kintamojo konkrečiame naudojamame modelyje paaiškina pirmasis kintamasis.

3 lentelė. Adsorbcijos pusiausvyros modelių parametrai Cu^{2+} jonų adsorbacijai.

Adsorbcijos modelis	Tiesinė lygties forma	Lygties parametrai	Adsorbentas		
			Al : Ca – 10 : 5	Al : Ca – 7,5 : 7,5	Al : Ca – 5 : 10
Lengmiūro	$\frac{1}{q_e} = \frac{C_e}{q_\infty} + \frac{1}{q_\infty K_L} \cdot \frac{1}{C_e}$	q_∞ , mol/g	0,001645	0,001613	0,001806
		K_L , L/mol	31,1753	48,3475	42,6844
		R^2	0,9387	0,9942	0,9865
Freundlichio	$\ln q_e = \ln K_F + \frac{1}{n} \ln C_e$	K_F	0,0028	0,0028	0,0031
		$1/n$	0,3546	0,3129	0,3312
		R^2	0,8047	0,9249	0,8975

Gauti rezultatai indikuoja, kad Lengmiūro adsorbcijos modelis tinkamesnis aprašyti tyrime vykusiam adsorbcijos procesui – visų adsorbentų duomenų determinacijos koeficientai R^2 Lengmiūro modelyje didesni nei Freundlichio modelyje. Lengmiūro modelio atitikimas leidžia manyti, kad vykusi Cu^{2+} jonų adsorbcija apsiriboja monosluoksniu. Remiantis Lengmiūro modeliu, grafiškai nustatytos ribinės monosluoksniu adsorbcijos vertės q_∞ (Al : Ca – 10 : 5) = 0,001645 mol/g; q_∞ (Al : Ca – 7,5 : 7,5) = 0,001613 mol/g; q_∞ (Al : Ca – 5 : 10) = 0,001806 mol/g.

Adsorbcijos kinetika. Daugiau duomenų apie adsorbcijos kinetiką – priklausomybę nuo laiko – suteikia kinetiniai modeliai – pseudo pirmojo laipsnio ir pseudo antrojo laipsnio modeliai. Pseudo pirmojo laipsnio modelis parentas teigimu, kad adsorbcijos greitis priklauso tiesiogiai adsorbato koncentracijos [12]. Pseudo antrojo laipsnio modelis remiasi prielaida, kad adsorbcijos greitis yra proporcingas nuo adsorbcijos talpos, o ne nuo adsorbato koncentracijos [12]. Vertinant kinetinių modelių tinkamumą naudojamas determinacijos koeficientas R^2 .

4 lentelė. Adsorbcijos kinetikos modelių parametrai Cu^{2+} jonų adsorbacijai.

Kinetikos modelis	Tiesinė lygties forma	Lygties parametrai	Adsorbentas		
			Al : Ca – 10 : 5	Al : Ca – 7,5 : 7,5	Al : Ca – 5 : 10
Pseudo pirmojo laipsnio	$\ln(q_e - q_t) = \ln q_e - k_1 t$	k_1 , min^{-1}	0,0554	0,0453	0,1266
		R^2	0,9442	0,9589	0,8718
Pseudo antrojo laipsnio	$\ln q_e = \ln K_F + \frac{1}{n} \ln C_e$	k_2 , $\text{g} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$	129,0418	102,0998	264,4487
		R^2	0,9966	0,9937	0,9635

Rezultatai indikuoja, kad tinkamesnis kinetinis modelis vykusiai adsorbacijai aprašyti yra pseudo antrojo laipsnio modelis – determinacijos koeficientas R^2 visiems adsorbentams > 0,95. Pseudo antrojo laipsnio modelio atitikimas leidžia manyti, kad adsorbcijos greitis priklauso nuo adsorbcijos talpos, kas parodo galimą

chemosorbcijos procesą. Remiantis pseudo antrojo laipsnio modeliu, greičio adsorbcijos greičio konstanta k_2 (Al : Ca – 10 : 5) = 129,0418 g·mol⁻¹·min⁻¹; k_2 (Al : Ca – 7,5 : 7,5) = 102,0998 g·mol⁻¹·min⁻¹; k_2 (Al : Ca – 5 : 10) = 264,4487 g·mol⁻¹·min⁻¹.

Išvados

Nustatyta zolių – gelių metodu susintetintų adsorbentų pusiausvyra ir kinetika, pritaikyti atitinkami modeliai ir apskaičiuoti jų parametrai. Remiantis eksperimentiniais duomenimis, didžiausią vario (II) jonų kiekį adsorbuoja Al : Ca – 5 : 10 adsorbentas, mažesnę Al : Ca – 7,5 : 7,5 ir mažiausią Al : Ca – 10 : 5 (2 pav.). Tokių dėsningumą galima paaiškinti kristaline adsorbentų sudėtimi. Adsorbentų Al : Ca – 5 : 10 ir Al : Ca – 7,5 : 7,5 struktūroje aptikta 38 % ir 32 % plačiai adsorbcijai naudojamų majenito kristalų [9]. Tai nulemia didesnę šių adsorbentų adsorbciją lyginant su majenito kristalų neturintiu Al : Ca – 10 : 5 adsorbentu. Remiantis statistiniu R^2 rodikliu vykdytai adsorbcijai pritaikyti Lengmiūro pusiausvyros ir pseudo antrojo laipsnio kinetikos modeliai. Lengmiūro pusiausvyros modelį naudojant gautos adsorbcinės talpos vertės (q_∞ (Al : Ca – 5 : 10) = 0,001806 mol/g; q_∞ (Al : Ca – 7,5 : 7,5) = 0,001613 mol/g; q_∞ (Al : Ca – 10 : 5) = 0,001645 mol/g), nors patvirtina Al : Ca – 5 : 10 adsorbento efektyvumą, neatitinka kitų adsorbentų eksperimentinių duomenų. Lengmiūro modelio atitikimas indikuoja, kad vykęs adsorbcijos procesas apsiriboja monosluoksniu, o adsorbcijos laipsnis neturi įtakos tolesniam vyksmui. Pseudo antrojo laipsnio kinetikos modelyje gautos greičio konstantų vertės (k_2 (Al : Ca – 5 : 10) = 264,4487 g·mol⁻¹·min⁻¹; k_2 (Al : Ca – 7,5 : 7,5) = 102,0998 g·mol⁻¹·min⁻¹; k_2 (Al : Ca – 10 : 5) = 129,0418 g·mol⁻¹·min⁻¹) taip pat nepilnai atitinka eksperimentiškai nustatytą dėsningumą. Pseudo antrojo modelio atitikimas nurodo, kad proceso greitis priklauso nuo adsorbcijos talpos ir gali indikuoti, kad vykusi adsorbcija artima chemosorbcijai [12].

Literatūra

1. QASEM, N.A.A. et al. Removal of heavy metal ions from wastewater: a comprehensive and critical review. *npj Clean Water*, 4(36), p. 1-15 (2021).
2. AHMED, J. et al. Industrial Wastewater and Its Toxic Effects. *Biological Treatment of Industrial Wastewater*, p. 1-14 (2021).
3. MITRA, S. et al. Impact of heavy metals on the environment and human health: Novel therapeutic insights to counter the toxicity. *Journal of King Saud University – Science*, 34(3), p. 101865 (2022).
4. CHAKRABORTY, R. et al. Adsorption of heavy metal ions by various low-cost adsorbents: a review. *International Journal of Environmental Analytical Chemistry*, 102(2), p. 342-379 (2020).
5. IDEKER, J.H. et al. Calcium Aluminate Cements. *Lea's Chemistry of Cement and Concrete*, p. 537–584 (2019).
6. NAVARRO-BLASCO, I. et al. Solidification/stabilization of toxic metals in calcium aluminate cement matrices. *Journal of Hazardous Materials*, 260, p. 89-103 (2013).
7. SAKHARE, N. et al. Defluoridation of water using calcium aluminate material. *Chemical Engineering Journal*. 203, p. 406-414 (2012).
8. KIM, G. - PARK, S. Chloride Removal of Calcium Aluminate-Layered Double Hydroxide Phases: A Review. *International Journal of Environmental Research and Public Health*, 18(6), p. 1-13 (2021).
9. EISINAS, A. et al. Cu²⁺ ion adsorption by synthetic mayenite and its thermal stability. *Ceramics International*, 46(18), p. 29429-29435 (2020).
10. ZHANG, P. et al. Removal of methyl orange from aqueous solutions through adsorption by calcium aluminate hydrates. *Journal of Colloid and Interface Science*, 426, p. 44-47 (2014).
11. GHOSAL, P.S. - GUPTA, A.K. Determination of thermodynamic parameters from Langmuir isotherm constant-revisited. *Journal of Molecular Liquids*, 225, p. 137-146 (2017).
12. SAHOO, T.R. - PRELOT, B. Adsorption processes for the removal of contaminants from wastewater: the perspective role of nanomaterials and nanotechnology. *Nanomaterials for the Detection and Removal of Wastewater Pollutants*, p. 161-222 (2020).
13. SINGH, A.K. Nanoparticle Ecotoxicology. *Engineered Nanoparticles*, p. 343-450 (2016).

MAGNETINIŲ Fe₃O₄ NANODALELIŲ DENGIMAS PLAZMONINĖMIS NANOSTRUKTŪROMIS

Gytautė Sirgėdaitė¹, Lina Mikoliūnaitė^{1,2}

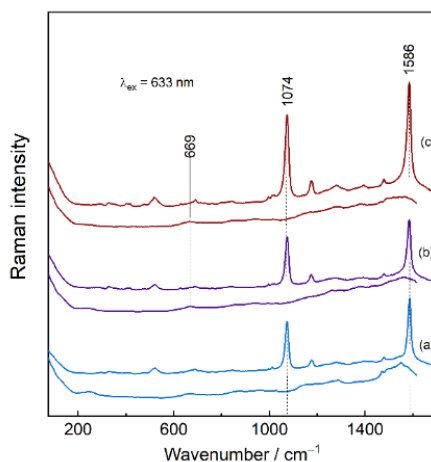
¹ Chemijos ir Geomokslų Fakultetas, Vilniaus Universitetas, Naugarduko g. 24, LT-03225, Vilnius, Lietuva

² Fizinių ir Technologijos mokslų centras, Saulėtekio al. 3, LT-10257, Vilnius, Lietuva

gytaute.sirgedaite@chgf.stud.vu.lt

Paskutiniaisiais dešimtmečiais tiek magnetinės, tiek tauriųjų metalų nanodalelės plačiai tyrinėjamos dėl jų unikalių cheminių bei fizikinių savybių, kurios leidžia jas plačiai pritaikyti. Magnetinės geležies oksido nanodalelės kelia vis didesnę susidomėjimą dėl magnetinių savybių ir mažo toksiškumo, dėl ko jos gali būti pritaikomos biomedicinos srityje, pavyzdžiui, magnetinio rezonanso tomografijoje [1]. Ne mažiau patrauklios ir tauriųjų metalų nanodalelės. Sidabro (Ag) ir aukso (Au) nanodalelės pasižymi unikaliomis optinėmis savybėmis, kurios gali sustiprinti adsorbuotų molekulių Ramano sklaidos efektyvumą. Au ir Ag nanodalelės yra naudojamos baltymų ir kitų biomolekulių nustatymui, naudojant paviršiaus sustiprintą Ramano sklaidą (SERS) [2]. Magnetinių ir tauriųjų metalų nanokompozitų naudojimas suteikia galimybę turėti puikias plazmoninių, magnetinių bei cheminių savybių daleles, pritaikomas paviršiaus sustiprintoje Ramano sklaidoje sustiprinant analitės signalą tiek plazmoniniu efektu tiek ir koncentruojant daleles magnetu.

Šiame tyrime buvo susintetintos Fe₃O₄ nanodalelės bendrojo nusodinimo metodu. Gautos dalelės yra 48±4 nm dydžio, kubinės formos. Magnetinių dalelių paviršius sintezės metu arba po jos buvo dengiamas skirtingais pasirinktais polimerais, monomerais ar silanais. Vėliau dalelės buvo dengiamos skirtingais metodais gautomis aukso ar sidabro nanodalelėmis. SERS stiprinimas buvo išbandytas kaip analitė pasirenkant merkaptobenzoininę rūgštį (MBA) (1 pav.). Geriausiomis magnetinėmis ir plazmoninėmis savybėmis pasižymėjo dalelės, kurios buvo dengtos polietileniminu (PEI) ir Ag nanodalelėmis bei tos dalelės, kurios sintezės metu modifikuotos PEI ir padengtos mikrobangų metodu gautomis Au nanodalelėmis.



1 pav. SERS stiprinimas išmatuotas naudojant MBA molekulę. Vienoda spalva pažymėti spektrai rodo SERS signalą su (aukščiau) ir be (žemiau) MBA molekulės. (a) magnetinės dalelės dengtos APTES ir Au; (b) magnetinės dalelės dengtos PEI ir Au; (c) sintezės metu PEI modifikuotos magnetinės dalelės dengtos Au

Padėka

Šis tyrimas finansuojamas Europos socialinio fondo lėšomis Nr. 09.3.3-LMT-K-712 „Mokslininkų, kitų tyrėjų, studentų mokslinės kompetencijos ugdymas per praktinę mokslinę veiklą“.

Literatūra

1. W. Wu et al. Recent progress on magnetic iron oxide nanoparticles: synthesis, surface and biomedical applications. *Science and Technology of Advanced Materials*, 16(2), 23501 (2015)
2. X. Zhou et al. Fabrication of cluster/shell Fe₃O₄/Au nanoparticles and application in protein detection via a SERS method. *Journal of Physical Chemistry C*, 114(46), 19607-19613 (2010)

INFLUENCE OF PHARMACEUTICAL MATERIALS ON THE SENSITIVITY OF PRUSSIAN BLUE-BASED SENSORS

Ramla Snober¹, Aušra Valiūnienė¹, Povilas Virbickas¹, Arūnas Ramanavičius^{1,2}

[1] Department of Physical Chemistry, Faculty of Chemistry and Geosciences, Vilnius University, Naugarduko 24, LT-03225, Vilnius, Lithuania.

[2] Laboratory of Nanotechnology, State Research Institute, Center for Physical Sciences and Technology, Sauletekio-avenue 3, LT-10257, Vilnius, Lithuania.
ramla.snober@chgf.stud.vu.lt

Introduction

Electrochemical biosensors represent a promising diagnostic technology for both humans and animals. A glass/FTO/PB/GOx (glucose-oxidase) biosensor was constructed to study the impact of pharmaceutical materials on the sensitivity of the sensor. Calibration curves showed average linear dependency ($R^2=0.9$) between change in current (ΔI) and varying concentration range of glucose and other materials (Vitamin C, L-cysteine, Paracetamol and Uric acid) from 1mM to 10mM in almost all the experiments.

Aim of the project was to construct and examine the sensitivity of Prussian Blue-Based Sensor (glass/FTO/PB/GOx) towards different organic substances like glucose, Vitamin C (Ascorbic Acid), Paracetamol and Uric Acid by using electrochemical methods.

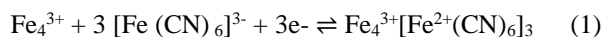
Investigation materials and method

Materials: FeCl₃ · 6H₂O, K₃[Fe(CN)₆], acetone, MICRO-90 concentrated cleaning solution, glutaraldehyde 25% solution, distilled water to prepare solutions, glucose oxidase, glucose, Vitamin C. Paracetamol, uric acid, L-cysteine, 0.1M KCl, 0.1 M HCl, K⁺ containing phosphate buffer solution (PBS) with pH 7 (0.1 M KCl and 0.01M NaH₂PO₄).

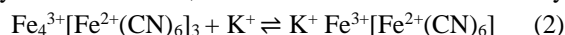
Equipment for electrochemical activity: μAUTOLAB potentiostat, FTO glass (fluorine doped tin glass) of 1mm thickness and 3.22cm² area (working electrode), Titanium electrode (counter electrode), Ag|AgCl|KCl electrode (reference electrode), electrochemical cell, magnetic stirrer bar and magnetic stirrer.

I. Deposition of Prussian Blue (PB)

For this deposition the surface of the glass/FTO of 1 mm thickness plate was treated first by ultrasound (i) in a 2% laboratory dish cleaning solution of 'micro 90', (ii) in acetone, (iii) in deionized water for 8, 16 and 16 min, respectively. After these cleaning procedures the glass/FTO plate was modified in the following sequence [1]: the glass/FTO plate was placed in an electrochemical cell filled with solution containing 1mM of FeCl₃, 1mM of K₃[Fe(CN)₆], 0.1M of HCl, and electrochemical deposition of PB was carried out by potential cycling in the range between +0.4 V and +0.8 V versus Ag|AgCl|KCl electrode at a scan rate of 40.0 mVs⁻¹. 40 potential cycles were applied. The electrochemical deposition of PB occurs due to reduction of Fe³⁺ [1] It can be expressed in the following equation.



After this step, deposited PB coating was electrochemically stabilized [2,3,4] by applying potential cycling (20 cycles) in 0.1 M KCl and 0.1 M HCl containing solution in potential interval from - 0.05 V to +0.40 V at a scan rate of 40.0 mVs⁻¹. The principle of PB electrochemical stabilization in KCl solution is based on K⁺ insertion to crystal lattice of PB, which enables PB to be reversibly oxidized and reduced multiple times [2,3]:



II. Immobilization of Glucose Oxidase on Glass/FTO/PB electrode

A 5mg/mL glucose oxidase solution was used for the immobilization of enzyme which was prepared by dissolving oxidase in the K⁺ containing phosphate buffer with pH 7 (0.1 M KCl and 0.01 M NaH₂PO₄). 10 μL of this solution was equally dispersed on the surface of 0.7 cm² geometric area of glass/FTO/PB electrode and then the deposited enzyme solution was dried at room temperature, glass/FTO/PB electrode with dried enzyme solution on its conductive surface was incubated above the solution of glutaraldehyde for 15 min to crosslink urease. The glass/FTO/PB/glucose oxidase biosensor was designed.

III. Electrochemical investigation of Glass/FTO/PB/GO_x Biosensor

Investigation was done by using chronoamperometry, the glass/FTO/PB/GO_x biosensor was immersed into electrochemical cell containing 10 ml of buffer solution (pH 7, 0.1 M KCl and 0.01 M NaH₂PO₄) along with the magnetic stirrer bar, and then was placed above the magnetic stirrer. After setting the cell with the reference electrode and counter electrode, constant potential of 0.05 V was applied to the working electrode (glass/FTO/PB/GO_x biosensor) to measure current over time by adding analyte solution.

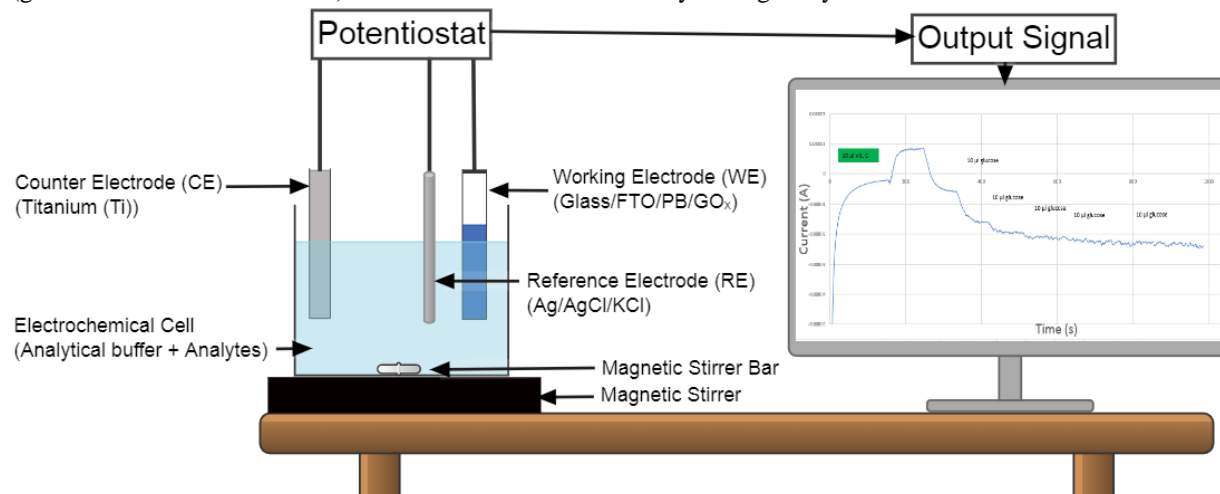


Fig. 1. Diagrammatic representation of the glass/FTO/PB/GO_x biosensor experiment.

Results and discussion

Among the other materials Vitamin C. and L-cysteine caused an analytical signal and interfere the operation of the glass|FTO|PB|GO_x biosensor, while Paracetamol and Uric acid showed no influence on the sensitivity of the sensor and remained unreactive.

Conclusions

The glass/FTO/PB-glucose biosensor constructed in this research exhibited linear dependency ($R^2=0.9$) between the change of current (ΔI) and corresponding analyte (mainly glucose, Vitamin C and L-cysteine) concentration (C). Stability of the glass/FTO/PB-glucose biosensor response towards the analytes remained more than 50% during the time period of 14 days. Taking into account that the majority of biosensors for self-control are disposable, stability of glass/FTO/PB-glucose biosensor should be considered as sufficient for application in practice.

Acknowledgment

A good project report, requires abundant of help from other people, and this one too does not stand out as an exception. Thus I extend my open, genuine and earnest thanks to all those people who took their precious time to help me in this enterprise.

Before anyone else I would like to enunciate my heartfelt obligations towards my project supervisor and Associate Professor Aušra Valiūnienė. She bestowed me with lively and continuous interest from her part. This proved a great motivational force for me to get boldly into an unexplored area before me.

I would also like to show my gratitude to my project guide Mr. Povilas Virbickas, who in spite of his hectic schedule, guided me to make headway in the project. Many thanks to the HOD Professor Dr. Arūnas Ramanavičius and Vilnius University for providing excellent research environment.

References

- [1] A. Valiūnienė, P. Virbickas, G. Medvikytė, A. Ramanavicius, *Electroanalysis*, **2020**, 32, 503–509.
- [2] R. Koncki, T. Lenarczuk, A. Radomska, S. Glab, *Analyst* **2001**, 126, 1080–1085.
- [3] J. Argisuelas, J. J. Garcia-Jareno, D. Gimenez-Romero, F. Vicente, *J. Electrochem. Soc.* **2009**, 156, 149–156.
- [4] P. Virbickas, A. Valiūnienė, A. Ramanavičius, *Electrochem. Commun.* **2018**, 94, 41–44.

SKIRTINGŲ *BACILLUS* GENTIES BAKTERIJŲ ANTAGONISTINIS POVEIKIS FITOPATOGENINIŲ GRYBŲ AUGIMUI

Ieva Bagamulskytė, Renata Žvirdauskienė

Maisto mokslo ir technologijos katedra, KTU, Radvilėnų pl. 19, 50254, Kaunas
ieva.bagamulskyte@ktu.edu

Įvadas

Augalų ligų kontrolė yra neatsiejamas ūkininkavimo veiksnys. Tam, kad apsaugoti augalus nuo įvairių ligų, kurias sukelia mikroskopiniai grybai ir išauginti kokybišką derlių, dažnai naudojamos cheminės medžiagos (fungicidai). Tačiau fungicidai veikia ne tik žalinguosius organizmus, bet gali daryti poveikį ir aplinkai bei žmonių sveikatai [1]. Fungicidų naudojimo mastus stengiamasi mažinti, taikant alternatyvias augalų apsaugos priemones, tokias kaip žemu rizikos lygiu pasižyminčius biologinius fungicidus. Kaip tokia alternatyvi biokontrolės priemonė galėtų pasitarnauti antagonistiniu poveikiu pasižyminčios simbiotinės *Bacillus* genties bakterijos.

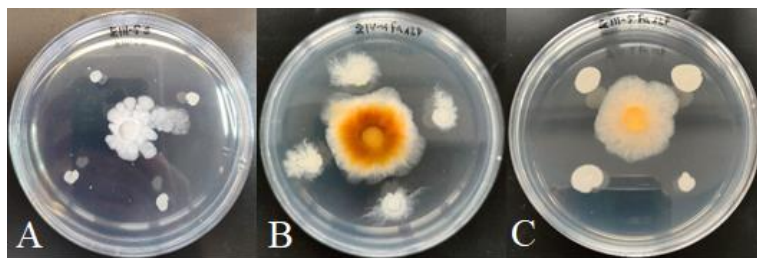
Darbo tikslas – išanalizuoti *Bacillus* genties bakterijų kultūrų antagonistinį poveikį mikroskopiniams grybams *Fusarium avenaceum* ir *Sclerotinia sclerotiorum*.

Tyrimo objektas ir metodika

Tyrimė naudoti septyni *Bacillus* genties bakterijų kamienai (ŽI-2, ŽI-4(1), ŽIII-1, ŽIII-2, ŽIII-3, ŽIII-5, ŽIV-1), išskirti iš keturių dirvožemio mėginių ir 3 fitopatogeniniai grybai: rapsų (*Brassica napus*) stiebų sklerotinio puvinio sukėlėjas – *S. sclerotiorum* ir miglinių (*Poaceae*) augalų varpų fuzariozės sukėlėjai – *F. avenaceum* 12P ir *F. avenaceum* 19N. Tyrimui atlikti naudotas dvigubos kultūros difuzijos į agarą metodas. Užsėtos Petri lėkštelės inkubuotos 25°C temperatūroje, aktyvumo zonas vertinant antrą, trečią, ketvirtą ir šeštą dienomis. Fitopatogeninių grybų augimo slopinimo zonos vertintos matuojant aiškiai matomas zonas be micelio, susidariusias augimo metu tarp bakterijos ir grybo. Antagonistinio poveikio vertinimui naudota atsparumo koeficiento jautrumo skalė [2].

Rezultatai ir jų aptarimas

Nustatyta, jog skirtingos bakterijos pasižymėjo antagonistiniu aktyvumu prieš skirtingus tirtus fitopatogeninius grybus. Bakterijos ŽIII-1, ŽIII-5 ir ŽIV-1 slopino *S. sclerotiorum* augimą. *F. avenaceum* 19N augimą slopino bakterijos ŽI-4(1), ŽIII-2 ir ŽIV-1. Bakterijos ŽI-4(1), ŽIII-5 ir ŽIV-1 pasižymėjo stipriausiu antagonistiniu poveikiu prieš *F. avenaceum* 12P. Pažymėtina tai, jog bakterija ŽIV-1 slopino visų fitopatogeninių grybų augimą. Augimo pradžioje bakterijos pasižymėjo stipresniu antagonistiniu poveikiu, vėliau bakterijų įtaka grybų augimui sumažėjo. Ryškiausi antagonistinio poveikio požymiai pasireiškė trečią augimo parą 25°C temperatūroje tarp ŽIV-1, ŽIII-5 bakterijų ir *F. avenaceum* 12P bei tarp ŽIII-5 bakterijos ir *S. sclerotiorum* (>3mm slopinimo zona).



1 pav. *Bacillus* spp antagonistinis poveikis mikroskopiniams grybams po 3 parų: ŽIII-5 prieš: A) *S. sclerotiorum*, C) *F. avenaceum* 12P, B) ŽIV-1 prieš *F. avenaceum* 12P

Išvados

Šio eksperimento duomenys parodė, jog tirtos *Bacillus* genties bakterijos turėjo antagonistinių savybių, tačiau ne visos galėtų būti panaudotos prieš fitopatogenus dėl per mažo aktyvumo.

Literatūra

1. S.H. Kim, V. Vujanovic, Relationship between Mycoparasites Lifestyles and Biocontrol Behaviors Against *Fusarium* spp. and Mycotoxins Production. *Applied Microbiology and Biotechnology*, 100(12), 5257-5272 (2016).
2. Y. Zhao, J. N. Selvaraj, F. Xing, L. Zhou, Y. Wang, H. Song, X. Tan, L. Sun, L. Sangare, Y. M. E. Folly, Y. Liu, Antagonistic action of *Bacillus subtilis* strain SG6 on *Fusarium graminearum*, 9(3) 1-11 (2014).

PAKEISTŲ HIDRAZONO DARINIŲ GAVIMAS IR TYRIMAI

Ieva Bartkevičiūtė¹, Julija Mickevičiūtė¹, Vilija Kederienė¹

¹ Kauno Technologijos Universitetas, Radvilėnų pl. 19, 50254 Kaunas
ieva.bartkeviciute@ktu.edu

Įvadas

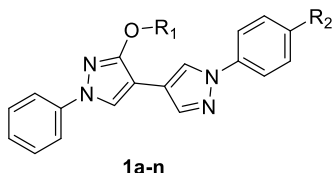
Hidrazonai, turintys pirazolo žiedą, yra patrauklūs organinės ir medicininės chemijos sričių atstovai, pasižymintys priešuždegiminiu, priešvėžiniu, antibakteriniu poveikiu bei galintys mažinti karščiavimą. Minėtą aktyvumą gali įtakoti dviejų biologiškai aktyvių hidrazono ir pirazolo struktūrinių fragmentų kombinacija vienoje molekulėje. [1] Iš hidrazono darinių galima gauti įvairius ciklinius junginius, tarp jų ir bipirazolus, pasižyminčius dar platesnėmis pritaikymo galimybėmis. Bipirazolai yra potencialūs priešuždegiminiai, prieštuberkulioziniai, antibakteriniai, priešgrybeliniai, antioksidaciniai ar priešvėžiniai agentai. [2,3] Įrodyta, kad dariniai su dviem pirazolo žiedais yra saugesni, sukelia mažesnę šalutinį poveikį, o tikslinių funkcinių grupių įtraukimas įgalina specifiškumo kūrimą. [2,3] Tyrimo tikslas – susintetinti įvairius pakeistus hidrazono darinius ir ištirti jų aktyvumą ciklizacijos reakcijų metu formuojant bipirazolus.

Tyrimo objektas ir metodika

Tiriamieji hidrazonai ir bipirazolo dariniai buvo gauti remiantis alkilavimo, Vilsmeijerio – Hako (Vilsmeier – Haack) ir kondensacijos reakcijų principais. Galutinių produktų antibakterinis poveikis nustatytas diskų difuzijos į agarą metodu; antioksidacinės savybės tirtos pagal redukcinį potencialą ir gebėjimą redukuoti DPPH radikalą.

Rezultatai ir jų aptarimas

Hidrazonai, turintys fenilpirazolo fragmentą gauti įvykdžius trijų etapų sintezę. Pirmiausia atliktas hidroksipirazolo alkilinimas, o hidrazonų pirmtakas - pirazolo karbaldehidas, gautas įvykdžius Vilsmeijerio – Hako reakciją. Tiksliniai junginiai susintetinti pirazolo karbaldehidą veikiant įvairiais hidraziniais. Remiantis kondensacijos reakcijų principais hidrazono fragmentas suciklintas į pirazolo žiedą, tuo tikslu gaunant bipirazolo darinius **1a-n**. Darbo metu atlikta ir išsami struktūrinė bipirazolų **1a-n** analizė.



1a: R ₁ =CH ₂ C ₆ H ₅ ; R ₂ =4-F;	1h: R ₁ =CH ₃ ; R ₂ =4-F;
1b: R ₁ =CH ₂ C ₆ H ₅ ; R ₂ =2,4-F;	1i: R ₁ =CH ₃ ; R ₂ =4-Cl;
1c: R ₁ =CH ₂ C ₆ H ₅ ; R ₂ =4-OCF ₃ ;	1j: R ₁ =CH ₃ ; R ₂ =4-Br;
1d: R ₁ =CH ₂ C ₆ H ₅ ; R ₂ =4-Cl;	1k: R ₁ =CH ₃ ; R ₂ =4-CH ₃ ;
1e: R ₁ =CH ₂ C ₆ H ₅ ; R ₂ =4-Br;	1l: R ₁ =CH ₃ ; R ₂ =4-OCH ₃ ;
1f: R ₁ =CH ₂ C ₆ H ₅ ; R ₂ =4-CH ₃ ;	1m: R ₁ =CH ₃ ; R ₂ =4-H;
1g: R ₁ =CH ₂ C ₆ H ₅ ; R ₂ =3,4-F;	1n: R ₁ =CH ₃ ; R ₂ =4-OCF ₃ .

Ištyrus galutinių produktų antibakterinį poveikį *Escherichia coli* ir *Bacillus subtilis* pastebėta, kad visi junginiai pasižymėjo bent vidutiniu efektyvumu, viršydami kontrolinio (-ių) antibiotiko (-ų) poveikį. Pagal antioksidacines savybes ryškiausiai išsiskyrė bipirazolai, turintys metilo grupę ar bent du fluoro atomus.

Išvados

1. Trijų pakopų reakcijų metu susintetinti tiksliniai hidrazonai, iš kurių gauti bipirazolo dariniai.
2. Atlikta struktūrinė junginių analizė, o biologiniai tyrimai parodė vidutinius arba gerus rezultatus.

Padėka

Dalis darbo tyrimų finansuoti iš Europos socialinio fondo lėšų (projekto Nr. [09.3.3-LMT-K-712-25-0022]) pagal dotacijos sutartį su Lietuvos mokslo taryba (LMTLT).

Literatūra

1. O. Ebenezer et al. Antibacterial evaluation and molecular docking studies of pyrazole–thiosemicarbazones and their pyrazole–thiazolidinone conjugates. *Mol Divers* **25**, 191–204 (2021).
2. Mogle P.P. et al. Synthesis and molecular docking studies of a new series of bipirazol-yl-thiazol-ylidene-hydrazinocarbothioamide derivatives as potential antitubercular agents. *Med. Chem. Commun* **7**, 1405-1420 (2016).
3. Faidallah, H.M. et al. Synthesis, Anti-Inflammatory Activity, and COX-1/2 Inhibition Profile of Some Novel Non-Acidic Polysubstituted Pyrazoles and Pyrano[2,3-*c*]pyrazoles. *Arch. Pharm. Chem. Life Sci.* **350** (2017).

KOFEINĄ SKAIDANČIŲ MIKROORGANIZMŲ PAIEŠKA

Aušrinė Čekytė

Vilniaus Gedimino technikos universitetas, Chemijos ir bioinžinerijos katedra, Saulėtekio al. 11, Vilnius
10223, Lietuva
ausrine.cekyte@stud.vilniustech.lt

Ivadas

Kava yra vienas iš populiariausių gėrimų visame pasaulyje [1]. Kavamedžiai auga atogrąžų bei subtropikų šalyse [2]. Kadangi klimatas užtikrina aukštą temperatūrą, didelę drėgmę bei kritulius, tai sukelia mikroorganizmų vystymąsi [3]. Dėl šios priežasties kavos pupelės gali būti užterštos mikroorganizmais auginimo, derliaus nuėmimo, perdirbimo, transportavimo bei sandėliavimo metu, todėl būtina kavos pupelių apdorojimo metu laikytis higienos reikalavimų [4].

Yra nustatyti ant kavos pupelių gebantys augti mikroorganizmai – *Aspergillus*, *Penicillium*, *Fusarium* ir *Cladosporium* genčių grybai, taip pat yra ir bakterijų, tokių kaip *Pseudomonas putida* C1, *Serratia marcescens* ir daug kitų [1, 5]. Bakterijos, augančios ant kavos pupelių, geba skaidyti kofeiną *N*-demetilimo ir C-8 oksidacijos būdu.

Kofeinas ir kiti metilksantinai įeina į maisto, gėrimų sudėtį, tokius kaip kava, arbata, šokoladas, energetiniai gėrimai [6]. Dėl didžiulio šių junginių vartojimo, kofeinas tapo didele tarša aplinkai, kadangi jis yra toksiškas daugeliui mikroorganizmų. Yra nustatyta, jog dėl didelio kofeino kiekio kavos tirščiuose yra slopinamas mikroorganizmų augimas [7]. Ši aplinkos tarša kofeinu gali pakeisti natūralią bakterijų florą ir slopinti tam tikrų augalų daigumą ir augimą [6]. Todėl mikroorganizmai arba išskirti jų fermentai, kurie geba skaidyti kofeiną, gali būti panaudojami apdorojant panaudotus kavos tirščius ar atliekas, susidarantiems kavos apdorojimo metu. Šias apdorotas atliekas galima panaudoti kaip žaliavą pašarų ar biodegalų gamyboje [1]. Taip pat ir žmonėms, kurie yra jautrūs kofeinui, vykdomas kavos ar arbatos dekofeininimas. Tai gali būti pasiekama naudojant mikroorganizmus (šis būdas nėra saugus dėl endotoksinų išskyrimo) ar kitus būdus (fermentais, išskirtais iš kofeiną skaidančių mikroorganizmų, ekstrakcija superkritiniu CO₂, vandens dekofeininimo metodas) [1,8].

Tikslas: išskirti ir nustatyti mikroorganizmus iš kavos pupelių tirščių bei tirpios kavos ir nustatyti jų gebėjimą skaidyti kofeiną.

Tyrimo objektas ir metodika

Mikroorganizmai išskiriami iš kavos pupelių tirščių bei tirpios kavos. Vykdoma mikroorganizmų identifikacija: iš mikroorganizmų išskiriama genominė DNR ir vykdoma PGR reakcija, šie PGR mėginiai tiriami elektroforezės pagalba. Gavus tinkamą rezultatą, mėginiai siunčiami į „Macrogen“ įmonę analizei. Prieš tai, kai kurie PGR mėginiai įterpiami į pJET 1.2/blunt klonavimo vektorių.


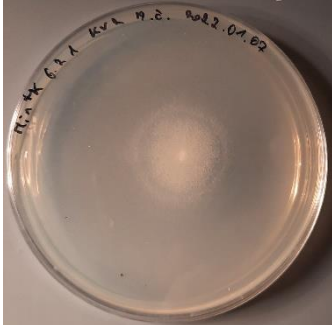
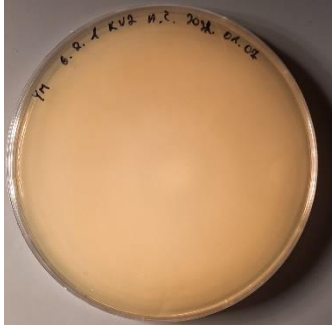


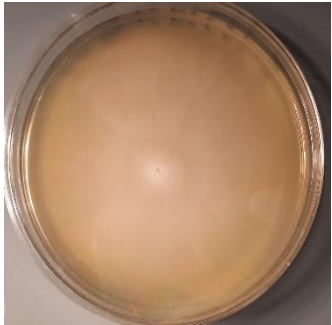
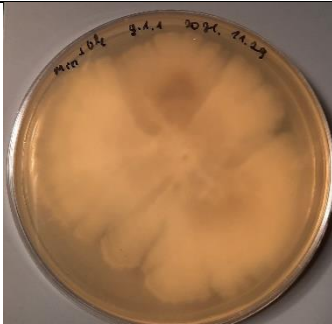





Išskirti 2 grybeliai ir 8 bakterijos. Grybeliai auginami 25 °C temperatūroje ant mielių-salyklo ekstrakto (YM) agarizuotos terpės, kurios sudėtis (1 L): mielių ekstraktas 3 g, salyklo ekstraktas 3 g, kaseino peptonas 5 g, gliukozė 10 g, agaras 20 g, dejonizuotas vanduo. Bei ant mineralinės minimalios (MM) terpės į kurią papildomai pridėdama gliukozės arba kofeino. Sudėtis (1L): NaNO₃ 4 g, KH₂PO₄ 1,3 g, Na₂HPO₄·7H₂O 0,19 g, CaCl₂ 0,195 g, MgSO₄ 0,39 g, agaras 20 g, gliukozė 20 g arba kofeinas 750 mg, dejonizuotas vanduo. Taip pat auginamos bakterijos, esant 30–37 °C temperatūrai, ant M9 minimalios agarizuotos terpės, kurios sudėtis (1 L): M9 druskos (5X) 200 mL, agaras 30 g, 1M CaCl₂ 125 μL, 1M MgSO₄ 2,5 mL, dejonizuotas vanduo. M9 druskos (5X) paruošimas (1 L) – 56,4 g, dejonizuotas vanduo. Galima gaminti terpę pridėdant 20 % gliukozės 20 mL arba pridėti 2,5 % kofeino 100 mL. Buvo nustatytas mikroorganizmų augimas ant šių terpių ir analizuojama, ar jie geba augti kofeino aplinkoje.

Išskirtų bakterijų gebėjimas skaidyti kofeiną tirtas ir su didelio efektyvumo skysčių chromatografija (HPLC). Bakterijos auginamos 15 dienų M9 skystoje terpėje su 0,25 % kofeinu 30–37 °C temperatūroje, purtant 160 aps./min greičiu. Mėginiai analizuojami esant 254 ir 269 nm bangose. Ieškoma naujai susidariusių kofeino demetilintų junginių (ksantino, 7-metilksantino, teobromino smailių chromatogramose), atsiradusių inkubavimo laike.

Rezultatai ir jų aptarimas

Išskirti 2 grybeliai (*Geotrichum silvicola* ir *Penicillium crustosum*) ir 8 bakterijos (kelios iš jų yra *Klebsiella* spp.). Mikromicetų augimas ant MM terpės po 28 dienų (1 lentelė):

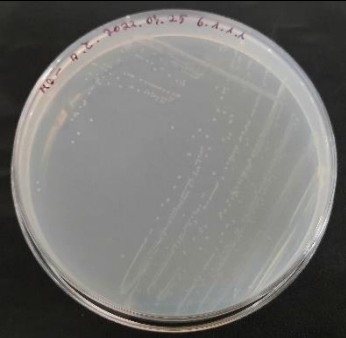


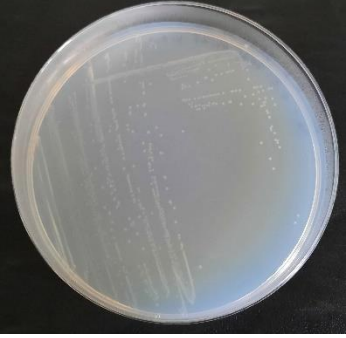
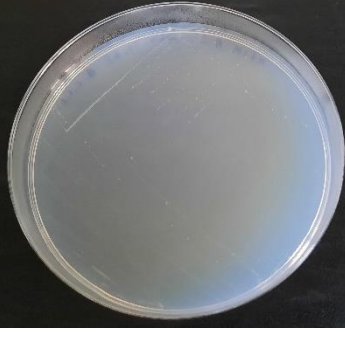

1 lentelė. Grybelių augimas 25 °C temperatūroje, 28 dienas

Grybelis	MM terpė su 2 % gliukoze	MM terpė su 0,075 % kofeino	YM terpė
<i>Geotrichum silvicola</i>			
			
<i>Penicillium crustosum</i>			
			

Iš 1 lentelės duomenų galima pamatyti, jog grybeliai geriausiai auga ant YM terpės. Augimas ant MM terpės su gliukoze buvo geresnis, lyginant su augimu pridėjus kofeino. Tai parodo jų lėtą augimą kofeino turinčioje aplinkoje. *Penicillium crustosum* grybelio augimas ant MM terpės su 0,075 % kofeinu yra didesnis, lyginant su *Geotrichum silvicola*.

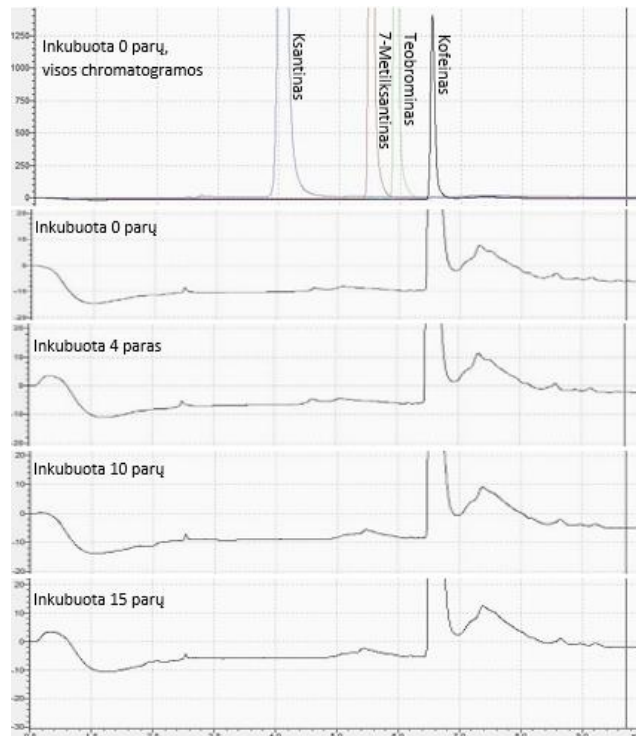
Lygiai taip pat buvo analizuotas ir bakterijų augimas ant M9 terpių. Geriausiai auganti bakterija buvo 6.1.1.1 (*Klebsiella* spp.), esant 37 °C temperatūrai, inkubacijos laikas – 5 dienos (2 lentelė).

2 lentelė. 6.1.1.1 (*Klebsiella* spp.) bakterijų augimas ant M9 terpių

Bakterija	M9 terpė	M9 terpė su 0,25 % kofeinu	M9 terpė su 0,4 % gliukoze
6.1.1.1 (<i>Klebsiella</i> spp.)			
			

Analizuojant 2 lentelės duomenis galima pamatyti, jog bakterijos užaugo ant terpės su kofeinu, tačiau terpėje, kurioje yra tik M9 druskos, jos auga geriau. Geriausiai augo ant M9 terpės kurioje pridėta gliukozės. Tai parodo, jog kofeinas inhibuoja jų augimą, todėl bakterijos auga lėčiau ir mažiau.

Visų bakterijų kofeino skaidymas tirtas naudojant HPLC metodą. Dėl šios priežasties, jog ant Petri lėkštelės su kofeinu geriausiai augo 6.1.1.1 (*Klebsiella* spp.) bakterija, buvo pasirinktas jos chromatogramų analizavimas.



1 pav. 6.1.1.1 (*Klebsiella* spp.) bakterijų kofeino skaidymo analizė HPLC metodu

Iš 1 paveikslo matoma, jog ksantino sulaikymo trukmė – 4 min, 7–metilksantino – 5 min 30 s, teobromino – 5 min 50 s ir kofeino – 6 min 30 s. Taip pat žemiau sudėtos šių bakterijų chromatogramos, esant 0, 4, 10 ir 15 paros inkubacijos laikui ir priartintos, jog matytųsi smailės. Analizuojant šias chromatogramas matoma, jog jokių smailių, kurios atitiktų ksantino, 7-metilksantino ar teobromino sulaikymo trukmę – nėra. Todėl galima spręsti, jog ši bakterija kofeino neskaido.

Išvados

1. Pavyko išskirti mikroorganizmus iš kavos pupelių tirščių bei tirpios kavos. Kai kurie mikroorganizmai buvo identifikuoti – išskirti 2 grybeliai (*Geotrichum silvicola* ir *Penicillium crustosum*), bei 8 bakterijos, kelios iš jų yra *Klebsiella* spp.
2. Nustatyta, jog išskirtos bakterijos auga sunkiai ant M9 ir 0,25 % kofeino terpės, kai kurios visiškai neauga. Grybeliai taip pat sunkiai auga ant MM terpės su 0,075 % kofeinu. Tai parodo, jog išskirti mikroorganizmai neskaido kofeino, nes tirpioje kavoje bei panauduotose kavos tirščiuose kofeino kiekis yra sumažėjęs. Tai galėjo sukelti kitų mikroorganizmų augimą, kurie maitinasi celiulioze ar kitais kavos komponentais.

Literatūra

1. R. M. Summers, S. K. Mohanty, S. Gopishetty, M. Subramanian, Genetic Characterization of Caffeine Degradation by Bacteria and its Potential Applications. *Microbial Biotechnology*, **8**, 369–378, (2015).
2. P. Esquivel, V. M. Jiménez, Functional Properties of Coffee and Coffee by-Products. *Food Research International*, **46**, 488–495, (2012).
3. A. Zinedine, C. Brera, S. Elakhdari, C. Catano, F. Debegnach, S. Angelini, B. de Santis, M. Faid, M. Benlemlih, V. Minardi, M. Miraglia, Natural Occurrence of Mycotoxins in Cereals and Spices Commercialized in Morocco. *Food Control*, **17**, 868–874, (2006).
4. P. Noonim, W. Mahakarnchanakul, K. F. Nielsen, J. C. Frisvad, R. A. Samson, Isolation, Identification and Toxigenic Potential of Ochratoxin A-Producing *Aspergillus* Species from Coffee Beans Grown in Two Regions of Thailand. *International Journal of Food Microbiology*, **128**, 197–202, (2008).
5. C. F. Silva, L. Roberto Batista, R. Freitas Schwan, Incidence and Distribution of Filamentous Fungi During Fermentation, Drying and Storage of Coffee (*Coffea Arabica* L.) Beans. *Brazilian Journal of Microbiology*, **39**, 521–526, (2008).
6. E. M. Quandt, M. J. Hammerling, R. M. Summers, P. B. Otoupal, B. Slater, R. N. Alnahhas, A. Dasgupta, J. L. Bachman, M. V. Subramanian, J. E. Barrick, Decaffeination and Measurement of Caffeine Content by Addicted *Escherichia Coli* with a Refactored N-Demethylation Operon from *Pseudomonas Putida* CBB5. *ACS Synthetic Biology*, **2**, 301–307, (2013).
7. A. Cervera-Mata, G. Delgado, A. Fernández-Arteaga, F. Fornasier, C. Mondini, Spent Coffee Grounds By-products and Their Influence on Soil C–N Dynamics. *Journal of Environmental Management*, **302**, 114075, (2022).
8. S. Gokulakrishnan, K. Chandraraj, S. N. Gummadi, Microbial and Enzymatic Methods for the Removal of Caffeine. *Enzyme and Microbial Technology*, **37**, 225–232, (2005).

APPLICATION OF NANOPARTICLES MODIFIED YEAST CELLS IN MICROBIAL BIOFUEL CELL

Mariia Goman, Ingrida Bružaitė

Department of Chemistry and Bioengineering, Faculty of Fundamental Sciences, Vilnius Gediminas Technical University, Sauletekio al. 11, 10223 Vilnius, Lithuania
mariia.goman@stud.vilniustech.lt

Introduction

Microbial fuel cells (MFCs) are the upcoming bioelectronics devices that can be applied for the generation of electricity and cleaning of polluted water [1]. During the metabolic redox process, which occurs in living microorganisms, significant electric charge can be generated [2]. However, the generation of such 'bio-electricity' is limited by the cell membrane and cell wall, which both significantly reduce the ability of yeast cells to transfer charge generated during metabolic processes. Yeast *Saccharomyces cerevisiae* cells are among the best-studied unicellular eukaryotic organisms [3]. Therefore, yeast is one of the best candidates to be applied in the design of microbial fuel cells.

Carbon nanotubes are widely used in the chemical/biological sensors, electronics, biomedicine [4], and applied in the production of conducting fibers to cover various sports equipment (such as battledores, bowling roll balls), what is possible due to their exclusive mechanical, electrical, thermal, and chemical properties (100 times stronger than steel, best field emission emitters, can maintain the current density of more than 10 nA/cm², thermal conductivity comparable to diamond [5]). Therefore, we predict that one of the ways to achieve the MFC goal of improved charge transfer efficiency is to advance the conductivity of these cellular structures by the modification of the cells' membrane by carbon nanotubes. However, any possible toxicity of these carbon nano-compounds for the microorganisms is still poorly investigated. According to the information in the reviewed literature, positive and negative effects of carbon nanotubes on living cells can be noticed. Studies conducted over the past years have provided interesting evidence that a variety of nanoparticles, including metal oxides, fullerenes, and carbon nanotubes, can cause toxic effects to mammalian, lung fibroblast cells. The published data suggest stimulation of cellular growth by carbon nanotubes, however, the data of other research groups suggest the increase of their mortality. The cells of yeast *Saccharomyces cerevisiae* are among the best-studied unicellular eukaryotic organisms. They are widely used in the cellular biology studies and molecular biology because of their analogy to the cells of higher eukaryotic organisms, their life cycle being rather short because they are easily cultivated. However, there is not a lot of data concerning the viability of yeast cells treated by the carbon nanotubes.

Aim of the work – to evaluate the toxic effect of multi-walled carbon nanotubes (MW-CNTs) on yeast cells in order to apply MW-CNTs for possible improvement of the efficiency of microbial biofuel cells.

Investigation object and methods

Yeast strain. *Saccharomyces cerevisiae* strain Baker's yeast was used throughout the conducted experiments.

Chemicals. D-glucose powder, yeast extract, peptone powder and carbon nanoparticles were obtained from Sigma–Aldrich, Steinheim, Germany. Double distilled water has been used throughout the experimental work. All the reagents and chemicals used in the study were of analytical grade.

Preparation of MW-CNT suspension. The MW-CNTs stock suspension of 10 mg/mL was prepared in de-ionized water cleaned by a Multi-purpose water purification system, ultrasonicated for 30 min by ultrasound bath and then before use stored in the dark at +4 °C.

Preparation of solutions for biofuel cell. The phosphate buffer solution was prepared with 0.05 M CH₃COONa; 0.05 M NaH₂PO₄; 0.05 M Na₂HPO₄, and 0.1 M KCl mixed in distilled water. Glucose and potassium ferricyanide were prepared in phosphate buffer solution. 9,10-phenanthrenequinone (PQ) was dissolved in 97% ethanol.

Graphite electrode preparation. Graphite electrode (ø3 mm) was sanded with paper with three different grinding bead sizes and washed with distilled water and 97% ethanol. PQ was immobilized on to the prepared graphite electrode by drying 2 µL drop of 3.75 mM solution of PQ.

Characterization of nanoparticles

Scanning electron microscopy (SEM). For scanning electron microscopy the samples with carbon nanoparticles were dispersed in ethanol using ultrasound bath; the clumps being disintegrated a drop of the suspension was put

on the Si plate and dried, afterwards it was assayed by SEM. The images for carbon nanoparticles were obtained at various magnifications.

X-ray diffraction analysis (XRD). X-ray diffraction patterns of the samples with carbon nanoparticles were recorded with DRON 6 diffractometer Cu K α radiation ($\lambda = 1.54178 \text{ \AA}$) at the scanning speed of 0.05 $^{\circ}$ /min from $2\theta = 10^{\circ}$ – 70° . The analysis of experimental XRD patterns with carbon nanostructures was performed using Crystallografica software and PDF database.

Yeast cells viability assays

Exposure of yeast Saccharomyces cerevisiae cells to MW-CNTs. The yeast cells were incubated with aeration in the liquid yeast extract peptone glucose (YPG) medium containing 1% of yeast extract, 2% of peptone, 3% of glucose, for 24 h at 30 $^{\circ}$ C. Possible toxic effects of present MW-CNTs (of 2, 50 or 100 $\mu\text{g/mL}$ concentrations) were determined by the cell count (yeast cells stained with methylene blue solution and monitored by light microscope, the cells were stained with propidium iodide (PI) and monitored by fluorescence microscope) and culture optical density. All experiments were carried out in duplicate or triplicate.

Cells count. The samples of the yeast cells with and without MW-CNTs suspension were centrifuged, and then the supernatants were decanted. The remaining pellet was re-suspended with phosphate-buffered saline (PBS), pH 7.4. Cell preparations were stained with methylene blue solution and analyzed by light microscope 1 h after the incubation with the dyes.

Fluorescence microscopy. After the cultivation of the yeast cells with or without MW-CNT suspension, the cells were collected by centrifugation, washed twice, and re-suspended in PBS. Cell suspensions were transferred to the tubes and were stained with PI. A fluorescence microscope was used for the optical image acquisition.

Determination of yeast growth efficiency. The yeast cells were inoculated in the presence of MW-CNT suspension with 3.75 mM concentration. In the control sample, PQ was absent. 1 ml of overnight yeast cells cultures were transferred to 9 ml fresh liquid YPG medium and observed optical density at 600 nm was ~ 0.1) and cultivated for 4 h at 30 $^{\circ}$ C (optical density at 600 nm is 0.5 \div 0.55). Then 100 μl of PQ solution was added to the prepared yeast cells suspensions and were incubated on a shaker at 30 $^{\circ}$ C for 5 h with 120 rpm. The optical density cultures of the yeast cells were determined at 1-hour intervals for 5 hours. This process was carried out by the determining optical density of the yeast cells using a spectrophotometer.

Results and discussion

Analysis of the structure of MW-CNTs

To determine the shape and size of the MW-CNTs used in the present work, the samples were scanned using the scanning electron microscope. The shape of the carbon MW-CNTs was determined by means of the data analysis of SEM measurements. The diameter of MW-CNTs was 10–25 nm, and the length was of several micrometers (Figure 1).

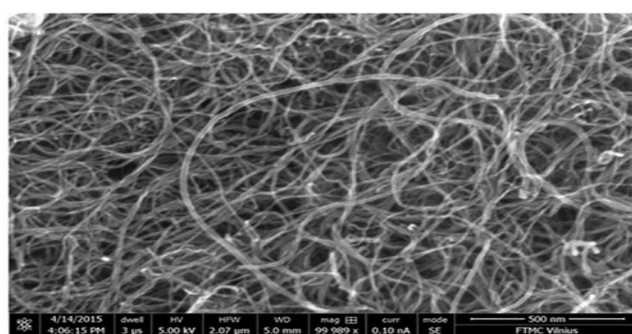


Fig. 1. SEM image of carbon nanotube-based nanostructure.

The phase composition of the MW-CNTs was obtained by X-ray diffraction analysis. Three peaks of carbon nanotubes ($2\theta = 25.4^{\circ}$; 43.1° ; 54°) are present in XRD patterns (Figure 2).

The peaks at the angle (2θ) of 43.1° and 54° were associated with the (100), (004) diffractions of the hexagonal graphite structure [6]. The most significant diffraction peak at the angle (2θ) of 25.4° suggests the typical structure of the multi-layer nanotubes [7,8].

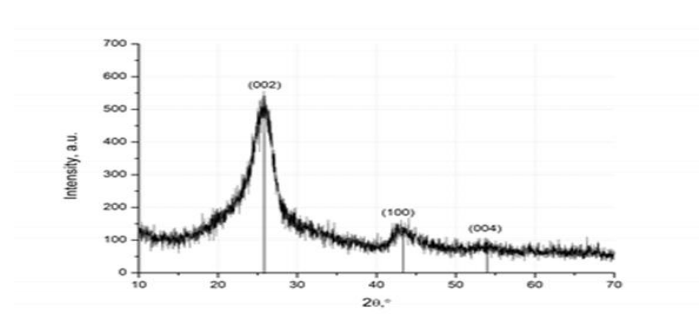


Fig. 2. X-ray spectra of the MW-CNTs.

Evaluation of Toxicity of MW-CNTs on Yeast Cells

Initially, the possible effect of carbon nanotubes suspension with various concentrations on the yeast cells was determined by the evaluation of their viability using light and fluorescence microscopes. No difference has been noticed between incubation of either MW-CNT-treated or MW-CNT-untreated (for 24 h) yeast cells. Further, the viability of yeast cells was investigated in more detail. The cells were stained by methylene blue, and both dead cells and the living ones were counted using a light microscope after 1, 2, 3, 20, 22, 24 h from the moment of inoculation. The counts of treated and untreated cells were compared. The dead yeast cells were dyed in blue, as shown in Figure 3a.

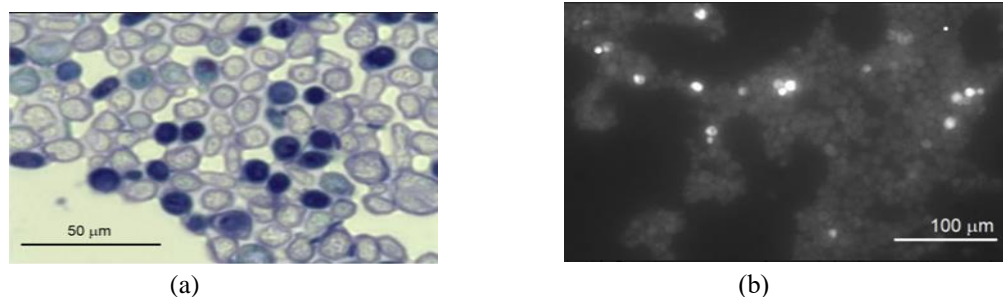


Fig 3. The images of the yeast *Saccharomyces cerevisiae* cells in an identical with field stained by: (a) methylene blue (bright cells, living; dark, dead) and (b) PI (bright, dead; dark, living).

The cells were also stained by PI, counted, and compared as previously described using the fluorescence microscope. The results of the staining are presented in Figure 3b.

The possible effect of 50 μg/mL MW-CNTs suspension on the yeast cells was determined spectroscopically by the evaluation OD of cells suspension. During the studies on the mode of antifungal action of MW-CNTs, we found that the growth curve of yeast cells changes slightly. Optical density measurements yeast *Saccharomyces cerevisiae* cells grown in the liquid YPD medium with or without MW-CNTs suspension are presented in Figure 4.

After 8 h lasting cultivation of yeast cells, optical density was lower in yeast *Saccharomyces cerevisiae* aliquot containing 50 μg/mL of MW-CNTs suspension (1.11 ± 0.05) and continued to decline than that in the control solution of yeast cells (1.14 ± 0.05).

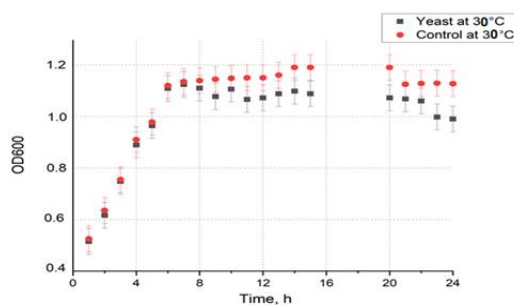


Fig.4. Growth curves of yeast *Saccharomyces cerevisiae* cells: (i) – control- yeast cells without MW-CNTs; (ii) – yeast cells with 50 μg/mL MW-CNTs suspension.

Electrochemical analysis and biofuel cell development

In this research, we used the two-redox mediators-based system. One redox mediator PQ was used for modification of graphite electrode, and another one – $K_3[Fe(CN)_6]$ – was added to the solution. PQ has the ability to cross the cell's membrane and achieve redox centers of enzymes located in the cytoplasm of cells. $K_3[Fe(CN)_6]$ takes electrons from PQ and passes them to the electrode. We registered cyclic voltammograms using PQ, and PQ/MW-CNT modified graphite electrode (Figure 5). Four peaks were observed in both cyclic voltammograms, PQ oxidation/reduction peaks (two on the left) and $[Fe(CN)_6]^{3-/4-}$ oxidation/reduction peaks.

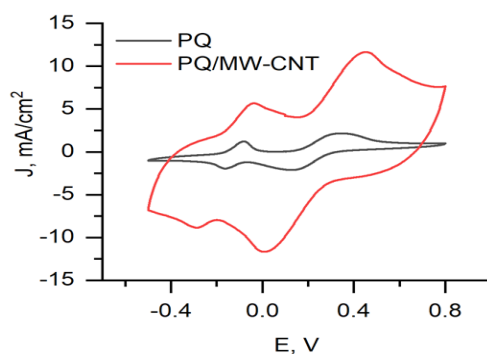


Fig.5. Cyclic voltammograms of PQ and PQ/MW-CNT modified biofuel cell anode (graphite electrode), immersed in a phosphate buffer solution with 10 mM $K_3[Fe(CN)_6]$, 70 mM glucose, and 3 mg/mL yeast cells.

Comparing measurements using PQ and PQ/MW-CNT graphite electrodes, we can conclude that using of MW-CNTs allows us to increase the current for both PQ and $[Fe(CN)_6]^{3-/4-}$ oxidation/reduction processes.

Conclusions

It was determined that MW-CNTs have an observable effect on the development of the yeast population upon the incubation of the yeast cells treated with the nanotubes for 24 h. It was determined that at the lowest here investigated concentration (2 $\mu\text{g/mL}$) of MW-CNTs and at rather short-lasting exposure of MW-CNTs do not significantly affect the viability and other properties of yeast cells. At higher concentrations and after longer exposure, the increase of optical density vs. MW-CNTs concentration is observed. A plot of optical density vs. incubation time dependencies, show some differences between low (0 and 2 $\mu\text{g/mL}$) and high (50 and 100 $\mu\text{g/mL}$) MW-CNTs concentrations. The results, obtained from electrochemical measurements, enable to state that MW-CNTs are very good candidates for the development of microbial fuel cells because the application of MW-CNTs in anode of biofuel cell increased generated power by 69 times and generated voltage by 8 times.

References

1. A. Ramanavicius, A. Ramanaviciene. Hemoproteins in Design of Biofuel Cells. *Fuel Cells*, 9, 25–36(2009).
2. F. Davis, S.P.J. Higson, Biofuel cells-Recent advances and applications. *Biosens. Bioelectron.* (2007).
3. P.B. Atalay, O. Asci, F.O. Kaya, B.G. Tuna. Hydrogen peroxide prolongs mitotic arrest in a dose dependent manner and independently of the spindle assembly checkpoint activity in *Saccharomyces cerevisiae*. *Acta Biol. Hung.* 68, 477–489,(2017).
4. C. Cheng, K. H. Müller, K.K. Koziol, J.N. Skepper, P. A. Midgley, M.E. Welland, A.E. Porter. Toxicity and imaging of multi-walled carbon nanotubes in human macrophage cells. *Biomaterials*, 30, 4152–4160(2009).
5. P. Chandrasekhar. *Electro-Optic and Optical Devices*; Springer International Publishing: Cham, Switzerland,(2018).
6. K.Safarova, A. Drovak, R. Kubinek. Usage of AFM, SEM and TEM for the research of carbon nanotubes. *Mod. Res. Educ. Top. Microsc.*, 513–519(2007).
7. T. A. Saleh, M. A. Gondal, Q.A. Drmosh, Z.H. Yamani, A. AL-yamani. Enhancement in photocatalytic activity for acetaldehyde removal by embedding ZnO nano particles on multiwall carbon nanotubes. *Chem. Eng. J.*, 166, 407–412(2011).
8. Z. Z. Zhu, Z. Wang, H. L. Li. Functional multi-walled carbon nanotube/polyaniline composite films as supports of platinum for formic acid electrooxidation. *Appl. Surf. Sci.*, 254, 2934–2940(2008).

PROPOLIO ANTIMIKROBINIŲ SAVYBIŲ TYRIMAS

Greta Stonytė, Justina Gustaitytė, Renata Žvirdauskienė

Kauno technologijos universitetas, Cheminės technologijos fakultetas, Radvilėnų pl. 19, 50254, Kaunas
greta.stonyte@ktu.edu, justina.gustaityte@ktu.edu

Įvadas

Propolis (bičių pikis) yra labai lipni, dervinga medžiaga, kurią natūraliai naminės bitės (*Apis mellifera*) surenka iš medžių, augalų, pumpurų ir lapų, sumaišydamos su žiedadulkėmis ir bičių išskiriamais fermentais. Bitės naudoja propolį užpildyti avilio angas, taip apsaugant avilį nuo vabzdžių, išlaikant pastovią temperatūrą bei drėgmę avilio viduje ir sukuriant aseptinę aplinką [1, 2]. Propoliui būdinga labai įvairi ir sudėtinga cheminė sudėtis, jame aptinkama daugiau nei 300 cheminių junginių, iš kurių pagrindiniai yra: fenoliniai junginiai, terpenoidai, terpenai, aromatinės rūgštys ir jų esteriai bei alifatinės rūgštys ir jų esteriai. Kai kurių rūšių propolyje yra papildomai randama riebalų rūgščių ir jų esterių, A, E, C ir B grupės vitaminų, mikro ir makro elementų (Mg, Ca, K, Fe, Zn, Mn, Cu) [2, 3]. Taip pat randamas nedidelis kiekis aminorūgščių (valinas, alaninas, leucinas) ir fermentų (sukcinato dehidrogenazė, gliukozės-6-fosfatazė, adenozino trifosfatazė) [1]. Propoliui biologinį ir farmakologinį aktyvumą suteikia fenoliniai junginiai, iš kurių pagrindiniai yra galanginas, pinocembrinas, chrisinas, kavos ir ferulo rūgštys [4, 5]. Propolio fizikinės, cheminės ir biologinės savybės priklauso nuo daugelio veiksnių, tokių kaip augalo šaltinis, bičių rūšis, rinkimo laikas, geografinė padėtis ir metų laikas. Dažniausi augalų šaltiniai yra palmės, pušys, tuopos, alksnis, bukas ir beržas [2].

Propolis dėl savo gydomųjų savybių įvairovės ir antioksidacinio aktyvumo yra plačiai naudojamas įvairiuose vaistiniuose preparatuose kaip natūrali pagrindinė arba pagalbinė sudedamoji dalis. Didėjant žmogaus bakterijų atsparumui įvairių tipų antibiotikams ir siekiant sumažinti naudojamų cheminių preparatų kiekį, propolis tapo vienu iš pagrindinių komponentų šiuolaikinėje medicinoje. Jis pradėtas naudoti prevencijai prieš žmogaus patogenines bakterijas, sukeliančias įvairias infekcijas, iš kurių dažniausios yra bakteremija, endokarditas, pneumonija, bakterinis meningitas, gastroenteritas ir toksinio šoko sindromas. Be farmakologinio panaudojimo medicinoje, propolis gali būti naudojamas ir agronomijoje, siekiant sumažinti ligas sukeliančių bakterijų poveikį augalams arba sustiprinti augalų apsaugines funkcijas.

Propolio antimikrobinų savybių tyrimo metu buvo tirtas skirtinguose Lietuvos regionuose surinkto propolio tirpalų antimikrobinis poveikis prieš žmonių patogenines bakterijas – *Escherichia coli* ATCC 8739, *Staphylococcus aureus* ATCC 25923, *Salmonella typhimurium* ATCC 14028, *Kocuria rhizophila* (*Micrococcus luteus*), *Listeria monocytogenes* ATCC 13932, ir dirvožemio bakterijas – *Bacillus subtilis* ATCC6633, *Bacillus cereus* ATCC11778, *Pseudomonas aeruginosa* ATCC27853, *Bacillus megaterium* ATCC14581, *Pseudomonas syringae* DSM6693.

Darbo tikslas – Nustatyti skirtinguose Lietuvos regionuose surinkto propolio etanolinių, vandeninių ir aliejinių tirpalų antimikrobinį poveikį prieš žmogaus patogenus ir dirvožemio bakterijas.

Tyrimo objektas ir metodika

Tyrimo objektas: Trijuose skirtinguose Lietuvos regionuose (vakarų, rytų ir vidurio) surinktas propolis, įsigytas pas bitininkus. Antimikrobiniam tyrimams naudotos etaloninės mikroorganizmų kultūros *E. coli*, *S. aureus*, *S. typhimurium*, *M. luteus*, *L. monocytogenes*, *B. subtilis*, *B. cereus*, *P. aeruginosa*, *B. megaterium*, *P. syringae* bakterijos.

Tyrimui buvo pasirinktas difuzijos į agarą metodas, kurio metu propolio poveikis mikroorganizmams buvo įvertintas pagal bakterijų jautrumo antibiotikams priklausomybę nuo slopinimo zonos pločio: labai jautrios >10 mm, jautrios 5-10 mm, mažai jautrios 4-5 mm, atsparios <4 mm.

Vandeniniam ir etanoliniam propolio ekstraktams gauti buvo paimta po 5,6 g propolio ir užpilta 50 ml distiliuoto vandens (vandeninis tirpalas) ir 50 ml 96 % etanolio (etanolinis tirpalas). Aliejiniam ekstraktui buvo paimta 4 g propolio ir užpilta 40 ml saulėgrąžų aliejaus. Paruošti propolio tirpalai laikyti 7 dienas kambario temperatūroje, tamsoje, 2 kartus per dieną supurtant.

Nustatant bakterijų jautrumą propolio tirpalams difuzijos į agarą metodu, bakterijų kultūros 18 val. augintos 37°C temperatūroje ant nuožulnaus agaro ir iš jų ruoštos bakterijų suspensijos pagal Mc Farlando standartą Nr. 0,5. Nuplauta kiekvienos bakterijos suspensija gerai sumaišyta mini purtykle ir aseptinėmis sąlygomis įpilta į ištirpintą

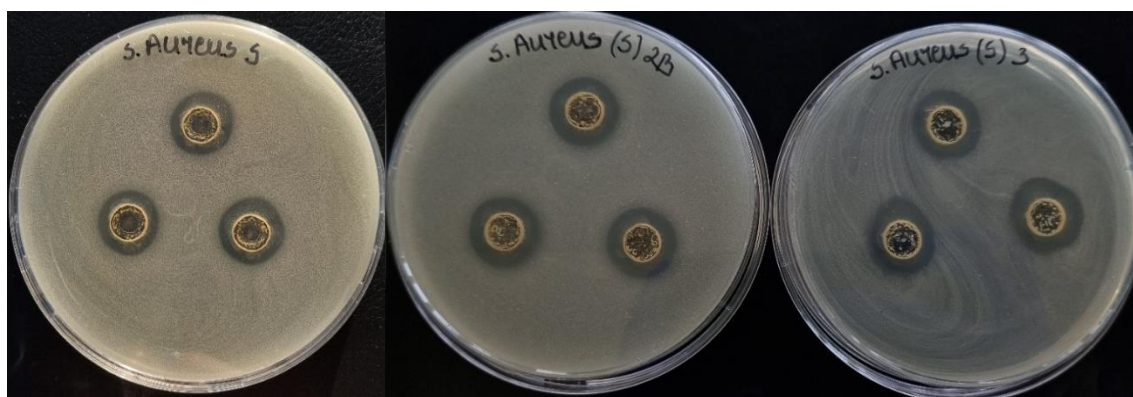
47 °C temperatūros mitybos terpę bendram bakterijų skaičiui nustatyti Plate count agar santykiu 1/100 ml. Taip paruošta terpė po 10 ml supilstyta į 90 mm skersmens Petri lėkšteles. Terpei sustingus, joje padarytos trys 8 mm skersmens įdubos, į kurias įpilta po 50 µl paruoštų tiriamųjų propolio tirpalų. Po 24 val. inkubacijos 37±2 °C temperatūroje, išmatuotos susidariusios skaidrios zonos aplink įdubas ir pagal jų dydį įvertintas propolio antimikrobinis poveikis tirtoms bakterijoms.

Rezultatai ir jų aptarimas

1 lentelė. Apskaičiuoti žmogaus patogeninių bakterijų augimo slopinimo zonų dydžiai, mm±standartinis nuokrypis

Bakterijos		<i>S. aureus</i>	<i>E. coli</i>	<i>M. luteus</i>	<i>L. monocytogenes</i>	<i>S. typhimurium</i>
Propolio ekstraktai						
Nr. 1	Etanolinis	3,67±0,14	-	3,58±0,14	4,42±0,38	-
	Aliejinis	-	-	-	-	-
	Vandeninis	-	-	-	-	-
Nr. 2	Etanolinis	4,08±0,14	2,00±0,25	3,92±0,14	3,75±0,66	1,67±0,14
	Aliejinis	2,25±0,25	-	-	-	-
	Vandeninis	-	-	-	-	-
Nr. 3	Etanolinis	4,50±0,50	1,08±0,14	3,67±0,29	2,83±0,38	1,33±0,38
	Aliejinis	2,25±0,25	-	-	-	-
	Vandeninis	-	-	-	-	-

Remiantis gautais rezultatais matyti, kad didžiausią antimikrobinį poveikį prieš bakteriją *L. monocytogenes* turėjo propolio Nr. 1 (surinkto Lietuvos vakarų regione) etanolinis tirpalas. Gautas augimo slopinimo zonos plotis siekia 4,42±0,38 mm, todėl galima daryti išvadą, kad propolis veikė baktericidiškai. Atspariausia šiam tirpalui *M. luteus* bakterija – susidariusios zonos dydis siekė 3,58±0,14 mm. Nagrinėjant rytų regione surinkto propolio Nr. 2 etanolinio ekstrakto rezultatus nustatyta, kad jam atspariausia *S. typhimurium* bakterija, susidariusios zonos dydis – 1,67±0,14 mm. Didžiausias propolio antimikrobinis poveikis pasireiškė prieš *S. aureus*, kurios slopinimo zona siekė 4,08±0,14mm. Pagal gautus rezultatus tiriant vidurio Lietuvoje surinkto propolio Nr. 3 etanolinio tirpalo antimikrobinį poveikį pastebėta, kad jis efektyviausiai veikė prieš *S. aureus* bakteriją. Gautas baktericidinis poveikis, o augimo slopinimo zona siekė 4,50±0,50mm. Silpniausiai šis tirpalas slopino *E. coli* bakterijų augimą - gautas bakteristatiškas poveikis, susidariusios zonos dydis siekė 1,08±0,14mm. Visų trijų tirtų propolių vandeniniai tirpalai neturėjo antimikrobinio poveikio prieš žmogaus patogenus, o aliejinių ekstraktų poveikis su propoliu Nr. 2 ir Nr. 3 prieš *S. aureus* buvo vienodas – 2,25±0,25mm.



2 pav. Propolio Nr. 1, Nr. 2, Nr. 3 etanolinių tirpalų antimikrobinis poveikis prieš *S. aureus*

1 lentelė. Apskaičiuoti dirvožemio bakterijų augimo slopinimo zonų dydžiai, mm±standartinis nuokrypis

Bakterijos Propolio ekstraktai		Bakterijos				
		<i>B. subtilis</i>	<i>B. cereus</i>	<i>P. aeruginosa</i>	<i>B. megaterium</i>	<i>P. syringae</i>
Nr. 1	Etanolinis	6,00±0,25	7,25±0,66	-	6,67±0,38	3,00±0,25
	Aliejinis	-	-	-	-	-
	Vandeninis	1,58±0,14	1,50±0,00	-	8,92±0,76	-
Nr. 2	Etanolinis	4,17±0,14	5,25±0,25	-	4,75±0,00	3,42±0,80
	Aliejinis	-	-	-	-	-
	Vandeninis	-	-	-	-	-
Nr. 3	Etanolinis	4,50±0,50	4,33±0,14	-	5,25±0,50	3,83±0,14
	Aliejinis	-	-	-	-	-
	Vandeninis	-	-	-	-	-

Nustatyta, kad vakarų Lietuvos regione surinkto propolio etanolinis ekstraktas Nr.1 antimikrobinu poveikiu pasižymėjo prieš visas tirtas augalų patogenines bakterijas, išskyrus *P. aeruginosa*. Didžiausias antimikrobinis poveikis pastebėtas prieš *B. cereus* bakteriją, gautas slopinimo zonos dydis siekė 7,25±0,66 mm, o mažiausias poveikis – prieš *P. syringae* bakteriją, slopinimo zonos dydis 3,00±0,25 mm. Šis ekstraktas visas bakterijas veikė baktericidiškai, išskyrus *P. syringae*. Atliekant tyrimus su propolio Nr.1 vandeniniu ekstraktu, nustatytas bakteristatiškas poveikis prieš *B. subtilis*, *B. cereus* – slopinimo zonų dydžiai atitinkamai lygūs 1,58±0,14 mm, 1,50±0,00 mm. Šis vandeninis propolio ekstraktas *B. megaterium* veikė baktericidiškai, nustatytas slopinimo zonos dydis siekė net 8,92±0,76 mm. Vandeninis ir aliejinis rytų Lietuvos regione surinkto propolio Nr. 2 ekstraktai nepasižymėjo antimikrobinu poveikiu prieš tiriamas dirvožemio bakterijas, tačiau etanolinis propolio ekstraktas *B. subtilis*, *B. cereus* ir *B. megaterium* veikė baktericidiškai, slopinimo zonų dydžiai atitinkamai lygūs 4,17±0,14 mm, 5,25±0,25 mm, 4,75±0,00 mm. Mažiausiai šis propolio ekstraktas veikė *P. syringae*, nustatytas slopinimo zonos dydis 3,42±0,80 mm. Vidurio Lietuvos regione surinkto propolio etanolinis ekstraktas baktericidiškai veikė *B. subtilis*, *B. cereus*, *B. megaterium*, nustatytų slopinimo zonų dydžiai atitinkamai lygus 4,50±0,50 mm, 4,33±0,14 mm, 5,25±0,50 mm. Bakteristatiškas poveikis nustatytas prieš *P. syringae*, slopinimo zonos dydis lygus 3,83±0,14 mm. Vandeninis ir aliejinis propolio ekstraktai antibakteriniu poveikiu prieš tirtas bakterijas nepasižymėjo.



3 pav. Propolio Nr. 1, Nr. 2, Nr. 3 etanolinių tirpalų antimikrobinis poveikis prieš *B.cereus*

Išvados

1. Didžiausią antimikrobinį poveikį žmogaus patogeninėms bakterijoms turėjo Lietuvos rytų regione surinkto propolio Nr. 2 ekstraktai, o mažiausią antimikrobinį poveikį turėjo vakarų Lietuvos regione surinkto propolio Nr. 1 ekstraktai. Stipriausias antimikrobinis poveikis visais atvejais gautas prieš *S. aureus*, o mažiausiai jautrios buvo *E. coli* ir *S. typhimurium* bakterijos. Pagal gautus rezultatus galima daryti išvadą, kad propolis yra veiksmingiausias prieš gramteigiamas bakterijas, o poveikis gramneigiamoms bakterijoms yra gana ribotas. Propolio poveikis žmogaus patogenams daugiausia buvo bakteristatinis. Rezultatai gauti su aliejiniiais

propolio Nr. 2 ir Nr. 3 tirpalais buvo vienodi ir veikė tik *S. aureus*. Vandeniniai propolio ekstraktai neturėjo antimikrobinio poveikio žmogaus patogenams, o tai galima paaiškinti mažu propolio tirpumu vandenyje.

2. Nustatyta, kad didžiausią antimikrobinį poveikį dirvožemio bakterijoms turėjo Lietuvos vakarų regione surinktas propolis Nr. 1, o mažiausią – Lietuvos rytų regione surinktas propolis Nr. 2. Tiek etanolinis, tiek vandinis propolio Nr.1 ekstraktai pasižymėjo antimikrobinio poveikiu, o aliejinis ekstraktas buvo neveiksmingas. Propolio Nr. 2 ir Nr. 3 vandeniniai ir aliejiniai ekstraktai antimikrobinio poveikiu prieš dirvožemio bakterijas nepasižymėjo. Didžiausiu jautrumu visiems tirtiems propolio ekstraktams pasižymėjo *B. megaterium*, visiškai atsparios ekstraktams buvo *P. aeruginosa*, o mažiausiai jautrios – *P. syringae*. Atlikto tyrimo metu buvo nustatyta, kad daugiausiai propolio ekstraktai augalų bakterijas veikė baktericidiškai.
3. Pagal gautus rezultatus galima daryti išvadą, kad visų tirtų propolių ekstraktai pasižymėjo didesniu antimikrobinio poveikiu prieš dirvožemio bakterijas, nei prieš žmonių patogenus. Tirti propoliai žmogaus patogenines bakterijas dažniau veikė bakteristatiškai, o dirvožemio bakterijas baktericidiškai.

Literatūra

1. S. Stojanovic, S.J. Najman, B. Bogdanova Popov, S.S. Najman, Propolis: Chemical Composition, Biological and Pharmacological Activity – a Review. *Acta Medica Medianae*, 59, 108-113, (2020).
2. Z. Ahangari, M. Naseri, F. Vatandoost, Propolis: Chemical Composition and its Applications in Endodontics. *Iranian Endodontic Journal*, 13(3), 285-292, (2018).
3. S. Huang, Recent Advances in the Chemical Composition of Propolis. *Molecules (Basel, Switzerland)*, 19(12), 19610-19632, (2014).
4. S.I. Anjum, Composition and Functional Properties of Propolis (Bee Glue): A Review. *Saudi Journal of Biological Sciences*, 26(7), 1695-1703, (2019).
5. I. Przybyłek, T.M. Karpiński, Antibacterial Properties of Propolis, *Molecules*. 24(11), 1420-3049, (2019).

THE CATALYTIC ACTIVITIES OF HORSERADISH PEROXIDASES AFTER STORAGE IN CHLOROFORM

Diana Macaitytė, Vygaile Dudkaitė, Gintautas Bagdžiūnas

Group of Supramolecular Analysis, Institute of Biochemistry, Life Sciences Centre, Vilnius University,
Saulėtekio av. 7, LT-10257, Vilnius, Lithuania
diana.macaityte@chgf.stud.vu.lt

Catalytic activity of enzymes in the non-natural media such as organic solvents can solve as the biotechnology problems such as low solubility of substrate in water, low thermostability, and in this way it would be possible to functionalize these enzymes [1]. However, organic solvents or their mixtures with water can inactivate enzymes. Therefore, developing strategies to enhance the lifetime of enzymes in the presence of organic solvents is an important task in modern biotechnology and bioorganic chemistry. On the other hand, the horseradish peroxidase (HRP), which is found in the roots of horseradish, has extensively been employed in biochemistry applications because HRP catalyzes an oxidation of various organic substrates by hydrogen peroxide [2].

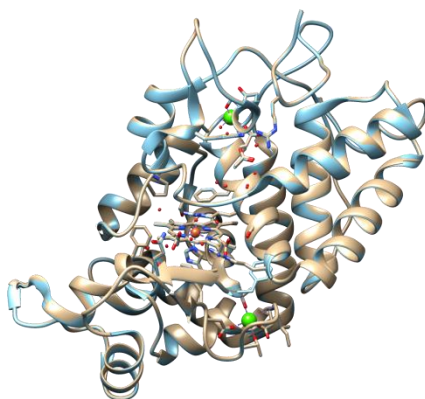


Fig. 1. Comparison of the structures of I and II HRP types obtained from their crystal structures. The structures are placed on top of each other and the different parts are marked in distinct colours [3].

In this work, the effects of chloroform as the chlorinated apolar organic solvent on the activities and structures of I and II types of HRP were systemically investigated using the activity assay and chiroptical spectroscopy methods. 2,2'-Azino-bis(3-ethylbenzothiazoline-6-sulfonic acid (ABTS) as a substrate was used to observe the reaction kinetics of the enzymes using the UV-Vis spectroscopy. The initial velocity method was applied to calculate the Michaelis, catalytic rate, and maximum rate as the constants of Michaelis–Menten kinetics. These kinetic constants were compared with the bare HRP enzymes. Based on these results, the enzymes retains its activity after storage in chloroform and this solvents can be used for chemical functionalization of the enzymes or for organic synthesis as the biocatalysts.

Acknowledgements

This work was supported by the Research Council of Lithuania (grant No: S-MIP-20-45)

References

1. A. M. Klibanov, Improving enzymes by using them in organic solvents. *Nature* 2001, 409, 241–246.
2. F. W. Krainer and A. Glieder, An updated view on horseradish peroxidases: recombinant production and biotechnological applications. *Appl Microbiol Biotechnol.* 2015; 99(4): 1611–1625.
3. G. I. Berglund, G. H. Carlsson, A. T. Smith, H. Szöke, A. Henriksen, J. Hajdu. The catalytic pathway of horseradish peroxidase at high resolution. *Nature* 2002, 417, 463–468.

AROMATINIŲ JUNGINIŲ OKSIFUNKCIONALIZAVIMAS BIOKATALIZINIAIS IR CHEMINIAIS METODAIS

Greta Mačiūtytė^{1,2}, Vytautas Petkevičius¹

¹ Molekulinės mikrobiologijos ir biotechnologijų skyrius, Biochemijos institutas, Gyvybės mokslų centras, Vilniaus universitetas, Saulėtekio al. 7, LT-10257, Vilnius, Lietuva

² Chemijos ir geomokslų fakultetas, Vilniaus universitetas, Naugarduko g. 24, LT-03225 Vilnius, Lietuva
greta.maciuityte@chgf.stud.vu.lt

Įvadas

Oksiranai – kitaip žinomi kaip epoksidai – heterociklai, sudaryti iš trijų atomų ir turintys deguonies heteroatomą. Oksiranai yra svarbūs organinėje chemijoje kaip tarpiniai junginiai [1, 2]. Tokių junginių cheminei sintezei reikalingi stiprūs oksidatoriai, reakcijos ne visada pasižymi regio- ir stereoselektyvumu, o biokataliziniai metodai dažnai yra stereo- ir regioselektyvūs, taip pat jie yra aplinkai draugiški. Anksčiau buvo parodyta, kad tirpi di-geležies monooksigenazė PmlABCDEF (PML) geba oksiduoti įvairius *N*-heteroaromatinius junginius iki jų *N*-oksidų [3].

Darbo tikslas, ištirti ar PML monooksigenazė gali oksiduoti alil pakaitą turinčius aromatinus junginius. Taip pat, lyginant chemiškai susintetintus epoksidus su biokatalizės produktais, išsiaiškinti ar PML monooksigenazė substratus oksiduoja stereoselektyviai (cheminės sintezės metu gaunamas racematas).

Tyrimo objektas ir metodika

Biokatalizinė oksidacija vykdoma naudojant *Pseudomonas Putida* KT2440 ląsteles, turinčias plazmidę su įterptu *pmlABCDEF* monooksigenazės genu. Cheminė alilgrupę turinčių junginių oksidacija vykdoma naudojant mCPBA (*meta*-chlorperoksibenzoinės rūgštį). Tiek chemiškai susintetinti, tiek biologiškai susintetinti junginiai gryninami chromatografinėje kolonėlėje. Gauti produktai analizuojami vykdant tokius metodus kaip plonasluoksnė chromatografija, HPLC-MS.

Rezultatai ir jų aptarimas

Chemiškai oksiduoti tokie junginiai kaip alilbenzenas, alilbenzoatas, 4-alil-1,2-dimetoksibenzenas. Atlikta alilbenzoato biokatalizinė sintezė.

Išvados

Kombinuojant cheminę sintezę ir biokatalizę, būtų galima sintetinti įvairius regio- ir stereoselektyvius junginius, kuriuos būtų sunku susintetinti vien chemiškai.

Literatūra

- Balci, M. (2005). ¹³C Chemical Shifts of Organic Compounds. In Basic ¹H- and ¹³C-NMR Spectroscopy (pp. 293–324). Elsevier. <https://doi.org/10.1016/B978-044451811-8.50013-9>
- Hodgson, D. M., Stent, M. A. H., Reilly, M. K., & Gras, E. (2014). Oxiranes and Oxirenes: Fused-ring Derivatives☆. In Reference Module in Chemistry, Molecular Sciences and Chemical Engineering. Elsevier. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-409547-2.11428-3>
- Petkevičius, V., Vaitekūnas, J., Tauraitė, D., Stankevičiūtė, J., Šarlauskas, J., Čėnas, N., & Meškys, R. (2019). A Biocatalytic Synthesis of Heteroaromatic *N*-Oxides by Whole Cells of *Escherichia coli* Expressing the Multicomponent, Soluble Di-Iron Monooxygenase (SDIMO) PmlABCDEF. *Advanced Synthesis and Catalysis*, 361(11), 2456–2465. <https://doi.org/10.1002/adsc.201801491>

SACCHAROMYCES CEREVISIAE K2 TOKSINO GRYNINIMAS IR STRUKTŪRINĖ ANALIZĖ

Monika Navickaitė¹, Ramunė Stankevičienė², Juliana Lukša², Elena Servienė^{1,2}, Jolanta Sereikaitė¹

¹ Chemijos and bioinžinerijos katedra, Vilniaus Gedimino Technikos Universitetas, Saulėtekio al. 11, 10223, Vilnius, Lietuva

² Genetikos laboratorija, Gamtos Tyrimų Centras, Akademijos g. 2, LT-08412 Vilnius, Lietuva
monika.navickaite@stud.vilniustech.lt

Įvadas

Žmonių gyvenimo kokybė yra nuolat gerinama ieškant inovacijų medicinos, žemės ūkio bei maisto gamybos srityse. Tobulinant šias technologijas dažna siekiama yra kuo natūralesnių medžiagų vartojimas siekiant sumažinti šalutinius poveikius. Pritaikymo galimybę ir mokslininkų susidomėjimą šiose srityse pritraukė biocidinių mielių (angl. killer yeast) išskiriami toksinai [1].

Studijuojant *Saccharomyces cerevisiae* mielių toksinus buvo pastebėtas jų poveikis sukelti mielių ląstelių žūtį nepaveikiant patį toksiną išskiriančių mielių [2,3]. Mielių sintetiniai toksinai gali biocidiškai veikti ne tik mieles, bet ir bakterijas, pirmuonis bei filamentinius grybus [1]. Šis poveikis gali būti pritaikomas įvairiose srityse: medicinoje, maisto gamyboje, aplinkos apsaugoje, žemės ūkyje, biotechnologijoje [4-7]. Galimybė tobulinti technologijas pritaikant biocidinių mielių toksinus, skatina tolimesnę toksinų fizikinių, bei cheminių savybių analizę, kuri padėtų geriau suprasti ir tiksliau pritaikyti toksinus pramonėje. Šio darbo tikslas yra išgryninti K2 toksiną, siekiant jį pritaikyti struktūrinės analizės tyrimuose.

Tyrimo objektas ir metodika

Mielių auginimas ir toksino išskyrimas

Saccharomyces cerevisiae M437 mielių kamienas, produkuojantis K2 toksiną, yra auginamas skystoje sintetinėje SC terpėje (pH 4,0), skirtoje toksino išskyrimui. Ląstelės kultivuojamos termostatuojamoje purtyklėje 4 paras 18 °C temperatūroje silpnoje aeracijoje (40 aps./min.). Po inkubacijos supernatantas atskiriamas nuo ląstelių centrifuguojant 10 min 5000 aps./min greičiu (Beckman centrifūgoje), ir toliau filtruojant per PVDF membraną (porų dydis 0,22 μm). Toksinas koncentruojamas 20 kartų pritaikant Amicon PM-10 ultrafiltravimo sistemą.

Toksino gryninimas

Kolonėlė (15 mm x 200 mm) yra užpildoma 23 mL SP-Sepharose sorbento nulygsvarintu 50 mM acetatiniu buferiniu tirpalu pH 4,2. Sukoncentruotas toksino mėginys sumaišomas su distiliuotu vandeniu, kol mėginio tirpalo laidumas pasiekia 2,0 mS/cm laidumą. Mėginys susiurbiamas ant SP-Sepharose kolonėlės 1,5 mL/min greičiu. Susiurbus visą mėginį atliekama gradientinė toksino desorbicija. Gradientinė desorbicija vykdoma naudojant 50 mM acetatinį buferinį tirpalą pH 4,2 turintį 0,4 M NaCl. Gradientas nuo 0 M iki 0,4 M pasiekiamas per 7 kolonos tūrius esant 1,5 mL/min greičiui. Frakcijos renkamos po 5 mL.

K2 toksiną turinčios frakcijos supilamos į 8000 – 15000 MWCO dydžiams pralaidžią membraną ir dializuojamas prieš 50 mM 4,2 pH acetatinį buferinį tirpalą per naktį.

Antra jonų mainų kolonėlė (10 mm x 200 mm), pripildyta 12 mL CM – Sephadex C50 sorbento, nulygsvarinama 50 mM acetatiniu buferiniu tirpalu pH 4,2. Trys partijos gauto dializuoto toksino frakcijų po pirmos kolonos susiurbiamos ant CM-Sephadex C50 kolonėlės 0,2 mL/min greičiu. Susiurbus mėginį atliekama gradientinė desorbicija esant 0,2 mL/min tekės greičiui, naudojant gradientui 50 mM acetatinį buferinį tirpalą pH 4,2, turintį 0,3 M NaCl. Gradientas nuo 0 M iki 0,3 M NaCl pasiekiamas per 4 kolonos tūrius. Vykstant desorbicijai visą laiką renkamos frakcijos po 3 mL.

Toksino aktyvumo tyrimas

Aktyvumo testavimui yra suformuojamas jautraus *S. cerevisiae* kamieno α '1 giluminis sluoksnis MB terpėje (pH 4,0) Terpei sustingus formuojami 10 mm skersmens šulinėliai, į kuriuos įnešama 100 μ L tiriamo toksino pavyzdžio. Mėginiai inkubuojami 2 paras 25 °C temperatūroje. Po inkubacijos matuojamas lizės zonos dydis, kuris yra tiesiai proporcingas toksino aktyvumo logaritmui, išreikštam santykiniais vienetais. Toksino aktyvumas matuojamas pagal formulę:

$$A = 10^{\left(\frac{R}{5}\right) * 10} \quad (1)$$

A – toksino aktyvumas (U/mL)

R – lizės zonos spindulys (mm) [11].

TRIS-tricino-NaDS-PAAG elektroforezė

Elektroforezei 16% gelyje neredukuojančiomis sąlygomis 30 μ L toksino mėginio yra sumaišoma su 10 μ L pavyzdžio buferinio tirpalo Sample 4X be DTT. Redukuojančiomis sąlygomis 30 μ L mėginio sumaišoma su 10 μ L pavyzdžio buferinio tirpalo Sample 4X, turinčio DTT (80 mM). Mėginiai pakaitinami 5 min 99 °C temperatūros termostate. 3 μ L molekulinės masės žymens sumaišoma su 2 μ L pavyzdžio buferiniu tirpalu Sample 4X be DTT.

Į pirmą gelio šulinėlį įnešama 5 μ L molekulinės masės žymens, į kitus šulinėlius švirkštu įnešama 25 μ L mėginio. Elektroforezė vykdoma esant 200 V, 20 mA.

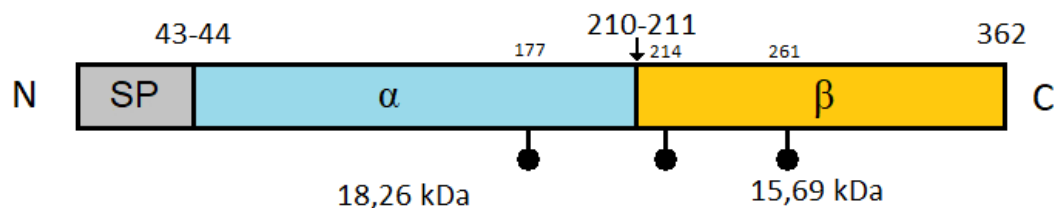
Po elektroforezės gelis yra ištraukiamas iš stiklų ir toliau dažomas, naudojant Pierce Silver Stain rinkinį pagal rinkinyje pateikta protokolą.

Aukšto efektyvumo skysčių chromatografija (HPLC)

Aukšto efektyvumo skysčių chromatografijai naudojama Shodex PROTEIN KW-803 gel-filtracijos kolonėlė, prijungta prie Waters „Breeze QS HPLC“ chromatografo. Kolonėlė lygsvarinama 50 mM acetatiniu buferiniu tirpalu pH 4,2 turinčiu 250 mM NaCl 1 mL/min greičiu. 50 μ L išgryninto K2 toksino įšvirkščijama į kilpą esančią HPLC aparate, sugertis matuojama, esant 280 nm bangos ilgiui. Prieš K2 toksino chromatografiją kolonėlė kalibruojama žinomos molekulinės masės baltymais, braižoma kalibracinė kreivė atidedant x ašyje baltymo sulaikymo trukmę (min), o y ašyje - baltymo lg (M). Remiantis kalibracine kreive suskaičiuojama toksino molekulinė masė.

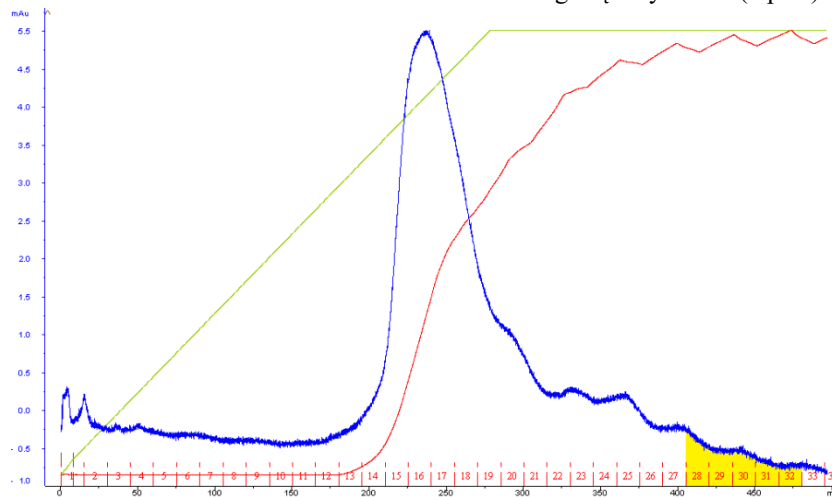
Rezultatai ir jų aptarimas

K2 toksino preproforma yra 362 amino rūgščių dydžio baltymas, kuriame 28-50 amino rūgštys sudaro tarpmembraninį lokusą. Baltymo teorinė masė yra apie 38,75kDa. Preprotoksino forma yra sudaryta iš N-gale esančios signalinės sekos, α ir β domenų [8]. Bręstant signalinė seka yra nukerpama ties 43, 44 pozicija esančiomis Arg – Arg amino rūgštimis, taip pat α ir β domenai yra atskiriami vienas nuo kito perkerpant Lys – Arg amino rūgščių, esančių 220, 221 pozicijose, ryšį [8,9] (1 pav.). Šie nesubrendusio toksino kirpimai vyksta KEX1 karboksipeptidazės ir KEX2 proteazės pagalba. KEX1 ir KEX2 fermentai yra svarbūs toksino brendimui. Ištyrus toksiną su N-glikozidaze buvo nustatytos trys galimai glikozilintos vietos – Asn177, Asn214 ir Asn261 [8,9]. Remiantis K2 toksino struktūros panašumais į K1, α ir β domenai tarpusavyje gali būti sujungti disulfidiniais tilteliais [10]. Remiantis amino rūgščių seka tarp domenų maksimaliai gali susiformuoti trys disulfidiniai tiltai. Iš turimos informacijos galima suskaičiuoti, kad α domenas turi būti maždaug 18 kDa dydžio, o β domenas – apie 15 kDa dydžio.



1 pav. Preprotoksino struktūra. SP – signalinis peptidas, α – α domenas, β – β domenas, rodykle parodyta domenų skylio vieta, taškai sekoje žymi galimas glikozilinimo vietas [8].

Užauginus mieles K2 toksinas išgryninamas iš terpės chromatografinio gryninimo metodu. Surinktos frakcijos pažymėtos numeriais nuo 28 iki 32 surenkamos ir tiriamas mėginių aktyvumas (2 pav.).



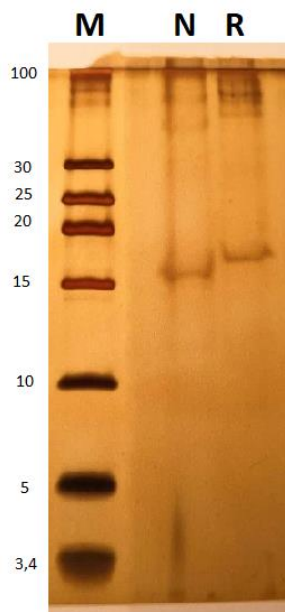
2 pav. K2 toksino gryninimo chromatograma po CM – Sephadex C50 kolonėlės.

Visos surinktos frakcijos buvo aktyvios, aktyvumas mažėjo didėjant frakcijos numeriui. Frakcijų aktyvumas vienetais paskaičiuojamas naudojantis (1) formule. Visos frakcijos yra surenkamos tolimesniam tyrimui (1 lentelė):

1 lentelė. Aktyvumo matavimų rezultatai

Nr.	Lizės zonos spindulys, mm	Toksimo aktyvumas, U/mL
28-29	5	100
30-32	4,5	79,4

100 kartų sukoncentruoti mėginiai (~ 0,01 mg/mL, koncentracija nustatyta bicinchoninės rūgšties metodu) buvo tiriami elektroforezės būdu redukuojančiomis ir neredukuojančiomis sąlygomis (3 pav.).

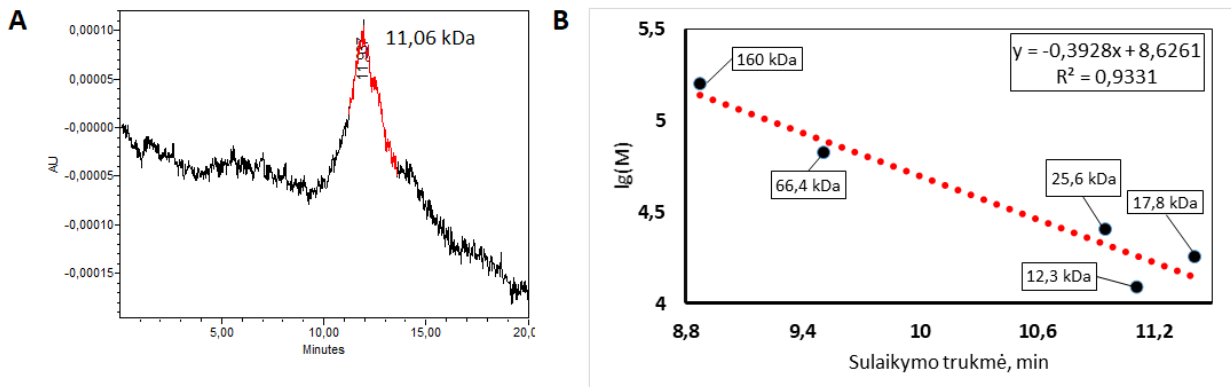


3 pav. K2 toksino gel -elektroforezė (16%) redukuojančiomis ir neredukuojančiomis sąlygomis. M – molekulinės masės žymuo, N – neredukuojančios sąlygos, R – redukuojančios sąlygos.

Kaip matyti iš 3 pav., gautas toksino dydis yra apie 16-17 kDa, ši masė atitinka teorinę monomero masę. Žinoma, kad toksino biologiniam aktyvumui yra svarbūs abu subvienetai (nepublikuoti duomenys). Taigi, tikėtina, kad abu subvienetai sudaro dimerą, sujungtą nekovalentiniais ryšiais. Redukuojančiomis sąlygomis toksino baltyminė juostelė gelyje yra šiek tiek aukščiau negu neredukuojančiomis sąlygomis. Kadangi monomerai turi

cisteinų, tai jie gali sudaryti vidinius disulfidinius tiltelius, kurie yra suardomi redukuojančiomis sąlygomis ir todėl monomero judrumas gelyje šiek tiek pasikeičia.

K2 toksino molekulinė masė taip pat buvo analizuota HPLC chromatografija (4 pav.):



4 pav. K2 toksino HPLC metodo rezultatai. A- K2 toksino HPLC chromatograma. B- kalibracinė kreivė: 160 kDa – Aldolazė; 66,4 kDa – BSA; 25,6 kDa – Chimotripsinogenas; 17,8 kDa – Mioglobinas; 12,3 – Citochromas C.

Gautame grafike matoma smailė pasirodė po 11,937 min, tai atitinka 11,06 kDa dydžio baltymą (4 pav. A). Gauta kalibracinė kreivė neturi itin gero koreliacijos koeficiento, todėl baltymo dydžio reikšmė gali nukrypti nuo tikrosios (4 pav. B). Kaip žinoma iš mokslinės literatūros, molekulinė masės neatitikimas taip pat galimas dėl baltymo nespecifinės sorbcijos su gel-filtracinės kolonėlės sorbentu.

Išvados

1. Išgrynintas K2 toksinas, panaudojant jonų mainų chromatografiją.
2. Gauta K2 toksino monomero masė yra 16-17 kDa
3. Tikėtina, kad toksinas K2 tirpale sudaro nekovalentiniais ryšiais sujungtą dimerą.

Padėka

Dėkoju Vilnius Tech universitetui už suteiktą laboratoriją bei galimybes atlikti šį tyrimą, taip pat dėkoju Vilnius Tech ir Gamtos tyrimų centro Genetikos laboratorijos darbuotojams už patarimus ir pagalbą atliekant eksperimentus.

Literatūra

1. A. Santos., M. San Mauro, D. Marquina, Killer yeasts as biological agents to control plant pathogenic fungi. *Research Signpost*, 37/661 (2), 79-96 (2008).
2. D. Novotna, H. Flegelova, B. Janderova, Different action of killer toxins K1 and K2 on the plasma membrane and the cell wall of *Saccharomyces cerevisiae*. *FEMS Yeast Research*. 4, 803-813 (2004).
3. P. Pfeiffer, F. Radler, Comparison of the killer toxin of several yeasts and the purification of a toxin of type Ks. *Archives of Microbiology*, 137, 357-361 (1984).
4. A. Santos, M. San Mauro, E. Bravo, D. Marquina, PMKT2, a new killer toxin from *Pichia membranifaciens*, and its promising biotechnological properties for control of the spoilage yeast *Brettanomyces bruxellensis*. *Microbiology*, 155, 624-634 (2009).
5. K. H. Engler, R. Coker, I. H. Evans, A novel colorimetric yeast bioassay for detecting trichothecene mycotoxins. *Journal of Microbiological Methods*, 35, 207-218 (1999).
6. L. Polonelli, R. Lorenzini, F. De Bernardis, G. Morace, Potential therapeutic effect of yeast killer toxin. *Mycopathologia*, 96, 103-107 (1986).
7. E. Servienė, J. Lukša, I. Orentaitė, D. L. J. Lafontaine, J. Urbonavičius, Screening the Budding Yeast Genome Reveals Unique Factors Affecting K2 Toxin Susceptibility. *PLoS ONE*, 7(12) (2012).
8. D. Dignard, M. Whiteway, D. Germain, D. Tessier, D. Y. Thomas, Expression in yeast of a cDNA copy of the K2 killer toxin gene. *Molecular Genetics and Genomics*, 227, 127-136 (1991).
9. A. Meškauskas, D. Čitavičius, The K2-type killer toxin- and immunity-encoding region from *Saccharomyces cerevisiae*: structure and expression in yeast. *Gene*, 111, 135-139 (1992).
10. R. Schaffrath, F. Meinhardt, R. Klassen, *Yeast Killer Toxins: Fundamentals and Applications*. *Physiology and Genetics*, 2nd Edition, 87-118 (2018).
11. G. Gulbinienė, L. Kondratienė, T. Jokantaite, E. Serviene, V. Melvydas, G. Petkuniene, Occurrence of Killer Yeast Strains in Fruit and Berry Wine Yeast Populations. *Food Technology and Biotechnology*, 42, 159-163 (2004).

REAKCIJOS PRODUKTŲ IŠ 1-(4-FENILAMINO)FENIL-5-OKSOPIROLIDIN-3-KARBOHIDRAZINO SINTEZĖ IR ANTIBAKTERINIS AKTYVUMAS

Irma Sanvaitytė¹, Ingrida Tumosienė², Kristina Kantminienė²

¹ Department of Organic Chemistry, Kaunas University of Technology, Lithuania

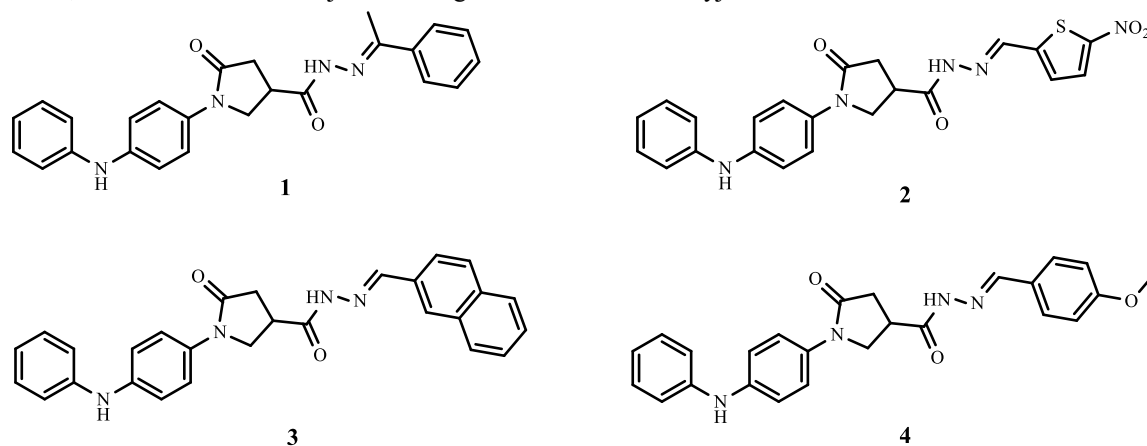
² Department of Physical and Inorganic Chemistry, Kaunas University of Technology, Lithuania

irma.sanvaityte@ktu.edu

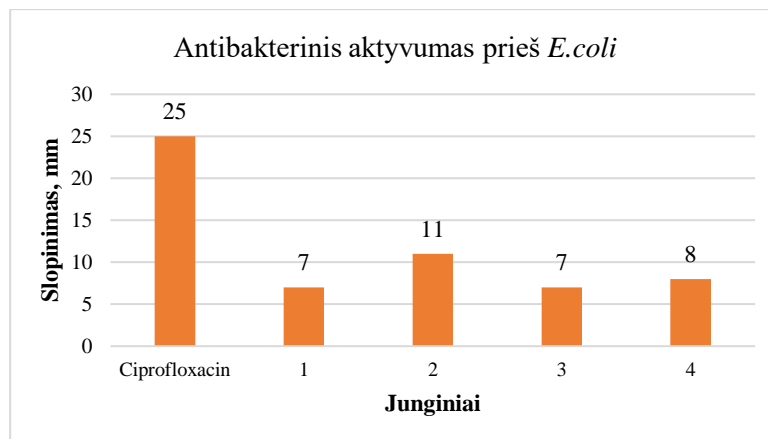
Moksliniuose literatūros šaltiniuose pažymima organinių junginių klasei priklausančių hidrazonų svarba medicininėje ir farmacinėje chemijoje, kadangi šie dariniai pasižymi įvairiu biologiniu aktyvumu – insekticidiniu, priešuždegiminiu, herbicidiniu bei antimikrobinu [1]. Medicininėje biotechnologijoje hidrazonais pagrįsti „sujungimo“ metodai, siekiant palengvinti vaisto ir tikslinio antikūno sąveiką bei jų sujungimą. Remiantis šiuo metodu yra kuriami vaistų pirmtakai prieš krūtis bei žarnyno vėžines ląsteles. [2].

Bakterinių infekcijų gydymas yra ypač sudėtingas pacientams, kurių imuninė sistema susilpnėjusi arba serga kitomis ligomis. Yra žinoma, kad kai kurios šiuo metu naudojamos antibakterinės medžiagos turi hidrazido-hidrazono funkcinę grupę savo struktūroje. Ši priežastis skatina mokslininkus ir toliau sintetinti naujus hidrazonų darinius, kurie galėtų efektyviai kovoti su bakterinėmis infekcijomis [3].

Sintezė atlikta pradiniu junginiu pasirinkus 4-aminodifenilaminą, kurį paveikus itakono rūgštimi mišinio virimo temperatūroje, gauta 1-(4-(fenilamino)fenil)pirolidin-5-okso-3-karboksirūgštis. Tuomet atlikta pastarojo junginio esterifikacijos reakcija. Metil-1-(4-(fenilamino)fenil)pirolidin-5-okso-3-karboksilatą paveikus hidrazino hidrato pertekliumi, gautas 1-(4-(fenilamino)fenil)pirolidin-5-okso-3-karbohidrazidas [2]. Siekiant gauti tikslinius hidrazonus, atlikta hidrazido reakcija su skirtingais aldehidais metanolyje.



1 pav. Biologiškai aktyvių susintetintų hidrazonų struktūros



2 pav. Antibakterinio aktyvumo tyrimo rezultatai

Darbo metu susintetintų junginių **1** – **4** antibakterinis aktyvumas nustatytas prieš *E. coli* diskų difuzijos metodu. Iš grafike pateiktų rezultatų galima matyti, jog susintetinti hidrazonai pasižymi reikšmingu bakterijų augimo slopinimu. Lyginant su standartiniu antibiotikiu ciprofloksacinu, vidutinio stiprumo slopinimas būdingas hidrazonai **2**, kurio sintezė atlikta su 5-nitro-2-tiofenkarboksaldehidu. Taip pat vidutinis slopinimas būdingas junginiams **1**, **3** ir **4**.

Literatūra

1. V. Kumar, Hydrazone: A promising pharmacophore in medicinal chemistry, *Journal of Pharmacognosy and Phytochemistry* 7, 40-43 (2018).
2. I. Tumosienė, I. Jonuškienė, et al., Novel N-Substituted Amino Acid Hydrazone-Isatin Derivatives: Synthesis, Antioxidant Activity, and Anticancer Activity in 2D and 3D Models In Vitro, *International Journal of Molecular Sciences* 22, 7799 (2021)
3. I. Tumosienė, K. Kantminienė, et al., Antioxidant and Anticancer Activity of Novel Derivatives of 3-[(4-Methoxyphenyl)amino]propanehydrazide, *Molecules* 25, 2980 (2020).

CITOTOXICITY AND CELLULAR UPTAKE OF SOLUBLE AND LIPOSOMAL DOXORUBICIN IN CANCER CELLS

Lavija Žibutyte^{1,2}, Gintaras Zaleskis²

¹ Faculty of Chemistry and Geosciences, Vilnius University, Naugarduko g. 24, 03225, Vilnius, Lithuania

² Laboratory of Immunology, National Cancer Institute, P. Baublio g 3b, 08406, Vilnius, Lithuania
lavija.zibutyte@chgf.stud.vu.lt

Despite the introduction to the clinical practice around 1960s, doxorubicin (DOX) is still one of the most valued drugs in the treatment of solid and hematological tumors. However, through its mechanism of action, this anthracycline causes damage to both tumor and healthy human tissues, causing often lethal cardiotoxicity [1], [2]. This led to introduction of polyethylene glycol-coated liposomal doxorubicin (lip-DOX) as an improved modification of DOX - the size and structure of liposomes result in greater drug specificity for the tumor tissue, preventing damage to the heart and other bodily tissues. Unfortunately, the mechanism of action of lip-DOX is not completely understood and, due to the rising side effects, the liposomal formulation has not been a big breakthrough in cancer treatment - so far it has been used in only a few indications of cancer [3]. We hypothesize that cellular uptake of fresh lip-DOX is not sufficient enough in order for the drug to cause its cytotoxic effects on tumor cells.

Our aim of the work was to compare the cellular uptake and cytotoxicity of fresh and degraded soluble and liposomal doxorubicin after exposure to tumor cells. In this study, we subjected live and permeabilized mouse lymphoma (SL2) cells to 10 µg/ml concentration of both fresh and tissue-degraded DOX and lip-DOX for 30 minutes and 50:50 mixtures of live and permeabilized cells to anthracyclines for short exposure times – from 10 seconds to 2 hours. After each exposure, cells were analyzed by flow cytometry and their cellular uptake of the drug was compared. We also performed dose – response analysis of both fresh and degraded DOX and lip-DOX.

Results show that the uptake of soluble DOX in live and permeabilized cells only slightly decreases with the degradation of the drug. However, with liposomal doxorubicin, there is a significant increase in cellular concentration after degradation of the liposome – the uptake of fresh drug was low even in permeabilized cells.

Dose – response analysis of the selected drugs has shown, that cytotoxicity, elicited by both fresh and degraded DOX, follows the basic sigmoidal curve, with varying EC₅₀ values. While degraded lip-DOX also follows the curve, with smaller EC₅₀ value than degraded DOX, fresh lip-DOX does not show the usual dose-response effect on tumor cells. This means that the anti-tumor effect of lip-DOX depends on the released drug from the liposome.

Analysis of 50:50 live and permeabilized cell mixture time-dependent drug cellular uptake has shown that soluble doxorubicin initially binds to permeabilized cells or other cell debris in the organism, while the live tumor cells only get the residual drug, whose cellular uptake increases with incubation time. Fresh and degraded liposomal doxorubicin only show slight time dependency on the drug uptake and, similarly to short term exposure, fresh liposomal doxorubicin does not show any selectivity to either cell type. On the contrary, degraded liposomal doxorubicin shows greater selectivity towards the live tumor cells, rather than permeabilized ones.

These results suggest that doxorubicin, after efflux from tumor cells, does not circulate to the other live cells but rather binds to the accumulations of dead cells that remain after the initial treatment with the anticancer medicine. The medicine is then removed from the body without the possibility of re-entering cancer cells, leading to remission. Because liposomal doxorubicin is more selective for live tumor cells, it could be used for long-term local treatment. However, these claims need further investigation.

References

- [1] J. v. McGowan, R. Chung, A. Maulik, I. Piotrowska, J. M. Walker, and D. M. Yellon, *Cardiovascular Drugs and Therapy* **31**, 63 (2017).
- [2] P. S. Rawat, A. Jaiswal, A. Khurana, J. S. Bhatti, and U. Navik, *Biomedicine & Pharmacotherapy* **139**, 111708 (2021).
- [3] A. A. Gabizon, Y. Patil, and N. M. La-Beck, *Drug Resistance Updates* **29**, 90 (2016).

NIZINO IR NIZINO-PEKTINO-CHITOLIGOSACHARIDO DALELIŲ ATSPARUMO PROTEAZEI IŠ ASPERGILLUS SAITOI PALYGINIMAS

Justė Čeičytė¹, Jolita Pachaleva², Rūta Gruškienė¹

¹ Chemijos ir bioinžinerijos katedra, Vilnius Tech, Saulėtekio 11, 10223 Vilnius,

² Valstybinis mokslinių tyrimų institutas Inovatyvios medicinos centras, Regeneracinės medicinos skyrius, Santariškių g. 5, 08410 Vilnius
juste.ceicyte@stud.vilniustech.lt

Įvadas

Per pastaruosius 30 metų pasaulyje nepaprastai išaugo įvairių maisto prekių iš viso pasaulio paklausa bei suvartojimas [1]. Tuo pačiu vartotojai reikalauja tokių maisto produktų, kurie turėtų trumpą ingredientų sąrašą, neturėtų daug cheminių konservantų, druskos ar cukraus; kad išliktų autentiškas maisto skonis ir turėtų ilgą galiojimo laiką. Taigi, maisto pramonės pradėjo ieškoti natūralių konservantų, išskiriamų iš augalų ir mikroorganizmų, kurie galėtų apsaugoti nuo maisto gedimo bei nedarytų įtakos skoniu ar ingredientų sąrašo ilgumui.

Šiomis dienomis nizinas yra vienas iš labiausiai patraukusių susidomėjimą medžiagų, išskiriamų iš mikroorganizmų. Nizinas yra natūralus, antimikrobinis, iš 34 aminorūgščių sudarytas katijoninis polipeptidas, kurio molekulinė masė siekia 3510 Da. Jis sintetinamas naudojant pieno rūgšties bakterijas – *Lactococcus lactis* kamienų porūšis *lactis* [1, 2]. Nizinas priklauso I klasės bakteriocinams ir jau 1968 m. Jungtinių Tautų maisto ir žemės ūkio organizacijos bei Pasaulio sveikatos organizacijos pripažintas biologiškai saugiu maisto konservantu [3]. Dabar Europos Sąjungos šalyse atpažįstamas pagal savo unikalų kodą: E234 [1]. Nizinas slopina įvairias gramteigiamas bakterijas, įskaitant maisto patogenus ir teršalus, tokius kaip *Listeria monocytogenes* [4].

Tačiau nizino naudojimas laisvoje formoje yra problematiškas. Ruošiant maisto produktus kinta ne tik terpės temperatūra ar pH, bet ir komponentai joje. Tokioje terpėje galima prarasti nizino aktyvumą dėl proteazių, titano dioksido, natrio metabisulfito buvimo, arba joje gali susidaryti nizinui atsparių bakterijų [4, 5].

Šiai problemai išspręsti gali būti pritaikomas medžiagų kapsuliavimas. Kapsuliuojant galima ne tik apsaugoti biologiškai aktyvias medžiagas nuo išorinių veiksnių, bet ir valdyti medžiagos išsiskyrimą [6]. Kapsuliavimui gali būti naudojamas chitozanas, alginatas, celiuliozė, pektinai ir jų deriniai, bei kiti polimeriniai junginiai. Polisacharidai yra natūralūs polimerai, saugūs ir nebrangūs maisto ingredientai, kas labiausiai paskatino jų naudojimą maisto pramonėje kaip aktyvių medžiagų, tokių kaip nizinas, kapsuliavimo priemonę. Vienas iš minėtų polisacharidų yra pektinas, įeinantis į augalinės ląstelės sienelės sudėtį ir turintis didelę įtaką augalo augimui bei vystymuisi. Taip pat kapsuliavimui naudojamas chitozanas. Chitozanas yra natūralus angliavandenių polimeras, gaunamas chitino deacetilinimo metu. Chitozanas yra silpna polibazė, o pektinas yra silpna polirūgštis ir tirpale tarp teigiamai įkrautų chitozано aminogrūpių ($-NH_3^+$) bei neigiamai įkrautų pektino karboksilo grūpių ($-COO^-$) formuojasi kompleksas.

Darbo tikslas – susintetinti nizinu kapsuliuotas pektino/chitooligosacharido daleles ir palyginti, ar skiriasi laisvo nizino, ir dalelėse esančio nizino proteolitinis stabilumas.

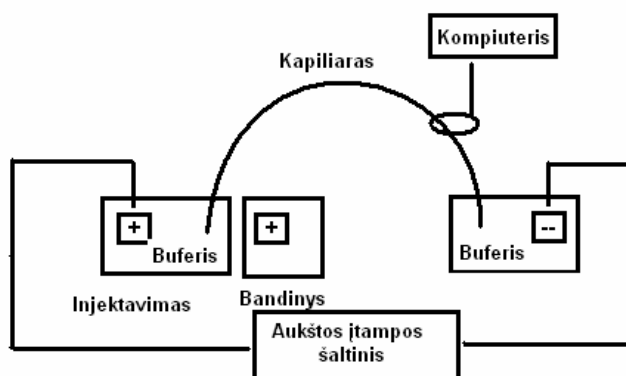
Tyrimo objektas ir metodika

Trikomponentės nizino-pektino-chitooligosacharido dalelės sintetamos dviem etapais. Visų pirma, 1 val kompleksavimo procesas vykdomas tarp pektino ir nizino tirpalų, o po to susidaręs nizino ir pektino kompleksas dengiamas chitooligosacharidais. Nizino dalelių kompleksavimui naudota pastovi pektinų ir nizino koncentracija, galutiniame dalelių tirpale atitinkamai lygi 0,2 ir 0,1 mg/ml. Tuo tarpu chitooligosacharido, kurio molekulinė masė 10 kDa, koncentracijos pasirenkamos kelios: galutiniame dalelių tirpale jos yra 0; 0,025 ir 0,3 mg/ml. Kompleksavimo procesas vykdomas esant pH 5. Paruošti mėginiai purtomi termostatuojamoje purtyklėje 24 val 150 rpm greičiu 20 °C temperatūroje, po to patikrinamas kompleksų pH ir jei reikia pakoreguojamas iki atitinkamos reikšmės (pH 5). Dalelių sintezei naudojami trijų tipų pektinai: aukšto esterifikacijos laipsnio pektinas (AELP), žemo esterifikacijos laipsnio pektinas (ŽELP) ir pektino rūgštis (PR). AELP esterifikacijos laipsnis siekia 50-80 %. Tuo tarpu ŽELP mažiau negu 50 % karboksi grūpių yra esterifikuotos. ŽELP yra atsparesnis drėgmei ir karščiui, lyginant su AELP. Pektino rūgštis (PR), dar vadinama poligalakturono rūgštimi, gaunama pektino metilesterio grūpių hidrolizės metu ir sudaryta iš galakturono rūgšties liekanų. Pektino rūgšties karboksigrūpės nėra

esterifikuotos. Žinoma, kad nuo pektino esterifikacijos laipsnio priklauso tirpumas, klampa ir stingimo savybės [7].

Laisvo nizino ir dalelių proteolitinis stabilumas įvertinamas nizino mėginius veikiant XIII tipo proteaze iš *Aspergillus Saitoi*. Tyrimui naudojamas 0,1 mg/ml koncentracijos nizino tirpalas ir skirtingos dalelės su tokia pat nizino koncentracija. 50 μl 1,1 mg/ml koncentracijos proteazės tirpalo 25 mM acetatiniame buferyje (pH 5) sumaišoma su 500 μl nizino mėginio ir inkubuojama 37 °C temperatūroje 24 h. Po inkubavimo mėginiai centrifuguojami - filtruojami naudojant koncentravimo mėgintuvėlius (Amicon, NMWL 10 kDa) ir analizuojami kapiliarinės zonų elektroforezės (KZE) metodu.

Kapiliarinei zonų elektroforezei atlikti naudojama kapiliarinės elektroforezės sistema „Agilent 7100“ su oro konvekcine kapiliario aušinimo sistema ir diodų matricos UV detektorium bei Agilent Technologies ChemStation programine įranga sistemos kontrolei, duomenų rinkimui ir jų analizavimui (Agilent Technologies, Vokietija). Principinė KZE schema yra pavaizduota 1 paveiksle.



1 pav. Kapiliarinės elektroforezės proceso schema

Kapiliarinė elektroforezė atliekama 20 °C temperatūroje, naudojant 50 μm vidinio skersmens polivinilo alkoholiu dengtą kvarcinio stiklo kapiliarą, kurio ilgis 64,5 cm, efektyvus ilgis – 56 cm. Darbinis buferis - 25 mM fosfatinis buferinis tirpalas, pH 3,0. Mėginys į kolonėlę įleidžiamas hidrodinaminės injekcijos būdu, 50 mbar slėgį išlaikant 4 s. Analizė atliekama naudojant teigiamo poliškumo pastovios įtampos (30 kV) režimą. Peptidai detektuojami prie 200 nm bangos ilgio. Buferiai, tirpalai kapiliarinei elektroforezei filtruojami, naudojant 0,22 μm porų membraninius filtrus (Rotilabo).

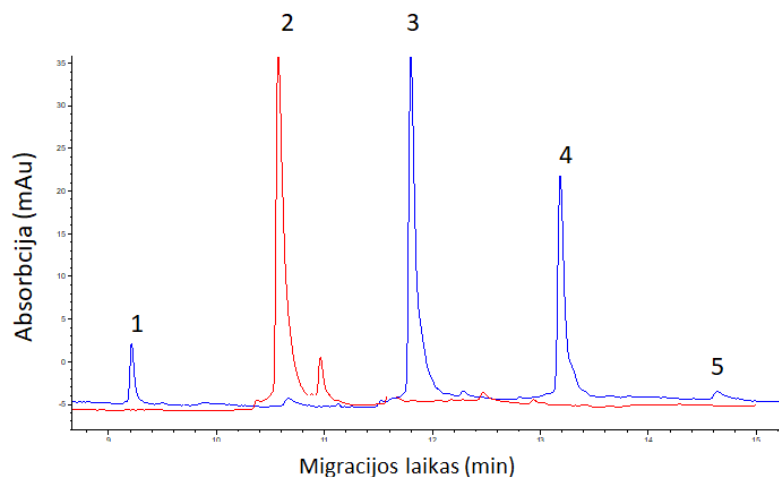
Rezultatai ir jų aptarimas

Kompleksavimo metodu paruošti trijų tipų 9 nizino-pektino-chitooligosacharido mėginiai, besiskiriantys pektino tipu bei chitooligosacharido koncentracija:

- iš nizino (N), aukšto esterifikacijos laipsnio pektino (AELP) ir chitooligosacharidų (CHOS) – N-AELP-CHOS dalelės: N-AELP, N-AELPCHOS(0,025), N-AELP-CHOS(0,3);
- iš nizino, žemo esterifikacijos laipsnio pektino (ŽELP) ir chitooligosacharidų – N-ŽELP-CHOS dalelės: N-ŽELP, N-ŽELP-CHOS(0,025), N-ŽELP-CHOS(0,3);
- iš nizino, pektino rūgšties (PR) ir chitooligosacharidų – N-PR-CHOS dalelės: N-PR, N-PR-CHOS(0,025), N-PR-CHOS(0,3).

Proteolizės eksperimento metu buvo lyginamas laisvo nizino ir nizinu įkapsuliuotų dalelių proteolitinis stabilumas, tyrimui pasirinkus XIII tipo proteazę iš *Aspergillus Saitoi*. Ši proteazė optimaliai veikia rūgščiose ir lengvai rūgščiose terpėse ir skaido daugelį baltymų [8]. Tripsinogeną aktyvuojanti proteazė iš *Aspergillus Saitoi* paprastai skelia peptidinius ryšius ties hidrofobinėmis amino rūgštimis: fenilalaninu, tirozinu, leucinu ir izoleucinu [9]. Nizinas savo struktūroje turi šias hidrofobines amino rūgštis: alaniną, izoleuciną, leuciną, metioniną ir valiną [2]. Mėginiai analizuojami KZE pagalba ir gautos elektroferogramos lyginamos su ta pačia proteaze paveikto laisvo nizino elektroferograma.

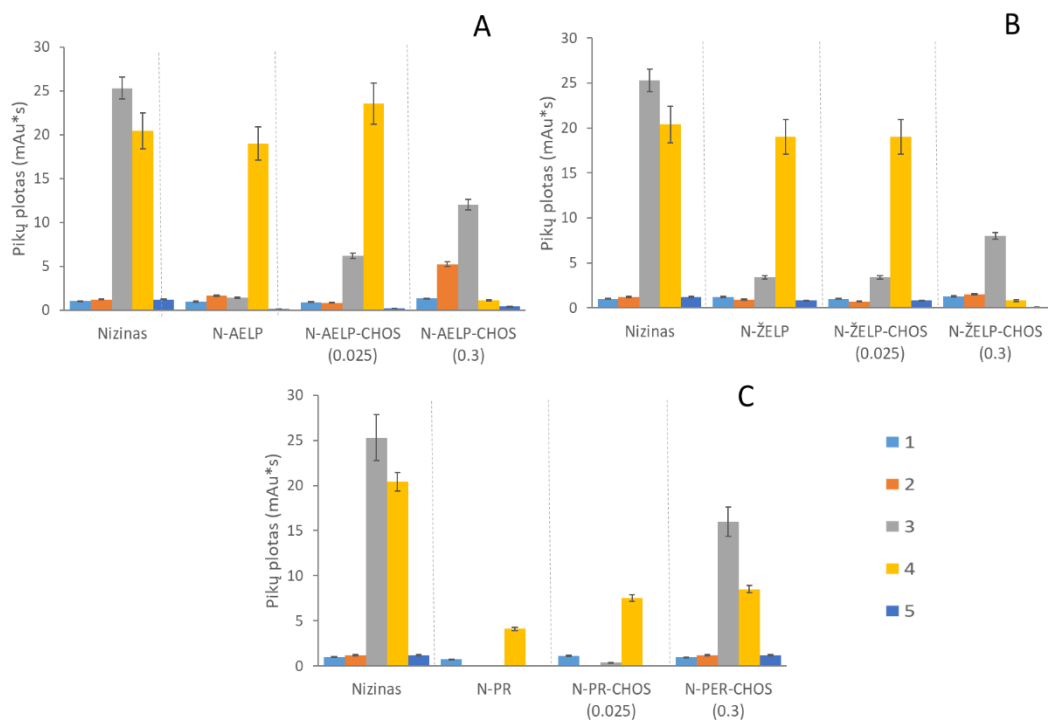
Proteolizės tyrimui naudojamas 0,1 mg/ml koncentracijos nizino tirpalas ir N-AELP, N-AELPCHOS(0,025 mg/ml), N-AELP-CHOS(0,3 mg/ml), N-ŽELP, N-ŽELP-CHOS(0,025 mg/ml), N-ŽELP-CHOS(0,3 mg/ml), N-PR, N-PR-CHOS(0,025 mg/ml), N-PR-CHOS(0,3 mg/ml) dalelės su tokia pat įkapsuliuoto nizino koncentracija.



2 pav. Nizino elektroforegrama prieš proteolizę (raudona) ir po proteolitinio skaidymo proteaze iš *Aspergillus saitoi* (mėlyna).

2 pav. pavaizduota nizino elektroforegrama prieš ir po hidrolizės rūgštine proteaze. Laisvo nepaveikto proteaze nizino elektroforegrama naudojama kaip kontrolė, padedanti nustatyti pradinio nizino migracijos laiką bei koks jo signalas yra esant tam tikromis sąlygomis. Nepaveikto nizino smailė gaunama maždaug ties 10,5 minute.

Hidrolizavus laisvą niziną KZE elektroferogramose matomos kelios papildomos skirtingo intensyvumo smailės skirtingais laiko momentais, vaizduojančios proteolitinės degradacijos produktus (2 pav.). Dėl susidariusių junginių masės ir krūvio santykio, medžiagos juda skirtingais greičiais, todėl yra detektuojamos skirtingais laiko momentais. Jei po proteolitinio veikimo dalelių elektroforegrama yra panaši į proteolitiškai suskaidyto nizino elektroforegramą, dalelės nėra visiškai stabilios, atpalaiduoja niziną arba palieka poras, pro kurias prasiskverbia proteazė. 3 paveikslėlyje pateikti laisvo nizino ir nizinu įkapsuliuotų dalelių smailių plotai po proteolitinės hidrolizės.



3 pav. Laisvo nizino ir nizinu įkapsuliuotų AELP-CHOS (A), ŽELP-CHOS (B) ir PR-CHOS (C) dalelių smailių plotų palyginimas po proteolitinio skaidymo

Rezultatai rodo, kad proteazė paveikė visas nizinu įkapsuliuotas daleles. Smailių plotas priklauso nuo kompleksavimui naudojamo pektino tipo. Silpniausiai proteazė veikia daleles su pektino rūgštimi be chitooligosacharido, arba su labai maža jo koncentracija. Pektino rūgštis karboksi grupės neesterifikuotos ir yra neigiamai įkrautos. Dėl to, kai tirpalo pH 5, neigiamai įkrautos proteazės molekulės nesąveikauja su nizinu pakrautomis pektino rūgštis dalelėmis [8], tačiau didinant chitooligosacharido koncentraciją dalelėse, proteazės poveikis didėja. Be to, skiriasi trečios ir ketvirtos smailės ploto santykis, lyginant su laisvu nizinu. Dėl nizino kompleksavimo su pektinu, ne visos skilimo vietos yra vienodai prieinamos proteazei. Tačiau didėjant chitooligosacharido kiekiui, jis, pasižymėdamas teigiamu krūviu kaip ir nizinas, tikėtina, susilpnina nizino-pektino sąveiką ir palengvina proteazės patekimą prie tų vietų, kaip laisvo nizino atveju. Dalelių su pektinu be chitooligosacharidų ar su maža jų koncentracija po veikimo proteaze elektroferogramose dominuoja 4 smailė, o 3 mažesnė arba jos nėra. Tuo tarpu dalelėse esant didesnei chitooligosacharidų koncentracijai, 3 smailė padidėja, o 4 paprastai sumažėja.

Nepaisant to, kad proteazė veikia skirtingo krūvio ir tipo daleles, jos poveikis, lyginant su laisvu proteaze veiktu nizinu, yra mažesnis. Taigi, galima teigti, kad kapsuliuojimas padidina nizino proteolitinį stabilumą.

Išvados

Proteolitinis stabilumas įkapsuliuotus niziną padidėja, tai yra, proteazės poveikis dalelėms, kurios buvo įkapsuliuotos, yra mažesnis nei nizinui, esant laisvoje formoje. Mažiausiai paveiktos yra nizino su pektino rūgštimi dalelės. Papildomas nizino-pektino dalelių dengimas chitooligosacharidais proteolitinio stabilumo nepadidina. Didėjant chitooligosacharido koncentracijai dalelėse, nizinas labiau veikiamas proteazės.

Padėka

Dėkojame VU Polimerų chemijos katedros darbuotojai dr. Almai Bočkuvieni už chitooligosacharidų paruošimą.

Literatūra

1. J. Delves-Broughton. Natural antimicrobials as additives and ingredients for the preservation of foods and beverages. In *Natural Food Additives, Ingredients and Flavourings*. Woodhead Publishing Limited (2012).
2. L. J. de Arauz, A. F. Jozala, P. G. Mazzola, T. C. Vessoni Penna. Nisin biotechnological production and application: a review. *Trends in Food Science and Technology*, 20(3–4), 146–154 (2009).
3. C. I. Cheigh, Y. R. Pyun. Nisin biosynthesis and its properties. *Biotechnology Letters*, 27(21), 1641–1648 (2005).
4. Z. Mirafzali, C. S. Thompson, K. Tallua. Application of Liposomes in the Food Industry. In *Microencapsulation in the Food Industry*. Elsevier Inc. (2014).
5. K. Boualem, M. Subirade, Y. Desjardins, L. Saucier. Development of an Encapsulation System for the Protection and Controlled Release of Antimicrobial Nisin at Meat Cooking Temperature. *Journal of Food Research*, 2(3), 36 (2013)
6. N. A. Lopes, C. M. Barreto Pinilla, A. Brandelli. Antimicrobial activity of lysozyme-nisin co-encapsulated in liposomes coated with polysaccharides. *Food Hydrocolloids*, 93, 1–9 (2019).
7. T. Vanita, M. Khan. Role of Pectin in Food Processing and Food Packaging. *Pectins - Extraction, Purification, Characterization and Applications*. IntechOpen, 1-13 (2019).
8. R. Gruskiene, T. Krivorotova, J. Sereikaite. Nisin-loaded pectin and nisin-loaded pectin-inulin particles: Comparison of their proteolytic stability with free nisin. *LWT - Food Science and Technology*, 82, 283–286. (2017).
9. N. Tanaka, M. Takeuchi, E. Ichishima. Purification of an acid proteinase from *Aspergillus saitoi* and determination of peptide bond specificity. *BBA - Enzymology*, 485(2), 406–416 (1977).

NIZINU KAPSULIUOTŲ FUKOIDANO DALELIŲ SINTEZĖ IR TYRIMAS

Aistė Galinskaitė¹, Justė Čeičytė¹, Rūta Gruškienė¹, Jolanta Sereikaitė¹

¹ Chemijos ir bioinžinerijos katedra, Vilniaus Gedimino technikos universitetas, Vilnius, Lietuva
aiste.galinskaite@stud.vilniustech.lt

Įvadas

Maisto produktų galiojimo terminui prailginti dažnai yra naudojamas terminis apdorojimas, sintetiniai konservantai. Terminio apdorojimo metu kartais pakinta produkto juslinės, mitybinės savybės, o sintetiniai konservantai (nitratai, benzoatai, sulfatai, formaldehidai, sorbatai), naikinantys ligas sukeliančius mikroorganizmus, gali sukelti įvairias sveikatos problemas ir alergijas [1, 2]. Natūralių antimikrobinų medžiagų naudojimas gali padėti išspręsti šiuos trūkumus [1].

Kaip antimikrobiniai agentai dažnai yra naudojami ir antimikrobiniai peptidai, kurie gali naikinti bakterijas tiek iš išorės (degraduoja bakterijos membraną), tiek iš vidaus (stabdo DNR, RNR, ląstelių sienelių, baltymų sintezę, trukdo fermentų reguliavimui). Vienas iš jų – *Lactococcus lactis* bakterijų gaminamas antimikrobinis peptidas nizinas. Jis veikia prieš Gram-teigiamas bakterijas (tokios rūšys kaip *Micrococcus*, *Lactococcus*, *Lactobacillus*, *Staphylococcus*) prisikabindamas prie bakterijos paviršiaus ir suardydamas ląstelių membraną [3].

Tokie veiksniai kaip aplinkos stresas, proteolizė, sąveika su maiste esančiomis medžiagomis gali sumažinti nizino veikimą [1]. Tam, kad nizinas neprarastų antimikrobinio aktyvumo, jis yra įkapsuliuojamas. Šiam tikslui gali būti panaudojamas fukoidanas – rudausios dumbliuose (*Fucus vesiculosus*, *macrocystis pyrifera*) randamas sulfatuotas neigiamai įkrautas polisacharidas, kuris turi antivirusinių, priešnavikinių, antitrombozinių, antikoaguliacinių, priešūždegiminių ir antioksidacinių savybių [4].

Darbo tikslas – paruošti nizino-fukoidano daleles, besiskiriančias terpės pH ir komponentų santykiu bei jas iširti.

Tyrimo objektas ir metodika

Nizino-fukoidano dalelės sintetamos kompleksavimo metodu skirtingose pH vertėse – pH kito nuo 4,0 iki 7,0. Nizino koncentracija mėginiuose kito 0–1,0 mg/mL ribose, o fukoidano koncentracija visuose mėginiuose išlaikoma pastovi – 0,4 mg/mL. Komponentų sąveika patvirtinta FT-IR, UV-Vis spektroskopijos pagalba. FT-IR spektrams užrašyti paruošiami ir liofilizuojami nizino, fukoidano ir dalelių tirpalai. Visų šių tirpalų pH=6, o dalelės ruošiamos naudojant 0,4 mg/mL nizino ir fukoidano koncentracijas.

Nizino įkapsuliuavimo efektyvumas nustatomas įvertinant laisvo nizino kiekį bicinchoninės rūgšties bei UV-Vis, matuojant sugertį ties 205 nm banga, metodais. Dalelių stabilumui nustatyti, dalelės saugomos +4°C 4 savaites ir kas savaitę nustatomas įkapsuliuavimo efektyvumas.

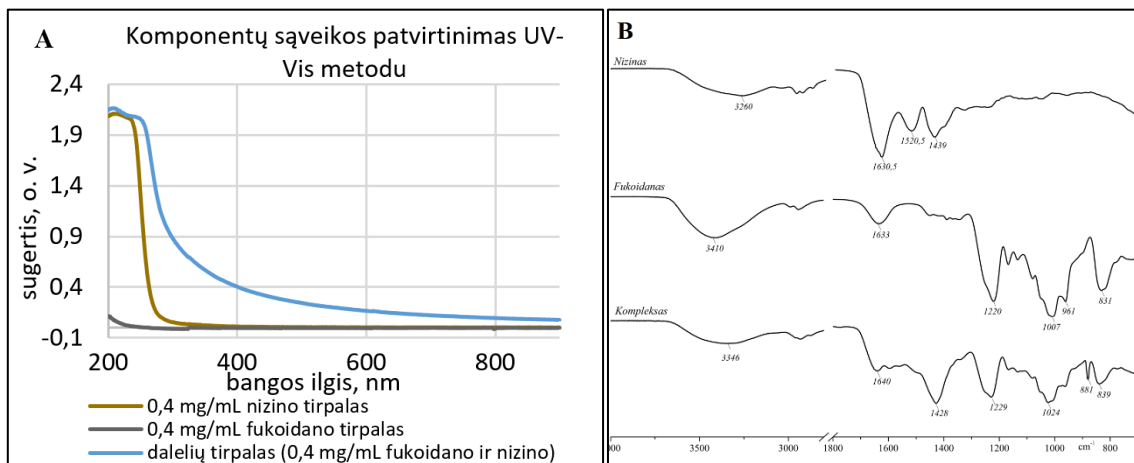
DLS metodu, naudojant „Zetasizer NanoZS“ prietaisą, buvo tiriama, kaip dalelių dydžiai ir zeta potencialas priklauso nuo nizino koncentracijos. Dalelių dydžio matavimai atlikti 25 °C temperatūroje, 173° kampu, zeta potencialai matuoti esant 80 mV įtampai.

Rezultatai ir jų aptarimas:

FT-IR ir UV-Vis spektroskopija patvirtina nizino-fukoidano sąveiką. UV-Vis 0,4 mg/mL koncentracijos nizino, fukoidano ir dalelių tirpaluose matoma, jog fukoidanas turi tik labai mažą sugertį ties 200–220 nm bangomis, o nizinas stipriai sugeria 200–260 nm šviesą (1 pav. A). Tuo tarpu dalelių tirpalų spektrai tokio piko, kaip nizino tirpalas neturi, likusioje spektro dalyje jų sugertis yra didesnė nei fukoidano ar nizino tirpalų.

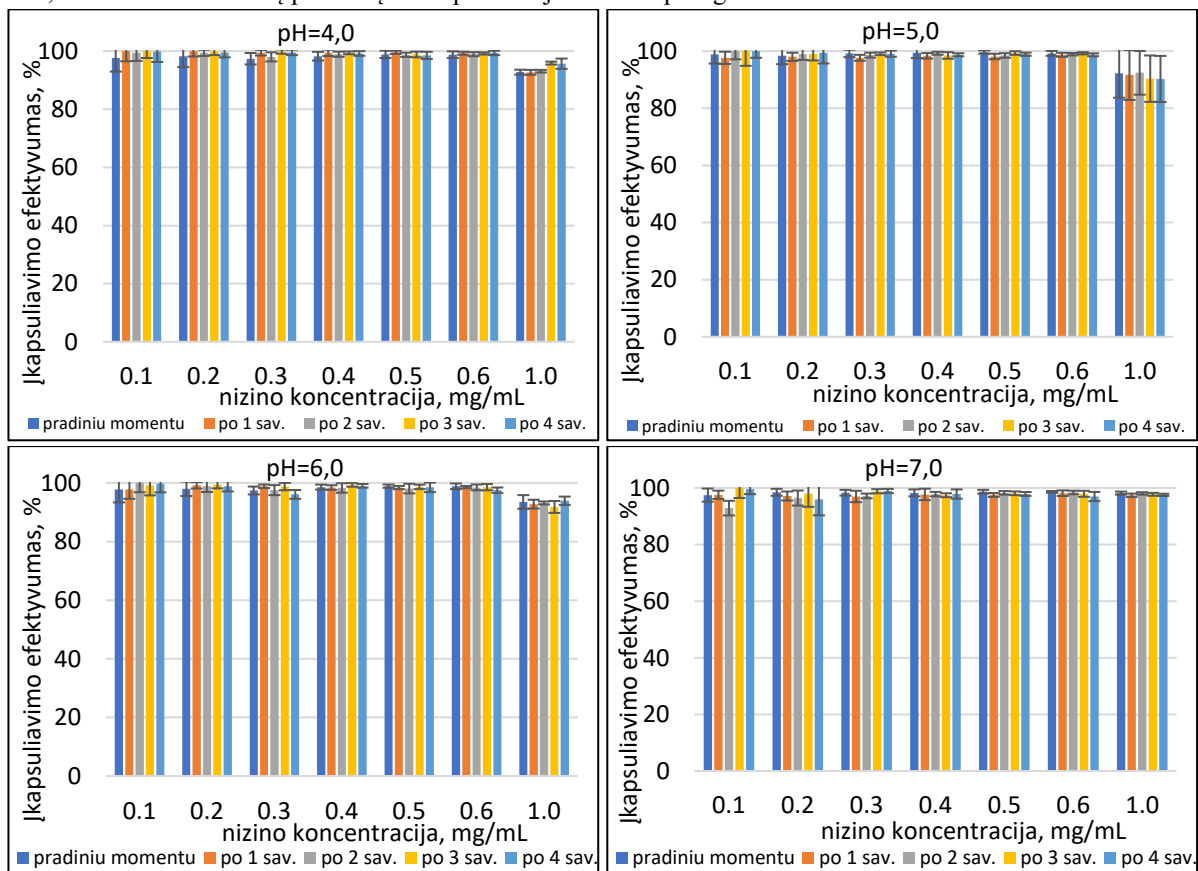
Kad komponentai tarpusavyje sąveikauja, matoma ir iš nizino, fukoidano ir dalelių FT-IR spektrų (1 pav. B). Nizino spektrui būdinga plati sugerties juosta, kurios centras yra maždaug ties 3260 cm⁻¹. Ji priskiriama -OH ir -NH ryšių virpesiams. Trys sugerties juostos ties 1630,5; 1520,5 ir 1230 cm⁻¹ atitinkamai priskiriamos amido I, amido II ir amido III virpesiams ir nurodo antrinę peptidų struktūrą [5]. Fukoidano spektre plati smailė ties 3410 cm⁻¹ priskiriama monosacharidų monomerų -OH grupei, 1633 cm⁻¹ – O-C-O virpesiams, 1220 cm⁻¹ – sulfato grupės S=O virpesiams, o ties 1007 cm⁻¹ eterinio ryšio C-O grupei. 836 cm⁻¹ sugerties juosta yra būdinga deoksicharidams, tokiems kaip fukozė, kuri priskiriama C-S-O ryšio virpesiams [6]. Dalelių FT-IR spektre intensyvumo pasikeitimas ir smailės pasislinkimas iš 3410 į 3346 cm⁻¹ rodo, kad -OH grupė dalyvauja dalelių

susidaryme. Komplexo spektre matoma, kad 1220 cm^{-1} pasislenka į 1229 cm^{-1} , o tai gali rodyti sulfato grupės S=O virpesių pasikeitimus. $1630,5\text{ cm}^{-1}$ smailė nizino spektre pasislenka ir praranda intensyvumą, o tai gali reikšti, kad dalelių susidaryme dalyvauja vandeniliniai ryšiai [7]. 831 cm^{-1} pasislenka į 839 cm^{-1} ir smailės intensyvumas sumažėja.



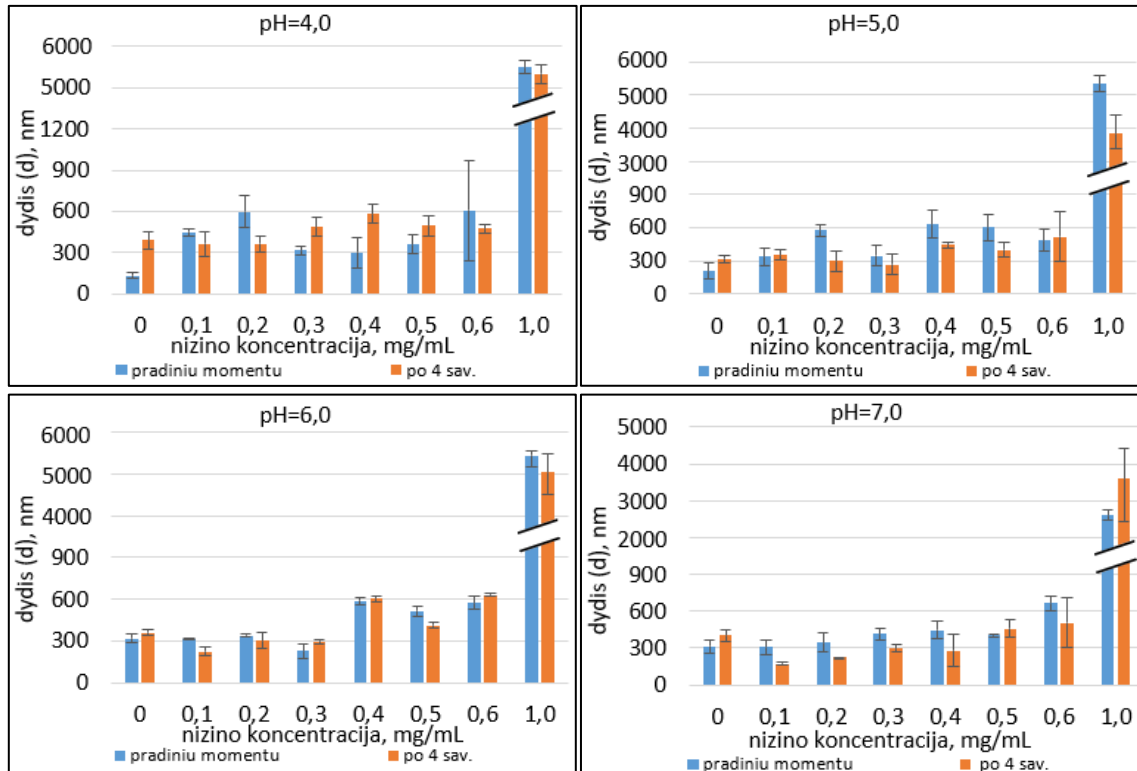
4 pav. Nizino, fukoidano ir dalelių UV-Vis (A) ir FT-IR (B) spektrai

Bicinchoninės rūgšties metodu nustatyta, kad kai nizino koncentracija yra $0,6\text{ mg/mL}$ arba mažesnė, visose pH vertėse įkapsuliavimo efektyvumas artimas 100% (5 pav.). UV-Vis metodas, matuojant sugertį ties 205 nm banga, patvirtina šiuos rezultatus – kai nizino koncentracija mažesnė arba lygi $0,6\text{ mg/mL}$, įkapsuliavimo efektyvumas yra 90–100% visose pH vertėse. Abiem metodais nustatyta, kad kai nizino koncentracija 1 mg/mL , artimą 100% įkapsuliavimo efektyvumą pavyko pasiekti tik kai $\text{pH}=7,0$. Norint įvertinti dalelių stabilumą, mėginiai 4 savaites laikomi $+4^\circ\text{C}$ temperatūroje ir kas savaitę matuojamas laisvo nizino kiekis. Gauti rezultatai rodo, kad nizinas iš dalelių per laiką neatsipalaiduoja ir lieka apsaugotas.



5 pav. Nizino įkapsuliavimo efektyvumo rezultatai, nustatyti bicinchoninės rūgšties metodu

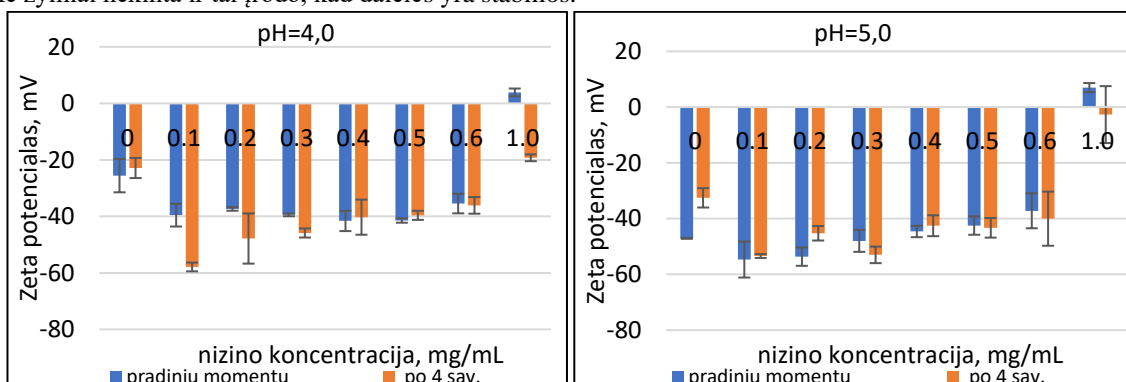
DLS metodu, naudojant „Zetasizer NanoZS“ prietaisą, buvo tiriama, kaip dalelių dydžiai priklauso nuo nizino koncentracijos. Nustatyta, kad kai nizino koncentracija 0–0,6 mg/mL tiek pradiniu momentu, tiek po 4 savaičių dalelių skersmuo dažnai yra 200–600 nm ribose esant visoms pH vertėms (3 pav.). Kai nizino koncentracija 1 mg/mL, dalelių skersmuo padidėja iki 2630–5550 nm ir stebimas dalelių išsėdimas. Dėl mažo dalelių dydžio padidėja jų paviršiaus plotas, o dėl šios priežasties dalelės lengviau tirpsta, gali padidėti antimikrobinis aktyvumas, labiau sąveikaujama su substratais [3].

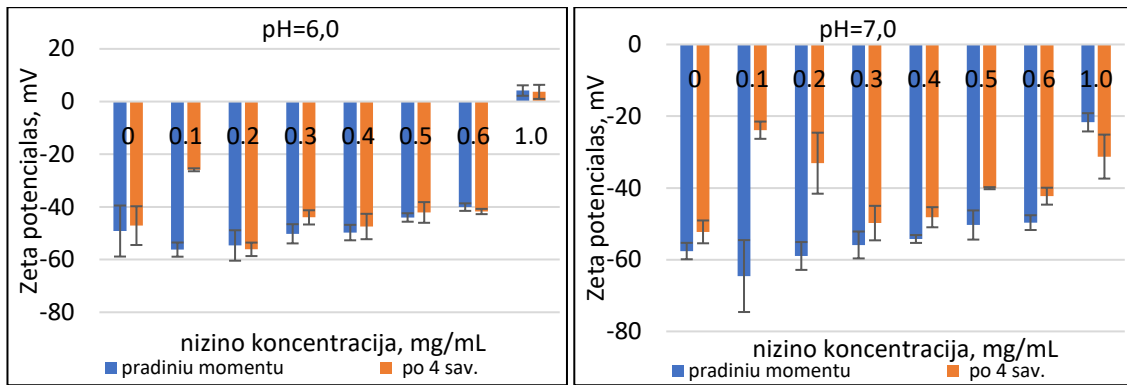


6 pav. Nizino-fukoidano dalelių dydžiai skirtingose pH vertėse

Nizino koncentracijai dalelėse kintant nuo 0 iki 0,6 mg/mL, nepriklausomai nuo terpės pH, dalelės pasižymi neigiamu krūviu, o kai nizino koncentracija pasiekia 1 mg/mL, zeta potencialas kartais įgyja teigiamą reikšmę (4 pav.). Dalelių zeta potencialų reikšmės ženkliai laike nekinta. Pagal dalelių zeta potencialą galima spręsti, kaip jos sąveikaus su substratais, ar bus stabilios. Neigiamą zeta potencialą turinčios dalelės prisijungtų prie teigiamai įkrauto paviršiaus ir atvirkščiai. Tuo tarpu zeta potencialo absoliuti reikšmė suteikia informacijos apie dalelių stabilumą – kuo ji didesnė, tuo didesnė elektrostatinė stūma ir dalelės stabilesnės [8].

Apie nizino-fukoidano dalelių stabilumą galima spręsti ne tik iš nesikeičiančio įkapsuliavimo efektyvumo, bet ir stebint, ar laike kinta dydžiai ir zeta potencialai. 3 ir 4 pav. galima matyti, kad šios reikšmės laike žymiai nekinta ir tai įrodo, kad dalelės yra stabilios.





7 pav. Dalelių zeta potencialai skirtingose pH reikšmėse

Išvados:

1. Paruoštos nizinio-fukoidano dalelės, komponentų sąveika patvirtinta FT-IR ir UV-Vis metodais.
2. Kai nizinio koncentracija 0,6 mg/mL arba mažesnė, visose pH reikšmėse įkapsuliavimo efektyvumas artimas 100%. O kai koncentracija yra 1 mg/mL, jis, artimas 100%, pasiektas tik kai pH=7. Įkapsuliavimo efektyvumas laike nekinta ir dalelės lieka stabilios.
3. Mažiausias dalelių skersmuo dažnai yra 200–600 nm ribose esant visoms pH vertėms, kai nizinio koncentracija 0–0,6 mg/mL. Šiose koncentracijose dalelių zeta potencialai visada neigiami. Kai pasiekama 1 mg/mL koncentracija, neigiamas dalelių krūvis išlieka tik esant pH 7, kitose pH vertėse krūvis įgyja teigiamą reikšmę. Dalelių dydžiai ir zeta potencialai laike žymiai nekinta.

Padėka:

Projektas bendrai finansuotas ir Europos socialinio fondo lėšų (projekto Nr. 09.3.3-LMT-K-712-25-0056) pagal dotacijos sutartį su Lietuvos mokslo taryba (LMTLT)

Literatūra:

- [1] – Pisoschi, A. M., Pop, A., Georgescu, C., Turcuș, V., Olah, N. K., & Mathe, E. (2018). An overview of natural antimicrobials role in food. *European Journal of Medicinal Chemistry*, 143, 922–935.
- [2] – Quinto, E. J., Caro, I., Villalobos-Delgado, L. H., Mateo, J., De-Mateo-silleras, B., & Redondo-Del-río, M. P. (2019). Food Safety through Natural Antimicrobials. *Antibiotics*, 8(4).
- [3] – Bahrami, A., Delshadi, R., Jafari, S. M., & Williams, L. (2019). Nanoencapsulated nisin: An engineered natural antimicrobial system for the food industry. In *Trends in Food Science and Technology*, 94, 20–31.
- [4] – Venkatesan, J., Anil, S., Kim, S. K., & Shim, M. S. (2016). Seaweed polysaccharide-based nanoparticles: Preparation and applications for drug delivery. In *Polymers* (Vol. 8, Issue 2). MDPI AG.
- [5] – Gruskiene, R., Kavleiskaja, T., Staneviciene, R., Kikionis, S., Ioannou, E., Serviene, E., Roussis, V., & Sereikaite, J. (2021). Nisin-loaded ulvan particles: Preparation and characterization. *Foods*, 10(5), 1007.
- [6] – Zayed, A., Muffler, K., Hahn, T., Rupp, S., Finkelmeier, D., Burger-Kentischer, A., & Ulber, R. (2016). Physicochemical and biological characterization of fucoidan from fucus vesiculosus purified by dye affinity chromatography. *Marine Drugs*, 14(4).
- [7] – Krivorotova, T., Cirkovas, A., Maciulyte, S., Staneviciene, R., Budriene, S., Serviene, E., & Sereikaite, J. (2016). Nisin-loaded pectin nanoparticles for food preservation. *Food Hydrocolloids*, 54, 49–56.
- [8] – Selvamani, V. (2019). Stability Studies on Nanomaterials Used in Drugs. *Characterization and Biology of Nanomaterials for Drug Delivery: Nanoscience and Nanotechnology in Drug Delivery*, 425–444.

NURIEBALINTŲ IR FERMENTAIS BEI ULTRAGARSU APDOROTŲ PUTINO VAISIŲ IŠSPAUDŲ PRITAIKYMAS DUONOS GAMYBOJE

Rolana Gužauskaitė¹, Petras Rimantas Venskutonis¹

¹Maisto mokslo ir technologijos katedra, Kauno technologijos universitetas, Radvilėnų pl. 19, LT-50254, Kaunas, Lietuva
rolana.guzauskaite@ktu.edu

Įvadas

Vaisiai – vienas svarbiausių bioaktyvių junginių šaltinių mityboje. Ypač daug tokių junginių sukaupia kai kurie maži vaisiai, kuriuos priimta vadinti uogomis. Todėl atliekama labai daug mokslinių tyrimų siekiant gauti įrodymų, ar didesnis uogų vartojimas ir jose esantys junginiai gali sumažinti širdies ir kraujagyslių, onkologinių, cukrinio diabeto ar kitų ligų išsivystymo riziką. Gerai žinoma, kad įvairios uogose esančios fitocheminės medžiagos yra natūralūs antioksidantai, todėl jau seniai yra iškelta hipotezė, kad su maistu į organizmą patenkantys antioksidantai gali sumažinti žalingą perteklinių laisvųjų radikalų poveikį ląstelėse ir slopinti uždegiminiuosius procesus. Nors daugelis uogų vartojamos šviežios, didelė jų dalis yra perdirbama į ilgesnio tinkamumo vartoti produktus (sultys, uogienės ir kt.), o perdirbimo metu didžioji dalis gautų išspaudų, sėklų ir kitų dalių yra išmetama arba panaudojama netikslingai. Šiose atliekose, kaip ir pačiose uogose, gausu naudingų junginių, kurie gali būti išskirti panaudojant įvairius biorafinavimo procesus ir vėliau panaudoti kaip funkcionalieji ingredientai, kuriant sveikatai naudingus maisto produktus bei maisto papildus [1,2].

Pastaruoju metu mokslininkai vis dažniau atkreipia dėmesį į retesnių ir tiesiogiai maistui nevertinamų uogų, tokių kaip putino (*Viburnum opulus* L.) vaisiai, panaudojimo galimybes bioaktyvių medžiagų išskyrimui ir funkcionaliojo maisto bei maisto papildų sukūrimui. Putino uogose esantys junginiai yra siejami su jų antioksidaciniu, priešvėžiniu, priešuždegiminiu, antimikrobiniu ir laisvųjų radikalų susidarymą slopinančiu poveikiu žmogaus organizme. Nustatyta, kad net ir po perdirbimo likusiose putino vaisių išspaudose daug vitamino C, vertingų lipidų, maistinių skaidulų, fenolinių ir kitų junginių, kurie pasižymi minėtomis funkcijomis žmogaus organizme [2-4]. Todėl šios uogos yra perspektyvios žmogaus mitybai ir ligų prevencijai naudingų preparatų sukūrimui.

Darbo tikslas – pritaikyti išskirtus iš paprastojo putino (*Viburnum opulus* L.) vaisių išspaudų ingredientus duonos gaminių mitybinės ir biologinės vertės padidinimui.

Tyrimo objektas ir metodikos

Tyrimams buvo naudojamos džiovintos putino uogų išspaudos, gautos po sulčių spaudimo. Šių uogų išspaudos yra nevienalytės žaliavos, todėl prieš ekstrakciją jos buvo sumalamos iki 0,5 mm dalelių dydžio. Putinų išspaudos tolimesniems tyrimams buvo nuriebalinamos ekstrahuojant virškriziniu anglies dvideginiu (VKE-CO₂), esant 45 MPa slėgiui ir 50 °C temperatūrai.

Cheminei putino uogų išspaudų analizei buvo taikomi šie metodai: 1) Kjeldalio – baltymų kiekiui nustatyti; 2) džiovinimo 105 °C temperatūroje – drėgmės kiekiui nustatyti; 3) Soksleto – riebalų kiekiui nustatyti; 4) deginimo iki pelenų – mineralinių medžiagų kiekiui nustatyti ir 5) fermentinio skaidymo – tirpių ir netirpių maistinių skaidulų kiekio nustatymui.

Siekiant įvertinti baltymų ekstrahavimo efektyvumą, nuriebalintos putinų išspaudos buvo apdorotos skirtingomis sąlygomis, panaudojant ultragarsą ir skirtingu aktyvumu pasižyminčius proteolitinius fermentus (proteazė iš *Bacillus licheniformis* ir proteazė iš *Aspergillus oryzae*) bei celiuliozinių fermentų kompleksą Viscozyme L. Fermentinei hidrolizei putinų išspaudos sumaišomos su vandeniu santykiu 1:10 ir pridedamas mokslinėje literatūroje [5] rekomenduojamas fermento kiekis (ml/g išspaudų): Viscozyme L – 0,06; proteazės iš *B. licheniformis* – 0,01 arba 0,02; proteazės iš *A. oryzae* – 0,0048 arba 0,0072. Paruoštų bandinių hidrolizė vykdyta 1 val. 50 °C temperatūroje, po to, padidinus pH iki 9,5, mėginiai 30 min. išlaikomi 45 °C temperatūroje. Po baltyminių medžiagų hidrolizės mėginiai centrifuguojami, atskirta kietoji fazė išdžiovinama, o skystoji fazė liofilizuojama ir apskaičiuojama gautų ekstraktų išeiga. Fermentinei-ultragarsinei ekstrakcijai tokiomis pačiomis sąlygomis paruošti bandiniai apdorojami ultragarsu 1 val., esant 200 W ultragarso galiai ir palaikant 30–50 °C temperatūrą. Vėliau pH pareguliuojamas iki 9,5, inkubuojama 30 min. 45 °C temperatūroje, centrifuguojama atskiriant skystąją ir kietąją frakcijas, kurios atitinkamai liofilizuojamos ir džiovinamos.

Siekiant įvertinti fermentais ir ultragrasu paveiktų nuriebalintų putinų išspaudų įtaką duonos gaminiams, pasirinkta paprasta prancūziškos duonos receptūra. Kiekvienam gaminiui receptūra koreguojama pakeičiant 5, 7,5 ir 10% miltų putinų išspaudomis, apdorotomis fermentu ir/ar ultragrasu. Fermentinė hidrolizė ir/ar apdorojimas ultragrasu vykdomas išspaudas sumaišius su vandeniu (santykiu 1:10) ir apdorojus ultragrasu (20 min, 200 W, 30–50 °C). Vėliau pridedama Viscozyme L fermento (0,06 ml/g išspaudų) ir termostatuojama 40 °C temperatūroje 4 val. Gautas produktas dozuojamas į tešlą. Duonos gaminamos elektrinėje duonkepėje, kurioje automatizuotai atliekami visi pagrindiniai etapai – ingredientų sumaišymas, tešlos formavimas, kildinimas ir kepimas. Bendras duonos gamybos laikas duonkepėje – 3 val. 41 min. Gaminiam atvėsus įvertinta priedo įtaka duonos tūriui, akytumui, drėgnumui ir antioksidacinėms savybėms. Šiems rodikliams įvertinti naudojami šie metodai: 1) kepinio išstumtų sorų kruopų – duonos tūriui nustatyti; 2) Žuravlio – kepinio akytumui nustatyti; 3) džiovavimo 105 °C temperatūroje – drėgmės kiekiui nustatyti; 4) ABTS^{•+} radikalų-katijonų surišimo, bendrojo fenolinių junginių kiekio (TPC) ir deguonies radikalų absorbcijos galios (ORAC) – antioksidacinėms savybėms įvertinti.

Eksperimentai buvo kartoti 3 kartus, o gauti rezultatai įvertinti statistiniais metodais, naudojant Excel programą.

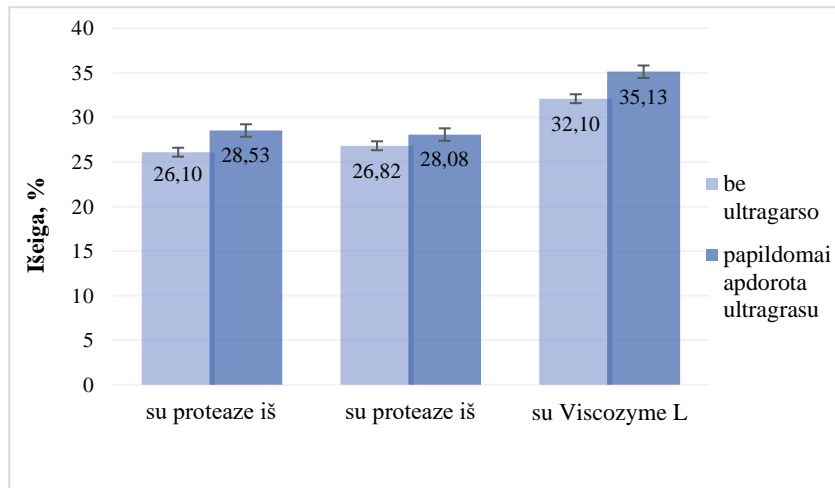
Rezultatai ir jų aptarimas

Putino vaisių išspaudų cheminė sudėtis prieš VKE-CO₂ ir po jos pateikta 1 lentelėje. Galima pažymėti, kad išspaudose yra daug lipidų, skaidulinių ir mineralinių medžiagų, tuo tarpu baltymų kiekis labai panašus į kvietiniuose miltuose esančių baltymų kiekį (10–11 %). Natūralu, kad po išspaudų nuriebalinimo po VKE-CO₂ baltymų ir mineralinių medžiagų dalis ženkliai padidėja, atitinkamai 37 ir 26%. Taip pat ženkliai padidėja tirpių skaidulinių medžiagų kiekis, tuo tarpu netirpių medžiagų kiekis nepakito. Tikriausiai, apdorojant išspaudas dideliame slėgyje (VKE-CO₂ vykdoma 45 MPa) pasikeičia skaidulinių medžiagų struktūra ir tirpumas.

1 lentelė. Putino vaisių išspaudų cheminė sudėtis prieš ir po VKE-CO₂

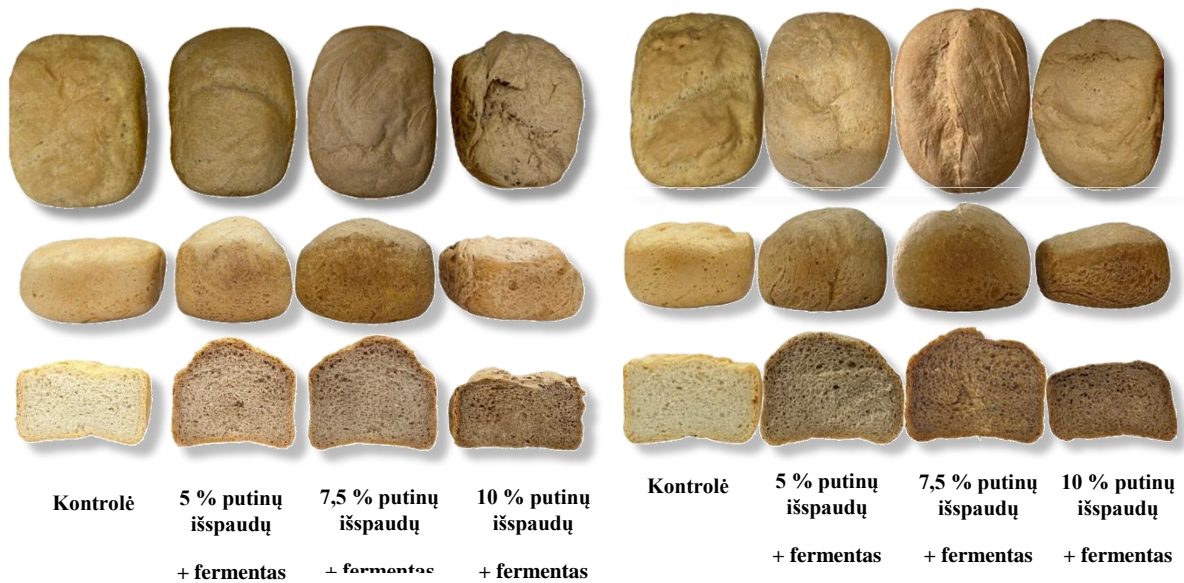
Cheminės sudėties komponentas	Kiekis prieš VKE-CO ₂ , %	Kiekis po VKE-CO ₂ , %
Baltymai	9,29 ± 1,43	12,73 ± 0,89
Mineralinės medžiagos	2,33 ± 1,49	2,93 ± 0,21
Netirpios skaidulinės medžiagos	62,01 ± 1,53	61,85 ± 1,49
Tirpios skaidulinės medžiagos	4,81 ± 2,93	7,76 ± 2,13
Drėgmė	3,39 ± 0,87	0,34 ± 0,02
Lipidai	15,65 ± 1,73	-

Siekiant parinkti fermentus putinų išspaudų frakcionavimui, buvo išbandyti keli baltyminius junginius atpalaiduojantys ir/ar skaidantys fermentai: celiuliozinių fermentų (celiulazės, ksilanazės, hemiceliulazės) kompleksas iš *Aspergillus* sp. (Viscozyme L), kuris hidrolizuoja ląstelių sienelių polisacharidus ir atpalaiduoja prie jų matricos prisijungusius baltymus, taip pagerindamas jų ekstrahavimą; proteolitiniai fermentai iš *Bacillus licheniformis* ir *Aspergillus oryzae*, kurie katalizuoja proteolizės reakcijas, skaidydami baltymus į trumpesnės grandinės polipeptidus ar aminorūgštis. Ultragarso panaudojimas baltyminių junginių ekstrahavime paremtas elastingomis mechaninėmis vibracijos bangomis, kurios pagreitina masės perdavimą, todėl dėl kavitacijos efekto baltymai efektyviau išsiskiria iš parenchimos ląstelės sienelės [5]. Nustatyta, kad proteazių koncentracija neturėjo reikšmingos įtakos ekstraktų išeigoms. Fermentų ir ultragarso įtaka putino uogų išspaudų ekstrahavimo efektyvumui pavaizduota 1 pav. Vertinant tirpiųjų medžiagų išgavimo iš putinų išspaudų galimybes, matyti, kad didžiausia jų išeiga gauta naudojant ekstrahavimą ultragrasu ir Viscozyme L fermentą (35,13 ± 1,03%). Apdorojus proteolitiniiais fermentais tirpiųjų medžiagų išeiga buvo mažesnė, apie 26%.; papildomai apdorojus ultragrasu, ji padidėjo 4,69% (su proteaze iš *A. oryzae*) ir 9,31% (su proteaze iš *B. licheniformis*). Fermentinei-ultragarsinei ekstrahavimui su Viscozyme L fermentu ultragarsas turėjo didžiausią įtaką, ekstrakto išeigą padidindamas 9,44%.



1 pav. Tirpiųjų medžiagų išeigos putinų išspaudose, taikant skirtingus frakcionavimo metodus

Norint išsiaiškinti ultragarsu bei fermentais apdorotų putinų išspaudų įtaką duonos kokybiniais rodikliais, pasirinktas fermentas Viscozyme L, kuriuo apdorojus gauta didžiausia tirpiųjų medžiagų išeiga. 2 pav. pateiktos duonos gaminių nuotraukos. Akivaizdu, kad didinat pridedamų į tešlą spalvotų išspaudų kiekį, duonos spalva tampa vis tamsesnė. Be to, kepinų į kuriuos pridėta papildomai ultragarsu apdorotų išspaudų, spalva buvo šiek tiek tamsesnė, lyginant su kepiniais, į kuriuos buvo pridėta tik fermentuotų išspaudų. Tikėtina, kad dėl apdoravimo ultragarsu padidėjusių tirpiųjų medžiagų kiekis gali suintensyvinti nefermentinio parudavimo Majaro reakcijas.



2 pav. Duonos be priedų (kontrolė) palyginimas su duonos gaminiais, praturtintais nuriebalintomis putinų išspaudomis, kurios paveiktos Viscozyme L fermentu ir/ar ultragarsu

Taip pat aiškiai matomas padidėjęs duonos gaminių su 5 ir 7,5% išspaudų tūris, kuris buvo išmatuotas instrumentiniu metodu (2 lentelė). Nustatyta, kad didžiausiu tūriu pasižymėjo kepinys su 7,5% išspaudų, kurios buvo apdorotos ultragarsu ir fermentu, tuo tarpu duonos su 10% išspaudų tūris buvo mažiausias. Vertinant duonos gaminių minkštumo aktyumą, pastebėta, jog su pridedamu neapdorotų išspaudų kiekiu mažėja ir duonos aktyumas, tačiau fermentinė hidrolizė ir apdorojimas ultragarsu šį rodiklį padidina. Kadangi skirtingiems duonos kepiniams vandens kiekis buvo pakoreguojamas proporcingai pridedamam išspaudų kiekiui (dėl išspaudų savybės sugerti didesnę kiekį vandens nei miltai), galutinių duonos produktų drėgnis reikšmingai nesiskyrė.

2 lentelė. Duonos tūrio, minkštimo akytumo ir drėgmės kiekio priklausomybė nuo skirtingų duonos rūšių

Pridėtų išspaudų kiekis	Kepinio tūris, cm ³	Kepinio minkštimo akytumas, %	Drėgnis, %
Be išspaudų (kontrolinis)	1615 ± 84,85	73,27 ± 1,88	40,27 ± 0,56
5% putinų išspaudų	1640 ± 14,14	76,72 ± 0,65	40,63 ± 1,10
5% fermentu apdorotų putinų išspaudų	1680 ± 107,28	77,41 ± 2,81	42,50 ± 0,5
5% fermentu ir ultragarsu apdorotų putinų išspaudų	1690 ± 63,64	78,11 ± 0,15	41,23 ± 2,28
7,5% putinų išspaudų	1440 ± 42,43	71,97 ± 1,49	42,25 ± 0,02
7,5 % fermentu apdorotų putinų išspaudų	1695 ± 77,78	75,83 ± 1,24	42,25 ± 0,56
7,5 % fermentu ir ultragarsu apdorotų putinų išspaudų	1790 ± 83,14	77,79 ± 1,02	42,42 ± 0,98
10% putinų išspaudų	1205 ± 63,64	69,63 ± 0,67	43,17 ± 1,26
10% fermentu apdorotų putinų išspaudų	1355 ± 90,21	71,01 ± 3,84	42,86 ± 0,93
10% fermentu ir ultragarsu apdorotų putinų išspaudų	1510 ± 93,14	72,26 ± 0,35	41,73 ± 1,32

Siekiant įvertinti praturtintų duonos produktų antioksidacines savybes ABTS⁺, TPC ir ORAC metodais, nustatyta, kad antioksidantų kiekis duonos gaminiuose ženkliai didėja didinant putinų išspaudų priedo kiekį, todėl didžiausiomis antioksidacinėmis savybėmis pasižymėjo duonos kepiniai su 10% priedu (3 lentelė). Bendrasis fenolinių junginių kiekis (TPC) šiuose mėginiuose buvo 3,6 kartus didesnis lyginant su duona be išspaudų, o radikalų sujungimo geba padidėjo 2,8 (ABTS⁺) ir 7,4 (ORAC) kartų.

3 lentelė. Duonos gaminių antioksidacinis aktyvumas

Duonos mėginys	TPC, mg GRE/g mėginio	ABTS, mg TE/g mėginio	ORAC, mg TE/g mėginio
Be išspaudų (kontrolinis)	0,57 ± 0,01	4,84 ± 0,21	0,27 ± 0,02
Su 5 % putinų išspaudų	1,49 ± 0,02	6,57 ± 0,14	0,87 ± 0,02
Su 7,5 % putinų išspaudų	1,55 ± 0,01	7,71 ± 0,32	1,11 ± 0,08
Su 10 % putinų išspaudų	2,08 ± 0,02	13,27 ± 0,50	2,00 ± 0,11

mg GRE/g – antioksidacinis aktyvumas išreikštas Galo rūgšties ekvivalentais;

mg TE/g – antioksidacinis aktyvumas šreikštas Trolokso ekvivalentais;

Išvados

1. Didžiausias frakcionavimo efektyvumas nuriebalintose putinų išspaudose pasiektas derinant ultragrasinę ir fermentinę ekstrakcijas su celiuliozinių fermentų kompleksu Viscozyme L. Ekstrakcijos metu pasiektas 35,13 ± 1,03% tirpiųjų junginių išgavimas. Tyrimo metu taip pat pastebėta, kad ultragarsas visais atvejais prisideda prie padidėjusių ekstrakto išeių.

2. Duonos gaminių praturtinimas putinų išspaudomis, paveiktomis fermentinės hidrolizės ir ultragarso, padidino kepinų kokybinę vertę (tūrį ir minkštimo akytumą). Didžiausias duonos tūris gautas kepinuose su 7,5% išspaudų, apdorotų fermentu ir ultragarsu. Viscozyme L fermentas ir ultragarsas taip pat turėjo teigiamą įtaką gaminių minkštimo akytumui.

3. Atlikti tyrimai parodė, kad putino vaisių išspaudos – skaidulinių medžiagų, lipidų, baltymų ir kitų bioaktyvių junginių šaltinis, uogų sudėtis lemia geresnes duonos antioksidacines ir tekstūros savybes, todėl putino vaisių išspaudos gali būti naudojamos didesnės pridėtinės vertės produktų kūrimui.

Literatūra

- Szajdek, A., Borowska, E. J. Bioactive Compounds and Health-Promoting Properties of Berry Fruits: A Review. *Plant Foods for Human Nutrition*, 63(4), 147–156 (2008).
- Dienaitė, L., Pukalskienė, M., Pereira, C. V., Matias, A. A., and Venskutonis, P. R. Valorization of European Cranberry Bush (*Viburnum opulus* L.) Berry Pomace Extracts Isolated with Pressurized Ethanol and Water by Assessing Their Phytochemical Composition, Antioxidant, and Antiproliferative Activities. *Foods*, 9(10), 1413 (2020).
- Polka D., Podsędek A., Koziolkiewicz M. Comparison of chemical composition and antioxidant capacity of fruit, flower and bark of *Viburnum opulus*. *Plant Foods for Human Nutrition*, 74(3), 436–42 (2019).
- P. Kraujalis, V. Kraujalienė, R. Kazernavičiūtė, P. R. Venskutonis. Supercritical carbon dioxide and pressurized liquid extraction of valuable ingredients from *Viburnum opulus* pomace and berries and evaluation of product characteristics, *The Journal of Supercritical Fluids*, 122, 99–108 (2017).
- Görgüç A., Bircan C., Yılmaz F. Sesame bran as an unexploited by-product: Effect of enzyme and ultrasound-assisted extraction on the recovery of protein and antioxidant compounds. *Food Chemistry*, 283, 637-645 (2019).

SKIRTINGŲ JUODŲJŲ SERBENTŲ VEISLIŲ PUMPURŲ ETERINIO ALIEJAUS LAKIŲJŲ AROMATO JUNGINIŲ SUDĖTIS

Ugnė Navickaitė, Renata Baranauskienė

Maisto mokslo ir technologijos katedra, Kauno technologijos universitetas, Radvilėnų pl. 19, Kaunas, Lietuva
ugne.navickaite@ktu.edu

Juodieji serbentai (*Ribes nigrum* L.) yra plačiai auginamas vaiskrūmis visame pasaulyje, ypač vertinamas dėl vertingų ir unikalų skonį turinčių uogų bei įvairių biologiškai aktyvių sudedamųjų dalių, tokių kaip askorbo rūgštis, antocianinai ir kiti polifenoliai [1]. Uogos – svarbiausias juodųjų serbentų pramoninis produktas, tačiau lapai ir pumpurai dėl savo būdingos spalvos ir puikaus aromato taip pat panaudojami kaip žaliava maisto ir kosmetikos pramonėje [2]. Eterinis aliejus (EA) – tai kita vertinga juodųjų serbentų frakcija, išskiriama iš neaktyviuoju periodu surinktų pumpurų hidrodistiliacijos metodu; dėl didelės kainos daugiausiai naudojamas kaip kvapioji medžiaga parfumerijai, tačiau jis taip pat gali būti dedamas į maistą kaip natūrali maistinė kvapioji medžiaga.

Darbo tikslas – išanalizuoti 8 skirtingų Lietuvoje išaugintų juodųjų serbentų veislių pumpurų cheminę sudėtį, įvertinti juose sukaupto eterinio aliejaus kiekį ir nustatyti jų aromatą formuojančių lakiųjų junginių sudėtį.

Tyrimui pasirinkti 8 skirtingų juodųjų serbentų veislių *Tiben*, *Ritmo*, *Karin*, *Domino*, *Viktor*, *Tisel*, *Ben Alder*, *Ojebyn* džiovinti pumpurai, sumalti naudojant 0,5 mm sietą. Juodųjų serbentų pumpurų EA išskirti *Clevenger* hidrodistiliacijos vandens garais metodu. Kokybinė ir kiekybinė EA sudėtis ištirta GC – TOF/MS metodu naudojant išmaniosios dujų chromatografijos GC×GC-TOFMS LECO Pegasus 4D sistemą.

Nustatyta, kad EA kiekis skirtingose juodųjų serbentų veislių pumpuruose kito nuo 0,26 (Karin) iki 0,54 ml/100 g (Ojebyn) džiovintos žaliavos. Literatūros duomenimis priklausomai nuo veislės ir pumpurų surinkimo laiko (Gruodis-Balandis) sukaupto EA kiekis kito nuo 0,2 iki 1,76 % [3]. Visų tirtų juodųjų serbentų veislių pumpurų EA sudėtyje pagrįdė vyraavo alifatiniai ir oksidinti monoterpenai bei seskviterpenai. Priklausomai nuo tiriamos veislės didžiausiais kiekiais nustatyti šie kvapieji junginiai: δ -3-Karenas (1,47 – 26,93 %), α -Pinenas (1,07 – 10,80 %), Sabinenas (1,22 – 34,16 %), β -Pinenas (0,34 – 13,32 %), α -Tujenas (0,28 – 5,39 %), α -Humulenas (0,44 – 31,80 %), Bornilo acetatas (0,49 – 14,89 %), *p*-Cimenas (2,21 – 19,86 %), *p*-Cimen-9-olis (2,36 – 21,67 %) ir β -Kariofilenas (0,33 – 27,68 %).

Apibendrinant galima teigti, kad EA kiekis ir sudėtis priklauso nuo juodųjų serbentų pumpurų veislės; EA išgava kito nuo 0,26 iki 0,54 ml/100 g. Tirtos juodųjų serbentų pumpurų veislės priklauso skirtingiems chemotipams: Karin – Sabineno/*p*-Cimeno; Ritmo, Domino ir Ojebyn – δ -3-Kareno/ α , β -Pinenos/Bornilo acetato; Viktor ir Ben Alder – *p*-Cimen-9-olio/*p*-Cimen-8-olio/*p*-Cimeno/ δ -3-Kareno; Tiben ir Tisel – β -Kariofileno/ δ -3-Kareno/ α -Humuleno.

Juodųjų serbentų pumpurai yra vertingas natūralių fitocheminių medžiagų šaltinis, išskirtas EA, kaip vertinga aromatinė frakcija, galėtų būti pritaikyta kuriant natūralius biologiškai aktyvius ingredientus funkciniam maisto produktams, papildams ir kosmetikai.

Literatūra:

1. I. Mackėla, P. Kraujalis, R. Baranauskienė, P. R. Venskutonis, Biorefining of blackcurrant (*Ribes nigrum* L.) buds into high value aroma and antioxidant fractions by supercritical carbon dioxide and pressurized liquid extraction. *Journal of Supercritical Fluids*, **104**, 291–300 (2015).
2. A. Dvaranauskaitė, P. R. Venskutonis, C. Raynaud, T. Talou, P. Viškelis, E. Dambrauskienė. Characterization of Steam Volatiles in the Essential Oil of Black Currant Buds and the Antioxidant Properties of Different Bud Extracts. *Journal of Agricultural and Food Chemistry* **56** (9), 3279-3286 (2008).
3. A. Dvaranauskaitė, P. R. Venskutonis, C. Raynaud, T. Talou, P. Viškelis, A. Sasnauskas, Variations in the essential oil composition in buds of six blackcurrant (*Ribes nigrum* L.) cultivars at various development phases. *Food Chemistry*, **114**, 671–679 (2009).

NURIEBALINTŲ ŠERMUKŠNIŲ UOGŲ IŠSPAUDŲ APDOROJIMAS FERMENTAIS BEI ULTRAGARSU IR PRITAIKYMAS DUONOS GAMYBOJE

Simona Ražanaitė, Petras Rimantas Venskutonis

Maisto mokslo ir technologijos katedra, Kauno technologijos universitetas, Radvilėnų pl.19, LT-50254, Kaunas,
Lietuva
simona.razanaite@ktu.edu

Įvadas

Vaisiai ir daržovės visame pasaulyje pripažįstami svarbiais sveikos mitybos komponentais, tačiau jų suvartojama per mažai. Šviežios uogos greitai genda, todėl nemaža derliaus dalis yra perdirbama į įvairius produktus. Spaudžiant vaisių sultis susidaro daug (10–35%) šalutinių produktų – vaisių išspaudų, kurių sudėtyje yra vertingų sveikatai medžiagų – fenolinių antioksidantų, maistinių skaidulų, bei kitų. Todėl tikslinga perdirbti šalutinius uogų produktus į didesnės pridėtinės vertės natūralius ingredientus [1,2].

Paprastasis šermukšnis (*Sorbus aucuparia* L.) plačiai paplitusi lapuočių medžių rūšis subrandinanti mažus oranžinius arba rausvus vaisius, kuriuose yra organinių rūgščių (gintaro, obuolių ir citrinų), vitaminų (C, E, K, P), karotinoidų, flavonoidų, tokoferolių, mineralų (Zn, Fe, Mg ir Mn) ir kitų naudingų junginių [3]. Kadangi duonos gaminiai, ypač duona, yra toks produktas, kurį vartoja gan didelė gyventojų dalis, nepriklausomai nuo vartotojo amžiaus, todėl ji puikiai tinkama būti praturtinta ir tiekiami į rinką visuomenei vartoti [4].

Darbo tikslas – pritaikyti paprastojo šermukšnio uogų išspaudų ingredientus duonos produktų mitybinės ir biologinės vertės didinimui.

Tyrimo objektas ir metodika

Tyrimams naudotos išdžiovintos ir laboratoriniu malūnu ZM 200 (Retsch, Vokietija) per 0,5 mm dydžio sietą sumaltos šermukšnių uogų išspaudos. Išspaudos nuriebalintos virškrizinės ekstrakcijos būdu naudojant anglies dvideginį (VKE–CO₂), eant 45 MPa slėgiui ir 50 °C temperatūrai.

Cheminės sudėties nustatymas

Drėgmės kiekis nustatytas naudojant Moisture Analyser MB 64 60 G (Italija) išdžiovinant 105 °C temp. iki nekintančios masės. **Lipidų kiekis** nustatytas ekstrahuojant heksanu Soksleto aparate EZ 100 H (Behr Labor-Technik, Vokietija). **Baltymų kiekis** nustatytas Kjeldalio metodu mineralizuojant mėginį koncentruota sieros rūgštimi InKjel P (Behr Labor-Technik, Vokietija) aparate pagal azoto kiekį (koeficientas – 6,25). **Mineralinių medžiagų kiekis** nustatytas sudeginant medžiagą mufelinėje krosnyje 600–650 °C temp. **Tirpių ir netirpių skaidulinių medžiagų kiekis** nustatytas Fibertec™ 1023 (FOSS, Danija) aparate. Mėginiai veikiami karštyje stabilia α-amilaze, proteaze ir amilogliukozidaze bei praplaunami 78% etanoliu, 95% etanoliu ir acetonu, kad nusodintų tirpius pluoštus ir pašalintų depolimerizuotus baltymus, gliukozę.

Tirpių medžiagų išėigų nustatymas po hidrolizės fermentais

Hidrolizei atlikti šermukšnių uogų išspaudos sumaišomos su distiliuotu vandeniu santykiu 1:10 ir pH sureguliuojamas naudojant 2 M NaOH. Panaudoti proteolitiniai fermentai (pH=9) proteazės iš *Aspergillus oryzae* (0,0048 ir 0,0072 ml/g išspaudų) ir iš *Bacillus licheniformis* (0,01 ir 0,02 ml/g išspaudų), fermentų mišinys Viscozyme L 0,06 ml/g išspaudų (pH=4,5). Ultragarso įtakai įvertinti, įdėjus fermento mėginiai apdorojami ultragarsiniu homogenizatoriumi UP200Ht (Hielscher Ultrasonics, Vokietija) 200 W, 50 °C temp. (ne >55 °C), 65 min. Napdoroti ultragarsu mėginiai dedami į 50 °C temp. vandens vonią WNB 22 (Memmert, Vokietija) maišomi 200 aps./min greičiu 65 min, išimami, pH padidinamas iki 9,5 ir grąžinami atgal į 45 °C vandens vonią 30 min., 200 aps./min. Toliau mėginiai centrifuguojami 30 min. 4800 aps./min. Dynamica Velocity 18R (Techcomp Europe, J K) centrifūgoje, filtruojami, liofilizuojami ir nustatoma išėiga.

Duonos gamyba

Duonos buvo gaminamos elektrinėje duonkepėje „Classics 18036-56“ (Russell Hobbs, JK) iš miltų, vandens, šermukšnių uogų išspaudų, druskos ir mielių (1 lentelė) pagal gamintojo instrukciją. Didinant išspaudų kiekį, miltų kiekis buvo proporcingai mažinamas, o vandens didinamas. Gamybos programą sudaro tešlos maišymas,

kildinimas ir kepimas, iš viso 3 val. 41 min. Praėjus 24 val. atliekamas duonos kokybės įvertinimas. Taikant fermentinį apdorojimą išspaudos užpilamos 180 ml vandens, citrinų rūgštimi sureguliuojama pH vertė iki 4–4,5, pridedama Viscozyme L (0,06 ml/g mėginio), sumaišoma ir inkubuojama vandens vonioje 4 val. 40 °C, maišant 200 aps./min. Vertinant apdorojimo fermentais ir ultragarsu įtaką išspaudos papildomai apdorojamos ultragarsiniu homogenizatoriumi 20 min 200 W galia.

1 lentelė. Duonos gaminių receptūra

Ingredientai	Be priedų (kontrolinė)	Su 5% išspaudų	Su 7,5% išspaudų	Su 10% išspaudų
Miltai, g	360	342	333	324
Išspaudos, g	0	18	27	36
Vanduo, ml	200	210	215	220
Mielės, g	2,87	2,87	2,87	2,87
Druska, g	3,79	3,79	3,79	3,79

Duonos kokybinių rodiklių įvertinimas

Duonos kepinio tūris nustatomas pagal sorų kruopų tūrį (cm³), kurį išstumia iš indo duonos kepinys. **Duonos minkštimo akytumas nustatomas** Žuravliovo prietaisu. Duona perpjaunama per pusę ir metaliniu cilindru (ne arčiau kaip 1 cm iki plutos) išpjaunami 2–3 minkštimo gabalėliai. Gautos vienodo tūrio (27 cm³) išpjovos pasveriamos analitinėmis svarstyklėmis ir minkštimo akytumas išreiškiamas procentais. **Duonos drėgmė nustatoma** taip pat kaip ir išspaudų drėgmė.

Antioksidacinių savybių nustatymas duonoje QUENCHER metodu

Bandiniai džiovunami 48 val. 60 °C temp. konvekciniame džiovyklėje (Standart, JAV), susmulkinami (0,2 mm) ir sumaišomi su mikrokristaline celiulioze (20 μm): 0,5 mg/mg, 0,1 mg/mg, 0,05 mg/mg, 0,02 mg/mg, 0,01 mg/mg, 0,005 mg/mg. Antioksidacinis potencialas įvertintas pagal bendrąjį fenolinių junginių (TPC) kiekį (Folin-Ciocalteu metodas), ABTS^{•+} surišimo gebą spektrofotometru Spectronic Genesys 8 (Thermo Spectronic, JAV) ir deguonies radikalų absorbcijos gebą (ORAC) spektrofotometru FLUOstar Omega Microplate Reader (BMG Labtech, Vokietija). TPC išreiškiamas galo rūgšties ekvivalentais (mg GRE/g), ABTS^{•+} ir ORAC – Trolokso ekvivalentais (mg TE/g).

Rezultatai ir jų aptarimas

Šermukšnių uogų išspaudų cheminė sudėtis įvertinta prieš ir po VKE–CO₂ (2 lentelė). Nuriebalinus išspaudas VKE–CO₂ baltymų, mineralinių medžiagų ir tirpių skaidulinių medžiagų kiekis padidėjo atitinkamai 6,5, 11,3 ir 35,8%, o netirpių skaidulinių medžiagų kiekis nežymiai sumažėjo.

2 lentelė. Uogų išspaudų cheminė sudėtis

Cheminės sudėties komponentas	Kiekis prieš VKE–CO ₂ , g/100 g	Kiekis po VKE–CO ₂ , g/100 g
Drėgmė	1,80 ± 0,08	-
Lipidai	4,76 ± 0,23	-
Baltymai	5,97 ± 0,73	6,36 ± 1,57
Mineralinės medžiagos	2,30 ± 0,47	2,56 ± 0,48
Skaidulinės medžiagos (tirpios)	6,20 ± 1,82	8,36 ± 2,39
Skaidulinės medžiagos (netirpios)	44,57 ± 0,80	43,04 ± 2,85

Norint įvertinti skirtingų fermentų ir ultragarso įtaką tirpių medžiagų išeigai, hidrolizei buvo pasirinkti skirtingi fermentai (3 lentelė). Didžiausia tirpių medžiagų išeiga (48,94 ± 0,29) nustatyta vykdant hidrolizę su fermentu mišiniu Viscozyme L (0,06 ml/g išspaudų) paveiktu ultragarsu, mažesnė 3,07% išeiga nustatyta taip pat su Viscozyme L fermentų mišiniu neapdorojus ultragarsu. Mažiausios tirpių medžiagų išeigos nustatytos su proteaze iš *B. licheniformis* (0,01 ml/g išspaudų) 28,01% mažiau bei su proteaze iš *A. oryzae* (0,0072 ml/g išspaudų) 27,95% mažiau lyginant su didžiausia išeiga pasižymėjusiu mėginiu.

3 lentelė. Tirpių medžiagų išeigos iš šermukšnių uogų išspaudų naudojant skirtingas fermentų koncentracijas

Hidrolizė	Išga, proc.
su proteaze iš <i>A. oryzae</i> (0,0048 ml/g išspaudų)	39,80 ± 2,01
su proteaze iš <i>A. oryzae</i> (0,0048 ml/g išspaudų) + US*	41,34 ± 1,14
su proteaze iš <i>A. oryzae</i> (0,0072 ml/g išspaudų)	38,25 ± 2,19
su proteaze iš <i>A. oryzae</i> (0,0072 ml/g išspaudų) + US*	41,21 ± 0,41
su proteaze iš <i>B. licheniformis</i> (0,01 ml/g išspaudų)	38,23 ± 1,72
su proteaze iš <i>B. licheniformis</i> (0,01 ml/g išspaudų) + US*	40,76 ± 0,58
su proteaze iš <i>B. licheniformis</i> (0,02 ml/g išspaudų)	42,43 ± 0,34
su proteaze iš <i>B. licheniformis</i> (0,02 ml/g išspaudų) + US*	43,23 ± 0,38
su fermentų mišiniu Viscozyme L (0,06 ml/g išspaudų)	47,48 ± 0,54
su fermentų mišiniu Viscozyme L (0,06 ml/g išspaudų) + US*	48,94 ± 0,29

*US – veikta ultragarsu

Siekiant pagerinti duonos kokybę dalis miltų (5, 7,5 ir 10%) pakeista nuriebalintomis VKE–CO₂ šermukšnių uogų išspaudomis, kurios buvo neapdorotos arba apdorotos, fermentu Viscozyme L (0,06 ml/g išspaudų) ir ultragarsu (4 lentelė). Akivaizdu, kad didžiausias išspaudų priedo kiekis turėjo neigiamą įtaką tūriui ir akytumui, tuo tarpu didžiausias duonos tūris (1845 ± 63,64) ir minkštimo akytumas (78,30 ± 0,58) nustatytas panaudojant 5% fermentu ir ultragarsu apdorotų išspaudų. Tokį poveikį galima paaiškinti tuo, kad apdorotose ultragarsu išspaudose esantys polisacharidai tampa prieinamesni fermentinei hidrolizei, kurios metu susidaro daugiau mielėms tinkamų angliavandenių tešlos rauginimo metu.

4 lentelė. Duonos kepinų kokybiniai rodikliai

Duonos bandinys su šermukšnių uogų išspaudomis	Kepinio tūris, cm ³	Kepinio minkštimo akytumas, proc.	Drėgnis, proc.
Duona be priedų (kontrolė)	1568 ± 24,75	73,27 ± 1,88	40,27 ± 1,37
su 5 % išspaudomis po VKE – CO ₂	1545 ± 49,50	72,55 ± 2,73	41,69 ± 1,57
su 5% išspaudomis po VKE – CO ₂ + Viscozyme L*	1640 ± 60,00	73,66 ± 3,79	42,44 ± 0,20
su 5% išspaudomis po VKE – CO ₂ + Viscozyme L* + US**	1845 ± 63,64	78,30 ± 0,58	41,93 ± 1,86
su 7,5 % išspaudomis po VKE – CO ₂	1453 ± 56,86	67,39 ± 0,44	42,03 ± 1,60
su 7,5% išspaudomis po VKE – CO ₂ + Viscozyme L*	1498 ± 45,96	71,59 ± 0,18	41,73 ± 0,54
su 7,5% išspaudomis po VKE – CO ₂ + Viscozyme L* + US**	1520 ± 56,57	71,90 ± 2,23	42,28 ± 0,22
su 10 % išspaudomis po VKE – CO ₂	1153 ± 47,26	63,33 ± 0,95	42,46 ± 0,70
su 10% išspaudomis po VKE – CO ₂ + Viscozyme L*	1213 ± 20,82	63,51 ± 1,35	42,72 ± 0,45
su 10% išspaudomis po VKE – CO ₂ + Viscozyme L* + US**	1285 ± 35,36	68,57 ± 1,97	42,03 ± 0,84

*Viscozyme L – vykdyta fermentinė hidrolizė **US – veikta ultragarsu

Šermukšnio uogų išspaudos ženkliai padidino duonos antioksidacinį potencialą. Didžiausios fenolinių junginių kiekis nustatytas duonoje, kurioje dalis miltų buvo pakeista 10% šermukšnių uogų išspaudomis po VKE–CO₂. Lyginant šį mėginį su kontroliniu, įvertinta, jog TPC kiekis padidėjo 2,77 karto, ABTS 2,39, o ORAC 5,11 karto. Iš rezultatų (5 lentelė) matoma, jog kuo didesnė dalis miltų yra pakeičiama šermukšnių uogų išspaudomis, tuo labiau didėja antioksidacinis aktyvumas.

5 lentelė. Antioksidacinių rodiklių įvertinimas skirtinguose duonos gaminių bandiniuose

Mėginys	TPC, mg GRE/ g	ABTS, mg TE/g	ORAC, mg TE/g
Duona be priedų (kontrolė)	0,57 ± 0,01	2,59 ± 0,22	0,27 ± 0,02
5 % šermukšnių išspaudų po VKE–CO ₂	1,11 ± 0,03	3,89 ± 0,23	0,64 ± 0,06
7,5 % šermukšnių išspaudų po VKE–CO ₂	1,32 ± 0,01	4,98 ± 0,49	0,78 ± 0,04
10 % šermukšnių išspaudų po VKE–CO ₂	1,58 ± 0,04	6,20 ± 0,34	1,38 ± 0,17

Išvados

1. Šermukšnių uogų sudėtis po VKE–CO₂ pasikeičia: baltymų, mineralinių medžiagų ir tirpių skaidulinių medžiagų kiekis reikšmingai padidėja, o netirpių skaidulinių medžiagų kiekis neženkiai sumažėja.

2. Lyginant fermentų įtaką tirpiųjų medžiagų išeigai nustatyta, kad apdorojant Viscozyme L tirpiųjų medžiagų susidaro daugiau negu apdorojant proteolitiniais fermentais. Papildomai apdorojus išspaudas ultragarsu tirpiųjų medžiagų išeiga padidėja.

3. Nustatyta, kad pakeitus receptūroje 5 ir 7,5% miltų išspaudomis duonos tūris ir akytumas pasikeičia nereikšmingai. Didžiausias kepinio tūris ir minkštimo akytumas nustatytas panaudojant 5% fermentu ir ultragarsu apdorotų šermukšnių uogų išspaudų: lyginant su duona be priedų, šie rodikliai padidėjo atitinkamai 18 ir 7%.

4. Uogų išspaudų priedai ženkliai padidino duonos antioksidacinį potencialą, pvz., pakeitus 10% miltų šermukšnio uogų išspaudomis bendrasis fenolinių junginių kiekis, ABTS radikalų katijonų ir deguonies radikalų absorbcijos geba padidėjo atitinkamai 2,8, 2,4 ir 5,1 kartų.

Literatūra

1. S. Plaza, M. Turner, et al. Berry pomace – A review of processing and chemical analysis of its polyphenols. *International Journal of Food Science & Technology*, 51(6) (2016).
2. A. Iqbal, P. Schulz, et al. Valorization of bioactive compounds in fruit pomace from agro-fruit industries: Present Insights and future challenges. *Food Bioscience*. 44 (2021).
3. R. Raudonis, L. Raudonė, et al. Phenolic and antioxidant profiles of rowan (*Sorbus L.*) fruits. *Natural Product Research*, 28:16, 1231-1240 (2014).
4. A. Saini, P. S. Panesar, et al. Valorization of fruits and vegetables waste through green extraction of bioactive compounds and their nanoemulsions-based delivery system. *Bioresources and Bioprocessing*, 6(1) (2019).

RECOVERY OF BIOACTIVE COMPOUNDS FROM HONEYSUCKLE (*Lonicera caerulea*) POMACE BY CONVENTIONAL, ULTRASOUND ASSISTED AND PRESSURIZED LIQUID EXTRACTION METHODS

Ovidija Šataitė, Milda Pukalskienė

Kaunas University of Technology, Department of Food Science and Technology, Radvilėnų pl. 19, Kaunas, LT-50254, Lithuania, ovidija.sataite@ktu.edu

The honeysuckle berries are dark purple color, have an elongated elliptic shape and containing several seeds. Honeysuckle berries are good source of secondary metabolites, vitamins and minerals. Due to the presence of a significant amount of biologically active substances and high nutritional value, honeysuckle has a great potential to be used as a source for health beneficial ingredients for functional foods, nutraceuticals and other healthy natural products. Unfortunately, there are limited data about bioactivity of honeysuckle pomace.

The aim of this study was to compare conventional, ultrasound and pressurized liquid extraction methods for recovery of bioactive compounds and other valuable nutrients from honeysuckle pomace and to evaluate antioxidant and phytochemical composition by chromatographic and spectroscopic methods. It is expected that such results will provide essential data for valorizing honeysuckle pomace in the development of various functional ingredients for foods and nutraceuticals.

The dried pomace of honeysuckle was ground to achieve a 1-mm particle size. Proximate composition of pomace, such as moisture and dry substance content (drying to constant weight); protein content (Kjeldahl method) and lipid content (Soxhlet extraction with hexane) were evaluated by AOAC official procedures. Pressurized liquid extraction (PLE) was performed with ethanol (EtOH) and water (H₂O) in an accelerated solvent extractor ASE 350. Solid-liquid extraction (maceration) (SLE) was performed by ground pomace was extracted with EtOH or H₂O for 24 h at room temperature under orbital shaking. Ultrasound extraction (UAE) was performed with EtOH or H₂O for comparing it with ultrasound bath and ultrasound assisted extraction. Antioxidant properties of obtained extracts and solid material (QUENCHER approach) were evaluated by ABTS^{•+} scavenging and ORAC assays. Total phenolic content (TPC) was determined by Folin-Ciocalteu method. Chemical composition of obtained extracts such as anthocyanins and triacylglycerol's were determined by ultra-performance liquid chromatography – quadrupole time-of-flight mass spectrometry (UPLC-Q-TOF-MS).

The extract yield depended on the selected method of extraction and organic solvents. The highest yields were recovered by PLE with EtOH and H₂O, 60 ± 1,61 and 54 ± 6,12 g/100 g of DW of pomace, respectively. Proximate analysis of dried pomace and residue after various extraction were performed where moisture content of row dried pomace was 10 g/ 100 g DW, and residue after a different type of extraction ranged from 5 g to 8 g/ 100 g of DW. Protein content ranged between 13-24 g/100 g of dry residue after various extraction methods (SLE, PLE and UAE). Lipid content yielded from 9-10 g/100 g of analyzed pomace. Honeysuckle pomace extracts possessed strong antioxidant activity. For instance, amount of TPC of initial material of honeysuckle pomace measured by Quencher approach was 248 mg gallic acid equivalents (GAE)/g dry pomace, while TPC of obtained extracts ranged from 19.4 to 51.2(GAE)/g extract. Obtained extracts possessed strong antioxidant capacity in ABTS^{•+} scavenging and oxygen radical absorbance capacity (ORAC) assays. Our study showed that honeysuckle pomace extracts a good source of phenolic compounds such as anthocyanins. The anthocyanins were identified by the interpretation of their mass spectra determined by the Q-TOF-MS. The main anthocyanins identified in honeysuckle extracts were cyanidin-3-glucoside, cyanidin-3-galactoside, cyanidin-3-arabinoside and etc. The main identified triacylglycerols in residue obtained after Soxhlet extraction were LLLn, LLL, OLL, OOL, OOO, PLL, PLO, POO.

In general, honeysuckle pomace possessed wide applications in developing new functional foods and nutraceuticals with health-beneficial properties.

KALCIO IR MAGNIO FOSFATŲ KRISTALIZACIJA $MgCO_3-CaCO_3-H_3PO_4-NH_4F-H_2O$ SISTEMOJE HIDROTERMINĖS SINTEZĖS METU

Eglė Bobinaitė, Tadas Dambrauskas

Kauno technologijos universitetas, Cheminės technologijos fakultetas, Radvilėnų pl. 19, 50299 Kaunas
egle.bobinaite@ktu.edu

Įvadas

Fosfatai – tai cheminiai junginiai, kurie gali sudaryti įvairias fosforo rūgšties H_3PO_4 druskas. Dažniausiai fosfato anijonai būna ortofosfatų (PO_4^{3-}) formos, bei prisijungę iki 2 vandenilio atomų. Taip pat galimi pirofosfatai, metafosfatai, polifosfatai ar ultrafosfatai. Kai kurie fosfatai yra bevandeniniai, o kiti – hidratuoti [1].

Hidroksiapatitas (HAp), yra gamtoje aptinkamas kalcio fosfatas, kurio cheminė formulė $Ca_5(PO_4)_3(OH)$. Gryname hidroksiapatite Ca ir P molinis santykis yra lygus 1,67. Šis junginys yra vienas iš pagrindinių gyvųjų organizmų kaulinio audinio sudedamųjų dalių [2]. Hidroksiapatitas gali būti sintetinamas įvairiausiai cheminiais būdais arba gryninamas iš natūralių uolienų. Cheminiu būdu laboratorijoje hidroksiapatitas dažniausiai sintetinamas: mikrobangų, sausaisiais ir šlapiaisiais metodais [3].

Vykdomi intensyvūs tyrimai, siekiant susintetinti HAp ir metalų kompozitus arba jonais modifikuotą HAp. Remiantis gautais mokslinių tyrimų rezultatais yra įrodyta, kad jonų pakaitalais keičiant chemines, struktūrinės ir morfologines hidroksiapatito savybes, gerinamas biologinis HAp veikimas. Jonais pakeisti hidroksiapatitai, gali atstoti tikrą bioapatitą, be to, jonų pakaitalai pasižymi gydomosiomis savybėmis. HAp, kurių struktūroje yra įterpti jonai, dažnai naudojami kaip bioaktyvi metalinių kaulinių implantų danga, biokompozito užpildas, pastoliai naujai išaugusiam kauliniam audiniui arba kaulų cemento pavidalu ligoms ir pažeistoms raumenų ir kaulų sistemos dalims atstatyti bei pakeisti [4].

Magnis dažnai naudojamas pakeisti kalcio dalį hidroksiapatito struktūroje yra, nes jis yra vienas iš pagrindinių visų gyvų organizmų mikroelementų. Kauluose ir dantyse yra 60–65 % viso žmogaus kūno Mg kiekio, o likęs magnis yra pasiskirstęs po likusį kūną. Mg, taip pat kaip ir Ca, suteikia stiprius ir sveikus kaulus ir sumažina osteoporozės riziką [5]. Magniu modifikuotas HAp pasižymi padidėjusiomis osteokonduktyviosios medžiagos savybėmis palyginus su stochiometrinio HAp. Optimalus Mg^{2+} kiekis taip pat yra labai svarbus osteoporozės prevencijai ir gydymui [6-7]. Tačiau literatūroje yra mažai pateikiama duomenų apie kalcio ir magnio fosfatų kristalizaciją hidroterminės sintezės sąlygomis.

Darbo tikslas – iširti kalcio ir magnio fosfatų kristalizaciją $MgCO_3-CaCO_3-H_3PO_4-NH_4F-H_2O$ sistemoje hidroterminėmis sąlygomis.

Tyrimo objektas ir metodika

Naudotos žaliavos:

- Kalcio karbonatas – $CaCO_3$ („EUROCHEMICALS“, Lietuva), grynumas 98,9 %. Papildomai maltas diskiniame vibraciniame malūne 2 min 850 aps/min greičiu. Nustatyta, kad kalcio karbonato dalelių dydis iki 10 μm .
- Bazinis magnio karbonatas ($4MgCO_3 \cdot Mg(OH)_2 \cdot 5H_2O$, „EUROCHEMICALS“, Lietuva). Magnio oksido kiekis žaliavoje yra ~42,4 %.
- Fosforo rūgštis – H_3PO_4 („EUROCHEMICALS“, Lietuva), grynumas 85 %.
- Amonio fluoridas („EUROCHEMICALS“, Lietuva), grynumas 99 %.

Pradinių mišinių sudėtis pasirinkta, kad atitektų tokius molinius santykius: 5 mol Ca, 5 mol Mg, 6 mol P ir 2 mol F. Ruošiant mišinius pasverti reikiami sausųjų komponentų kiekiai (bendra masė 4 g), kurie supilti į 50 ml PTFE indus ir kruopščiai homogenizuoti. Vėliau į paruoštą mišinį iš lėto supilamas reikiamas kiekis fosforo rūgšties ir vandens mišinio, kad skystosios terpės ir kietos dalelių santykis (V/K) suspensijoje būtų lygus 10. Indai su suspensija patalpinami į „Parr instruments“ autoklavą, kuriame vykdoma sintezė 80–200 °C temperatūros aplinkoje, kai izoterminio išlaikymo trukmė lygi 8 h. Hidroterminio apdorojimo temperatūra pasiekta per 2 h. Sintezės metu suspensija nemaišoma. Gauti sintezės produktai filtruojami bei praplaunami distiliuotu vandeniu, o gauta kietoji medžiaga džiovinama 50 °C temperatūros aplinkoje 24 h ir persijojama per 80 μm akučių dydžio sietą.

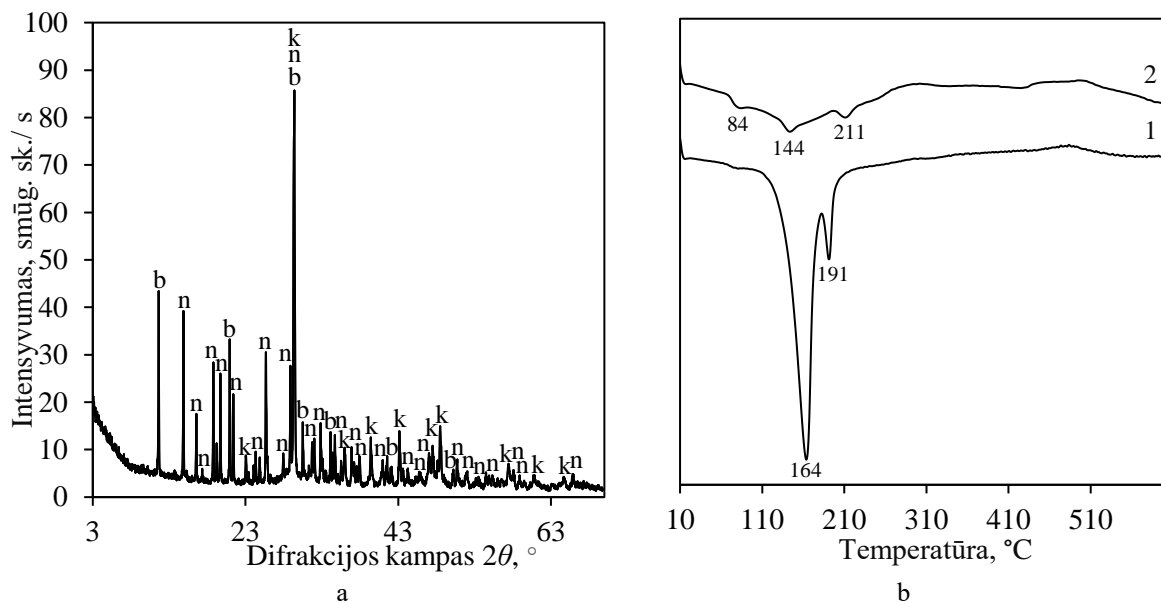
Rezultatai ir jų aptarimas

Nustatyta, kad jau 80 °C temperatūroje vyksta intensyvi sąveika tarp pradinių žaliavų, nes produktuose susidaro kalcio fosfatas – brusitas (angl. brushite, $\text{CaPO}_3(\text{OH}) \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) ir magnio fosfatas – nevberitas (angl. newberyite, $\text{MgHPO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$) (1 pav. a). Pažymėtina, kad šiomis sąlygomis identifikuotos intensyvios difrakcinės smailės būdingos nesureagavusiam kalcio karbonatui. Įdomu tai, kad šiomis sintezės sąlygomis RSDA kreivėje neidentifikuota difrakcinių maksimumų būdingų junginiams turintiems fluorido jonų. Tikėtina, kad šie jonai terpiasi į sintezės produktų struktūrą.

RSDA rezultatus patvirtino DSK ir FT-IR duomenys (1 pav, a ir 2 pav.). Sintezės produktų gautų 80 °C temperatūroje DSK kreivė pateikta 1 paveiksle, b (1 kr.). Intensyvus endoterminis efektas ~164 °C temperatūroje būdingas nevberito dehidratacijai:

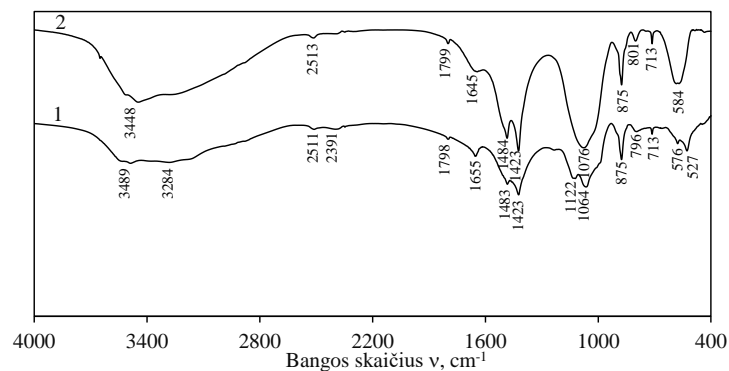


Antrasis endoterminis efektas ~191 °C temperatūroje būdingas brusito skilimui:



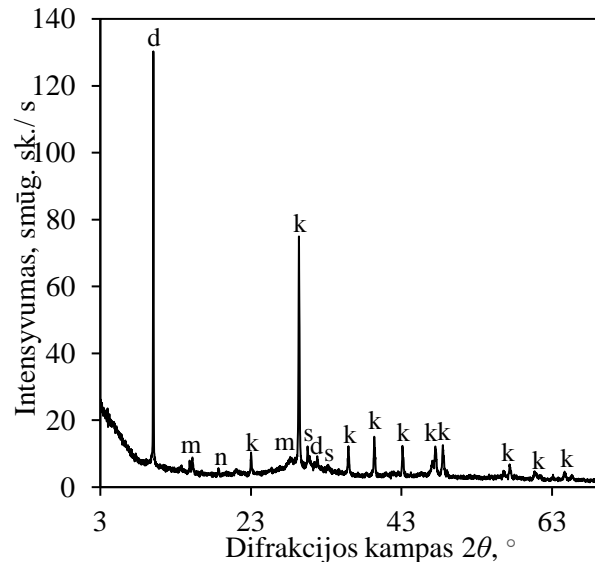
1 pav. MgCO_3 – CaCO_3 – H_3PO_4 – NH_4F – H_2O sistemoje gautų produktų RSDA (a) ir DSC (b) kreivės, kai sintezės trukmė 80 °C (1) ir 120 °C (2) temperatūroje yra 8 h. Čia: k – kalcitas; b – brusitas; n – nevberitas

Sintezės produktų FT-IR spektras yra kompleksiškas, nes sutampa adsorbcijos juostos būdingos brusito ir nevberito funkcinių grupių virpesiams (2 pav., 1 kr.). Spektre 1600–3500 cm^{-1} dažnių srityje stebimos 6 adsorbcijos juostos būdingos OH^- svyravimams. Aukštesnių dažnių srityje identifikuotos 6 adsorbcijos juostos (527, 576, 713, 796, 1064, 1122 cm^{-1}) būdingos PO_4^{3-} funkcinės grupės virpesiams ir 3 adsorbcijos juostos (875, 1423, 1483 cm^{-1}) būdingos CO_3^{2-} grupės virpesiams.



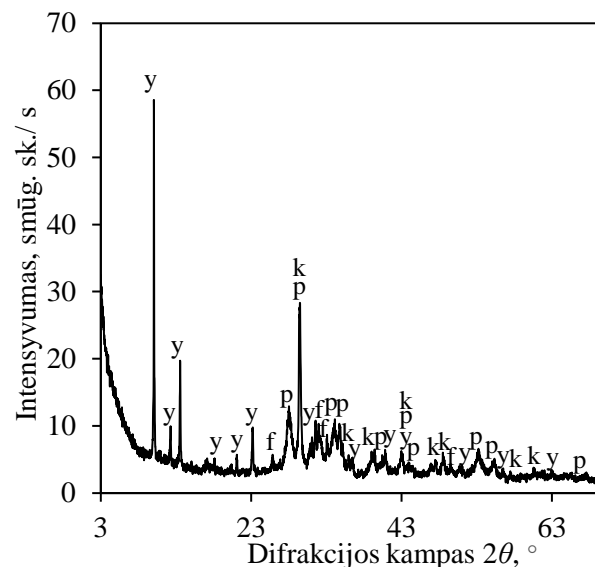
2 pav. MgCO_3 – CaCO_3 – H_3PO_4 – NH_4F – H_2O sistemoje gautų produktų FT-IR kreivė, kai izoterminio išlaikymo trukmė 80 °C (1) ir 120 °C (2) temperatūrose yra 8 h

Netikėti rezultatai gauti sintezę atlikus 120 °C temperatūroje, nes RSDA kreivėje identifikuotos intensyvios difrakcinės smailės būdingos nesureagavusiam kalcio karbonatui, ir mažo intensyvumo smailės būdingos kalcio ar magnio fosfatams (3 pav.). Tikėtina, kad sintezės produktuose vyrauja amorfinės sudėties junginiai. Pažymėtina, kad RSDA kreivėje stebimas intensyvus difrakcinis maksimumas ($d = 0,880$ nm), kuris būdingas ditmaritui, tačiau neidentifikuotos kitos šiam junginiui būdingos smailės. Tikėtina, kad bandinio paruošimo RSDA analizei metu vyksta kristalų orientacija.



3 pav. $MgCO_3-CaCO_3-H_3PO_4-NH_4F-H_2O$ sistemoje gautų produktų RSDA kreivė, kai sintezės trukmė 120 °C temperatūroje yra 8 h. Čia: k – kalcitas; n – nevberitas; d – ditmaritas; s – struvitas; m – hidromagnezitas

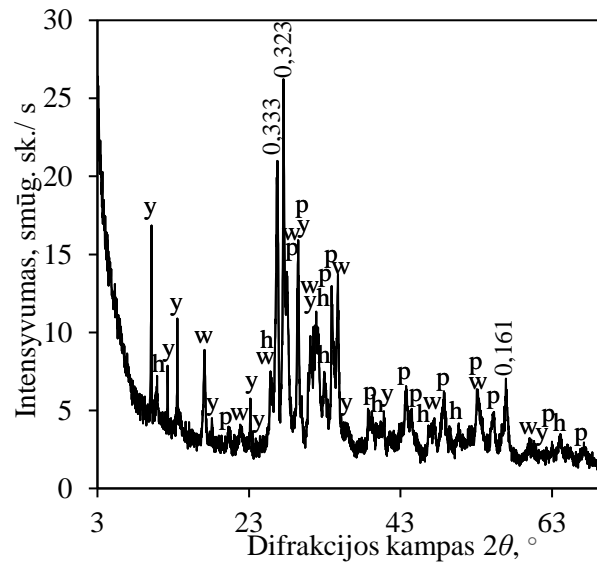
Nustatyta, kad tolimesnis sintezės temperatūros didinimas turi teigiamos įtakos kristalinių kalcio fosfatų susidarymui, nes produktų, gautų 160 °C temperatūroje, RSDA kreivėje identifikuotos difrakcinės smailės būdingos fluorapatitui, magnio fosfato hidratui ($Mg_3(PO_4)_2(H_2O)_4$) ir panaskveritui (angl. panasqueiraite, $CaMgPO_4(OH,F)$) (4 pav.).



4 pav. $MgCO_3-CaCO_3-H_3PO_4-NH_4F-H_2O$ sistemoje gautų produktų RSDA kreivė, kai izoterminio sintezės 160 °C temperatūroje yra 8 h. Čia: k – kalcitas; f – fluorapatitas; y – magnio fosfato hidratas; p – panaskveritas

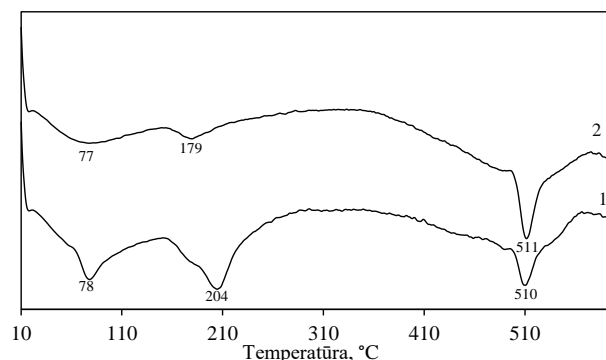
Padidinus apdorojimo temperatūrą iki 180–200 °C sumažėja difrakcinių maksimumų būdingų magnio fosfato hidratui intensyvumai, bei kartu su prieš tai buvusiais junginiais identifikuojami du nauji kalcio fosfatai – vitlokitas (angl. whitlockite, $HCa_9Mg(PO_4)_7$) ir hidroksiaptitas (5 pav.). Pažymėtina, kad šiomis sintezės sąlygomis identifikuotos trys intensyvios difrakcinės smailės (atstumai tarp atominių plokštumų 0,333 nm, 0,323 nm ir 0,161

nm), kurių nepavyko priskirti PDF-4 duomenų bazėje esantiems junginiams. Tikėtina, kad susidarė nauji junginiai kurie nėra įtraukti į analizei naudojamą naujausią duomenų bazę.



5 pav. $\text{MgCO}_3\text{-CaCO}_3\text{-H}_3\text{PO}_4\text{-NH}_4\text{F-H}_2\text{O}$ sistemoje gautų produktų RSDA kreivė, kai sintezės trukmė 200 °C temperatūroje yra 8 h. Čia: y – magnio fosfato hidratas; p – panaskveritas; w – vitlokitas; h – hidroksiapatitas

Sintezės produktų, gautų 180 °C ir 200 °C temperatūrose, DSK kreivės pateiktos 6 paveiksle. Pirmasis endoterminis efektas ~78 °C gali būti priskirtas adsorbcinės drėgmės pašalinimui ir daliniam magnio fosfato hidrato skilimui. Aukštesniame temperatūros intervale stebimi terminiai efektai susiję su magnio fosfato ir vitlokito dehidratacija. Pažymėtina, kad mokslinėje literatūroje nėra duomenų apie terminį panaskverito stabilumą.



6 pav. $\text{MgCO}_3\text{-CaCO}_3\text{-H}_3\text{PO}_4\text{-NH}_4\text{F-H}_2\text{O}$ sistemoje gautų produktų DSK kreivės, kai izoterminio išlaikymo trukmė 180 °C (1) ir 200 °C (2) temperatūrose yra 8 h

Išvados

Hidroterminės sintezės metu apdorojant $\text{MgCO}_3\text{-CaCO}_3\text{-H}_3\text{PO}_4\text{-NH}_4\text{F-H}_2\text{O}$ mišinį 80 °C temperatūroje gaunamas brusito ir nevberito mišinys. Didinat sintezės temperatūrą iki 100 °C kartu su minėtais junginiais identifikuojamas ditmaritas. Nustatyta, kad 120–140 °C temperatūrose vyrauja amorfiniai kalcio ir magnio fosfatai, o štai aukštesnėje temperatūroje susidaro kristalinių kalcio ir magnio fosfatų mišinys.

Literatūra

1. S. Mondal, S. V. Dorozhkin, U. Pal. WIREs Wiley Interdisciplinary Reviews Nanomedicine and Nanobiotechnology Vol. 10, no. 4, e1504 (2018)
2. M. Mucalo, Hydroxyapatite (HAp) for biomedical applications, Elsevier/Woodhead Publishing, Amsterdam (2015).
3. A. Fihri. Coordination Chemistry Reviews, Vol. 347, p. 48–76 (2017).
4. A. Jungbauer. Biotechnology and Bioengineering, Vol. 87, no. 3, p. 364–375 (2004).
5. L. Stipnicec. Ceramics International, Vol. 40, no. 2, p. 3261–3267 (2004).
6. L. Wu. Acta Biomaterialia, Vol. 10, no. 6, p. 2843–2854 (2004).
7. E. Landi. Journal of Materials Science: Materials in Medicine, Vol. 19, no. 1, p. 239–247 (2007).

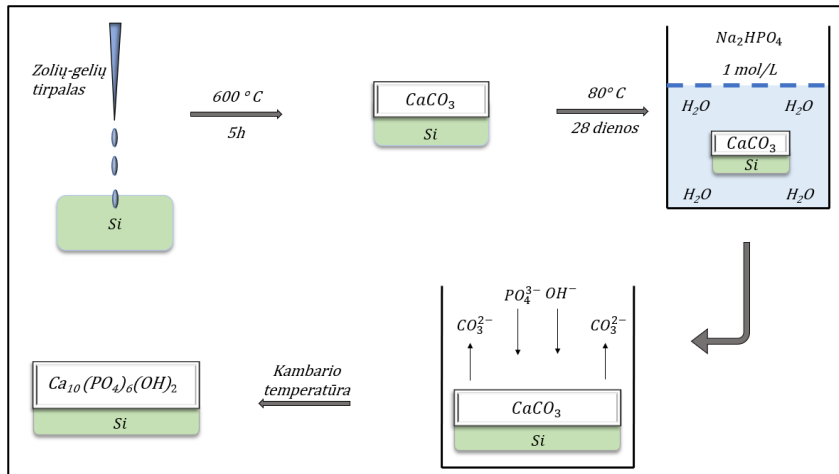
KALCIO HIDROKSIAPATITO SINTEZĖ ANT SILICIO PADĖKLŲ

Greta Briedytė¹, Rasa Karalkevičienė¹, Aivaras Kareiva¹, Aleksej Žarkov¹

¹ Neorganinės chemijos katedra, Chemijos ir geomokslų fakultetas, Vilniaus universitetas, Naugarduko g. 24 LT-03225, Vilnius, Lietuva

Nuolatos siekiant geresnės gyvenimo kokybės, keičiantis gyvenimo stiliui bei senstant žmonių populiacijai atsiranda ir geresnės sveikatos priežiūros poreikis. Nemažai daliai žmonių pasaulyje dėl įvairių ligų prireikia chirurginiu būdu įterpti implantą, jog jis atliktų konkrečią funkciją, to pasekoje kyla didesnis poreikis kaulų implantams, kaulų implantų dalims bei dantų implantams. Pastaraisiais metais padaryta daug tyrimų kuriant medžiagas ortopediniams tikslams. Implantų medžiagos turi būti biologiškai suderinamos, o šis biologinis suderinamumas apibūdinamas kaip medžiagos gebėjimas nesukelti stiprios neigiamos organizmo reakcijos. Pagrindinis kaulus, kremzles bei dantis sudarantis mineralas yra kalcio hidroksiapatitas $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$ (CHAp) [1]. Pagrindiniai kaulų komponentai, veikiantys jo mechaninį stiprumą, yra kalcio hidroksiapatitas (CHAp) ir I tipo kolagenas. Kolagenas užtikrina elastingumą ir apsaugo nuo kaulų lūžių, o kalcio hidroksiapatitas suteikia stangrumo. Tyrimais įrodyta, jog silicio turintis CHAp turi didesnę biologinę aktyvumą ir geresnes antibakterines savybes, palyginti su grynu CHAp [2].

Šiame tyrime plonasluoksnės kalcio hidroksiapatito dangos buvo suformuotos ant silicio padėklų naudojant sukimo padengimo metodą (*jo metu naudojami du dengimo metodai*) ant padėklų buvo užlašintas pagamintas vandeninis zolių-gelių tirpalas: kalcio nitrato tetrahidratas ($\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$) [4, 5]. Po kiekvienos dengimo procedūros mėginiai kaitinami krosnyje 600°C temperatūroje 5 val. 5°C/min greičiu. Šios procedūros (*padengimo ir kaitinimo*) buvo kartojamos 10, 20 ir 30 kartų. Silicio padėklai su paviršiuje suformuotu amorfiniu ir kristaliniu kalcio karbonatu (CaCO_3) buvo laikomi Na_2HPO_4 (1 mol/l) tirpale 28 dienas 80 °C temperatūroje. Atliekama XRD, Ramano spektroskopija ir SEM analize. Šie analizės rezultatai rodo hidroksiapatito ir kitų fosfatų susidarymą dangose.



1 pav. CHAp sintezės schema

Literatūra

1. T. Habibah, D. Amlani, M. Brizuela. Hydroxyapatite dental material. StatPearls Publishing, Treasure Island (FL) (2018).
2. L. Chang, J. Sun, J.Y.H. Fuh, E.S. Thian, Deposition and characterization of a dual-layer silicon- and silver-containing hydroxyapatite coating via a drop-on-demand technique, RSC Adv. 3 (2013), 11162–11168.
3. R.Gibson. 1.3.4A - Natural and Synthetic Hydroxyapatites. Biomaterials Science (Fourth Edition) An Introduction to Materials in Medicine (2020), 307-317.
4. P. Usinskas, Z. Stankeviciute, A. Beganskiene, A. Kareiva (2016). Sol-gel derived porous and hydrophilic calcium hydroxyapatite coating on modified titanium substrate. Surface and Coatings Technology, 307, 935–940.
5. A. Zarkov, A. Stanulis, J. Sakaliuniene, Butkute, B. Abakeviciene. T. Salkus, S. Tautkus, A. F. Orliukas, S. Tamulevicius, A. Kareiva, J Sol-Gel Sci Technol (2015), 76:309–319.

EUROPIU LEGIRUOTO NaAlGeO₄ LIUMINESCENCIJOS TYRIMAS

Marius Dzvinka

Vilniaus Universiteto Chemijos ir geomokslų fakultetas, Naugarduko g. 24, Vilnius
marius.dzvinka@chgf.stud.vu.lt

Liuminescencinės medžiagos šiais laikais turi pakankamai platų panaudojimą, pvz. lempos, ekranai. Dėl f orbitalių elektronų galimų energinių šuolių, lantanoidai pasižymi liuminescencinėmis savybėmis. Norint gauti reikiamas medžiagos savybes, lantanoidais gali būti legiruojamos įvairios matricos. Germanatai yra pakankamai daug žadantys junginiai šioms matricoms. Pavyzdžiui, LiYGeO₄ legiruotas bismutu [1] arba europiu [2] pasižymi išliekančiąja liuminescencija. Taip pat žinomi kiti panašios sudėties junginiai: NaYGeO₄ [3], LiAlGeO₄ [4] bei kiti germanatai. Vienas iš mažiau tirtų germanatų yra NaAlGeO₄, todėl šis junginys ir pasirinktas kaip šio tyrimo objektas.

Šio darbo metu kietafazių reakcijų metodu buvo susintetinti skirtingais europio kiekiais legiruoti NaAlGeO₄ mėginiai. Rentgeno struktūrinės analizės rezultatai parodė, kad mėginiai gauti vienfaziai. Išmatavus liuminescencijos sužadinimo ir emisijos spektrus stebėta Eu³⁺ būdinga liuminescencija – intensyviausia emisija gauta ties 610,5 nm, o intensyviausias sužadinimas ties 392,5 nm. Palyginus 1%, 2% ir 4% europio legiruotus mėginius intensyviausios smailės, atitinkančios ⁵D₀ → ⁷F₂ šuolį, intensyvumai beveik identiški. Tačiau kitų smailių intensyvumai 4% legiruotame junginyje gauti žymiai didesni. Taip pat pastebėtas emisijos smailių išsiskaidymas į kelias dedamąsias, o tai gali būti lemta kelių galimų kristalografinių padėčių, kurias užima europio jonai, egzistavimu. Tikslesnėms priežastims išsiaiškinti reikalingi detalesni kristalografiniai tyrimai. Taip pat legiruojant Eu³⁺ jonais atsiranda krūvių disbalansas, kuris kompensuojamas susidaranciais defektais. Emisijos intensyvumui defektai turi didelę įtaką, todėl buvo paruošta serija mėginių, kurių katijonų santykis paskaičiuotas skirtingais krūvio kompensavimo mechanizmais. Liuminescencijos tyrimai atskleidė, kad intensyviausia emisija pasižymėjo Na_{1-x}AlGe_{1-0,5x}O₄:Eu_x (kai x=0,01) mėginys.

Literatūra

1. J. Shi, X. Sun, S. Zheng, X. Fu, Y. Yang, J. Wang, and H. Zhang. "Super-long persistent luminescence in the ultraviolet A region from a Bi³⁺-doped LiYGeO₄ phosphor." *Advanced Optical Materials* 7, no. 19 (2019): 1900526.
2. T. Dai, G. Ju, Y. Lv, Y. Jin, H. Wu, and Y. Hu. "Luminescence properties of novel dual-emission (UV/red) long afterglow phosphor LiYGeO₄: Eu³⁺." *Journal of Luminescence* 237 (2021): 118193.
3. T. Lyu, and P. Dorenbos. "Vacuum-referred binding energies of bismuth and lanthanide levels in ARE (Si, Ge) O₄ (A= Li, Na; RE= Y, Lu): toward designing charge-carrier-trapping processes for energy storage." *Chemistry of Materials* 32, no. 3 (2020): 1192-1209.
4. K.A. Soubbotin, V. A. Smirnov, S. V. Kovaliov, H. J. Scheel, and E. V. Zharikov. "Growth and spectroscopic investigation of new promising laser crystal chromium (IV) doped germanoeucryptite Cr⁴⁺: LiAlGeO₄." *Optical Materials* 13, no. 4 (2000): 405-410.

LiAlGeO₄: Eu SINTEZĖ KIETAFAZIŲ METODU IR LIUMINESCENCIJOS TYRIMAS

Artūras Harnik

Chemijos ir Geomokslų Fakultetas, Vilniaus Universitetas, Naugarduko g. 24, 03225 Vilnius, Lietuva

artur.harnik@chgf.stud.vu.lt

Įvadas

Per visa žmonijos istorija buvo ištirta labai daug cheminių junginių, daugelis iš kurių rado savo panaudojimą įvairiose srityse. Būtent viena iš gana seniai atrastų ir ištirtų junginių klasių – liuminescenciniai junginiai, įgauna vis daugiau populiarumo ir šie junginiai yra vis dažniau naudojami: kaip šviestuvai, termometruose, lempose, televizoriuose, it. Liuminescencinės medžiagos yra įdomios tuo, kad išspinduliuoja šviesą. Liuminescencija įvyksta dėl įvairių priežasčių, pvz.: cheminės reakcijos, elektrinės energijos, atominių judesių arba kristalinės struktūros įtempimo. Yra įvairių tipų liuminescencija: chemiliuminescencija, elektroliuminescencija, radioluminescencija, it., bet svarbiausia iš jų yra fotoluminescencija, nes yra perspektyviausia ir turi daugiausia panaudojimų. Fotoluminescencija - tai medžiagos absorbuotų fotonų emisija. Kai medžiaga yra sužadinama tam tikro bangos ilgio spinduliuote, ji yra konvertuojama ir išspinduliuojama kaip kito bangos ilgio šviesa. Kokio bangos ilgio šviesa bus išspinduliuota (mažesnio ar didesnio už naudojama sužadinimui) priklausys nuo tuo ar junginys yra aukštyvertis ar žemynvertis.

Tam, kad vyktų liuminescencija junginio sudėtyje turi būti aktyvatoriaus. Aktyvatoriumi dažnai yra naudojami pereinamosios grupės metalai ir lantanoidai. Didelį susidomėjimą moksle kelia būtent lantanoidai, nes jie pasižymi gana unikaliomis savybėmis, kaip: siauros ir ryškios emisijos smailės, gali ilgai išlikti sužadintoje būsenoje ir priklausomai nuo lantanoido galima lengvai keisti emisijos smailių bangos ilgius. Siekiant susintetinti fosforą pigiau ir padidinti jo liuminescencijos intensyvumą yra naudojamos matricos, kurios legiruojamos arba į kurias įterpiama aktyvatoriaus jonų.

Liuminescencinės medžiagas galima sintetinti įvairiais metodais, bet norint gauti didesnės reakcijų išėigas, sumažinti sintezės trukmę ir naudojamų reagentų/aparatūros kainą yra dažnai naudojamas kietų fazių sintezės metodas. Kietų fazių metodas- sintezės metodas, kai kietos medžiagos reaguoja iškaitinant jas aukštesse temperatūrose be tirpiklių ir gaunamas stabilus produktas.

Darbo tikslas: Susintetinti gryną LiAlGeO₄ ir ištirti jo liuminescencija.

Tyrimo objektas ir metodika

1 Medžiagos ir tirpalai

Darbo metu naudotos medžiagos ir tirpalai:

- Al₂O₃ (M=101,96 g/mol, konc. 99,5 % , Sigma - Aldrich);
- Li₂CO₃ (M=73,891g/mol, Sigma - Aldrich);
- GeO₂ (99.9%, M=104,639g/mol, Sigma – Aldrich);
- Eu₂O₃(M=351,926g/mol, Sigma - Aldrich);
- Acetonas (M=58,08 g/mol, ρ=0,784 g/cm³, Sigma - Aldrich).

2 LiAlGeO₄ kietafazė sintezė

Darbo metu buvo susintetinti LiAlGeO₄ ir LiAlGeO₄:Eu milteliai. Sintetinant LiAlGeO₄:Eu mėginių seriją buvo naudojama: 0,5%, 1%, 2%, 4%, 8% ir 16 % Eu. LiAlGeO₄ sintezei vykdyti buvo sumaišyti ir sugrūsti visi pradiniai reagentai: Al₂O₃, Li₂CO₃, GeO₂ ir Eu₂O₃. Geresniam reagentų mišinio išsimašymui jis buvo papildomai praplaunamas acetonu kelis kartus. Gautas mišinys buvo perkeliamas į tigli ir kaitinamas mufelinėje krosnyje. Mėginys buvo iškaitinamas krosnyje 6 valandas 800°C, sumalamas su grūstuvėle ir iškaitinamas dar karta 6 val. 1050°C temperatūroje. Gautas produktas išimamas iš krosnies ir sutrinamas, kad nebebūtų didesnių dalelių.

3 LiAlGeO₄ struktūros ir liuminescencijos tyrimai

Susintetintų junginių grynumas buvo įvertinamas rentgeno spindulių difrakcijos metodu. Panaudojant šį metodą buvo užrašytos susintetintų junginių rentgenogramos naudojant rentgeno difraktometrą „MiniFlex II“

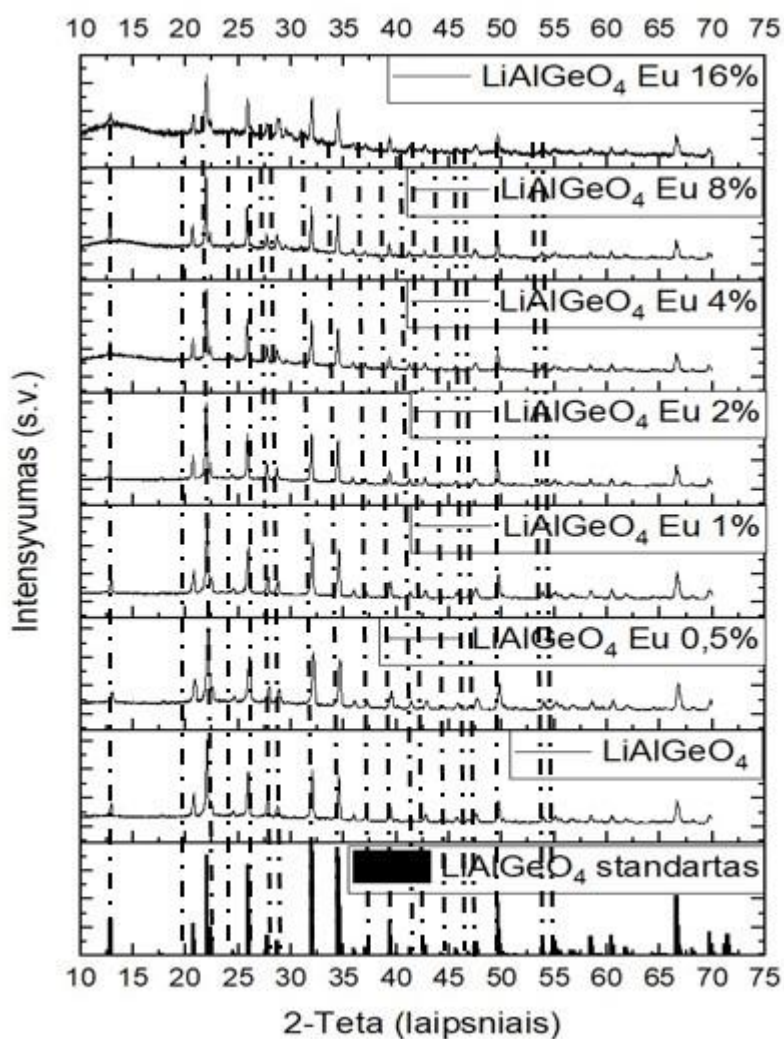
(Rigaku) Cu K α spinduliuotę ($\lambda = 1,5406 \text{ \AA}$). Matavimai buvo atlikti naudojant Bragg – Brentano geometriją 10°/min. Matavimai buvo atlikti 10–70° diapazone. Priemaišų identifikavimas buvo atliktas naudojant programinę įrangą „Match!“.

Sužadinimo ir emisijos spektrai buvo užregistruoti naudojant Edinburgh Instruments FLS980 spektrometrą, kuriame yra 450 W Xe lanko išlydžio lempa, fotodaugintuvas (Hamamatsu R928) ir veidrodinė optika milteliams analizuoti. Sužadinimo spektrai buvo pakoreguoti etaloniniu detektoriumi.

Rezultatai ir jų aptarimas

1 Susintetintų LiAlGeO₄ miltelių struktūros tyrimas

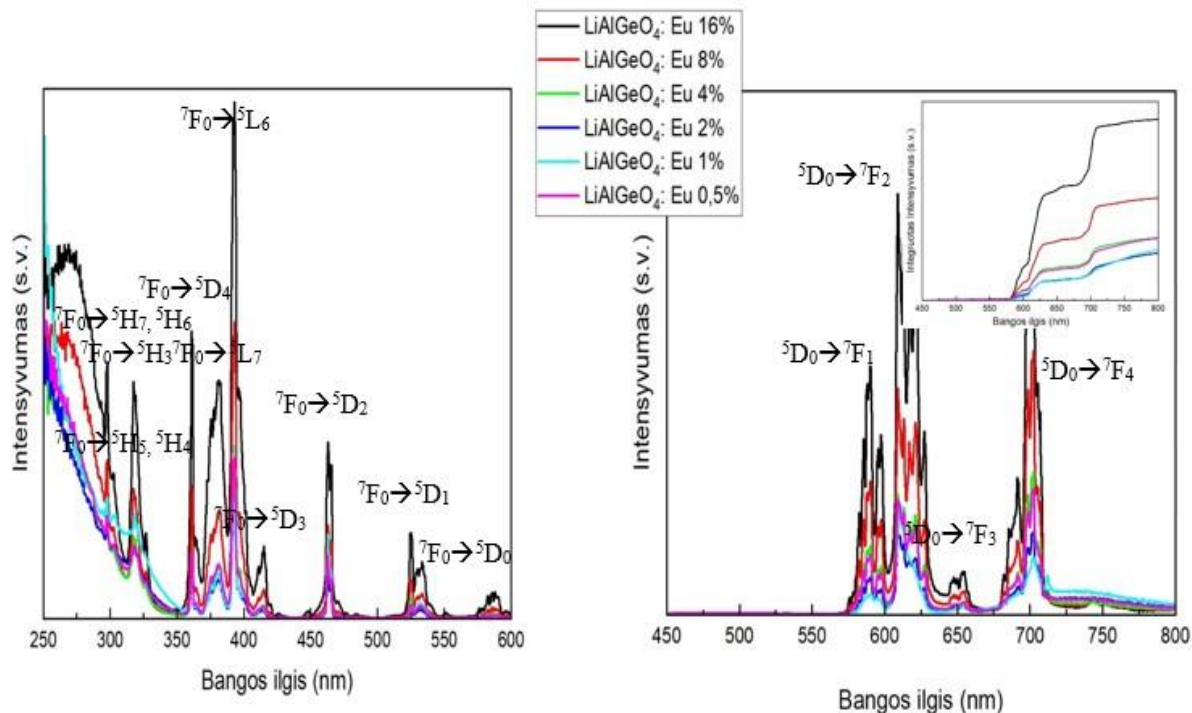
1 pav. pavaizduotos difraktogramos užrašytos LiAlGeO₄ mėginams. 1 pav. matome, kad visi mėginiai išskyrus LiAlGeO₄: Eu 16 % yra gryni ir atitinka standartinės LiAlGeO₄ smailės (PDF#96-810-4246). LiAlGeO₄:Eu 16 % difraktogramoje yra matomos priemaišų smailės prie 31 ir 34 laipsnių, kurios greičiausiai atsirado dėl europio pertekliaus junginyje.



1 pav. Susintetintų LiAlGeO₄ miltelių rentgeno spindulių difraktogramos. Juodos linijos žymi standartinę LiAlGeO₄ fazę (PDF#96-810-4246).

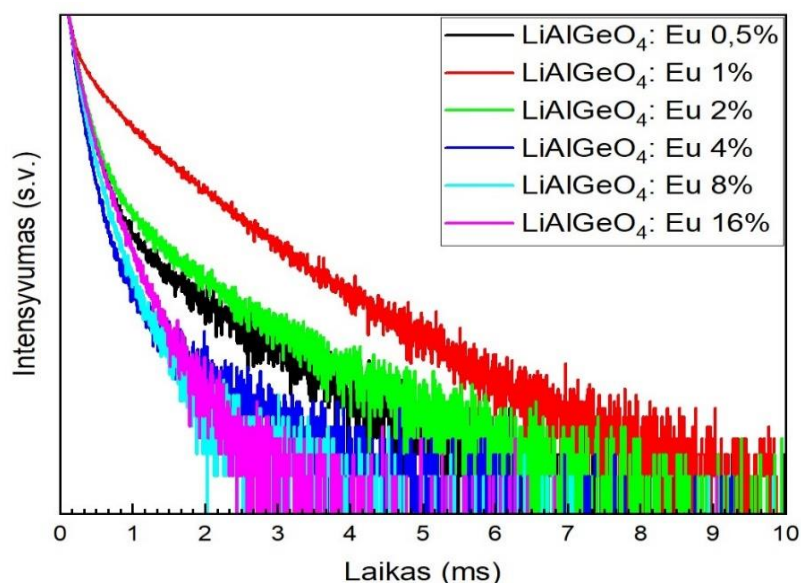
2 Susintetintų LiAlGeO₄:Eu miltelių liuminescencinių savybių tyrimai

Buvo atlikti mėginių liuminescencijos sužadinimo ir emisijos tyrimai, kurių rezultatai pateikti 2 paveiksle. Kaip matoma iš rezultatų, didžiausi sužadinimo ir emisijos intensyvumai nustatyti LiAlGeO₄:Eu 16% mėginyje.



2 pav. Kairėje – sužadavimo ($\lambda_{em} = 609$ nm) ir dešinėje – emisijos ($\lambda_{ex} = 393$ nm) spektras $\text{LiAlGeO}_4:\text{Eu}$. Dešinio paveiksluko kampe yra pavaizduotas integruotas emisijos intensyvumo spektras.

Intensyviausi perėjimai sužadavimo (kairiame) spektre yra ${}^7F_0 \rightarrow {}^5D_4$, ${}^7F_0 \rightarrow {}^5L_7$ ir ${}^7F_0 \rightarrow {}^5L_6$, o emisijos (dešiniame) spektre yra ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$ ir ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_4$ perėjimai. Kadangi europio atomo elektroninė konfigūracija yra $[\text{Xe}] 4f^7 6s^2$, tai jo trivalenčio jono Eu (III) konfigūracija yra $[\text{Xe}] 4f^6$. Lantanoidų jonuose gali vykti $4f^{n-1}d^1$ perėjimai ir krūvio pernaša. Ce^{3+} , Pr^{3+} , Tb^{3+} jonams yra būdingas $4f^{n-1}d^1$ perėjimas, o Eu^{3+} ir Yb^{3+} yra būdinga krūvio pernaša. Kadangi Eu^{3+} krūvio pernašos lygmenų absorbcijos energija yra didesnė už $4f$ lygmenų energiją, todėl vykstant krūvio pernašai vyksta $f \rightarrow f$ emisijos. Dėl kryžminės relaksacijos emisijos iš 5D_2 ir 5D_1 yra gesinami. ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$ emisija stebima dėl magnetinio dipolio perėjimų, o ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$ dėl elektrinio dipolio perėjimų. Taip pat, 14 pav. dešiniame kampe matomi yra emisijos smailių skilimai (dėl vieno ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$ arti viena kitos dvi emisijos smailės). Emisijos skilimo nesimato tik $\text{LiAlGeO}_4:\text{Eu}$ 1% mėginyje. Normaliais atvejais emisijos intensyvumas turėtų didėti iki tam tikros vertės, o tada mažėti (dėl koncentracinio gesinimo), bet šiuo atveju šiuo mažėjimo nestebime [1].



3 pav. $\text{LiAlGeO}_4:\text{Eu}$ liuminescencijos gyvavimo trukmių matavimai

Naudojant „Origin“ programinėje įrangoje esančią eksponentinio skilimo funkciją pavyko apskaičiuoti apytikres liuminescencijos gyvavimo trukmes LiAlGeO₄:Eu.

Programa skaičiavo pagal Marquardt-Levenberg eksponentinės degradacijos lygtį:

$$y = A_1 \cdot \exp(-x/t_1) + y_0, \quad (1)$$

kur y_0 - pradinis laikas, A_1 - liuminescencijos intensyvumas, t_1 - gyvavimo trukmė, x - liuminescencijos laikas.

1 lentelė. Liuminescencijos LiAlGeO₄:Eu gyvavimo trukmės

LiAlGeO ₄ :Eu		
Eu kiekis junginyje, %	gyvavimo trukmė t_1 , μ s	gyvavimo trukmė t_2 , μ s
0,5	140,21	889,19
1	188,32	949,75
2	143,51	934,08
4	102,49	464,00
8	102,91	296,65
16	112,41	317,94

Apskaičiuotos LiAlGeO₄:Eu liuminescencijos gyvavimo vertės parodo tą patį ką ir 3 pav. - ilgiausia liuminescencija pasižymi LiAlGeO₄:Eu 1%, o trumpiausia LiAlGeO₄:Eu 2% ir 4%.

Buvo atlikti mėginių liuminescencijos kvantinių našumų tyrimai, kurių rezultatai pateikti 2 lentelėje.

2 lentelė. LiAlGeO₄:Eu kvantinių našumų nustatymas

LiAlGeO ₄ :Eu	
Eu kiekis junginyje, %	kvantinis našumas, %
1	5,60
2	4,62
4	3,56
8	4,50
16	6,31

Šie matavimai parodo kokio Eu % kiekio LiAlGeO₄:Eu junginys turi didžiausia išspinduliuotų elektronų ir absorbuotų fotonų santykį, kas iš esmės parodo junginio liuminescencijos efektyvumą. Didžiausią kvantinį našumą turi LiAlGeO₄:Eu 16%, o mažiausią 4%.

Išvados

1. Panaudojus kietų fazių sintezės metodą susintetinti vienfaziai LiAlGeO₄:Eu mėginiai su 0,5, 1, 2, 4, 8, ir 16% Eu, o jų fazinis grynumas patvirtintas rentgeno difrakcine analize.
2. Ištyrus LiAlGeO₄:Eu mėginių liuminescencines savybes nustatyta, kad didžiausiu sužadinimo ir emisijos intensyvumu pasižymi LiAlGeO₄:Eu 16%.
3. Atlikus liuminescencijos kinetikos tyrimus nustatyta, kad ilgiausiomis liuminescencijos gesimo trukmėmis ($t_1=188,32 \mu$ s ir $t_2=949,75 \mu$ s) pasižymi LiAlGeO₄:Eu 1% mėginys, o didinant europio koncentraciją, gesimo trukmės mažėja.
4. Didžiausias kvantinis našumas nustatytas LiAlGeO₄:Eu 16% mėginyje ir jis siekė 6,31 %.

Padėka

Martynui Misevičiui už pagalbą darbe.

Literatūra

1. S. Shionoya, W. M. Yen, H. Yamamoto, Phosphor Handbook Second edition (2006) 222,232, https://books.google.lt/books/about/Phosphor_Handbook.html?id=I9O1K20-uo4C&redir_esc=y

FTO STIKLO ĖSDINIMO AGENTŲ ĮTAKA PAVIRŠIAUS SLUOKSNIO SUDĖČIAI IR SAVYBĖMS

Ričardas Kleinauskas, Asta Bronušienė, Ingrida Ancutienė

Fizikinės ir neorganinės chemijos katedra, Kauno technologijos universitetas, Radvilėnų pl. 19, LT-50254, Kaunas

rickle@ktu.lt

Įvadas

Fluoru-legiruotu alavo oksidu (FTO) padengto stiklo paviršiaus struktūra yra svarbi dedamoji, nulemianti Grėcelio saulės elemento efektyvumą. Elektrai laidaus stiklo ėsdinimas atliekamas siekiant padidinti jo paviršiaus plotą, būtent sukuriant tinkamą gylio ir formos duobutes [1], taip sumažinant fotonų refleksiją nuo paviršiaus bei didinant jų transmisiją [2].

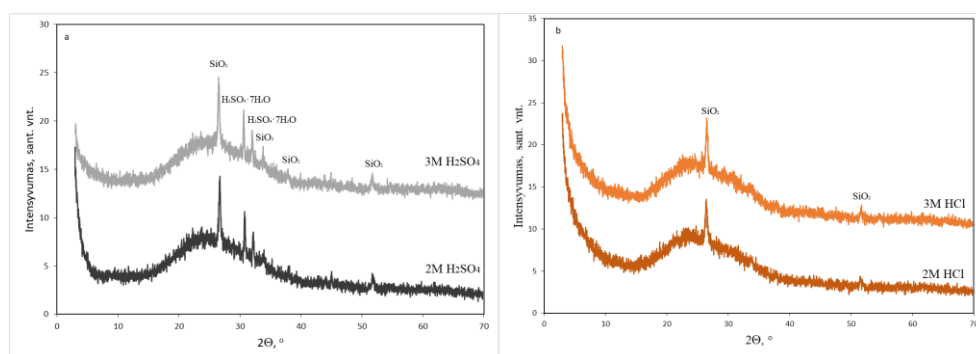
Darbo tikslas buvo parinkti tinkamiausią FTO stiklo ėsdinimo agentą ir nustatyti optimalias ėsdinimo sąlygas, atsižvelgiant į paviršiaus sluoksnio sudėtį ir savybes. Tyrimams kaip šlapiojo ėsdinimo agentai naudoti sieros ir druskos rūgščių tirpalai, tirtas jų poveikis paviršiaus sluoksnio skaidrumui ir laidumui, taip pat fazinei sudėčiai.

Tyrimo objektas ir metodika

Bandymams naudoti 20 mm x 15 mm dydžio 17 - 22 Ω varžos TEC 10 FTO stikliukai, pirkti iš Ossila.com. Pradžioje stikliukai buvo plaunami tekančia distiliuoto vandens srove, 10 min valomi acetone ultragarso vonelėje 45 °C temperatūroje, tada papildomai plaunami distiliuotu vandeniu ir džiovinami kambario temperatūroje. Ėsdinimui naudoti cinko milteliai, kurie buvo tolygiai paskirstomi ant stiklo paviršiaus, vėliau lašinami atitinkamai 2 M ar 3 M HCl ar H₂SO₄ tirpalai, kol skysta fazė apgaubė visą ant paviršiaus esantį cinko sluoksnį. Rūgščių tirpalai lašinami iki tol, kol baigiasi reakcija ir daugiau nebesiskiria vandenilio dujos. Po ėsdinimo FTO stiklai nuplaunami distiliuotu vandeniu, džiovinami, po to vizualiai įvertinamas jų skaidrumas, matuojamas laidumas elektra, atliekama Rentgeno spinduliuotės difrakcinė analizė.

Rezultatai ir jų aptarimas

Vizualiai įvertinus ėsdintus bandinius pastebėta, kad HCl tirpalais veikti stikliukai yra skaidrūs, o H₂SO₄ tirpalais veiktų stiklų paviršiuje stebimos pilkos spalvos apnašos. Po ėsdinimo visų stiklų paviršiai tapo nelaidūs elektra. Atlikus RSDA analizę gauti rezultatai (1 pav.) rodo, jog druskos rūgšties tirpalais ėsdintų stiklų paviršiuje stebimos tik nežymios SnO₂ fazės (5-467) smailės ties $2\Theta = 26,496$ ir $51,644^\circ$. Sieros rūgšties tirpalais ėsdintų stiklų rentgenogramose stebima daugiau smailių, kurios priskirtinos minėtam alavo dioksidui ties $2\Theta = 33,820$ ir $37,962^\circ$, tačiau atsiranda smailių ties $2\Theta = 30,687$ ir $31,989^\circ$, kurias galima priskirti ZnSO₄·7H₂O (22-1019).



1 pav. H₂SO₄ (a) ir HCl (b) tirpalais ėsdintų FTO stiklų RSDA rentgenogramos.

Įvertinus ėsdinto FTO stiklo paviršiaus sluoksnio skaidrumą, laidumą elektra ir fazinę sudėtį konstatuota, kad 2M HCl tirpalas yra tinkamesnis ėsdinimo agentas nei H₂SO₄.

Literatūra

1. Zhang, J., Han, J., Shi, Z., Ju, Y., Zhang, Z., & Gu, M. Fabrication and enhanced H₂O₂-sensing properties of the uniform porous FTO glasses with tunable pore sizes and densities. *Applied Surface Science*, **465**, 357–361 (2019).
2. Panek, P., Lipińskis, M., Ski, L., & Dutkiewicz, J. (n.d.). Texturization of multicrystalline silicon by wet chemical etching for silicon solar cells. *Journal of Materials Science*, **40**, 1459–1463 (2005).

KALCIO HIDROKSIAPATITŲ SAVYBIŲ MODIFIKAVIMAS HIDROTERMINĖS SINTEZĖS METU

Gabrielė Klydžiūtė¹, Eva Raudonytė-Svirbutavičienė^{1,2}, Laura Lukavičiūtė¹, Aldona Beganskienė¹,
Aleksėj Žarkov¹, Aivaras Kareiva¹

¹ Chemijos institutas, Chemijos ir geomokslų fakultetas, Vilniaus universitetas, Naugarduko g. 24, LT-03225
Vilnius, Lietuva

² Geologijos ir geografijos institutas, Gamtos tyrimų centras, Akademijos g. 2, LT-08412, Vilnius, Lietuva
gabriele.klydziute@chgf.stud.vu.lt

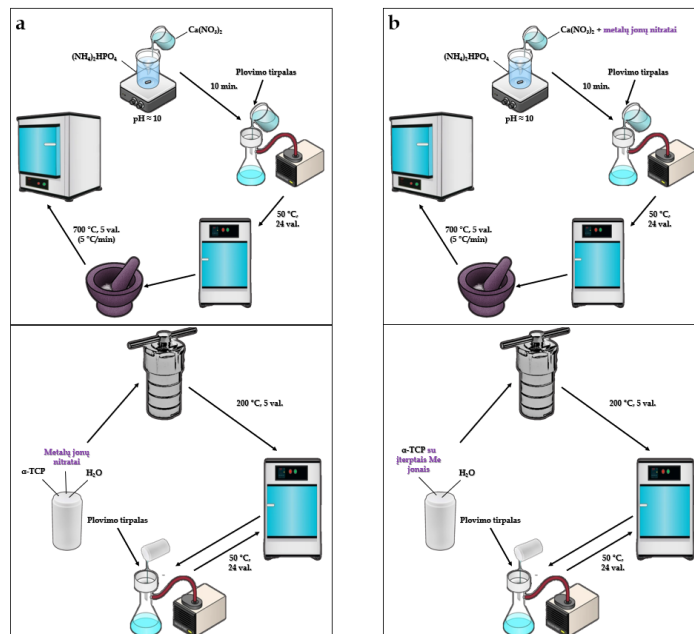
Įvadas

Pastaruoju metu vis didėja susidomėjimas biologiškai suderinamomis medžiagomis dėl savo neįprastų savybių ir gana plataus šių savybių pritaikymo spektro. Bene svarbiausia kalcio hidroksiapatito ($\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_3(\text{OH})_2$) panaudojimo sritis – medicina. Kalcio hidroksiapatitas naudojamas kaulų implantų dengimui, tokie implantai pasižymi geru biosuderinamumu, osteopralaidumu, osteointegracija ir biologiniu suaugimu su aplinkiniais audiniais [1, 2]. Šioms biomedicininėms, taip pat ir mechaninėms hidroksiapatitų (HAp) savybėms didelę įtaką daro jų morfologija, dalelių dydis, dispersiškumas, fazinė sudėtis, kristališkumo laipsnis, paviršiaus plotas bei poringumas. HAp savybių modifikavimas įmanomas jų sintezės metu keičiant reakcijos vykdymo sąlygas, tokiu būdu dar labiau praplečiant jo panaudojimo sritį.

Darbo tikslas - ištirti HAp savybių pokyčius, esant skirtingoms hidroterminės reakcijos vykdymo sąlygoms.

Tyrimo objektas ir metodika

HAp sintezei pirmtaku naudojami α -trikalčio fosfato (α -TCP) milteliai buvo paruošti nusodinimo metodu [3]. Pradinėmis medžiagomis naudojami kalcio nitrato tetrahidratas ir diamonio vandenilio fosfatas, kurie sumaišomi taip, kad Ca/P santykis būtų 1,5. Hidrolizės reakcija vykdoma hidroterminėmis sąlygomis ($120 - 230^\circ \text{C}$). Metalais pakeisti kalcio HAp gali būti ruošiami dvejais skirtingais būdais: metalų katijonus įterpiant į amorfinio $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)$ (ACP) struktūrą (pirmtako sintezės metu) arba hidroterminės reakcijos metu įvedant juos į vandeninę hidrolizės reakcijos vykdymo terpę. Schema iliustruojanti hidroterminę sintezę pirmtaku naudojant α -TCP pateikta 1 pav.



1 pav. Hidroterminė metalais pakeistų HAp sintezė: a) katijonus įvedant į vandeninę hidrolizės vykdymo terpę; b) katijonus įterpiant į ACP struktūrą pirmtako sintezės metu.

Pasirinkta katijonų (Mg^{2+} , Zn^{2+} , Cu^{2+}) koncentracija Ca-HAp - 1 mol %. Hidrolizės produktų fazės kristališkumas ir grynumas charakterizuojamas XRD analizės metodu, morfologija – SEM analizę.

Rezultatai ir jų aptarimas

Hidroterminės sintezės būdu gaunami metalais pakeisti HAp yra kristališki, faziškai grynai ir gaunami vienu žingsniu. Ca-HAp fazės sudėtis priklauso nuo hidroterminės reakcijos vykdymo sąlygų: pasirinkto laiko, temperatūros. HAp su į ACP struktūrą įterptais metalų jonais yra linkę turėti mažiau priemaišų lyginant su HAp, į kurių struktūrą metalų jonai pateko iš vandeninės hidrolizės vykdymo terpės. Į kalcio HAp struktūrą įvesti katijonai turi įtakos galutinio produkto morfologijai. Šio tyrimo rezultatai parodo, jog metalų jonai gali būti taikomi kaip HAp morfologiją kontroliuojantys priedai hidroterminės reakcijos metu.

Išvados

Šio tyrimo rezultatai parodo, jog metalų jonai gali būti taikomi kaip HAp morfologiją kontroliuojantys priedai hidroterminės reakcijos metu.

Literatūra

1. E. A. Ofudje, A. I. Adeogun, M. A. Idowu, S. O. Kareem, Synthesis and characterization of Zn-Doped hydroxyapatite: scaffold application, antibacterial and bioactivity studies. *Heliyon*, **5**, e01716 (2019).
2. S. Kuśnieruk, J. Wojnarowicz, A. Chodara, T. Chudoba, S. Gierlotka, W. Lojkowski, Influence of hydrothermal synthesis parameters on the properties of hydroxyapatite nanoparticles. *Beilstein J. Nanotechnol.*, **7**, 1586–1601 (2016).
3. L. Sinusaite, I. Grigoraviciute-Puroniene, A. Popov, K. Ishikawa, A. Kareiva, A. Zarkov, Controllable synthesis of tricalcium phosphate (TCP) polymorphs by wet precipitation: Effect of washing procedure. *Ceram. Int.*, **45**, 12423–12428 (2019).

MIŠRIŲ SIDABRO OKSIDO-SELENIDO SLUOKSNIŲ INOVATYVIOS PES/PVC TEKSTILĖS PAVIRŠIUJE NUSODINIMAS IR TYRIMAS

Henrieta Markevičiūtė¹, Valentina Krylova¹

¹ Kauno technologijos universitetas, Radvilėnų pl. 19, LT-50254 Kaunas, Lietuva
henrieta.markeviciute@ktu.edu

Įvadas

Spartus gyventojų skaičiaus augimas yra neatsiejamas nuo didėjančių energijos sąnaudų. Kadangi pagrindinio energijos šaltinio iškastinio kuro atsargos senka, didelis dėmesys skiriamas atsinaujinančių energijos šaltinių vystymui. Šiuo metu didžiąją dalį rinkos užima kristalinio silicio saulės elementai, tačiau silicio apdorėjimas yra labai brangus bei sudėtingas procesas. Todėl mokslininkai ieško pigesnių alternatyvų silicio saulės elementams. Neorganiniai puslaidininkiai yra perspektyvesni už organinius analogus, nes jų laidumas yra pakankamai aukštas, dažniausiai jie yra gerokai pigesni ir jiems būdinga platesnė šviesos spektro absorbcijos sritis [1]. Gerais kandidatais gali būti neorganiniai p-tipo Ag_2O ir n-tipo Ag_2Se puslaidininkiai, gauti nesudėtingomis reakcijomis. Sudėtiniai IB-VIA grupių puslaidininkiai lyginant su paprastaisiais puslaidininkiais turi privalumų tarp fotovoltinių medžiagų dėl platesnio fizinių, elektrinių bei optinių savybių diapazono, turi didelį absorbcijos koeficientą, yra termostabilūs [2], jų draudžiamosios energijos juostos plotis kinta nuo 0,8 iki 2,0 eV, kadangi, priklausomai nuo sintezės sąlygų, jie gali būti tiek p, tiek ir n tipo puslaidininkiais [3]. Anksčiau neorganinių puslaidininkių sluoksniai buvo dengiami ant stiklo substratų, perovskito paviršių ir įvairių organinių polimerinių medžiagų. Šiuo metu didelių išorinių pastatų dengimui vis plačiau naudojama architektūrinė tekstilė (AT). Derinant AT mechaninį lankstumą, atsparumą atmosferos poveikiui ir cheminėms medžiagoms su optinėmis ir funkcinėmis neorganinių puslaidininkių savybėmis, atsiveria galimybė sukurti unikalius, lanksčius bei lengvus hibridinius saulės elementus.

Darbo tikslas – architektūrinės tekstilės paviršiuje nusodinti sidabro oksido ir sidabro selenido sluoksnius ir ištirti gautų kompozitų kristalinę struktūrą ir fazinę sudėtį, paviršiaus morfologiją bei optines savybes.

Tyrimo objektas ir metodika

Ag_2Se ir Ag_2O nusodinti AT matricoje. Eksperimentams naudoti 2×6 cm dydžio, 0,53 mm storio AT (poliesterinis audinys (PES), padengtas polivinilchloridu (PVC) su įterptais TiO_2 ir CaCO_3 užpildais) bandiniai, tankis 640 g/m^2 . Siekiant gauti geresnį nusodintų sluoksnių sukibimą su AT, jos paviršius iš pradžių ėsdinamas $\text{H}_2\text{SO}_4/\text{H}_3\text{PO}_4/\text{CrO}_3$ (tūrių santykis 1:1:0,5) tirpale. Visi tirpalai paruošti naudojant distiliuotą vandenį bei analizinio grynumo reagentus. Eksperimentiniu būdu nustatyta tirpalų koncentracija bei jų maišymo santykis ir bandinių išlaikymo juose trukmė.

Ag_2Se ir Ag_2O nusodinimui naudotas nuoseklosios joninio sluoksnio adsorbcijos ir reakcijos metodas. AT/ Ag_2Se kompozitams gauti AT bandiniai iš pradžių įmerkti į reakcijos indą, užpildytą 0,1 M AgNO_3 tirpalu, o po to į reakcijos indą, užpildytą 0,05 M Na_2Se tirpalu. Tirpalų temperatūra 20 ± 1 °C, vieno ciklo trukmė – 4 h. Ciklų skaičius kito nuo 1 iki 6. AT/ Ag_2Se - Ag_2O kompozitams gauti atrinkti AT/ Ag_2Se bandiniai po 6 ciklų ir 0,1 M AgNO_3 bei 1 M NaOH tirpalai. Tirpalų temperatūra 20 ± 1 °C, vieno ciklo trukmė – 48 h. Ciklų skaičius kito nuo 1 iki 5. Gauti kompozitai pirmiausia nuplaunami vandentiekio vandeniu, po to distiliuotu vandeniu, išdžiovinami ore ir iki analizės laikomi eksikatoriuje virš CaCl_2 .

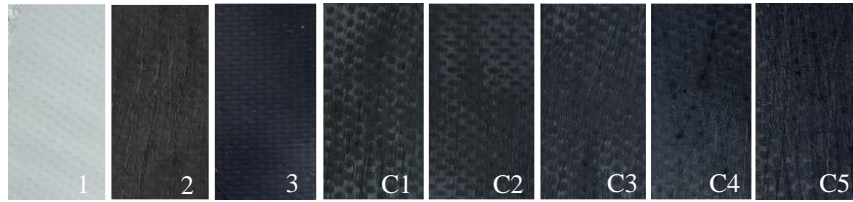
AT ir gautų kompozitų paviršiaus topografijos vaizdinimas atliktas naudojant atominių jėgų mikroskopiją (AJM), „NanoWizard®3 NanoScience“ mikroskopu (JPK Instruments).

Bandinių kristalinė struktūra ir fazinė sudėtis ištirta naudojant rentgeno spinduliuotės difrakcinę analizę (RSDA), „D8 Advance“ (Bruker AXS) difraktometru, CuK_α ($\lambda = 0.154178 \text{ nm}$) spinduliuotė.

Optinių savybių tyrimas atliktas naudojant ultravioletinę-regimąją spektroskopiją (UV-Reg). UV-Reg difuzinio atspindžio spektrai buvo užfiksuoti UV-Vis spektrofotometru „Lambda 35“. Matavimai užrašyti 380-1100 nm bangos ilgių intervale.

Rezultatai ir jų aptarimas

AT ir gautų kompozitų nuotraukos pateiktos 1 pav. Matyti, kad Ag_2Se - Ag_2O sluoksniais padengtų bandinių spalva, didėjant dangų nusodinimo ciklų skaičiui, tamsėja dėl didesnio nusodintų sluoksnių storio.



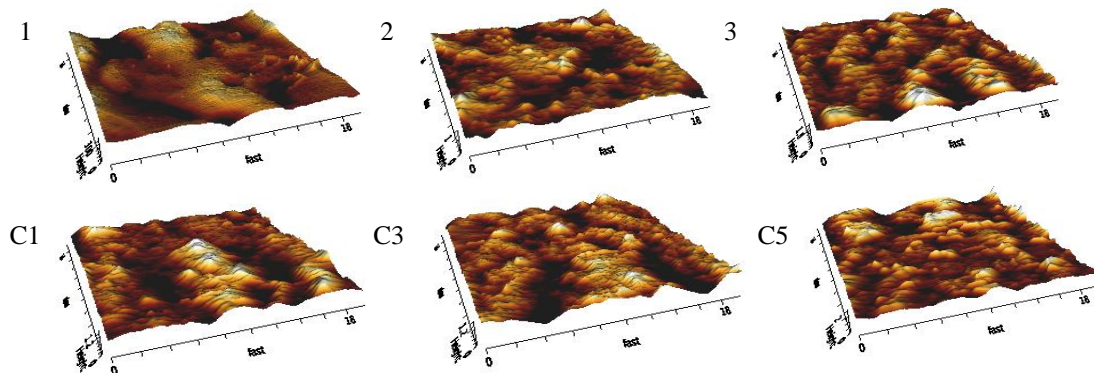
1 pav. Bandinių nuotraukos. Bandinių žymėjimas pateiktas 1 lentelėje

AJM kiekybiškai įvertintas kompozitų paviršiaus vidutinis aukštis Z_{mean} , vidutinis šiurkštumas R_a , vidutinis kvadratinis šiurkštumas R_q ir „iškilumo į įdubą“ šiurkštumas R_t bei vizualizuota bandinių paviršiaus tekstūra. 2 pav. parodyti bandinių 3D topografiniai vaizdai, o išmatuoti topografiniai parametrai pateikti 1 lentelėje.

1 lentelė. Bandinių paviršiaus morfologijos parametrai ir draudžiamosios energijos juostos pločio vertės

Bandinio žymėjimas	Z_{mean} , nm	R_a , nm	R_q , nm	R_t , nm	E_g eV
1 - AT	218	31,72	39,79	220,8	3,01
2 - AT/Ag ₂ Se-6c	573	92,40	118,1	606,4	1,84
3 - AT/Ag ₂ O-6c	1030	206,6	272,2	1177	1,80
C1 - AT/Ag ₂ Se-Ag ₂ O-1c	845	186,5	236,5	1058	1,75
C3 - AT/Ag ₂ Se-Ag ₂ O-3c	710	134,0	179,9	959,8	1,78
C5 - AT/Ag ₂ Se-Ag ₂ O-5c	1110	121,0	165,1	739,8	1,80

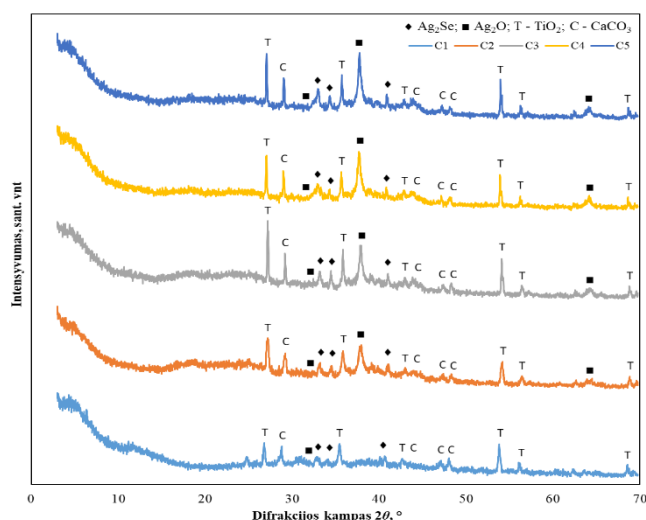
Iš gautų bandinių 3D topografinių vaizdų matyti, kad Ag₂Se-Ag₂O sluoksniai pasižymi grūdėtu paviršiumi. Grūdelių dydis, kaip ir sluoksnių šiurkštumas priklauso nuo Ag₂Se-Ag₂O sluoksnių nusodinimo ant AT/Ag₂Se ciklų skaičiaus. Po 1 ciklo AT/Ag₂Se bandinio panardinimo į AgNO₃ ir NaOH, nusodintas Ag₂Se-Ag₂O sluoksnis nelygus, sudarytas iš netaisyklingų skirtingų formų bei dydžių grūdelių, kurie susilieja ir sudaro aglomeratus. Po 3 ciklų, stebimas mažesnių aglomeratų augimas. Padidėjus ciklų skaičiui iki 5, matyti, kad buvusios gilios įdubos užsipildė pavieniais grūdelių formos kristalitais bei iš jų sudarytais mažais aglomeratais.



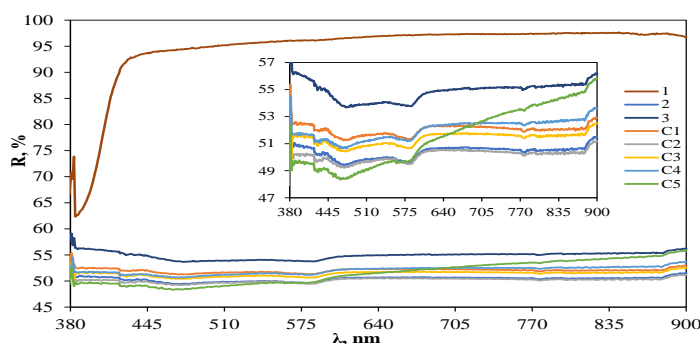
2 pav. Bandinių 3D topografiniai vaizdai. Bandinių žymėjimas pateiktas 1 lentelėje

AT RSDA kreivėje (3 pav.) nustatyta PES/PVC polimerams priskirtina viena plati smailė ties $2\theta = 18,50^\circ$. Visos kitos difrakcijos smailės priskirtos AT užpildams: ties $2\theta = 27,51^\circ, 36,14^\circ, 41,32^\circ, 54,42^\circ$ ir $56,72^\circ$ smailės priskirtos tetragonaliniam rutilui TiO₂ (JCPDF No. 84-1284), o smailės ties $2\theta = 29,59^\circ, 39,53^\circ, 43,29^\circ, 47,65^\circ$ ir $48,61^\circ$ priskirtos romboedriniam kalcitui CaCO₃ (JCPDF No. 72-1651). Gautų kompozitų rentgenogramose nustatyta keletas naujų difrakcijos smailių: ties $2\theta = 32,70^\circ, 37,90^\circ$ ir $65,49^\circ$ priskirtos kubinės struktūros Ag₂O (JCPDF No. 12-0793), o smailės ties $2\theta = 33,42^\circ, 34,72^\circ, 41,31^\circ$ priskirtos ortorombinės struktūros Ag₂Se (JCPDF No.071-2410).

AT ir kompozitų UV-Reg difuzinio atspindžio spektrai parodyti 4 pav. Nepadengtos AT atspindys staigiai padidėja iki 89 % nuo 383 iki 419 nm ir tada monotoniškai pasiekia beveik pastovią apie 97 % vertę, esant 627 nm. Tokia didelė atspindžio vertė rodo, kad nepadengta AT atspindi saulės spinduliuotę regimajame spektre.



3 pav. AT/Ag₂Se-Ag₂O kompozitų rentgenogramos. Bandinių žymėjimas pateiktas 1 lentelėje



4 pav. Bandinių difuzinio atspindžio spektrai. Bandinių žymėjimas pateiktas 1 lentelėje

Ag₂Se-Ag₂O sluoksniais padengta tekstilė yra juodos spalvos, o tai lemia gautų kompozitų atspindžio spektrų intensyvumo sumažėjimą plačiame diapazone nuo 380 iki 900 nm. Bandinių draudžiamosios energijos juostos pločiai apskaičiuoti iš UV-Reg difuzinio atspindžio spektrų, taikant Kubelka-Munk metodą [4]. Tuo tikslu braižomi $(h\nu F)^2 = f(h\nu)$ grafikai. Gautos vertės pateiktos 1 lentelėje.

Išvados

1. Nustatytos optimalios Ag₂Se ir Ag₂O sluoksnių ęsdintos AT paviršiuje sudarymo sąlygos.
2. AJM metodu nustatyta, kad didėjant Ag₂O nusodinimo ciklų skaičiui sumažėja kompozitų paviršiaus šiurkštumo parametrai.
3. RSDA identifikuotos kubinės struktūros Ag₂O ir ortorombinės struktūros Ag₂Se smailės.
4. UV-Reg spektroskopijos metodu nustatyta, kad AT draudžiamosios energijos juostos plotis (E_g) sudaro 3,01 eV. Kintant Ag₂O nusodinimo ant AT/Ag₂Se ciklų skaičiui E_g sumažėja iki $1,79 \pm 0.05$ eV.

Padėka

Mokslinis tyrimas finansuotas Europos socialinio fondo lęšomis pagal priemonę Nr. 09.3.3-LMT-K-712-25 „Mokslininkų, kitų tyręjų, studentų mokslinės kompetencijos ugdymas per praktinę mokslinę veiklą“.

Literatūra

1. M. Hatamvand, et al., Recent advances in fiber-shaped and planar-shaped textile solar cells. *Nano energy*, **71**, 104609 (2020).
2. P. Roy, et al., Crystalline ZnS thin films by chemical bath deposition method and its characterization. *Thin solid films*, **515(4)**, 1912-1917 (2006).
3. A. Ehrmann, T. Blachowicz, Recent coating materials for textile-based solar cells. *AIMS materials science*, **6(2)**, 234-251 (2019).
4. L. Jatautė, et al., Ag-In-Se films on flexible architectural textiles as efficient material for optoelectronics applications: A preliminary study. *Thin solid films*, **721**, 138566 (2021).

MAŽO BAZIŠKUMO KALCIO SILIKATŲ SINTEZĖ IR JŲ KIETĖJIMAS CO₂ APLINKOJE

Laurynas Mažukna¹, Raimundas Šiaučiūnas².

¹ Kauno Technologijos Universitetas
² K. Donelaičio g. 73, LT-44249 Kaunas
laurynas.mazukna@ktu.lt

Įvadas

Cementas yra antras (pirmas – vanduo) Žemės gyventojų dažniausiai naudojamas produktas, o jo 1 t gamybos metu į aplinką išmetama 0,9 t CO₂ dujų. Mokslinė bendruomenė intensyviai ieško būdų, kaip sumažinti šių dujų emisiją ir neigiamą cemento gamybos poveikį aplinkai [1]. Nors pastaraisiais dešimtmečiais buvo pasiūlyta nemažai novatoriškų sprendimų, tačiau naudojamų priemonių, tokių kaip klinkerio priedai, alternatyvusis kuras ir (arba) energijos sąnaudų optimizavimas, nepakanka reikiamam CO₂ emisijų lygiui pasiekti. Taigi vienas pagrindinių tikslų – ieškoti alternatyviųjų cementinių medžiagų, turinčių mažesnę CO₂ pėdsaką nei įprastinis cementas [2,3]. Vienas perspektyviausių metodų yra maža-kalkių silikatinis cementų gamyba. Jų sintezei reikia mažesnio karbonatinių žaliavų kiekio, o degimo temperatūra daug žemesnė, todėl į aplinką išmetama gerokai mažiau CO₂ dujų. Tokie rišikliai labiau tausoja aplinką ir dėl kietėjimo CO₂ aplinkoje – taip surišamos CO₂ dujos į stabilius karbonatus betono struktūroje. Dėl tokių efektyvių karbonizacijos technologijų diegimo cementinės medžiagos gali tapti vienu didžiausių CO₂ šalinimo ir izoliavimo objektų.

Rankinitas – Ca₃Si₂O₇ – yra mažabazis kalcio silikatas, kuris gali būti panaudotas kaip alternatyvioji rišamoji medžiaga. Jo CaO/SiO₂ molinis santykis yra kone dvigubai mažesnis nei portlandcemenčio. Taip pat mažesnės kuro ir energijos sąnaudos, nes rankinitas gaunamas ~200 °C žemesnėje temperatūroje nei cemento klinkeris. Degant iš prekursoriaus, kilchoanito, kuris bus susintetintas hidroterminėse sąlygose, jo susidarymo temperatūrą tikimasi sumažinti dar daugiau, iki 900–1100 °C [4]. Esamos gamybos technologinės linijos yra tinkamos ir galėtų būti naudojamos be jokių esminių pakeitimų. Kadangi kalcio silikatai gali būti sintetinami iš įvairių žaliavų, ekonomiškai naudingiausia naudoti vietines žaliavas. Tiek klinties, tiek SiO₂ turinčių žaliavų Lietuvoje yra pakankamai.

Rankinitas hidrauliškai yra neaktyvus ir kietėja tik CO₂ aplinkoje. Susidaro itin patvari kalcio karbonato ir silikagelio mikrostruktūra. Kadangi karbonizaciją lemia difuzijos procesai, kietėjimo eiga priklauso nuo daugelio parametrų: CO₂ slėgio, išlaikymo trukmės, drėgmės kiekio, betono paruošimo ypatumų ir kt. Visus juos svarbu išnagrinėti ir tarpusavyje suderinti.

Tyrimo objektas ir metodika

Darbe naudotos šios SiO₂ turinčios gamtinės žaliavos: *Kertupio telkinio* ilitinis molis, *UAB Granitas* granito apdorojimo atsijos, *UAB Matuizų dujų silikatas* akytojo autoklavinio betono atlieka ir *AB Anykščių kvarcas* flutuotas kvarcinis smėlis. CaO turinčios gamtinės žaliavos: *Karpėnų telkinio* klintis, *Juodžių telkinio* kreidos mergelis ir *Lhoist Bukowa Sp.* (Lenkija) kalkės. Jų cheminė sudėtis pateikta 1 lentelėje. Visos žaliavos buvo išdžiovinamos 100 ± 1 °C temperatūroje ir sumaltos iki savitojo paviršiaus ploto, kuris nurodytas 2 lentelėje.

1 lentelė. Naudotų žaliavų oksidinė sudėtis, masės %

Žaliava	SiO ₂	CaO	Al ₂ O ₃	K ₂ O	Na ₂ O	MgO	Fe ₂ O ₃	SO ₃	Kiti	K.n.
Kertupio molis	46,6	8,60	15,20	4,51	0,50	3,42	7,05	0,11	0,35	13,66
Granito atsijos	56,96	4,02	14,75	3,93	3,33	2,76	6,85	0,20	2,85*	4,35
AAB atlieka	41,3	33,8	2,86	0,94	0,27	1,14	1,49	3,76	0,47	13,96
Kvarcinis smėlis	99,5	–	–	–	–	–	–	–	0,26	0,24
Klintis	2,02	47,95	0,71	0,17	–	3,94	1,15	0,23	0,57	43,26
Kreidos mergelis	3,72	51,87	0,87	0,12	–	0,29	0,42	0,10	0,62	41,99

2 lentelė. Žaliavų savitasis paviršiaus plotas

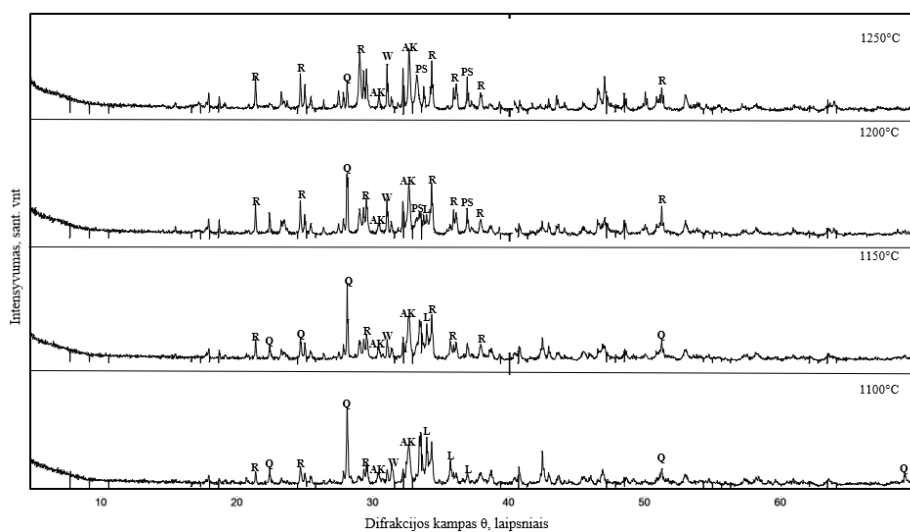
Žaliava	Kertupio molis	Granito atsijos	AAB atlieka	Kvarcinis smėlis	Klintis	Kreidos mergelis	Kalkės
Savitasis plotas m ² /kg	481,3	671,8	718,7	523,0	547,0	970,0	650,0

Iš pradinių žaliavų buvo paruošti 7 mišiniai su rankinito stecheometrija atitinkančiu moliniu santykiu $\text{CaO/SiO}_2 = 1,5$. Jie homogenizuoti įrenginiu „Turbula Type T2F“ (Šveicarija), užmaišyti ~20 % distiliuoto vandens, suformuotos ~15 mm skersmens granulės, kurios išdžiovintos iki pastovios masės. Jos buvo išdegtos 1100 °C, 1150 °C, 1200 °C ir 1250 °C temperatūroje krosnyje „Nabertherm LHT 08/16“ (Vokietija), izoterminio išlaikymo trukmė – 45 min. Gauti produktai sumalti planetariniu-vibraciniu malūnu „Fritsch Pulverisette 9“ (Vokietija) ir persijoti per sietą su 80 μm dydžio akelėmis.

Žaliavos bei susintetinti junginiai analizuoti šiais metodais: Rentgeno spinduliuotės fluorescencine ir difrakcinė analize, vienlaike terminė analize, granulimetrine analize, o taip pat nustatyti jų savitojo paviršiaus plotas, tankis ir kaitmenys.

Rezultatai ir jų aptarimas

Kreidos mergelio ir AAB atliekos mišinyje 1100–1150 °C temperatūroje susidaro tikslinis junginys, rankinitas $\text{Ca}_3(\text{Si}_2\text{O}_7)$ (1 pav.). Tačiau smalių intensyvumas RSDA kreivėje yra mažas. Kartu susidaro ir kiti kalcio silikatai, volastonitas CaSiO_3 ir larnitas Ca_2SiO_4 . Žaliavose esantis MgO ir Al_2O_3 yra sujungiami į akermanitą $\text{Ca}_2\text{Mg}_{0,75}\text{Al}_{0,5}\text{Si}_{1,75}\text{O}_7$, o dalis kvarco dar nesureaguoja. Padėtis pasikeičia bandinius išdegus prie 1200–1250 °C: gerokai padidėja rankinito ir volastonito kreivių intensyvumas, larnito – sumažėja, o kvarco lieka tik pėdsakai. Taigi, mergelio–AAB atliekos mišinyje susidaro rankinitas ir jis tinka CO_2 aplinkoje kietėjančiam cementui gaminti.



1 pav. Kreidos mergelio ir AAB atliekos mišinio degimo prie 1100–1250 °C produktų RSDA kreivės. Žymenys: R – rankinitas, W – volastonitas, AK – akermanitas, Q – kvarcas, PS – pseudovolastonitas, L – larnitas

Kalkių ir AAB atliekos mišinyje procesai vyksta analogiškai. Kaip ir mišinyje su kreidos mergeliu, rišamąją medžiagą reikia degti 1250 °C temperatūroje: susidariusio rankinito difrakcinės smailės yra intensyvios, o larnito – vos pastebimos. Taigi, nežiūrint, kokia karbonatinė žaliava naudojama, AAB atlieka tinka CO_2 aplinkoje kietėjančiai rišamajai medžiagai gaminti.

Kreidos mergelio ir kvarcinio smėlio mišinyje, Anykščių kvarcinis smėlis dėl savo mažo reakcingumo rankinito sintezei netinka. Jo sureagavimo laipsnį galima būtų padidinti smulčiau sumalus arba pakėlus degimo temperatūrą, tačiau ekonomiškai tai yra nepatrauklu – geriau ieškoti kitų žaliavų.

Kalkių ir kvarcinio smėlio mišinyje, gaunami larnitas, volastonitas bei pseudovolastonitas. Visi šie junginiai karbonizuojasi, todėl, neturint tinkamesnių žaliavų, kvarcinis smėlis kartu su kalkėmis gali būti naudojamas rišamajai medžiagai gaminti.

Klinties ir kvarcinio smėlio mišinyje, kalcio silikatų susidarymo eiga, mineralinė sudėtis ir stabilus egzistavimo temperatūros intervalas priklauso ne tik nuo žaliavų prigimties, jų dispersiškumo, mišinio sudėties, sintezės temperatūros, bet ir nuo priemaišų buvimo. Pagrindiniai susidare junginiai yra periklazas, kalcio oksidas, larnitas, bredigitas, akermanitas, kristobalitas.

Klinties su Kertupio telkinio molio mišinyje, degant, gaunamų produktų mineralinė sudėtis praktiškai nekinta visame tirtame temperatūrų intervale. Vyraujantis junginys yra akermanitas, o šio junginio susidarymas praktiškai neįtakoja reaguojančio mišinio CaO/SiO₂ santykio

Klinties ir granito apdorojimo atsijų mišinyje, granito apdorojimo atsijos CO₂ aplinkoje kietėjantiems cementams gaminti netinka, kadangi granito atsijose yra per didelis priemaišų kiekis.

Reziumuojant, galima pasakyti, kad kalcio silikatų sintezei tinkamų karbonatinių žaliavų Lietuvoje yra pakankamai. Be to, galima naudoti iš Lenkijos, „Lhoist Bukowa Sp.“ įmonės importuojamas aukštos kokybės kalkes.

Bandinių karbonizacijos tyrimams pasirinkome iš kalkių–AAB atliekos susintetintą rišamąją medžiagą. Iš jos ir standartinio smėlio mišinio (1:3) 12,5 kN jėga buvo supresuoti Ø36×36±1 mm dydžio cilindrai. Jie kietinti autoklave 25, 35 ir 45 °C temperatūroje esant 15 bar 99,9 % CO₂ slėgiui. Gauti stiprio gniuždant rezultatai pateikti 3 lentelėje.

3 lentelė. Kalkių–AAB atliekų stipriai gniuždant

Rodiklis	Mišinio v/c, kai temperatūra – 25 °C									Temperatūra, °C kai v/c = 0,30					
	0,2			0,25			0,30			35			45		
Stipris gniuždant, MPa	15,56	11,51	12,12	15,86	9,24	13,45	14,31	15,44	13,08	11,60	14,60	10,86	11,32	10,47	12,26

Rezultatai rodo, jog iš smėlio ir kalkių–AAB atliekos suformuotų cilindų stipriai gniuždant yra ganėtinai maži.

Išvados

1. Iširtos SiO₂ turinčių Lietuvos gamtinių žaliavų: *Kertupio telkinio* (Kaunas) ilitinio molio ir *AB Anykščių kvarcas* flotuoto kvarcinio smėlio (Anykščiai), o taip pat technogeninių produktų: *UAB Granitas* granito apdorojimo atsijų (Kaunas) bei *UAB Matuizų dujų silikatas* akytojo autoklavinio betono atliekos bei CaO turinčių gamtinių žaliavų: *Karpėnų telkinio* (Naujoji Akmenė) klinties, *Juodžių telkinio* (Vilniaus raj.) kreidos mergelio bei *Lhoist Bukowa Sp.* (Lenkija) cheminė, mineralinė bei granulimetrinė sudėtys. Nustatyta, kad visos šios žaliavos potencialiai yra tinkamos aukšta temperatūrinei kalcio silikatų sintezei.
2. Kreidos mergelio arba kalkių ir autoklavinio akytojo betono atliekos mišiniuose (molinis santykis CaO/SiO₂ = 1,5) 1100–1250 °C temperatūros intervale susidaro tikslinis junginys, rankinitas, Jis produkte vyrauja, tačiau nėra vienintelis, o egzistuoja kartu su vienbaziais kalcio silikatais ir akermanitu. Kadangi šių priemaišų nėra daug, todėl kreidos mergelio/kalkių–AAB atliekos mišiniai tinka CO₂ aplinkoje kietėjančiai rišamajai medžiagai gaminti.
3. Parenkant žaliavas bevandenių kalcio silikatų sintezei, reikia atkreipti dėmesį į MgO kiekį jose, nes šis oksidas degimo metu sudaro kalcio magnio aliumosilikatus – akermanitą ir bredigitą. Susidarant pastarajam junginiu, 1 g MgO sujungia 9,73 g CaO ir 5,96 g SiO₂, t.y. 1,63 karto daugiau CaO, nei SiO₂. Dėl šios priežasties sumažėja reaguojančio mišinio molinis CaO/SiO₂ santykis ir jis nebeatitinka rankinito stecheometrijos (CaO/SiO₂ = 1,5).
4. Kalcio silikatų susidarymo eiga, mineralinė sudėtis ir stabilus egzistavimo temperatūros intervalas priklauso ne tik nuo žaliavų prigimties, jų dispersiškumo, mišinio sudėties, sintezės temperatūros, bet ir nuo priemaišų buvimo. Net ir nedideli jų kiekiai, 1–3 %, gali iš esmės pakeisti aukšta-temperatūrinių reakcijų seką ir gaunamų produktų sudėtį.
5. Iš rankinito ir smėlio mišinių galima gaminti CO₂ aplinkoje kietėjančius betonus, kurių stipris gniuždant yra analogiškas, kaip ir plačiai statybose naudojamų sieninių gaminių – silikatinių plytų ar blokų.

Literatūra

1. E. Benhelal, *et al.* Global strategies and potentials to curb CO₂ emissions in cement industry, *J. Clean. Prod.* 51 (2013) 142–161, <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2012.10.049>.
2. Habert, G. (2013). Environmental impact of Portland cement production. *Eco-Efficient Concrete*, 3–25. doi:10.1533/9780857098993.1.3
3. N. Chatziaras, *et al.* Use of waste derived fuels in cement industry: a review, *Manag. Environ. Qual.* 27 (2) (2016) 178–193, <https://doi.org/10.1108/MEQ-01-2015-0012>.
4. E. Benhelal, *et al.* A novel design for green and economical cement manufacturing, *J. Clean. Prod.* 22 (1) (2012) 60–66, <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2011.09.019>.

KRAKMOLO PRIEDO ĮTAKA GRANULIUOTO IR BORU PRATURTINTO AMONIO DIHIDROFOSFATO SAVYBĖMS

Klaudija Krasauskaitė, Edvinas Meizys, Rasa Šlinkšienė

Kauno technologijos universitetas, Radvilėnų pl. 19, 50254 Kaunas, Lietuva
edvinas.meizys@ktu.edu

Įvadas

Sparčiai didėjantis gyventojų skaičius pasaulyje, tačiau nedidėjantys dirbamos žemės plotai sudaro sunkumų apsirūpinant maistu. Todėl žemės ūkio sektoriaus darbuotojai siekia užauginti kuo didesnę derlių laikantis mažiausių kaštų ir tvarumo politikos. Aprūpinus augalą tik pagrindinėmis maistinėmis medžiagomis negalima tikėtis gausaus ir kokybiško derliaus, todėl labai svarbus yra mikroelementų (ME) naudojimas. Agrocheminis ir fiziologinis ME vaidmuo augalo vystymosi procese labai svarbus ir daugiareikšmis. Mikroelementų reikšmę augalų gyvybiniam procesams lemia jų atomų sandara. Daugelio ME atomų orbitose elektronų skaičius yra nelyginis, dėl to jie lengvai prisijungia arba atiduoda elektronus ir cheminėse reakcijose yra aktyvūs katalizatoriai. Efektyviausias ir ekonomiškiausias mikroelementų naudojimo būdas yra jų įvedimas į pagrindinių trąšų sudėtį. Mikroelementai gali būti įterpiami įvairiose trąšų gamybos stadijose, tačiau vienas paprasčiausių – įterpimas trąšų granuliavimo metu. Dažniausiai granuluotam produktui gauti naudojami įvairūs rišikliai, kurie skatina aglomeracijos procesą, pagerina granulių savybes. Rišiklis turi būti parenkamas taip, kad granuluotam produktui būtų suteikiama nauja reikalinga išorinė forma ir geresnės fizikinės cheminės savybės, o tuo pačiu produktas būtų draugiškas aplinkai [1, 2].

Todėl šio darbo tikslas – ištirti bulvių krakmolo priedo įtaką granuluoto ir boru praturtinto amonio dihidrofosfato savybėms.

Tyrimo objektas ir metodika

Tyrimai atlikti 2021 m. trąšų technologijos laboratorijoje, esančioje KTU Cheminės technologijos fakultete. Šiame darbe naudotas kristalinis amonio dihidrofosfatas ($\text{MAP} - \text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$), pagamintas AB „Lifosa“ (0,2–2,0 mm frakcija, drėgnis 2 %), boraksas ($\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$), bulvių krakmolas pagamintas AB „Roquette Amilina“, distiliuotas vandeniu. Granuliuotos trąšos buvo gaminamos naudojant laboratorinį būginį granuliatorių-džiovyklą, kurio konstrukcija iš esmės atitinka pramoninius granuliuotuosius [3]. Žaliavos buvo granuliuojamos 8 minutes palaikant 70–80 °C temperatūrą. Bulvių krakmolo, borakso, amonio dihidrofosfato ir sugranuluoto produkto 10 % tirpalų pH išmatuoti *HANNA pH 211* pH-metru, kai aplinkos darbinė temperatūra 20 °C. Granulių drėgmės kiekis nustatytas naudojant drėgmės analizatorių *KERN MLS*, kuriame temperatūros intervalas kinta nuo 35 °C iki 120 °C. Analizuojamos medžiagos masė ~1 g, kiekvienas bandinys buvo tiriamas 3 kartus ir rezultatas pateikiamas kaip trijų matavimų aritmetinis vidurkis. Sugranuluoto produkto piltinis tankis nustatytas gravimetriniu metodu: pasvėrus tuščią matavimo cilindrą, pripylus produkto iki atitinkamos žymos ir pakartotinai pasvėrus. Rodiklis apskaičiuotas naudojantis formulėmis ir gautais svėrimo rezultatais. Sugranuluoto produkto granulometrija nustatoma naudojantis sietų purtyklę *RETSCH AS 200*, kurios matavimo diapazonas 0,2–7,0 mm. Granulių stipris nustatomas naudojantis *III-IM* granulių stiprio matuoklį, kurio matavimo diapazonas 5–200 N ir leistinoji paklaida ±1 % [4].

Rezultatai ir jų aptarimas

Tyrimams, pagal apskaičiuotas normas, buvo ruošiami 200 g (12–61–0+2B) markės trąšų žaliavų (amonio dihidrofosfato ir borakso) mišiniai, kurie pradžioje buvo granuliuojami su vandeniu, o po to keičiant krakmolo tirpalo koncentraciją (1 % ir 3 %) ir kiekį (nuo 5 % iki 25 %). Sugranuluoti bandiniai buvo džiovinami ir analizuojami.

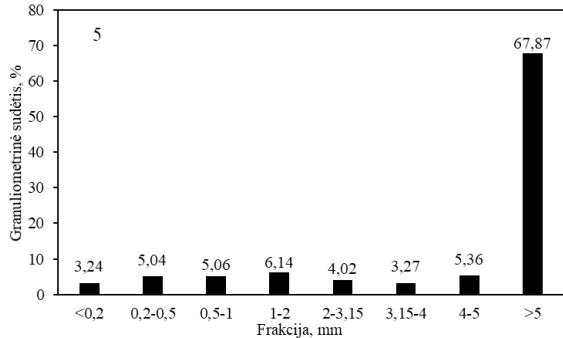
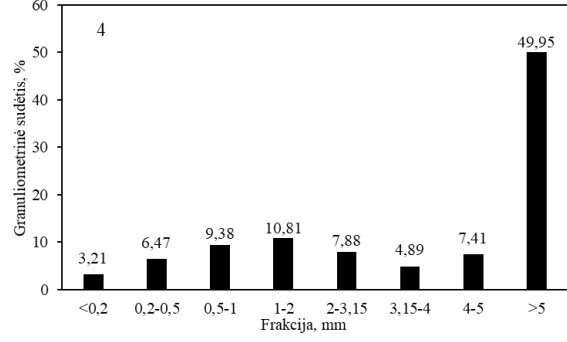
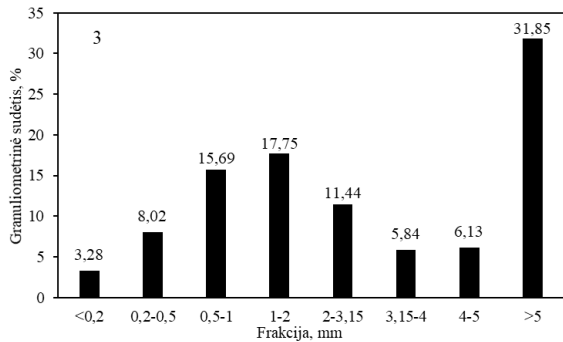
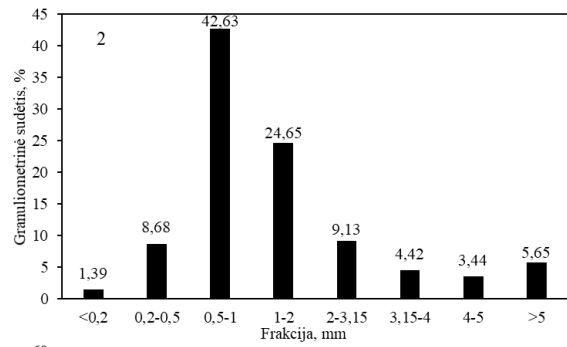
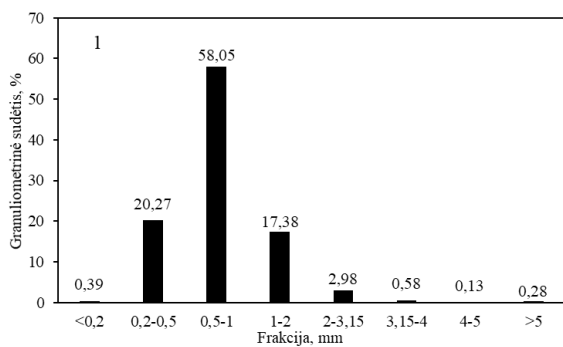
Norint įvertinti granuliavimo efektyvumą buvo ištirta kristalinio amonio dihidrofosfato frakcinė sudėtis ir gauti rezultatai pateikti 1 lentelėje. Iš lentelėje pateiktų duomenų matyti, kad žaliavose didžiausią dalį sudaro labai smulkios dalelės: <0,2 mm sudaro 30,03 % ir 0,2–0,5 mm sudaro 39,18 % žaliavų mišinio. 1,0–2,0 mm dydžio dalelės sudaro tik ~5 %. Granuliuojant amonio dihidrofosfato ir borakso mišinį su vandeniu aglomeracijos procesas nevyko, žaliavos nesigranuliavo, todėl analizuojamos nebuvo. 1 lentelėje taip pat pateiktos kristalinio $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ granuliavimo sąlygos, kai granuliavimui vietoje vandens buvo naudojamas krakmolo tirpalas. Pateikti duomenys

rodo, kad naudojant didesnės koncentracijos krakmolo tirpalą, žaliavų mišiniui sudrėkinti buvo sunaudojamas didesnis jo kiekis.

2 lentelė. Kristalinio amonio dihidrofosfato frakcinė sudėtis ir granuliavimo sąlygos

Dalelių skersmuo, mm				Riškis	Bandinio nr.	Riškio kiekis	
<0,2	0,2–0,5	0,5–1,0	1,0–2,0			ml	%
Frakcinė sudėtis, %							
30,03	39,18	25,69	5,10	Krakmolo tirpalas 1 %	1	10	5,0
					2	25	12,5
					3	35	17,5
					4	40	20,0
					5	50	25,0
30,03	39,18	25,69	5,10	Krakmolo tirpalas 3 %	1	30	15,0
					2	33	16,5
					3	40	20,0

Po granuliavimo gauto produkto granulimetrinė sudėtis, kuri buvo nustatyta išdžiovintus bandinius ~60 °C temperatūroje iki pastovios masės, pateikta 1 ir 2 paveiksluose.

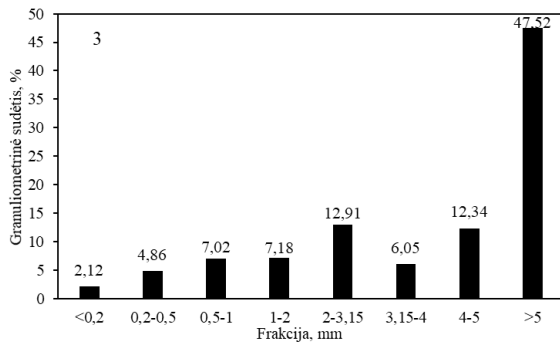
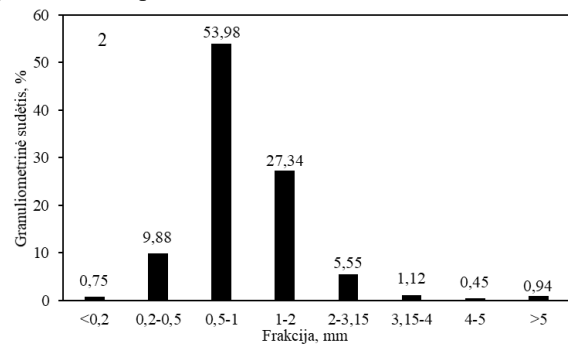
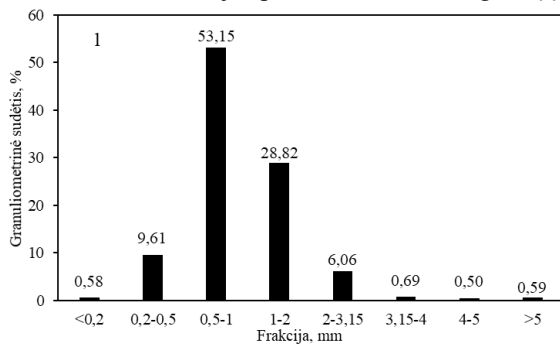


8 pav. Sugranuliuoto kristalinio MAP granulimetrinė sudėtis, kai naudotas skirtingas 1 % koncentracijos krakmolo tirpalo kiekis: 1 – 5,0 %; 2 – 12,5 %; 3 – 17,5 %; 4 – 20,0 %; 5 – 25,0 %

Iš pateiktų rezultatų matyti, kad naudojant nuo 5 % iki 12,5 % riškio (1 pav. 1 ir 2 diagramos), vyrauja smulkioji (<2 mm) granuliu frakcija ir granuliavimas neefektyvus. Granuliuojant su 20,0–25,0 % riškio vyrauja stambioji (>5 mm) granuliu frakcija (1 pav. 4 ir 5 diagramos), todėl galima teigti, kad granuliavimas taip pat neefektyvus. Geriausias granuliu pasiskirstymas pagal dalelių dydį matomas 1 pav. 3 diagramoje, t. y. tuo atveju, kai buvo naudota 17,5 % krakmolo tirpalo (1 % koncentracijos). Šiuo atveju produkcinė frakcija sudaro ~24 %.

Iš 2 paveiksle pateiktų rezultatų matyti, kad padidinus krakmolo tirpalo koncentraciją iki 3 % ir naudojant 15 % arba 16,5 % riškio, produkcinės (2–5 mm) frakcijos praktiškai nesudaro. Abiem atvejais (2 pav. 1 ir 2 diagramos) ryškiai vyrauja smulkioji frakcija. Riškio kiekį padidinus iki 20 % susidaro ~31 % produkcinės

frakcijos, tačiau akivaizdžiai vyrauja stambiosios (>5 mm) granulės, kurios sudaro ~48 %. Todėl galima teigti, kad krakmolo koncentracijos padidėjimas daro teigiamą įtaką granuliavimo procesui.



2 pav. Sugranuliuoto kristalinio MAP granuliuotinė sudėtis, kai naudotas skirtingas 3 % koncentracijos krakmolo tirpalo kiekis: 1 – 15,0 %; 2 – 16,5 %; 3 – 20,0 %

Gauti duomenys (1 ir 2 pav.) rodo, kad granuliavimo metu susidaro ne tik produkcinė, bet ir smulkioji bei stambioji frakcijos, kurios gali būti tiesiogiai arba po papildomo smulkinimo naudojamos kaip returas. Returas aglomeracijos procese veikia kaip granulės formavimosi centras, lengvina proceso eigą ir taip padidina produkcinės frakcijos kiekį, todėl tęsiant tyrimus būtų tikslinga iširti ir returo įtaką granuliavimo efektyvumui.

Buvo iširtos pagamintų produkcinės frakcijos granuliuotinė fizikinės ir cheminės savybės ir nustatyta, kad jos daugeliu atvejų mažai priklauso nuo naudoto krakmolo tirpalo koncentracijos. Granuliuoto produkto 10 % pH vertės svyruoja ~3,7, drėgmės kiekis granulėse kinta 1,0–1,4 % ribose, o piltnis tankis yra ~770 kg/m³. Labiausiai kintantis granulės charakterizuojantis parametras yra statinis granuliuotinis stipris, kuris yra nedidelis ir skirtinguose bandiniuose svyruoja 5,5–7,5 N/granulei ribose.

Išvados

Granuliuojant amonio dihidrofosfato ir borakso mišinį su 3 % krakmolo tirpalu buvo gautas didesnis prekinės frakcijos kiekis nei naudojant 1 % koncentracijos tirpalą. Prekinio produkto savybėms krakmolo tirpalo koncentracija reikšmingos įtakos neturėjo, nes visų bandinių 10 % pH vertės svyruoja ~3,7, drėgmės kiekis granulėse kinta 1,0–1,4 % ribose, o piltnis tankis yra ~770 kg/m³. Kadangi granulės nėra stiprios, tikslinga būtų išplėsti eksperimentą ir ieškoti kitų, labiau tinkamų NP+B (12–61–0+2B) markės trąšų granuliuotimo sąlygų.

Literatūra

1. National Research Council (US) Committee on Diet and Health. *Diet and Health: Implications for Reducing Chronic Disease Risk*. Washington (DC): National Academies Press (US); 1989. 14. <https://www.ncbi.nlm.nih.gov/books/NBK218751/?fbclid=IwAR22QpqtHGskdfGyIz5BqbipGxgOOjztc6Z3YHJvhlqOhR3COC3VZQxyz4>
2. Clemson university. *Micronutrients*. <https://www.clemson.edu/search/>
3. Paleckienė, R.; Sviklas, A.M.; Šlinkšienė, R.; Štreimikis, V. Processing of rape straw ash into compound fertilizers using sugar factory waste. *Pol. J. Environ. Stud.* 2012, 21, 993–999.
4. PALECKIENĖ, Rasa ir Rasa ŠLINKŠIENĖ. *Trąšos. Gavimas ir analizė*. Mokomoji knyga. Kaunas: Technologija, 2018, p. 40. ISBN 978-609-02-147-8

SKYSTOSIOS KOMPLEKSINĖS TRĄŠOS SU MIKROELEMENTAIS

Ramunė Sidaraitė¹, Kristina Jančaitienė²

Kauno technologijos universitetas
Radvilėnų pl. 19, LT-3028 Kaunas, Lietuva
ramune.sidaraite@ktu.edu

Įvadas

Populiarėjant žiedinės ekonomikos principui ir beatliekinei gamybai ieškoma vis daugiau būdų kaip sumažinti išmetamų atliekų kiekius ir švaistomos energijos srautus. Trąšų pramonė yra viena iš pramonės šakų, kuri pasižymi šalutinių produktų perdirstimu į naujus produktus. Vienas iš šalutinių produktų trąšų gamyboje yra skystoji fazė, kuri gaunama kietojo pirminio produkto kristalizacijos metu. Kadangi skystojoje fazėje lieka augalams reikalingų maisto medžiagų ją tikslinga perdirsti į skystąsias trąšas.

Skystosios kompleksinės trąšos (SKT) – tai tirpalai gaunami mineralinių trąšų gamybos metu. Šio tipo trąšos lengvai suderinamos su mikroelementais, fungicidais, fiziologiškai aktyviomis medžiagomis ar kitokiais svarbiais priedais. Lyginant su biriomis, skystosios trąšos įterpiamos į dirvą vienodžiau, jos tinkamos tręšimui tiek per lapus, tiek per šaknis ir jas galima suderinti su automatizuotomis bei mechanizuotomis laistymo sistemomis, taip pasiekiant maksimalų jų našumą [1].

Tyrimo objektas ir metodika

Pagrindinis šio tyrimo tikslas – iš tirpalo, kuris yra gaunamas kaip antrinis produktas iškristalizavus kalio dihidrofosfatą, parinkus tam tikrus priedus gauti skystąsias kompleksines trąšas, tenkinančias skystosioms trąšoms keliamus reikalavimus. Kalio dihidrofosfatas buvo gautas vykdant kalio chlorido ir amonio dihidrofosfato konversiją, todėl norint įgyvendinti užsibrėžtą tyrimo tikslą buvo atlikta tirpalo cheminė analizė. Tikslui pasiekti buvo naudoti šie tyrimo metodai:

- 1) azoto (N) koncentracijos nustatymui tiriamajame tirpale buvo naudojamas Kjeldalio metodas, naudojant Vapodest 45s Gerhardt. Gautas rezultatas, kuris užrašomas 0,1% dalies tikslumu, yra dviejų lygiagrečiai atliktų bandymų rezultatų aritmetinis vidurkis, kai skirtumas tarp jų <0,3%, esant bandymo tikimybei 0,95 (LST EN, 2009);
- 2) fosforo (P₂O₅) koncentracijai tiriamajame tirpale nustatyti naudojamas fotokolorimetrinis metodas, naudojant fotokolorimetrą T70/T80 UV–VIS su 10,0 mm kiuvete, esant bangos ilgiui λ=440 nm. Standartinė paklaida ±0,004 Abs. (Crosby, 1991);
- 3) kalio (K₂O) koncentracija tiriamajame tirpale nustatyta ribinių tirpalų metodu naudojant liepsnos fotometrą Jenway PFP – 7. Variacijos koeficientas ≤1% (LST EN, 2009);
- 4) chloro (Cl⁻) koncentracija tiriamajame tirpale buvo nustatyta, potenciometrinio metodu naudojant automatinį titratorių Titro Line Easy Schott Instruments. Nustatymo riba 0,05±1. (Crosby, 1991).

Taip pat buvo nustatytos tiriamojo tirpalo cheminės-fizikinės savybės, naudojant tam tikrus metodus:

- 1) pH matavimas: naudojamas pH – metras HANNA pH 211 su stikliniu elektrodu HI1131B;
- 2) tankio matavimams: naudojamas svorio metodas ir matavimai atliekami naudojant 5 cm³ piknometrus;
- 3) klampos matavimai: atliekami naudojantis stikliniu Ostvaldo viskozimetru VPZ–2 (kapiliaro skersmuo 1,31 mm) (Kimura, 2016);
- 4) kristalizacijos temperatūrai nustatyti naudojamas plačiai taikomas vizualusis politerminis metodas. Kaip šaldomasis agentas naudojamas ledo ir natrio chlorido mišinys. Kristalizacijos temperatūra buvo matuojama gyvsidabrinio termometru, kurio tikslumas 0,1 °C (АНОСОВ, 1969).

Rezultatai ir jų aptarimas

Viena iš svarbiausių skystųjų trąšų savybių – kristalizacijos temperatūra. Kuo žemesnė skystųjų trąšų kristalizacijos temperatūra, tuo patogesnis jų laikymas ir naudojimas. Norint gauti skaidrias ir stabilias skystąsias kompleksines trąšas, bei siekiant išvengti druskų išsikristalizavimo iš SKT yra būtina tiksliai ir nuosekliai, tam tikra seka dozuoti komponentus ir vandenį, kurių optimalūs kiekiai ir santykiai priklauso nuo jų tirpumo ir klimato sąlygų. Priklausomai nuo komponentų esančių SKT, esant aukštai kristalizacijos temperatūrai išsikristalizuoja

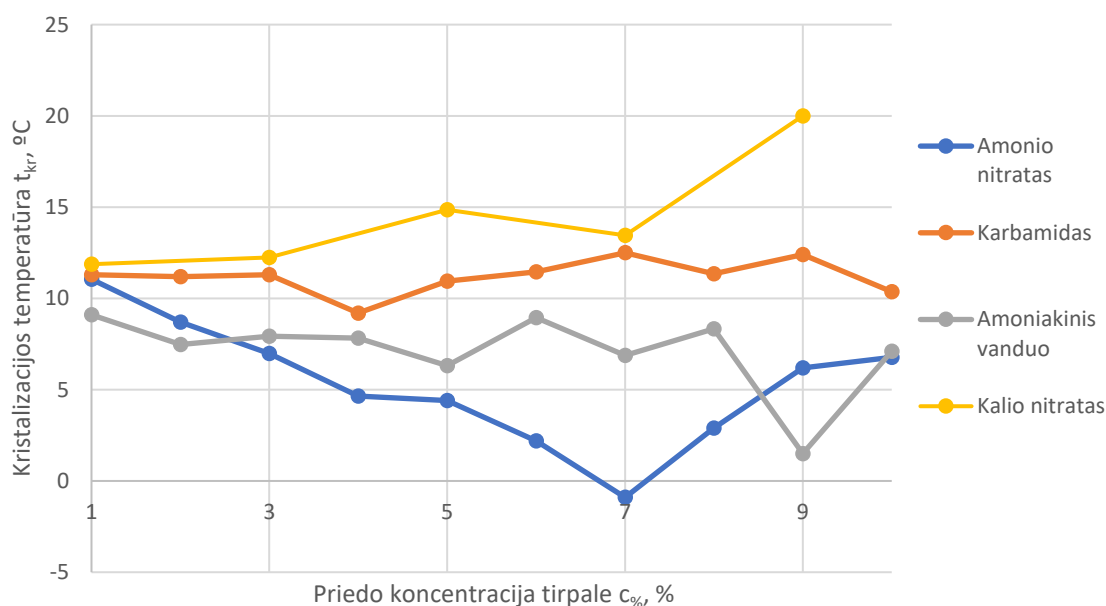
druskos ir likęs tirpalas tampa mažiau efektyvus. Norint sumažinti kristalizacijos temperatūrą į tiriamąjį tirpalą buvo dedama druskų bei tirpių azoto junginių, taip padidinant ir azoto koncentraciją tirpale.

Siekiant nustatyti reikalingą azoto koncentraciją, buvo atlikta tiriamojo tirpalo cheminė analizė, kurios rezultatai pateikti pirmoje lentelėje.

1 lentelė. Pokristalizacinio tirpalo cheminė sudėtis

Augalų maisto medžiagos	Augalų maisto medžiagų koncentracija tirpale, %	Chloro (Cl) koncentracija tirpale, %
Fosforas (P ₂ O ₅)	5,95	13,42
Kalis (K ₂ O)	13,47	
Azotas (N)	1,03	

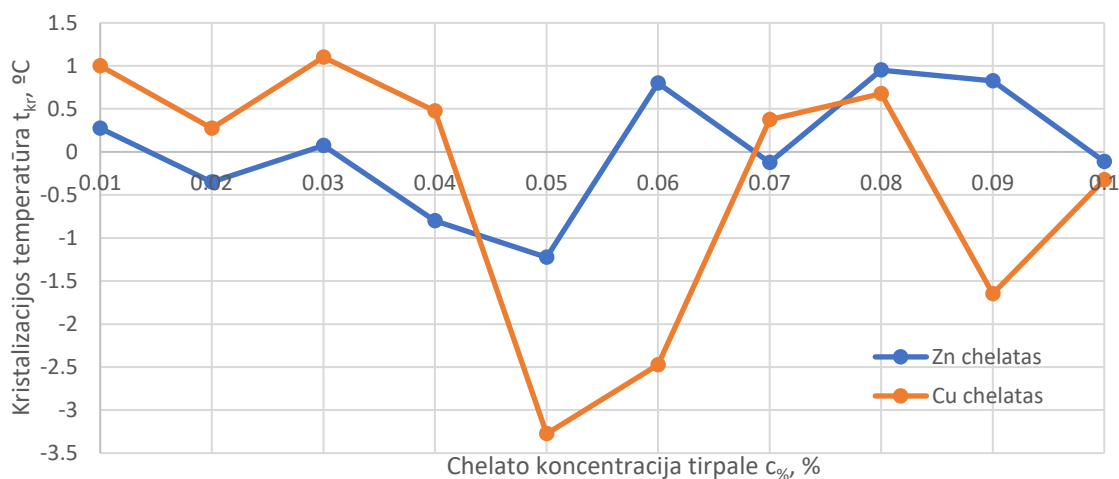
Iš lentelėje pateiktų rezultatų matyti, kad pokristalizaciniame tirpale yra 5,95% fosforo (P₂O₅), 13,47% kalio (K₂O), 13,42% chloro ir labai maža koncentracija (1,03%) azoto. Kadangi naudotas tirpalas yra likęs po kalio dihidrofosfato gamybos kaip atlieka, jame yra nemaža koncentracija chloro. Anksčiau teigta, kad chloras kenksmingas visiems augalams, tačiau šiandien daugelis agronomijos specialistų teigia, kad tam tikras kiekis chloro augalams (lauko) taip pat yra naudingas, nes turi dezinfekuojantį poveikį. Taip pat buvo nustatyta tirpalo kristalizacijos temperatūra, kuri lygi 10,4 °C temperatūrai. Atsižvelgiant į tai, kad eksperimento tikslas buvo sumažinti kristalizacijos temperatūrą ir padidinti azoto koncentraciją tirpale, buvo naudoti tirpūs azoto junginiai. Tam buvo naudota: amonio nitratas, karbamidas, amoniakinis vanduo bei kalio nitratas. Iš gautų rezultatų pateiktas grafikas (1 pav.) kuriame matyti, kad žemiausia pokristalizacinio tirpalo temperatūra gaunama, kai buvo naudotas amonio nitratas.



9 pav. Priedo įtaka tirpalo kristalizacijos temperatūrai

Pridėjus 7% amonio nitrato į tiriamąjį tirpalą, kristalizacijos temperatūra sumažėja net iki -1 °C. Karbamidas, kalio nitratas ir amoniakinis vanduo buvo eliminuoti, kadangi jie nepakeičia arba netgi ir padidina tirpalo kristalizacijos temperatūrą. Taip pat buvo atliekami tyrimai, naudojant amonio sulfatą ir natrio amonio molibdatą, tačiau nebuvo pasirinkti kaip tinkami, kadangi jie netirpo tiriamajame tirpale, o kalcio nitratas sudaro netirpius junginius su tirpale esančiais fosforo junginiais. Tolesniems bandymams ir tyrimams buvo naudotas pokristalizacinis tirpalas su 7% amonio nitrato.

Augalams reikalingos ne tik pagrindinės augalų maisto medžiagos, bet ir mikroelementai, todėl į pokristalizacinį tirpalą buvo dedama mikroelementų. Buvo atlikti tyrimai su cinko bei vario chelatais ir įvertintas jų poveikis tirpalo kristalizacijos temperatūrai (2 pav.).



10 pav. Vario ir cinko chelatų įtaką tirpalo kristalizacijos temperatūrai

Iš antrame paveiksle pateiktų duomenų matyti, kad į tirpalą pridėjus 0,05% vario chelato, kristalizacijos temperatūra yra lygi -3,25 °C. Į tirpalą pridėjus 0,05% cinko chelato pasiekama -1,25 °C temperatūra. Iš gautų rezultatų galima teigti, kad tiek vario tiek cinko chelatas turi teigiamą įtaką kristalizacijos temperatūrai, kadangi matomas ryškus temperatūros sumažėjimas. Taip pat šie mikroelementai paskatins intensyvesnę bei produktyvesnę augalų augimą.

Taip pat buvo nustatytos pokristalizacinio tirpalo fizikinės cheminės savybės, kurių rezultatai pateikti antroje lentelėje. Pagal surinktus duomenis (2 lentelė) matomas priedų teigiamas poveikis tirpalo cheminėms fizikinėms savybėms. Naudojant tik amonio nitratą sumažėja kristalizacijos temperatūra ir tirpalo klampa, bet padidėja tankis ir sumažėja pH. Į tą patį tirpalą su amonio nitratu papildomai pridėjus vario ir cinko chelatų dar labiau sumažinama kristalizacijos temperatūra ir klampa bei gaunamas mažesnis tankis ir didesnis pH nei naudojant tik amonio nitratą kaip priedą.

3 lentelė. Priedų įtaka pokristalizacinio tirpalo cheminėms fizikinėms savybėms

Nr.	Priedo koncentracija pokristalizaciniame tirpale, %			Kristalizacijos temperatūra, °C	Tankis, kg/m ³	Klampa, mm ² /s	pH
	Amonio nitratas (NH ₄ NO ₃)	Vario chelatas	Cinko chelatas				
1	0	0	0	10,4	1,173	2,45	4,5
2	7	0	0	-1,0	1,192	1,98	4,1
3	7	0,05	0,1	-3,25	1,190	1,79	4,3

Išvados

1. Amonio nitratas parinktas kaip priedas norint pagerinti (sumažinti) tiriamojo tirpalo kristalizacijos temperatūrą ir padidinti azoto koncentraciją, tuo tarpu kitos naudotos medžiagos didina kristalizacijos temperatūrą, sudarė nuosėdas su tirpale esančiais junginiais arba visiškai netirpo.
2. Chelatai, ne tik pagerina tirpalo chemines fizikines savybes, bet ir atlieka svarbų vaidmenį augalų augimo bei vystymosi procesuose.
3. Tyrimų metu nustatyta, kad pridėjus amonio nitrato kristalizacijos temperatūrą sumažėja iki -1,0°C, o į tą patį tirpalą papildomai pridėjus vario chelato ir cinko chelato kristalizacijos temperatūra sumažėja iki -3,25°C.

Literatūra

1. PALECKIENĖ Rasa, SVIKLAS Alfredas Martynas. *Trąšų agrochemija*: metodinė priemonė. Kaunas, 2012. ISBN 978-609-433-131-2 (internete).

2-PROPINILTIOBENZIMIDAZOLŲ INTRAMOLEKULINĖS CIKLIZACIJOS, NAUDOJANT PEREINAMUOSIUS METALUS, TYRIMAS

Raminta Bajarūnaitė, Ieva Žutautė

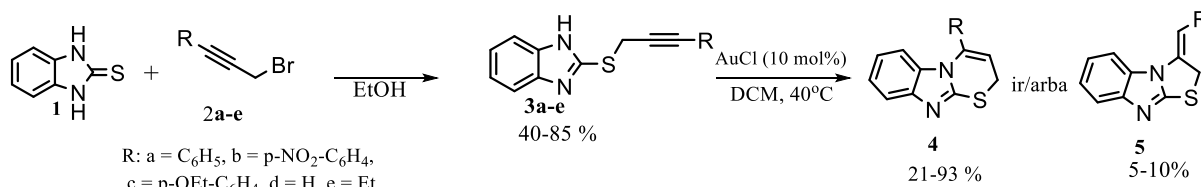
Chemijos ir geomokslų fakultetas, Vilniaus universitetas, Naugarduko 24, LT-03225, Vilnius, Lietuva.
raminta.bajarunaite@chgf.stud.vu.lt

Įvadas

Heterocikliniai junginiai turi platų farmakologinį panaudojimą, todėl priklauso svarbių organinių junginių klasei. Tarp jų esantys benzoimidazolai turėdami didelį struktūrinį panašumą su keletą natūraliai sutinkamų nukleotidų, sąveikauja su biologinėmis sistemomis. Dėl šios priežasties yra kuriami klinikiniai vaistai pasižymintys įvairiomis antimikrobinėmis, antigrybelinėmis ir prieš uždegiminėmis savybėmis [1]. Vienas iš patraukliausių būdų švelniomis sąlygomis suformuoti heterociklinius junginius yra pereinamųjų metalų katalizuojamos ciklizacijos reakcijos. Mūsų žiniomis literatūroje yra tik vienas pavyzdys, kuriame atliekama 2-propiniltiobenzimidazolų metalu katalizuojama ciklizacijos reakcija^[3], todėl šio darbo tikslas yra susintetinti įvairius pakaitus turinčius 2-propiniltiobenzimidazolus ir ištirti jų ciklizacijas.

Darbo rezultatai ir jų aptarimas

Pradiniais junginiais pasirinkti įvairūs 2-propiniltiobenzimidazolai **3(a-e)** buvo sintetunami 2-tiobenzimidazolui **1** reaguojant su atitinkamais propargilbromidais **2(a-e)** (1 schema). Siekiant nustatyti optimalias ciklizacijos reakcijos sąlygas, bandymai buvo atlikti su 2-(3-fenilpropin-1-il)tiobenzimidazolu **3a** įvairuose tirpikliuose ir pasirinktais katalizatoriais dažniausiai taikomais trigubojo ryšio nukleofilinės ciklizacijos metu. Išsiaiškinta, kad optimaliausios reakcijos sąlygos pasiektos ciklizaciją atliekant dichlormetane 40 °C temperatūroje naudojant AuCl katalizatorių (1 schema), jos metu vienareikšmiškai susidaro 6-*endo-dig* ciklizacijos produktas **4**. Šios reakcijos sąlygos buvo pritaikytos kitų analogų **3** ciklizacijai.



1 schema. Bendra 2-propiniltiobenzimidazolų **3(a-e)** intramolekulinės ciklizacijos schema

Išvados

Atliekant 2-(2-pakeistų 2-propin-1-iltio)benzimidazolų ciklizaciją katalizatoriumi naudojant 10% AuCl dichlormetane virimo temperatūroje, susidaro 6-*endo-dig* produktas **4**. Priklausomai nuo pakaitų reakcijos išeigos svyruoja tarp 21 – 93%. Tačiau naudojant 2-propin-1-iltiobenzimidazolą **3d**, ciklizacija vyksta tik 5-*ekso-dig* keliu susidarant junginiui **5**. Gautų junginių struktūros patvirtintos ¹H, ¹³C BMR spektrinės analizės duomenimis.

Literatūra

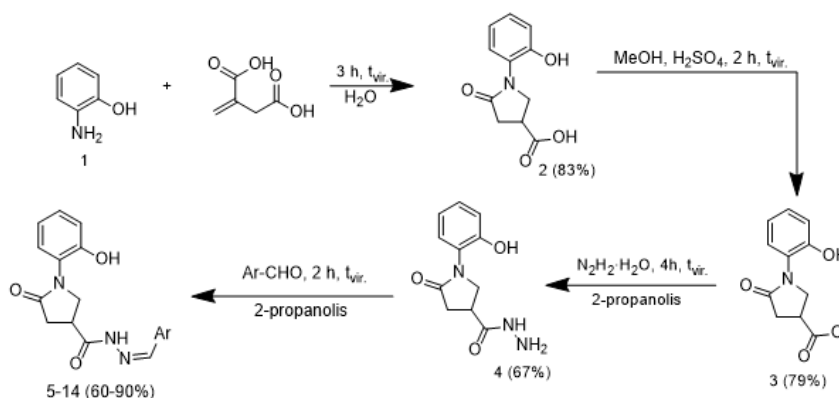
1. S. K. Manna, T. Das, S. Samanta. Polycyclic Benzimidazole: Synthesis and Photophysical Properties. *Chemistry Select*, **4**, 8781–8790 (2019).
2. K. K. Balasubramanian, R. Nagarajan. A convenient synthesis of 3-methylthiozolo[3,2-a]benzimidazoles, 3-benzylthiozolo[3,2-a]benzimidazoles and 4-phenylthiozeno[3,2-a]benzimidazoles. *Synthesis* (Germany), **3**, 189 (1976).

NAUJŲ 3-PAKEIŠTŲ 1-(2-HIDROKSIFENIL)-5-OKSOPIROLIDINO DARINIŲ SINTEZĖ

Monika Bertašiūtė, Vytautas Mickevičius

Organinės chemijos katedra, Kauno technologijų universitetas, Radvilėnų pl. 19, LT-50254, Kaunas
monika.bertasiute@ktu.lt

Tarp hidrazonų klasės junginių rasta daug biologiškai aktyvių junginių, pasižyminčių antimikrobiniu, priešnavikiniu, spazmolitiniu, antivirusiniu, analgetiniu ir kt. poveikiais [1,2]. Pradiniais junginiais hidrazonų sintezei patogiu naudoti karboksirūgščių hidrazidus, kurie gali būti gauti iš atitinkamų rūgščių esterių ir hidrazino monohidrato. Šiame darbe hidrazidas **4** susintetintas esterį **3**, gautą suesterinus rūgštį **2** metanoliu, virinant su hidrazino monohidratu 2-propanolyje. Reakcijos eigoje susidaręs hidrazidas **4** išsikristalina iš mišinio jam atvėsus.



1 pav. 3-pakeistų 1-(2-hidroksifenil)-5-oksopirolidino darinių sintezė

Lentelė 1. Aril- pakaitai ir junginių išeiga

Junginio nr.	5	6	7	8	9
Ar:					
Išeiga, %	73	90	78	60	73
Junginio nr.	10	11	12	13	14
Ar:					
Išeiga, %	78	67	82	87	60

Susintetintų hidrazido **4** ^1H BMR spektre nėra esterinei COOCH_3 grupei būdingos siauros singletinės linijos. Platūs singletai ties 4,32 m.d. (NH_2) ir 9,28 m.d. (CONH) įrodo, kad šiame junginyje yra CONHNH_2 grupė. Hidrazido **4** struktūrą patvirtina ir jo sąveika su karbonilniais junginiais. Kondensuojant hidrazidą **4** su aromatiniais aldehidais, gauti N-ariliden-1-(2-hidroksifenil)-5-oksopirolidin-3-karbohidrazidai **5-14**, turintys $\text{C}=\text{N}$ fragmentą. Dėl šio fragmento galimi E/Z padėties izomerai, tačiau ankstesniais tyrimais konstatuota, kad susidaro tik vienas geometrinis - Z izomeras [3]. Reakcijos buvo vykdomos 2-propanolyje mišinio virimo temperatūroje.

Literatūra

- S. Rollas, G. Kucukguzel, Biological Activities of Hydrazone Derivatives, Turkey, 1911-1934p. (2007).
- L. Popiolek, Updated Information on Antimicrobial Activity of Hydrazone-Hydrazones, Switzerland, 1-18p. (2021).
- K. Brokaitė, V. Mickevičius, G. Mikulskienė, Synthesis and structural investigation of some 1,4-disubstituted-2-pyrrolidinones, 61-67p. (2006).

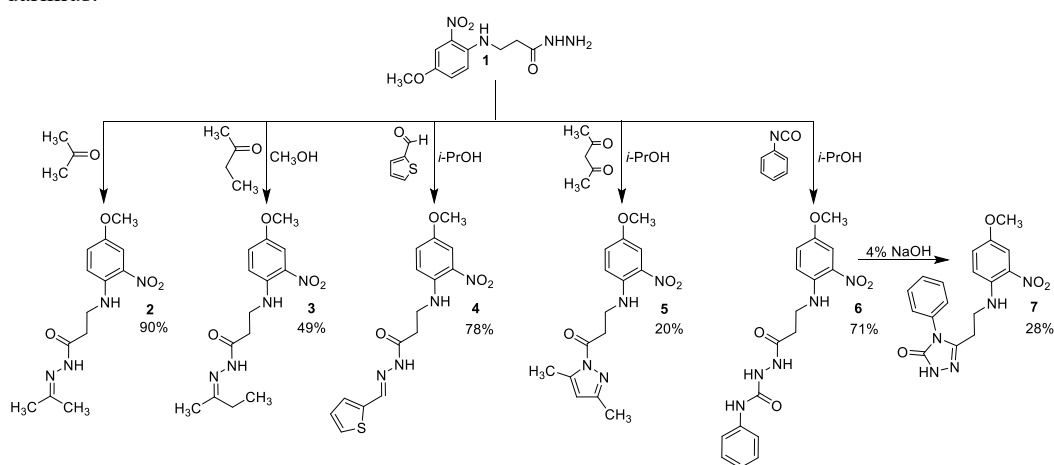
NAUJŲ 3-[(4-METOKSI-2-NITROFENIL)AMINO]PROPANHIDRAZIDO DARINIŲ SINTEZĖ

Roberta Gelminauskaitė¹, Birutė Grybaitė¹

¹ Organinės chemijos katedra, Kauno Technologijos universitetas, Radvilėnų pl. 19, 50254, Kaunas
roberta.gelminauskaite@ktu.edu

β -alaninas, viena iš β -amino rūgščių, kurias galima sutikti įvairių natūralių produktų sudėtyje, pavyzdžiui, peptiduose, o taip pat heterocikluose ir antibiotikuose, dauguma darinių pasižymi farmakologiniu aktyvumu [1-3]. Taip pat labai svarbūs ir hidrazidai, kurie pasižymi antibakterinėmis, priešuždegiminėmis, priešgrybelinėmis savybėmis. Vienas žymesnių – izoniazidas, kuris yra pagrindinis tuberkulozei gydyti skirtų vaistų komponentas [4-5]. Šių junginių svarba įkvepia ieškoti naujų, biologinėmis savybėmis, pasižyminčių junginių.

Darbo tikslas – susintetinti naujus potencialiai biologiškai aktyvius 3-[(4-metoksi-2-nitrofenil)amino]propanhidrazido darinius.



11 pav. β -alanino darinių 2-7 sintezė

Pagrindinis sintezės komponentas – 3-[(4-metoksi-2-nitrofenil)amino]propanhidrazidas (1) buvo panaudotas kondensacijos reakcijoms su mono- ir dikarboniliais junginiais, kurių metu susintetinti hidrazono, pirazolo ir triazolono fragmentus turintys junginiai 2–6. Hidrazonai 2 ir 3 gauti hidrazidą šildant acetone 2 arba etilmetilketone 3. Heterociklinį tiofeno fragmentą turintis darinys 4 suformuojamas hidrazidui 1 reaguojant su tiofen-2-karbaldehidu 2-propanolyje. Reakcijos tarp 2,4-pentandiono ir hidrazido 1 metu gautas junginys 5, turintis dimetilpirazolo ciklą. Hidrazidui 1 reaguojant su fenilizocianatu 2-propanolyje, gautas karboksamidas 6. Semikarbazidas 6 šarminėje terpėje vidinės kondensacijos metu ciklizuotas į 5-{2-[(4-metoksi-2-nitrofenil)amino]etil}-4-fenil-2,4-dihidro-3H-1,2,4-triazol-3-oną (7). Gautų junginių struktūra patvirtinta remiantis ¹H BMR, ¹³C BMR, IR spektrų duomenimis.

Atlikus propanhidrazido 1 darinių sintezę (1 pav.), buvo ištirtas junginių biologinis aktyvumas (LSMU veterinarijos akademija). Šio tyrimo metu nustatyta, jog didžiausiu jautrumu *Escherichia coli* rūšies bakterijos pasižymėjo hidrazono tipo junginiui 4, turinčiam *N*-(tiofen-2-il-metilen)- fragmentą.

Literatūra

1. Fulop, F. (2000). Alicyclic b-amino acids: useful synthons in drug research. *Il Farmaco*, 181-183.
2. Lorand Kiss, Eniko Forró, and Ferenc Fulop. (2010). Synthesis of Carbocyclic b-Amino Acids. In *Amino Acids, Peptides and Proteins in Organic Chemistry* (pp. 367-409). Wiley-VCH.
3. Víctor Manuel Gutiérrez-García, Gloria Reyes-Rangel, Omar Muñoz-Muñiz and Eusebio Juaristi. (2001). *Journal of the Brazilian Chemical Society*, 652-660.
4. Deepa Kumari and Himangini Bansal. (2018). Benzohydrazides: As potential bio-active agents. *The Pharma Innovation Journal*, 543-550.
5. Srinivas V. Ramaswamy, Robert Reich, Shu-Jun Dou, Linda Jasperse, Xi Pan, Audrey Wanger, Teresa Quitugua, and Edward A. Graviss. (2003). Single Nucleotide Polymorphisms in Genes Associated with Isoniazid Resistance in *Mycobacterium tuberculosis*. *Antimicrobial Agents and Chemotherapy*, 1241-1250.

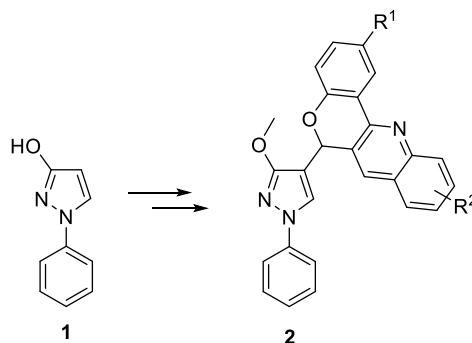
NAUJŲ 6-(3-METOKSI-1-FENIL-1H-PIRAZOL-4-IL)-6H-CHROMENO[4,3-*b*]CHINOLINO DARINIŲ SINTEZĖ

Agnė Lisauskaitė¹, Eglė Arbačiauskienė¹, Algirdas Šačkus¹

¹ Cheminės technologijos fakultetas, Kauno technologijos universitetas, Kaunas, Lietuva
agne.lisauskaite@ktu.lt

Heterociklai yra ypač svarbi ir unikali organinių junginių klasė, pasižyminti plačiu fizikinių, cheminių ir biologinių savybių spektru [1]. Vienas iš svarbiausių heterociklinių junginių yra pirazolas. Dariniai, kurių sudėtyje yra pirazolo fragmentas, pasižymi reikšmingu biologiniu aktyvumu, pavyzdžiui, antimikrobiniu, priešuždegiminiu, antibakteriniu, priešvėžiniu ir kitu. Dėl šių savybių, pirazolo dariniai plačiai naudojami medicininėje chemijoje, ir yra atliekama daug tyrimų kuriant naujus pirazolo darinius bei įvertinant jų biologines savybes [1]. Chromeno ir chinolino dariniai taip pat išsiskiria savo biologiniu aktyvumu. Chromeno dariniai pasižymi įvairiu farmakologiniu aktyvumu – priešvėžiniu, antikoaguliaciniu, anti-ŽIV, diuretinu, antimaliariniu, antibakteriniu [2]. Chinolino dariniai – antibakterinėmis, priešgrybelinėmis, antivirusinėmis, antimaliarinėmis, priešvėžinėmis, antioksidacinėmis, analgetinėmis, priešuždegiminėmis, antihelmininėmis ir kitomis savybėmis [3]. Taip pat chromeno-chinolino dariniai išsiskiria savo optinėmis savybėmis ir yra plačiai naudojami kaip ląstelių žymekliai [4,5]. Visi trys, pirazolo, chromeno ir chinolino, heterociklai priskiriami palankių struktūrų (*angl. privileged structures*) vaistinių medžiagų kūrime grupei [6].

Šio darbo tikslas – naujų pirazolo darinių, turinčių chinolino ir chromeno fragmentus, sintezė, struktūros analizė ir savybių tyrimas. Pradiniu junginiu buvo pasirinktas 1-fenil-3-hidroksi-1H-pirazolas (**1**), iš kurio žinomomis sąlygomis [7,8] per kelias stadijas gautas 2-(3-metoksi-1-fenil-1H-pirazol-4-il)chroman-4-onas. Toliau iš šio junginio per kelias stadijas buvo vykdoma naujų 6-(3-metoksi-1-fenil-1H-pirazol-4-il)-6H-chromeno[4,3-*b*]chinolino darinių **2** sintezė (**1 schema**).



12 schema. 6-(3-Metoksi-1-fenil-1H-pirazol-4-il)-6H-chromeno[4,3-*b*]chinolino darinių sintezė

Optimizavus reakcijos sąlygas, toliau buvo susintetinta visa eilė pirazolo-chromeno-chinolino sistemos darinių. Gautų junginių struktūros buvo patvirtintos pasitelkiant branduolių magnetinio rezonanso spektroskopijos, infraraudonosios spektroskopijos ir masių spektrometrijos metodus. Taip pat ištirtos junginių optinės savybės.

Padėka

Šis darbas finansuotas Europos socialinio fondo lėšomis pagal 2014–2020 metų Europos Sąjungos fondų investicijų veiksmų programos priemonę Nr. 09.3.3-LMT-K-712 „Mokslininkų, kitų tyrėjų, studentų mokslinės kompetencijos ugdymas per praktinę mokslinę veiklą“.

Literatūra

1. Ansari, A., et. al. *New Journal of Chemistry*, 2017, 41, 16-41
2. Salehian, F., et. al. *European Journal of Medicinal Chemistry*, 2021, 212, 1130345
3. Matada, B.S., et. al. *Bioorganic & Medicinal Chemistry*, 2021, 32, 115973
4. Liu, X., et. al. *Chemical Communications*, 2018, 54, 1509-1512
5. Kand, D., et. al. *Organic & Biomolecular Chemistry*, 2013, 11, 1691-1701
6. Bräse, S. *Royal Society of Chemistry*, 2015, ISBN 978-1-78262-030-3
7. Kazlauskas, K., et. al. *The Journal of Physical Chemistry*, 2014, 118, 43, 25261-25271
8. Kavala, V., et al. *Tetrahedron*, 2012, 68, 4, 1321-1329

SYNTHESIS AND CHARACTERIZATION OF DI(9-ETHYL-9H-CARBAZOL-3-YL)AMINE-BASED ORGANIC p-TYPE SEMICONDUCTORS

Murad Najafov¹, Eduardas Pečiulis¹, Jūratė Simokaitienė¹, Dmytro Volyniuk¹, Juozas Vidas Gražulevičius¹

Department of Polymer Chemistry and Technology, Kaunas University of Technology,
K. Baršausko g. 59, LT-51423, Kaunas, Lithuania
murad.najafov@ktu.edu

Nowadays, perovskite solar cells (PSCs) have been gaining publicity as an effective and impactful topic in the field of sustainable and renewable energy owing to their striking performance of converting solar energy to electricity. The power conversion efficiency, which is of paramount importance for PSCs, has witnessed a remarkable advancement after the inclusion of hole transporting materials between the electrode and perovskite [1]. In this respect, the synthesis and design of novel hole transporting materials is an auspicious approach to obtaining high power conversion efficiency [2].

In general, the principal objective of the hole transporting materials is the extraction and conveyance of positive charges from perovskite to the top electrode while averting direct contact between the metal contact and perovskite [1]. In order to be proven effective, HTMs must have thermal, photochemical stability, high hole mobility, good solubility, suitable photophysical properties, and good film-forming ability [3].

In this work, synthesis, and study of arylamine-based compounds with a carbazole moiety and various donor moieties were conducted to prepare better-performing hole transporting materials for efficient perovskite solar cells. New compounds were synthesized by the Buchwald-Hartwig or condensation reactions. The structures of the synthesized compounds are outlined in Fig. 1.

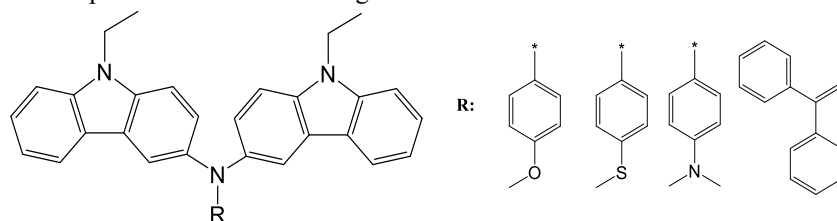


Fig. 1. Structures of synthesized compounds

The chemical structures of the compounds were characterized by ¹H and ¹³C NMR spectroscopies and mass spectrometry. Thermal, photophysical, electrochemical, and photoelectrical properties of the compounds were investigated and will be presented.

References

1. S. Li, Y.L. Cao, W.H. Li, Z.S. Bo. A Brief Review of Hole Transporting Materials Commonly Used in Perovskite Solar Cells. *Rare Metals*, 40, 2712-2729 (2021).
2. J. Simokaitiene, M. Cekaviciute, K. Baucyte, D. Volyniuk, R. Durgaryan, D. Molina, B. Yang, J. Suo, Y.J. Kim, D. A. da Silva Filho, A. Hagfeldt, G. Sini, J.V. Gražulevičius, Interfacial Versus Bulk Properties of Hole-Transporting Materials for Perovskite Solar Cells: Isomeric Triphenylamine-Based Enamines versus Spiro-OMeTAD. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 13, 21320-21330 (2021).
3. A. Magomedov, S. Paek, P. Gratia, E. Kasparavicius, M. Daskeviciene, E. Kamarauskas, A. Gruodis, V. Jankauskas, K. Kantminiene, K.T. Cho, K. Rakstys, T. Malinauskas, V. Getautis, M.K. Nazeruddin, Diphenylamine-Substituted Carbazole-Based Hole Transporting Materials for Perovskite Solar Cells: Influence of Isomeric Derivatives, *Advanced Functional Materials*, 28, 1-13 (2018).

1-ARIL-3a,8b-DIHIDRO-1H-BENZOFURO[2,3-d]IMIDAZOLŲ SUSIDARYMO VAN LEUSENO REAKCIJOS METU TYRIMAS

Vilius Petraška, Paulina Kaziukonytė, Algirdas Brukštus

Vilniaus universiteto Chemijos ir geomokslų fakultetas, Naugarduko g. 24, 03225, Vilnius
vilius.petraska@chgf.stud.vu.lt

Įvadas

Iš 100-o dažniausiai sutinkamų žiedų vaistų molekulėse imidazolas užima 7-ąją vietą ir jį galima rasti net 30-je komercinių vaistų molekulių [1]. Literatūroje aprašomi imidazolo fragmentą turintys junginiai, kurie pasižymi priešvėžinėmis, antibakterinėmis, antimikrobinėmis, antidiabetinėmis ir antioksidacinėmis savybėmis [2].

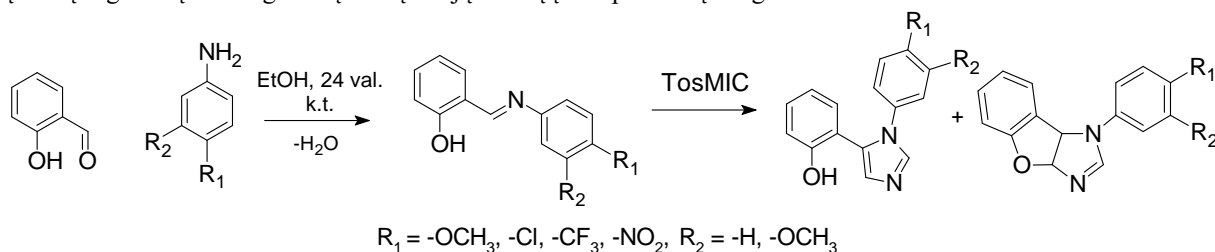
Vienas plačiausiai taikomų imidazolų sintezės būdų – van Leuseno imidazolų sintezė [3]. Būtent šių reakcijų metu, sintetinant HSP90 slopiklius, šalia pagrindinių produktų, diarilimidazolų, buvo išskirti ir susidarantys iki šiol literatūroje neaprašyti – 1-aril-3a,8b-dihidro-1H-benzofuro[2,3-d]imidazolai.

Kadangi 2,3-dihydrobenzofurano struktūra randama įvairiose gamtinės kilmės medžiagose, pvz.: (+)-dekursivine, linderolyje A, karafenolyje B ir daugelyje kitų, svarbu atrasti naujų šios struktūros sintezės būdų. Dažniausiai dihydrobenzofurano penkianario ciklo vandenilio atomai yra trans konfigūracijoje, tačiau gamtoje rasta ir cis izomerų. Šios natūralios medžiagos pasižymi antiŽIV, antibakterinėmis, priešgrybelinėmis, antimaliarinėmis, priešvėžinėmis ir priešūždegiminėmis savybėmis [4].

Darbo tikslas – susintetinti įvairius 1-aril-3a,8b-dihidro-1H-benzofuro[2,3-d]imidazolus ir nustatyti pakaitų įtaką šių junginių susidarymui.

Rezultatai ir jų aptarimas

Pradiniai junginiai buvo sintetinami iš salicilo aldehido ir anilino darinių. Tyrimų metu buvo bandyta rasti reakcijos sąlygas, kuriomis 1-aril-3a,8b-dihidro-1H-benzofuro[2,3-d]imidazolas būtų pagrindinis van Leuseno reakcijos produktas. Išbandytos įvairios eksperimentų sąlygos – reakcija atlikta skirtingoje temperatūroje, tirta įvairių organinių ir neorganinių bazių bei jų kiekių įtaka produktų išeigoms.



Schema 13. Iminų kondensacija ir imidazolo bei 1-aril-3a,8b-dihidro-1H-benzofuro[2,3-d]imidazolo susidarymas van Leuseno reakcijos metu

Išvados

Optimalios sąlygos 1-aril-3a,8b-dihidro-1H-benzofuro[2,3-d]imidazolams sintetinti buvo MW 40 °C, 5 min, kaip bazę naudojant K₂CO₃. Nustatyta, jog didžiausios 1-aril-3a,8b-dihidro-1H-benzofuro[2,3-d]imidazolų išeigos gaunamos aromatinėse sistemose esant elektronų akceptoriniams pakaitams.

Literatūra

1. R. D. Taylor, M. Maccoss, A. D. G. Lawson, Rings in drugs, J. Med. Chem. **57**, 5845–5859. (2014)
2. A. Siwach, P. K. Verma, Synthesis and therapeutic potential of imidazole containing compounds, BMC Chem. **15**, 1–69 (2021).
3. A. M. van Leusen, J. Wildeman, O. H. Oldenzien, Base-Induced Cycloaddition of Sulfonylmethyl Isocyanides to C, N Double Bonds. Synthesis of 1, 5-Disubstituted and 1, 4, 5-Trisubstituted Imidazoles from Aldimines and Imidoyl Chlorides, J. Org. Chem. **42**, 1153–1159 (1977).
4. Z. Chen, M. Pitchakuntla, Y. Jia, Synthetic approaches to natural products containing 2,3-dihydrobenzofuran skeleton, Nat. Prod. Rep. **36**, 666–690 (2019).

BIPOLINIŲ FLUORENO DARINIŲ SINTEZĖ BEI SAVYBIŲ TYRIMAS

Julius Petrulėvičius¹, Marytė Daškevičienė¹, Egidijus Kamarauskas², Vygintas Jankauskas², Vytautas Getautis¹

¹Kauno technologijos universitetas, Organinės chemijos katedra, Kaunas, Lietuva

²Vilniaus universitetas, Cheminės fizikos institutas, Vilnius, Lietuva

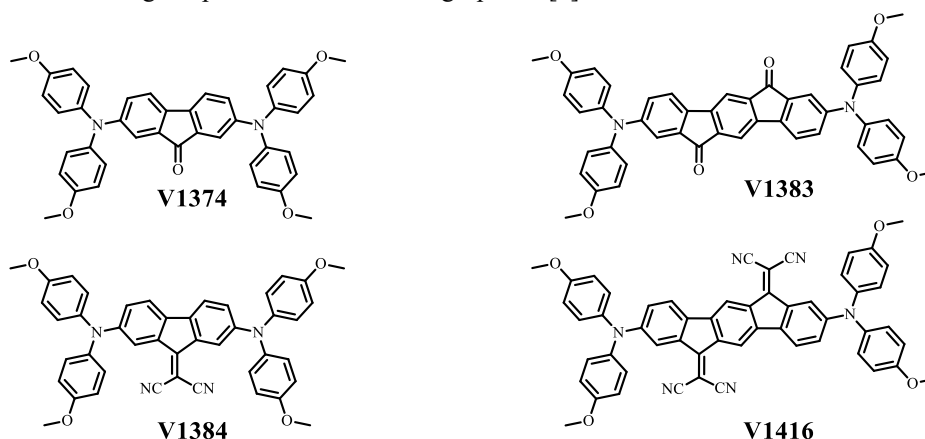
julius.petrulevicius@ktu.lt

Saulės energija yra neišsenkantis ir svarbiausias atsinaujinančios energijos šaltinis. Šiai energijai išgauti naudojami saulės elementai (SE). Šiuo metu labiausiai komerciškai paplitę silicio pagrindu pagaminti saulės elementai. Tačiau šių saulės elementų gamyba yra sudėtinga ir brangi. Perspektyvi alternatyva yra perovskitiniai saulės elementai (PSE), kurių era prasidėjo 2009 m., kai energijos konversijos efektyvumas buvo 3,8 % [1]. Pastaruoju metu rekordinis energijos konversijos efektyvumas (29,15%) pasiektas naudojant monolitinį perovskito / silicio tandemą [2].

Viena iš pagrindinių PSE sudedamųjų dalių, lemianti įrenginio kainą, energijos konversijos efektyvumą ir prietaiso ilgaamžiškumą, yra skylių transportinė medžiaga (HTM) [3]. Pagrindinis daugumos organinių HTM trūkumas yra mažas skylių mobilumas. Norint pašalinti šį trūkumą, dažnai naudojami HTM priedai, mažinantys PSE stabilumą. Todėl vis daugiau dėmesio sulaukia organiniai puslaidininkiai, kuriems nereikia priedų. Vieni iš tokių pavyzdžių yra bipoliniai organiniai puslaidininkiai [4].

Šio darbo tikslas susintetinti fluoreno darinius, pasižyminčius skylių ir elektronų pernaša, bei ištirti šių junginių savybes.

Buchwald'o reakcijos metu prie 2,7-dibromfluorenono arba 2,8-dibromindeno [2,1-*b*] fluoreno-6,12-diono prijungiant difenilamino fragmentus, susintetinti tarpiniai puslaidininkiai **V1374** ir **V1383** [5]. Pastaruosius veikiant malononitrilu buvo gauti puslaidininkiai su CN grupėmis [6].



1 pav. Bipoliniai fluoreno dariniai

Susintetintų naujų junginių **V1374**, **V1383**, **V1384** ir **V1416** struktūra patvirtinta branduolių magnetinio rezonanso (BMR) ¹H ir ¹³C, IR spektroskopijos ir elementinės analizės duomenimis. Išmatuotas naujų organinių puslaidininkių **V1374**, **V1383** ir **V1384** dreifinis krūvininkų judris parodė, kad šie junginiai gali transportuoti ir teigiamus ($\mu^0 = 3,5 \cdot 10^{-7} - 2,0 \cdot 10^{-6} \text{ cm}^2/\text{Vs}$), ir neigiamus ($\mu^0 = 7,0 \cdot 10^{-9} - 4,0 \cdot 10^{-8} \text{ cm}^2/\text{Vs}$) krūvininkus. Naujų medžiagų jonizacijos potencialo reikšmės ($I_p = 5,28 - 5,33 \text{ eV}$) įrodo jų tinkamumą perovskitiniams saulės elementams.

Literatūra

1. A. Kojima, K. Teshima, Y. Shirai, T. Miyasaka, Journal of the American Chemical Society, 2009, **131**, 17, 6050-6051;
2. A. Al-Ashouri, E. Köhnen, A. Magomedov et al., Science, 2020, **370**, 1300-1309.
3. H. D. Pham, T. C. Yang, S. M. Jain, G. J. Wilson, P. Sonar, Advanced Energy Materials, 2020, **10**,13 1903326;
4. K. Rakštys, C. Igcia, M. K. Nazeeruddin, Chemical Science, 2020, **10**, 28, 6748-6769;
5. S.D. Surry, L.S. Buchwald, Chemical Scienc., 2011, **2**, 27, 27-50;
6. C. Chakraborty, M. K. Bera, U. Rana, S. Malik, Chemical Communications, 2015, **51**, 66 13123-13126.

AMINOTIAZOLO DARINIŲ, TURINČIŲ 9-ETILKARBAZOLO FRAGMENTĄ, SINTEZĖ

Vaida Plečkaitytė*, Birutė Sapijanskaitė-Banevič

Kauno technologijos universitetas, Organinės chemijos katedra, Kaunas, Lietuva

*vaida.pleckaityte@ktu.lt

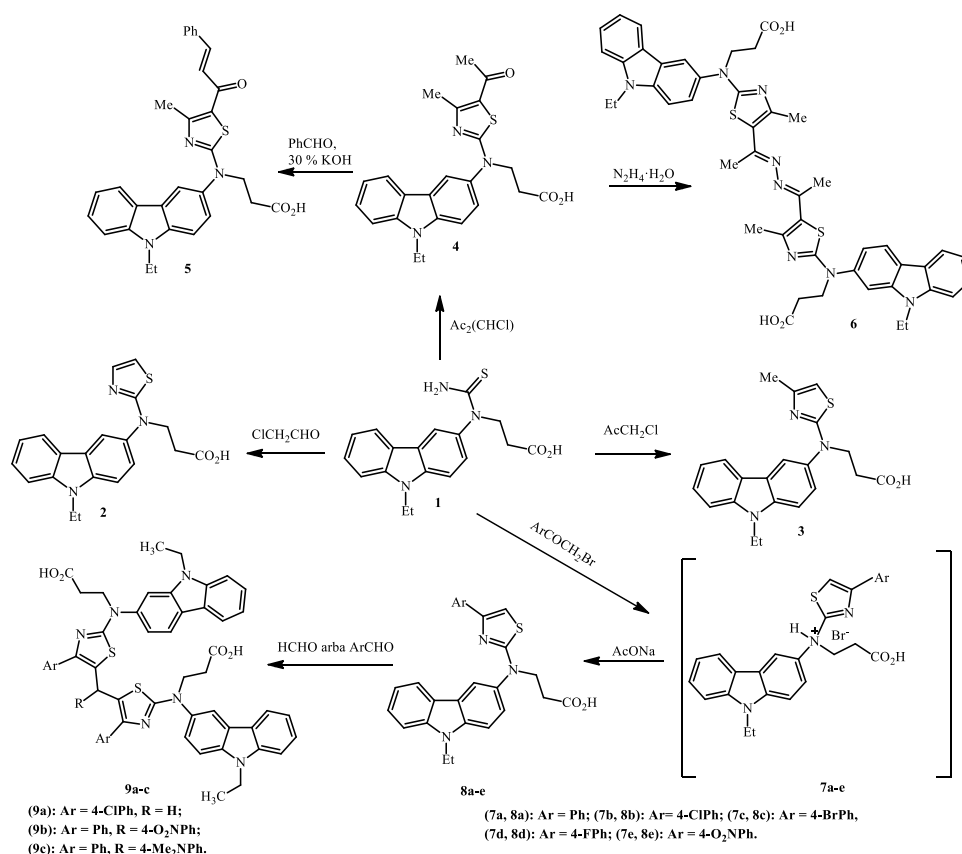
Šiame darbe *N*-(9-etilkarbazol-3-il)-*N*-tiokarbamoil- β -alaninas **1** buvo naudojamas kaip pirmtakas aminotiazolo darinių sintezei pagal *Hantzsch* metodą [1].

Tioureido rūgštį **1** veikiant įvairiais α -halogenkarbonilniais junginiais acetone susintetinti aminotiazolo dariniai **2-4**, **7a-e**, **8a-e**.

Chalkono funkcinę grupę savo struktūroje turintis junginys **5** gautas kondensuojant 5-oje tiazolo žiedo padėtyje acetilpakaitą turintį junginį **4** su benzenkarbaldehidu 30 % kalio hidroksido tirpale. O virinant junginį **4** su hidrazino monohidratu santykiu 2:1 metanolyje, esant kataliziniam acto rūgšties kiekiui, susidaro hidrazino fragmentą turintis darinys **6**.

Bistiazolai, kaip ir tiazolai, pasižymi plačiu biologiniu aktyvumu: priešvėžiniu, antimikrobiniu, priešgrybeliniu, antibakteriniu ir priešuždegiminiu [2].

Bis(tiazol-5-il)metanas **9a**, turintis du tiazolo žiedus, sujungtus metilenu fragmentu, buvo susintetintas junginį **8b** veikiant vandeniniu formaldehido tirpalu acto rūgštyje. Tuo tarpu bistiazolai **9b, c** gauti tiazolą **8a** veikiant aromatiniais aldehidais acetone.



1 pav. Aminotiazolo darinių sintezė.

Literatūra

1. Dighe, S.N., Chaskar, P.K., Jain, K.S., Phoujdar, M.S., Srinivasan, K.V. A. Remarkably High-Speed Solution-Phase Combinatorial Synthesis of 2-Substituted-Amino-4-Aryl Thiazoles in Polar Solvents in the Absence of a Catalyst under Ambient Conditions and Study of Their Antimicrobial Activities. *ISRN Organic Chemistry*. 2090-5149 (2011).
2. Hassan, F.A. Synthesis, Characterization, Anti-inflammatory, and Antioxidant Activities of Some New Thiazole Derivatives. *International Journal of Applied Science and Technology*. 2(7), 180-187 (2012).

Design and Synthesis of Structurally Simple Supramolecular Capsule

Domantas Valčekas, Edvinas Orentas

Department of Organic Chemistry, Vilnius University, Naugarduko 24, LT-03225, Vilnius, Lithuania
domantas.valceckas@chgf.stud.vu.lt

The molecular recognition utilizing well-defined tubular molecular constructs lies at the heart of supramolecular chemistry. The molecular capsules, typically assembled using coordination or hydrogen bonds (H-bonds), are extremely well suited to interrogate the complexation phenomena and gain fundamental insights into the nature of non-covalent interactions. In order to unambiguously drive the formation of the capsular aggregates, large degree of preorganization of the recognition elements is required. In most approaches, the latter is ensured by the cost of chemical synthesis by which, geometrically fixed molecular scaffold is constructed. In this way, the formation of the desired aggregate is facilitated by reducing the entropic penalty. On the other hand, the formation of molecular capsules from highly flexible building blocks, possessing large degree of conformational freedom is rarely used despite their much simpler synthesis. In our report, we present a new approach toward molecular capsules using simple tripoidal monomer, containing three ureidopyrimidinone (UPy) 4H-bonding units connected to a central trimesic acid core (Fig. 1). We have shown that such monomer quantitatively forms dimeric molecular capsules via H-bonding. Moreover, the stabilization of the capsule is ensured by the secondary H-bonding of the amide bonds with UPy carbonyl group. The presented monomer represents one of the simplest capsule-forming building blocks reported in literature to date.

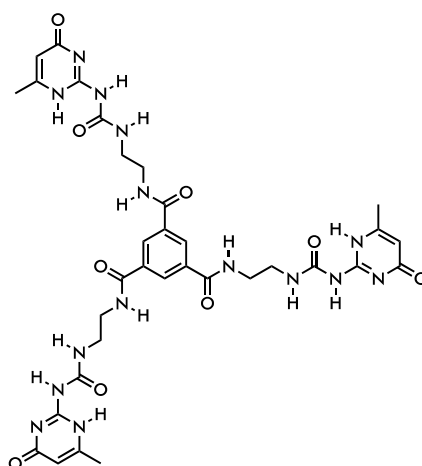


Figure 1. Chemical structure of the supramolecular monomer.

References

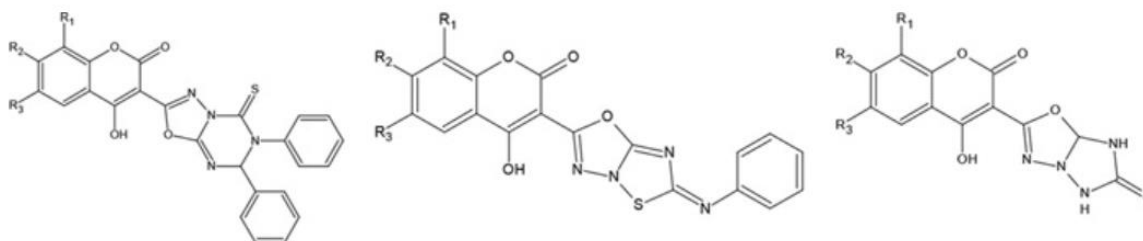
1. A. Morgan Conn and J. Rebek, Self-assembling Capsules. *Chem. Rev.*, **97**, 1647-1668 (1997).

5-(BUTILTIO)-2-HETEROARYL-1,3,4-OKSADIAZOLO DARINIŲ SINTEZĖ IR TYRIMAS

Meda Veličkienė*, Vida Malinauskienė

Organinės chemijos katedra, KTU, Radvilėnų pl. 19, LT-50254, Kaunas
meda.makauskyte@ktu.edu

Mokslininkų tyrimai jau yra parodę, kad 1,3,4-oksadiazolo fragmentą turintys junginiai pasižymi aktyvumu prieš vėžį, diabetą, mikrobus, nutukimą, uždegimus, ŽIV ir infekcijas [1]. 2017 metais publikuotame straipsnyje pastebėta, kad trys naujai susintetinti 5- aril- 2- pentadeciltio-1,3,4- oksadiazolo junginiai pasižymi antibakterinėmis ir antimikrobinėmis savybėmis [2]. Mulwad su kolegomis atliko oksadiazolo[1,3,5]-triazino, tiazolo-1,3,4-oksadiazolo, 1,2,4-triazolo-1,3,4-oksadiazolo *in vitro* tyrimai parodė antibakterinį oksadiazolų poveikį gramteigiamoms bakterijoms [3]. KTU mokslininkams bendradarbiaujant su Palackio universiteto mokslininkais, buvo susintetinta ir iširta nedidelė 2-((1*H*-indol-3-il)metil)-5-(alkiltio)-1,3,4-oksadiazolo darinių biblioteka [4]. Tyrimų metu nustatyta, kad dalis junginių geba apsaugoti FA-fibroblastus nuo glutationo trūkumo, kurį sukelia gama-glutamilsteino sintetazės inhibitorius BSO. Gavus palyginus gerus biologinių tyrimų rezultatus buvo nuspręsta praplėsti šių junginių biblioteką viliantis, kad pavyks gauti dar geresniu biologiniu aktyvumu pasižyminčius junginius.



14 pav. Antibakterinių savybių turintys oksadiazolo darinių pavyzdžiai

Šio darbo tikslas buvo parengti junginių bibliotekos papildymą 5-(butiltio)-2-heteroaril-1,3,4-oksadiazolo dariniais.

Darbu buvo pasirinkta eilė heterociklinių junginių savo sudėtyje turinčių alkoksikarbonilgrupę. Pradiniai junginiai buvo veikiami hidrazino hidratu susidarant karbhidrazidams, Atlikus jų ciklizacijos reakcijas panaudojant CS₂, buvo suformuotas 5-tio-1,3,4-oksadiazol-2-ilo pakaitas. Galiausiai atlikus gautų junginių *S*-alkilavimo reakcijas išskirti tiksliniai produktai. Visų junginių struktūros patvirtintos ¹H, ¹³C BMR, IR spektroskopijos, masių spektrometrijos ir elementinės analizės duomenimis. Tiksliniai produktai išsiųsti į Palackio universitetą biologiniams tyrimams.

Literatūra

1. Boström, J., Hogner, A., Llinàs, A., Wellner, E., & Plowright, A. T. (2012). Oxadiazoles in medicinal chemistry. *Journal of medicinal chemistry*, 55(5), 1817-1830.
2. Ahmed, Muhammad Naem, et al. "Synthesis, structural studies and biological activities of three new 2-(pentadecylthio)-5-aryl-1, 3, 4-oxadiazoles." *Journal of Molecular Structure* 1129 (2017): 50-59.
3. Mulwad, V. V., and Atul C. Chaskar. "Synthesis and antibacterial activity of new oxadiazolo [1, 3, 5]-triazine, 1, 2, 4 triazolo and thiadiazolo 1, 3, 4 oxadiazole derivatives." (2006).
4. Iškauskienė, Monika, et al. "Synthesis of 5-[(1*H*-indol-3-yl) methyl]-1, 3, 4-oxadiazole-2 (3*H*)-thiones and their protective activity against oxidative stress." *Archiv der Pharmazie* 354.6 (2021): 2100001.

4-PAKEISTŲ 6-(1-(4-ARIL)-1H-IMIDAZOL-5-IL)BENZEN-1,3-DIOLIŲ SINTEZĖ

Kamilė Venskūnaitė, Paulina Kaziukonytė, Algirdas Brukštus

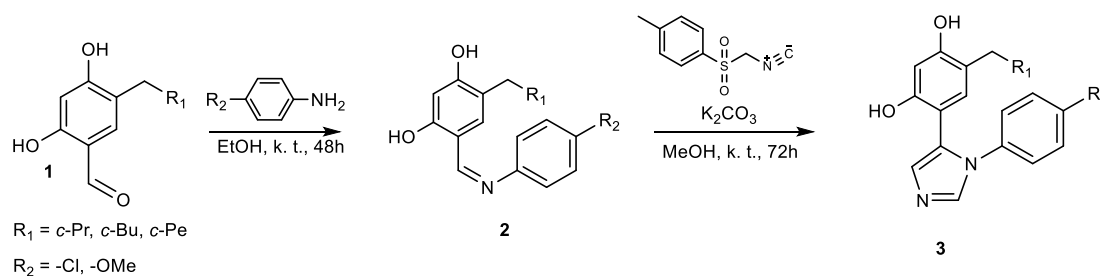
Vilniaus universitetas, Chemijos ir geomokslų fakultetas, Naugarduko g. 24, Vilnius, Lietuva, LT-03225
kamile.venskunaite@chgf.stud.vu.lt

Įvadas

Molekulinių šaperonų klasei priklausantis baltymas Hsp90 prisideda prie taisyklingo baltymų susilankstymo, dalyvauja juos skaidant bei padeda palaikyti baltymų stabilumą aukštesnėse temperatūrose ar ląstelės streso sąlygose. Hsp90 taip pat dalyvauja baltyminių kompleksų formavimosi procesuose, jų struktūros palaikyme [1]. Dėl atliekamų svarbių funkcijų reguliuojant daugelį ląstelinių baltymų, šaperonas tapo patraukliu molekulinio taikinių vėžinių susirgimų ir ligų, susijusių su neteisingu baltymų susilankstymu, t. y. neurodegeneratyvinių ligų kaip Parkinsonas ar Alzheimeris, gydyme [2]. Šiuo metu taip pat atliekami tyrimai, siekiant Hsp90 baltymą pritaikyti parazituojančių organizmų sukeltamų ligų gydyme [3]. Šio darbo tikslas – susintetinti junginius, kurie bus panaudoti baltymo šaperono Hsp90 slopinimo tyrimuose.

Rezultatai ir jų aptarimas

Šioje sintezėje 5-pakeisti 2,4-dihidroksibenzaldehydai (**1**) buvo veikiami 4-metoksi- ir 4-chloranilinais kambario temperatūroje, etanolyje. Susidarę 4-pakeisti 6-(((4-aril)imin)metil)benzen-1,3-dioliai (**2**) buvo ištirpinti metanolyje ir veikiami toluensulfonilmetilizocianidu bei kalio karbonatu kambario temperatūroje. Po šio etapo buvo gauti 4-pakeisti 6-(1-(4-aril)-1H-imidazol-5-il)benzen-1,3-dioliai (**3**).



1 schema. 4-pakeistų 6-(1-(4-aril)-1H-imidazol-5-il)benzen-1,3-diolių sintezės schema.

Išvados

4-pakeisti 6-(1-(4-metoksi)-1H-imidazol-5-il)benzen-1,3-dioliai ir 4-pakeisti 6-(1-(4-chlor)-1H-imidazol-5-il)benzen-1,3-dioliai buvo susintetinti sėkmingai. Šių junginių jungimosi su Hsp90 baltymu tyrimai atliekami šiuo metu.

Literatūra

1. T. Makhnevych, W. A. Houry, The role of Hsp90 in protein complex assembly. *Biochim Biophys Acta* **1823**(3), 674-82 (2012).
2. F. H. Schopf, M. M. Biebl, J. Buchner, The HSP90 chaperone machinery. *Nat Rev Mol Cell Biol* **18**(6), 345–360 (2017).
3. N. Faya, D. L. Penkler, Ö. T. Bishop, Human, vector and parasite Hsp90 proteins: A comparative bioinformatics analysis. *FEBS Open Bio*, Volume 5, 916-927 (2015).

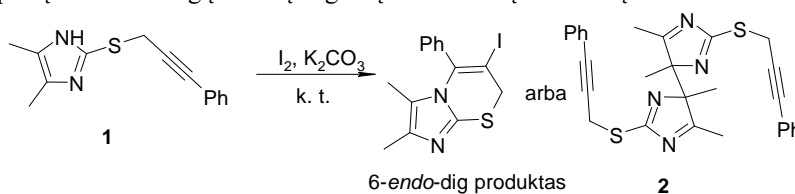
IMIDAZOLŲ DIMERIZACIJA FORMUOJANT C-C RYŠĮ

Karolis Žigas, Indrė Misiūnaitė, Ieva Žutautė

Vilniaus Universitetas, Chemijos ir geomokslų fakultetas, Naugarduko g. 24, LT-03225, Vilnius.
karolis.zigas@chgf.stud.vu.lt

Įvadas

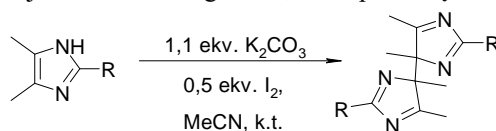
Trifenilimidazolų oksidacijos metu gaunami heksaarilbiimidazolai (HABI) yra sudaromi iš tarpusavyje susijungiančių imidazolų [1], jiems suformuojant C-C, C-N ar N-N ryšius. HABI gerai skyla į radikalus, todėl pasižymi piezochrominėmis, termochrominėmis ir fotochrominėmis savybėmis [2], kurios leidžia šiuos junginius pritaikyti polimerų pramonėje kaip fotoiniciatorius [3] bei kurios potencialiai leistų HABI dariniams sudaryti *in vivo* vaistų nano-nešiklius [4]. HABI junginiai įprastai gaunami trifenilimidazolus veikiant $K_3[Fe(CN)_6]/NaOH$, tačiau atliekant junginio **1** elektrofilu inicijuotą intramolekulinę ciklizaciją (1 schema) pastebėta, kad visai kitomis sąlygomis, priklausomai nuo tirpiklio, vietoje įprasto ciklizacijos produkto išskirtas biimidazolas **2**. Šis junginys yra pirmas HABI analogo pavyzdys su alifatiniais grandinės fragmentais 4, 5 imidazolo padėtyse. Todėl šio darbo tikslas – ištirti netipinių HABI analogų sintezę ir gautų biimidazolų stabilumą suformavus C-C ryšį.



1 schema. Ciklizacijos ir dimerizacijos reakcijų produktai.

Rezultatai ir jų aptarimas

Optimalioms dimerizacijos sąlygoms nustatyti pasirinktas modelinis junginys 2-benziltio-4,5-dimetilimidazolas. Dimerui sudaryti išbandytos KIO_4/KI , K_2CO_3/I_2 ir $K_3[Fe(CN)_6]/NaOH$ reagentų poros ir nustatyta, kad efektyviausi rezultatai pasiekti kambario temperatūroje acetonitrile naudojant 1,1 ekv. K_2CO_3 ir 0,5 ekv. I_2 . Šios sąlygos pritaikytos formuojant HABI analogus iš 2,4,5-tripakeistų imidazolų (2 schema).



R = S-Bn, SO-Bn, SO₂-Bn, S-Me, Ph, p-MeO-C₆H₄, p-NO₂-C₆H₄

2 schema. Bendra dimerizacijos reakcijos schema.

Išvados

Nustatyta, kad HABI analogų sintezė priklauso nuo pradinių junginių struktūros – antroje padėtyje esant donorinėms grupėms dimerai gaunami geromis išeigomis, o esant akceptorinėms – dimerizacija slopinama. Gautų biimidazolų struktūros įrodytos ¹H, ¹³C BMR, HRMS spektroskopijos metodais bei pagrįstos rentgenostruktūrinės analizės pagalba.

Literatūra

1. D. M. White and J. Sonnenberg, Oxidation of Triarylimidazoles. Structures of the Photochromic and Piezochromic Dimers of Triarylimidazolyl Radicals, *J. Am. Chem. Soc.*, **88**, 3825–3829 (1966)
2. S. Delbaere, M. Orio, J. Berthet, M. Sliwa, S. Hatano, and J. Abe, Insights into the recombination of radical pairs in hexaarylbiimidazoles, *Chem. Commun.*, **49** (52), 5841–5843 (2013)
3. Y. C. Chen, Y. T. Kuo, and T. H. Ho, Photo-polymerization properties of type-II photoinitiator systems based on 2-chlorohexaaryl biimidazole (o-Cl-HABI) and various N-phenylglycine (NPG) derivatives, *Photochem. Photobiol. Sci.*, **18** (1), 190–197 (2019)
4. S. Jia, W. K. Fong, B. Graham, and B. J. Boyd, Photoswitchable Molecules in Long-Wavelength Light-Responsive Drug Delivery: From Molecular Design to Applications, *Chem. Mater.*, **30**, 2873–2887 (2018)

2-AMINOPIRIDINO FRAGMENTĄ TURINČIŲ [1,2,4]TRIAZOLO[3,4-B][1,3,4]TIADIAZINŲ SINTEZĖ IR ANTIBAKTERINĖS SAVYBĖS

Iveta Žukaitė¹, Ingrida Tumosienė¹

¹ Organinės chemijos katedra, Kauno technologijos universitetas, Kaunas, Lietuva
iveta.zukaite@ktu.edu

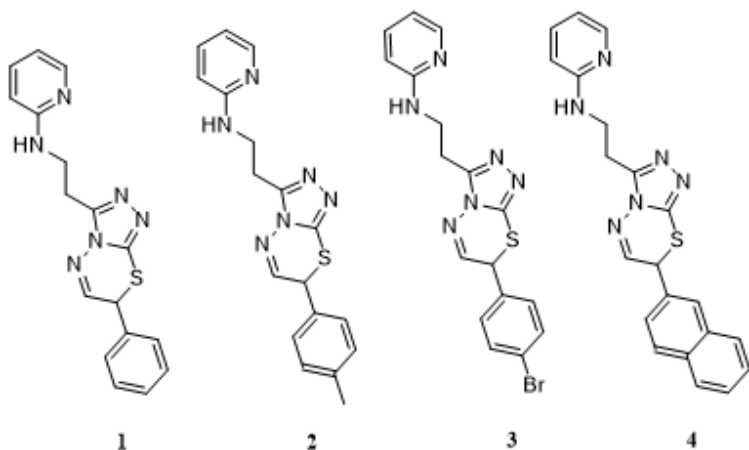
Įvadas

Naujų biologiškai aktyvių junginių sintezėje yra ypatingai svarbi heterociklinių junginių chemija, kuri yra viena iš sparčiausiai besivystančių organinės chemijos šakų [1]. Daugelio vaistų sudėtyje aptinkamas piridino fragmentas (ftivazidas, izoniazidas ir kt.) [2]. Medicininėje chemijoje triazolų dariniai yra tiriami dėl plataus biologinio aktyvumo, šie junginiai dažnai pasižymi priešgrybeliniu, antivėžiniu, antibakteriniu ir kt. aktyvumu [3].

Šio darbo tikslas – 2-aminopiridino fragmentą turinčių [1,2,4]triazolo[3,4b][1,3,4]tiadiazinų sintezė ir biologinių savybių tyrimas (žr. 1 pav.).

Tyrimo objektas ir metodika

Pradinis junginys 4-amino-3-(2-(piridin-2-ilamino)etil)-1*H*-1,2,4-triazol-5(4*H*)-tionas susintetintas, lydant karboksirūgštį su tiokarbohidrazidu [4]. Pradinė medžiaga ištirpinta 10 ml dimetilformamide, sulašinta 0,5 ml trietilamino iki bazinės terpės. Įdėjus 2,25 mmol reagento reakcija vykdyta 24 val., 30 °C temperatūroje. Į atvėsintą reakcijos mišinį įpilta 20 ml vandens, susidarę kristalai filtruoti, gryninti kolonėlinės chromatografijos metodu.



1 pav. Junginių struktūros

Rezultatai ir jų aptarimas

Biologiškai aktyvių junginių tirpalų antibakterinio aktyvumo nustatymo agar difuziniu metodu tyrimas parodė, jog didžiausiu antibakteriniu aktyvumu prieš *E. coli* ir *Bacillus* pasižymi junginiai gauti naudojant 2-bromoacetofenoną (1), 2-bromo-4'-metilacetofenoną (2), 2,4'-dibromoacetofenoną (3) ir 2-bromoacetilnaftalena (4). Remiantis literatūra tirtos panašios struktūros heterociklinių junginių antikandidinės savybės prieš *C. tropicalis* ATCC 66029 ir *C. Albicans* ATCC 10231.

Tyrimo duomenimis geriausiomis antikandidinėmis savybėmis pasižymėjo junginiai savo struktūrose turintys C₆H₅ radikalus. Junginio struktūroje esant 4-Br-C₆H₅ radikalui antikandidinis aktyvumas buvo mažesnis, o blogiausią aktyvumą demonstravo junginiai savo struktūroje turintys 4-Me-C₆H₅ radikalą [5].

Išvados

Didžiausiu antibakteriniu aktyvumu pasižymi *N*-(2-[7-{*p*-Tolil}-7,8a-dihidro-1*H*-[1,2,4]triazolo[3,4-b][1,3,4]tiadiazin-3-ilas]etil)piridin-2-aminas (2). Junginių struktūros įrodytos BMR spektroskopijos metodais [5].

Literatūra/References

1. Y. Hamada // Role of pyridines in medicinal chemistry and design of BACE1 inhibitors possessing a pyridine scaffold, in Pyridine, Ed. P.P. Pandey, London, IntechOpen, 2018, DOI: 10.5772/intechopen.74719.
2. M. A. Chiacchio, D. Iannazzo, R. Romeo, S.V. Giofrè, L. Legnani // Current Medicinal Chemistry, 2019, 26, 7166–7195.
3. M. Pitucha, M. Janeczko, K. Klimek, E. Fornal, M. Wos, A. Pachuta-Stec, G. Ginalska, A. Kaczor, // Bioorganic Chemistry, 2020, 99, 1–11.
4. I. Tumosiene, Z. I. Beresnevicius // Chemistry of Heterocyclic Compounds, 2007, 43, 1148–1153.
5. Mashooq Ahmad Bhat ir kt. // Synthesis of New [1,2,4]Triazolo[3,4-b][1,3,4]thiadiazines and Study of Their Anti-Candidal and Cytotoxic Activities. Journal of Chemistry, 2014, 1–8.

BURNOS GLEIVINĖJE SUYRANČIOS BIOAKTYVIOS PLĖVELĖS IŠ GAMTINIŲ POLISACHARIDŲ

Emilija Galkauskaitė, Ramunė Rutkaitė, Dovilė Liudvinavičiūtė

Polimerų chemijos ir technologijos katedra, Kauno technologijos universitetas, Kaunas, Lietuva
emilija.galkauskaite@ktu.edu

Įvadas

Burnos gleivinėje suyrančios plėvelės (*angl.* orally disintegrating films, ODF) pastaruoju metu tampa viena iš populiariausių vaistų vartojimo formų [1]. Tokioms plėvelėms gauti naudojamos lanksčios polimerinės plėvelės, kurias sudaro farmakologiškai aktyvūs komponentai, plastifikatoriai bei plėvelę sudarantys polimerai [1]. Norint suteikti plėvelėms tam tikras savybes į jų sudėtį gali būti įtraukiamos ir kitos papildomos medžiagos - saldikliai, seilių gamybos stimulatoriai, dažikliai bei skonio stiprikliai [1]. Mokslinėje literatūroje yra nemažai duomenų apie greitai burnos gleivinėje suyrančias plėveles, tačiau informacijos apie lėtai tirpstančias, pailginto veikimo plėveles nėra daug. Viena iš labiausiai progresuojančių patologijų pasaulyje – tai įvairios burnos ertmės infekcijos [2]. Todėl, pailginto veikimo plėvelių naudojimas susiformavusiose dantenuų kišenėse yra perspektyvus būdas, skirtas lokaliai gydyti periodontines ligas burnos ertmėje.

Darbo tikslas – sukurti bioaktyvių savybių pailginto veikimo burnos gleivinėje savaime suyrančias plėveles iš gamtinių polisacharidų ir gamtinių ekstraktų.

Tyrimo objektas ir metodika

Chitozanas (Ch), hidroksipropilmetilceliuliozė (HPMC), hidroksietilceliuliozė (HEC) buvo ištirpinti distiliuotame vandenyje arba 1 % acto rūgšties vandeniniame tirpale. Paruošus tirpalus kai kuriais atvejais į mišinį įpylus glicerino (g), citrinų rūgšties miltelių (c) bei apynių CO₂ ekstrakto (A) arba beržų lapų ekstrakto vandeninio tirpalo, Petri lėkštelėse buvo išlietos polimerinės plėvelės (žr. 1 lentelę).

4 lentelė. Polimerinių plėvelių sudėtis

Bandinio pavadinimas	Plėvelės sudėtis, %						
	Ch	HPMC	HEC	Glicerinas	Citrinų rūgštis	Apynių CO ₂ ekstraktas	Beržų lapų ekstraktas
Ch	100	-	-	-	-	-	-
Ch-g	90,9	-	-	9,1	-	-	-
Ch-g-c5	86,95	-	-	8,7	4,35	-	-
Ch-g-c10	83,33	-	-	8,33	8,33	-	-
Ch-g-c15	80	-	-	8	12	-	-
Ch-g-c20	76,92	-	-	7,69	15,38	-	-
HEC	-	-	100	-	-	-	-
HEC-g	-	-	90,9	9,1	-	-	-
HEC-g-c5	-	-	86,95	8,7	4,35	-	-
HEC-g-c10	-	-	83,33	8,33	8,33	-	-
HEC-g-c15	-	-	80	8	12	-	-
HEC-g-c20	-	-	76,92	7,69	15,38	-	-
Ch-HEC	50	-	50	-	-	-	-
Ch-HEC-g	45,5	-	45,5	9,1	-	-	-
Ch-HEC-g-c5	43,475	-	43,475	8,7	4,35	-	-
Ch-HEC-g-c10	41,67	-	41,67	8,33	8,33	-	-
Ch-HEC-g-c15	40	-	40	8	12	-	-
Ch-HEC-g-c20	38,465	-	38,465	7,69	15,38	-	-
Ch-HEC-g-c10-A	33,33	-	33,33	6,67	6,67	20	-
Ch-HEC-g-c10-B	33,33	-	33,33	6,67	6,67	-	20

Plėvelių vandens vilgymo kampas išmatuotas *Attension Theta Lite* („Biolin Scientific AB“) optiniu tenziometru. Plėvelių tirpumas seilių modeliniame tirpale [3] įvertintas, plėveles laikant tirpale, termostatinėje kratyklėje, palaikant 37 °C temperatūrą ir laikui bėgant sekant plėvelių sausų medžiagų masės pokyčius svėrimo metodu. Gamtinių ekstraktų fenolinių komponentų atpalaidavimas į seilių modelinį tirpalą nustatytas, matuojant

tirpalų UV spindulių sugertį esant 272 nm (B) ir 330 nm (A) bangos ilgiui. Bendras fenolinių junginių kiekis įvertintas, taikant Folin-Ciocalteu metodą [4] ir išreikštas galo rūgšties ekvivalentais, naudojant jai sudarytą kalibracinę kreivę.

Rezultatai ir jų aptarimas

Plėvelių hidrofobiškumas įvertintas, išmatavus plėvelių vandens vilgymo kampą (2 lentelė). Įvairių plėvelių vilgymo kampas svyravo nuo 42,28 iki 86,26°. Nustatyta, kad mažiausiu vilgymo kampu t.y. didžiausiu hidrofiliškumu pasižymėjo plėvelės, suformuotos iš HEC. Įdėjus chitozano, buvo gautos didesnės vilgymo kampo reikšmės. Plėvelės, plastifikuotos gliceroliu, lyginant su plėvelėmis be plastifikatoriaus, pasižymėjo didesniu hidrofobiškumu. Plėvelės, turinčios 5 % (nuo sauso polimero masės) citrinų rūgšties, pasižymėjo didesnėmis vilgymo kampo reikšmėmis, lyginant su plėvelėmis, turinčiomis didesnę kiekį citrinų rūgšties. Į plėveles įdėjus gamtinių ekstraktų, plėvelių paviršiaus hidrofobiškumas padidėjo.

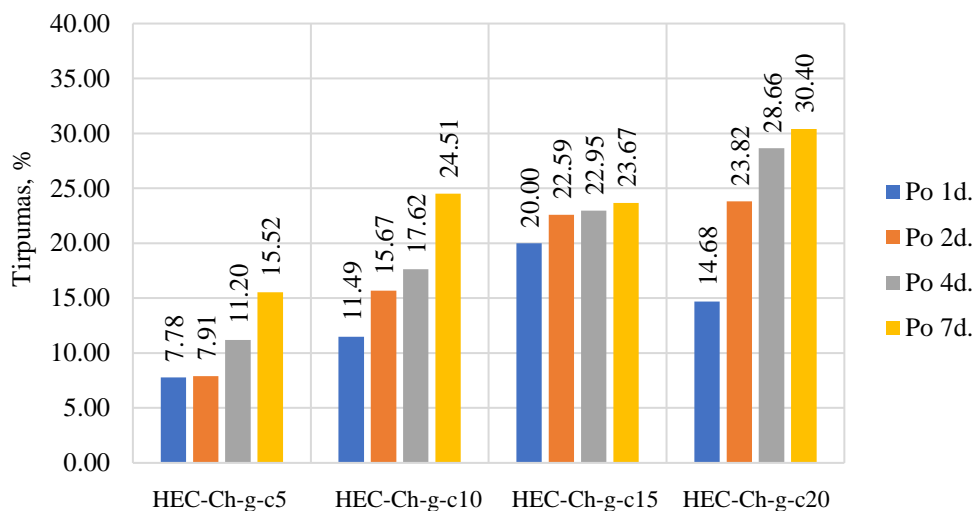
5 lentelė. Polimerinių plėvelių storis ir vilgymo kampas

Plėvelė	Vidutinis plėvelės storis, μm	Vilgymo kampas, $^{\circ}$
Ch	41,04 \pm 1,32	80,76 \pm 0,79
Ch-g	41,05 \pm 3,42	81,54 \pm 1,18
Ch-g-c5	48,85 \pm 1,25	81,31 \pm 1,19
Ch-g-c10	48,54 \pm 1,25	77,84 \pm 0,99
Ch-g-c15	48,34 \pm 2,49	80,59 \pm 0,75
Ch-g-c20	48,6 \pm 1,39	78,45 \pm 1,37
HEC	28,89 \pm 0,98	50,94 \pm 0,77
HEC-g	29,43 \pm 0,99	57,17 \pm 1,29
HEC-g-c5	42,4 \pm 2,59	52,81 \pm 0,93
HEC-g-c10	48,21 \pm 1,78	48,45 \pm 0,94
HEC-g-c15	48,09 \pm 3,61	46,15 \pm 0,6
HEC-g-c20	45,36 \pm 2,43	42,28 \pm 1,1
Ch/HEC	32,71 \pm 1,33	85,69 \pm 0,71
Ch/HEC-g	34,58 \pm 0,45	86,26 \pm 0,59
Ch/HEC-g-c5	39,97 \pm 1,35	84,26 \pm 0,88
Ch/HEC-c10	40,78 \pm 1,39	79,88 \pm 0,81
Ch/HEC-g-c15	44,4 \pm 1,84	70,13 \pm 0,53
Ch/HEC-g-c20	39,52 \pm 2,35	72,21 \pm 1,25
Ch/HEC-g-c10-A	50,92 \pm 1,9	85,94 \pm 1,35
Ch/HEC-g-c10-B	51,23 \pm 2,66	84,84 \pm 1,35

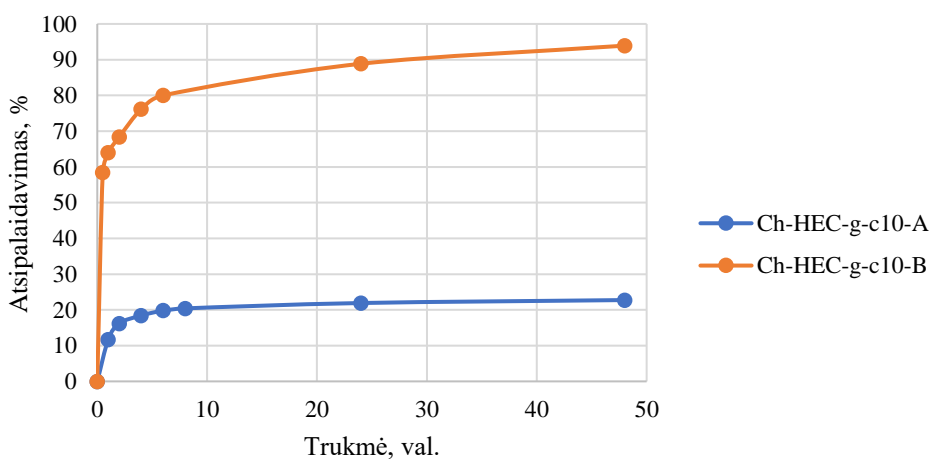
1 pav. pateiktas įvairios sudėties Ch-HEC-g-c polimerinių plėvelių tirpumas seilių modeliniame tirpale. Didėjant citrinų rūgšties koncentracijai plėvelėse, tirpumas didėjo. Seilių modeliniame tirpale, palaikant pastovią 37 °C temperatūrą, tirpumas po 1 d. svyruoja nuo 7,78 iki 14,68 %, po 7 d. tirpumas siekia > 15,52 %.

Su gamtiniais ekstraktais (A ir B) imobilizuotų fenolinių junginių atpalaidavimas iš polimerinės matricos į seilių modelinį tirpalą, ištirtas naudojant UV spektroskopijos metodą. Mėginiai tirti po 1, 2, 4, 6, 8, 24, 48 val. Gautus rezultatus iliustruoja 2 pav. pateikta diagrama. Nustatyta, kad po 48 val. yra atpalaiduojama apie 22,75 % apynių CO₂ ekstrakto fenolinių junginių ir net 93,9 % beržų lapų ekstrakto fenolinių junginių.

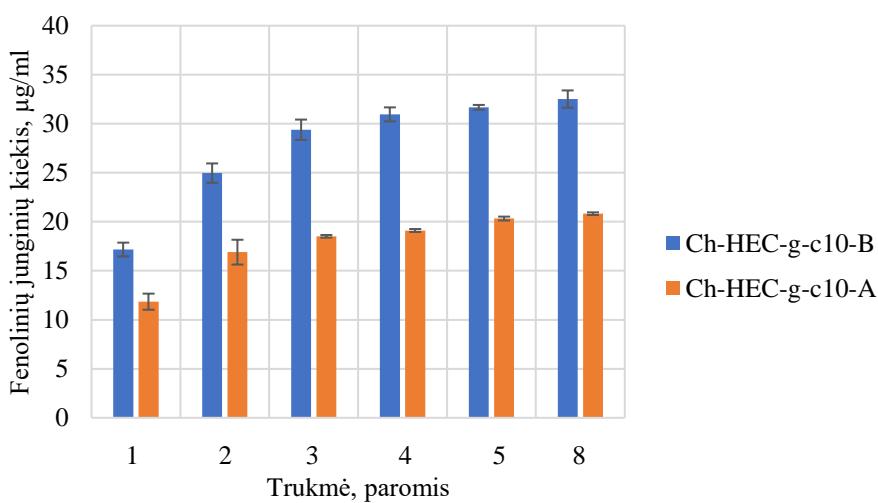
Nustačius bendrą į seilių modelinį tirpalą atpalaiduotų fenolinių junginių skaičiaus pokytį, laikui bėgant (žr. 3 pav.), matyti, kad pusiausvyra buvo pasiekta per 3 - 4 paras. Daugiau fenolinių junginių buvo atpalaiduota iš beržų lapų ekstrakto turinčios plėvelės. Maksimalus bendras fenolinių junginių kiekis atpalaiduotas iš Ch-HEC-g-c10-B plėvelės buvo lygus 35,52 mikrogramų/ml tirpalo. Tuo tarpu maksimalus fenolinių junginių kiekis atpalaiduotas iš Ch-HEC-g-c10-A plėvelės buvo lygus 20,82 mikrogramų/ ml tirpalo.



15 pav. Polimerinių plėvelių tirpumo seilių modeliniame tirpale priklausomybė nuo laiko



2 pav. Beržų lapų ir apynių CO₂ ekstrakto atpalaidavimo į seilių modelinį tirpalą priklausomybė nuo laiko



3 pav. Bendro fenolinių junginių, atpalaiduotų iš plėvelių į seilių modelinį tirpalą skaičiaus priklausomybė nuo laiko

Išvados

1. Išlietos įvairios sudėties polimerinės plėvelės iš gamtinių polisacharidų, į atrinktą chitozano, hidroksietilceliuliozės, glicerino ir citrinų rūgšties plėvelę, imobilizuoti apynių CO₂ ir beržų lapų ekstraktai.
2. Chitozano plėvelės pasižymėjo didžiausiu hidrofobiškumu, kai vandens vilgymo kampu buvo apie 80,1°. Hidroksietilceliuliozės plėvelių vilgymo kampas buvo apie ~49,6°. Chitozano ir hidroksietilceliuliozės plėvelės vilgymo kampas, esant polimerų santykiui plėvelėje 1:1, buvo apie 79,7°. Tokiu būdu, į plėvelę idėjus chitozano plėvelės paviršiaus hidrofobiškumas padidėjo. Į chitozano, hidroksietilceliuliozės, glicerino ir citrinų rūgšties plėvelę, imobilizavus apynių CO₂ ar beržų lapų ekstraktų, plėvelių vilgymo kampo reikšmės padidėjo iki maždaug 85°.
3. Ištyrus chitozano, hidroksietilceliuliozės, glicerino ir citrinų rūgšties plėvelių tirpumą seilių modeliniame tirpale, nustatyta, kad po 7 d. plėvelių tirpumas nesiekė 31 %.
4. Atlikus fenolinių junginių atpalaidavimo iš plėvelių į seilių modelinę terpę tyrimus, nustatyta, kad po 48 val. apynių CO₂ ekstrakto atpalaiduojama ~22,75 %, o beržų lapų ekstrakto ~93,9 %.
5. Bendras fenolinių junginių, atpalaiduotų į seilių modelinę terpę, kiekis, buvo didesnis plėvelėse imobilizavus beržų lapų ekstraktą lyginant su plėvelėmis, kuriose buvo imobilizuotas apynių CO₂ ekstraktas. Po 8 parų atpalaiduotų fenolinių junginių skaičius atitinkamai buvo lygus 32,52 ir 20,82 mikrogramų/ml seilių modelinio tirpalo.

Literatūra

1. Lee, Y., Kim, K., Kim, M., Choi, D. and Jeong, S., 2017. Orally disintegrating films focusing on formulation, manufacturing process, and characterization. *Journal of Pharmaceutical Investigation*, 47(3), pp.183-201.
2. Méndez-Vilas, A., 2013. *Microbial pathogens and strategies for combating them*. Badajoz: Formatex Research Center, p.1375.
3. Gal, J., 2001. About a synthetic saliva for in vitro studies. *Talanta*, 53(6), pp.1103-1115.
4. Singleton, V., Orthofer, R. and Lamuela-Raventós, R., 1999. [14] Analysis of total phenols and other oxidation substrates and antioxidants by means of folin-ciocalteu reagent. *Oxidants and Antioxidants Part A*, pp.152-178.

OKTENILSUKCINO IR ACTO RŪGŠTIES ANHIDRIDAIS MODIFIKUOTO KRAKMOLO HIDROFOBIŠKUMAS IR TERMINĖS SAVYBĖS

Sergejus Ivanovas¹, Laura Pečiulytė¹

Kauno technologijos universitetas, Radvilėnų pl. 19, 50254, Kaunas
sergejus.ivanovas@ktu.edu

Įvadas

Kraskmolai yra vienas iš perspektyviausių polimerų bioplastiko gamybai dėl jų pakankamai didelių ir kasmet atsinaujinančių išteklių, mažos kainos bei biologinio skaidumo. Tačiau gaminiai, kurių pagrindas yra grynas kraskmolai, pasižymi prastomis mechaninėmis savybėmis, retrograduuoja, o dėl to, kad kraskmolai neturi nei stiklėjimo, nei lydymosi temperatūrų, jo negalima perdirbti įprastiniais plastikų perdirbimo būdais, tokiais kaip ekstruzija ar injekcinis liejimas [1].

Siekiant pašalinti paminėtus gamtinio kraskmolo trūkumus, kraskmolai gali būti modifikuojami fizikiniais, cheminiais būdais. Lyginant su fizikiniais modifikavimo metodais, cheminiai metodai suteikia daugiau galimybių funkcionalizuoti kraskmolą, todėl chemiškai modifikuotas kraskmolai turi daugiau pritaikymo sričių. Pakaitai kraskmolo dariniuose gali prisijungti prie trijų α -D-gliukopiranozės likučio (AGL) hidroksigrupių, esančių prie 2, 3 ar 6 anglies atomo. Chemiškai kraskmolai modifikuojami jį esterinant, eterinant, oksiduojant ar tinklinant [2].

Darbo tikslas – susintetinti kraskmolo darinius turinčius stiklėjimo temperatūrą, o savybes reguliuoti keičiant kraskmolo pakeitimo laipsnį.

Tyrimo objektas ir metodika

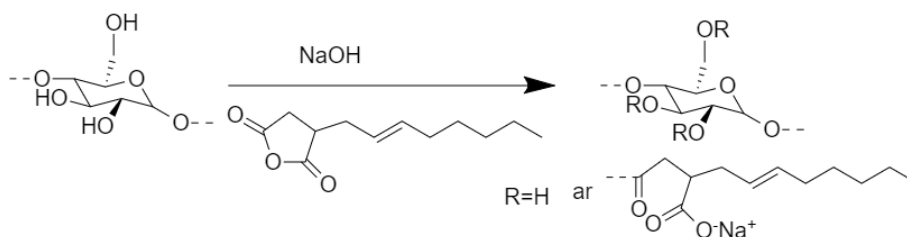
Bulvių kraskmolo (Aloja–Starkelsen, Latvija) modifikavimui naudoti 2-okten-1-il gintaro rūgšties anhidridas (OSA) (Sigma Aldrich) ir acto rūgšties anhidridas (Eurochemicals), kaip katalizatorius naudotas 50% NaOH tirpalas (Eurochemicals). Natrio sulfatas (Eurochemicals) naudotas surišti perteklinį vandenį [3].

Kraskmolai modifikuoti dvejomis stadijomis. Pirmojoje stadijoje kraskmolai modifikuoti OSA kambario temperatūroje, šarminėje aplinkoje, palaikant pH 8-8,5. Antrojoje stadijoje gauti kraskmolo natrio oktenilsukcinato (OSA-Kr) likusios nmodifikuotos hidroksigrupės esterintos acto rūgšties anhidridu 100-120 °C temperatūroje esant skirtingai reakcijos trukmei (30 – 240 min), kad gauti įvairaus pakeitimo laipsnio (PL) produktus (2 pav.). Gautų darinių PL nustatytas pagal publikacijoje [4] aprašytą metodiką.

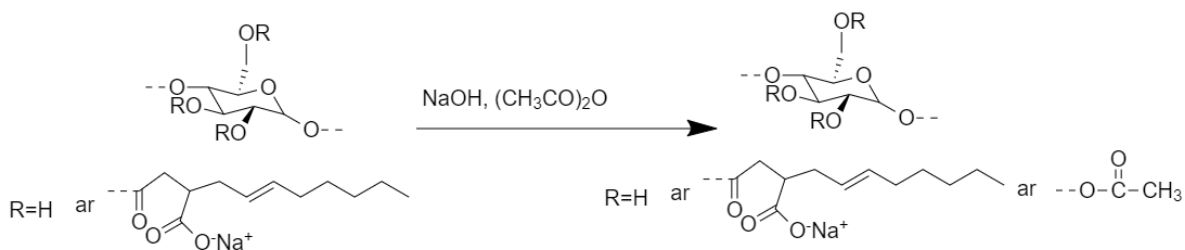
Susintintų kraskmolo darinių infraraudonųjų spindulių spektroskopinė (FTIR) analizė atlikta spektrometru Frontier (Perkin Elmer, JAV). Destrukcijos temperatūra (T_d) nustatyta termogravimetriniu analizatoriumi TGA 4000 (Perkin Elmer, JAV) azoto atmosferoje, esant temperatūros kėlimo greičiui 10 °C/min. Diferencinė skenuojanti kalorimetrinė analizė atlikta DSC 8500 (Perkin Elmer, JAV) kalorimetru. Analizės sąlygos: azoto srauto greitis 20 ml/min, temperatūros keitimo greitis 10 °C/min. Analizė atlikta kaitinimo-šaldymo-kaitinimo (-5°C – 240°C – 5°C – 240°C) režimu. Stiklėjimo temperatūra (T_s) nustatyta iš antrojo kaitinimo kreivės. Bandinių hidrofobiškumas įvertintas matuojant suspaustos kraskmolo tablečių paviršiaus vilgymo vandeniu kampą prietaisu Attension (Biolin Scientific).

Rezultatai ir jų aptarimas

Kraskmolo acetatas natrio oktenilsukcinatas gautas dviem stadijomis. Pirmojoje stadijoje atliktas kraskmolo esterinimas oktenilsukcino rūgšties anhidridu kambario temperatūroje, dalyvaujant katalizatoriui NaOH (1 pav.). Šarminis reagentas aktyvuoja kraskmolo polisacharidų makromolekules, deprotonuodamas hidroksigrupes ir taip palengvindamas pakaito prijungimą [5]. Antrojoje stadijoje gautas kraskmolo natrio oktenilsukcinatas modifikuotas acto rūgšties anhidridu dalyvaujant katalizatoriui NaOH (2 pav.). O darinių pakeitimo laipsnis buvo reguliuojamas keičiant reakcijos temperatūrą ir trukmę. Gautas kraskmolo PL pagal oktenilsukcinato grupes 0,008, o pagal acetato grupes 0,33–1,03.

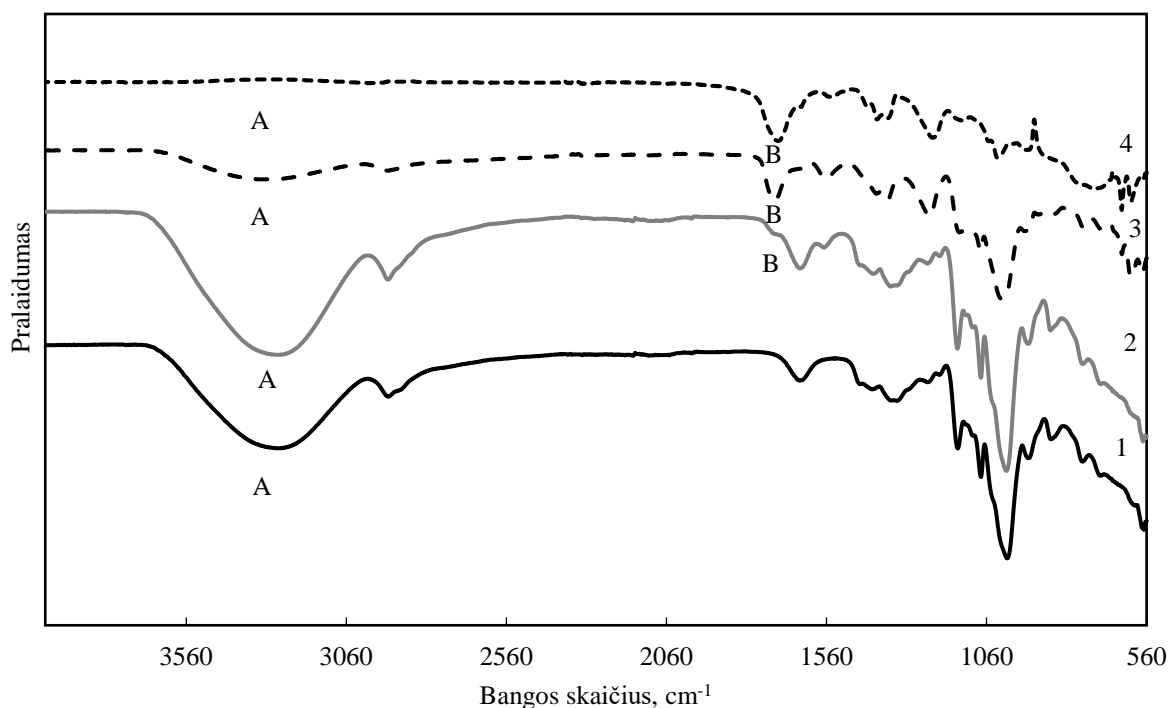


1 pav. Krakmolo esterinio oktenilgintaro rūgšties anhidridu reakcijos schema



2 pav. OSA-Kr esterinio acto rūgšties anhidridu reakcijos schema

Kad esterifikavimo reakcijos vyko patvirtina ir FTIR analizė. Lyginant krakmolo, OSA-Kr ir OSA-Kr acetato (OSA-Kr-Ac) bandinių FTIR spektrus (3 pav.), matomas padidėjęs pralaidumas O-H ryšio spektro srityje ties $3312\text{--}3365\text{ cm}^{-1}$ (žr. 3 pav. 1-4A). Sumažęs pralaidumas ties $1709\text{--}1721\text{ cm}^{-1}$ būdingas krakmolo esteriams, nes dalis hidroksigrupių yra deprotonizuotos ir naujai įgyti C=O ryšio virpesiai pakaituose sužadunami, kai bangos skaičius $\bar{\nu} \approx 1730\text{ cm}^{-1}$ (žr. 3 pav. 2-4B).



3 pav. Bandinių infraraudonieji spektrai: gamtinio krakmolo (1); OSA-Kr (2); Kr-OSA_{0,008}-Ac_{0,331} (3); Kr-OSA_{0,008}-Ac_{1,032} (4)

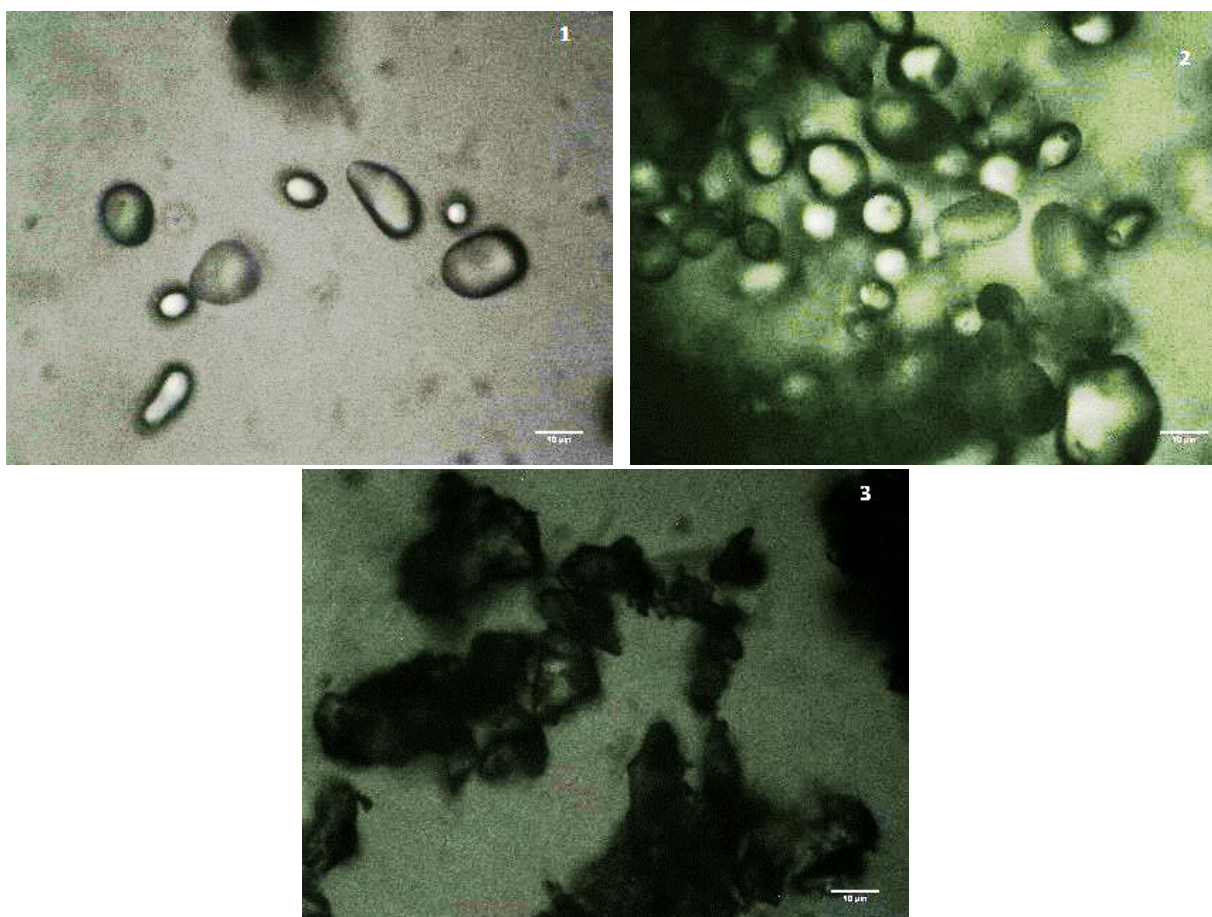
Pagal termogravimetrinės analizės rezultatus (3 lentelė) matyti, kad modifikuoto krakmolo dariniai yra mažiau termiškai stabilūs, t. y. skyla žemesnėje temperatūroje nei gamtinis krakmolai, kurio T_d yra $290,9^\circ\text{C}$, kai tuo tarpu modifikuoto krakmolo darinių T_d svyruoja intervale nuo $250,0$ iki $288,4^\circ\text{C}$.

Kaip matyti iš 1 lentelėje pateiktų diferencinės skenuojančios analizės rezultatų, kad tik oktenilgintaro rūgšties anhidridu modifikuotas krakmolos, kaip ir gamtinis krakmolos stiklėjimo temperatūros neturi. Ar dvejais anhidridais modifikuoti krakmolo dariniai turi stiklėjimo temperatūrą priklauso nuo pakeitimo laipsnio. Dariniai iki $PL_{Ac}=0,41$ stiklėjimo temperatūros neturi. O $Kr-OSA_{0,008-Ac_{0,49}}$ jau fiksuojama T_s , kuri yra $192,8\text{ }^{\circ}\text{C}$, padidėjus PL_{Ac} iki $0,59$ T_s pakinta nežymiai, o pasiekus PL_{Ac} $1,03$ stebimas žymus stiklėjimo temperatūros sumažėjimas ($170,7^{\circ}\text{C}$).

1 lentelė. Krakmolo darinių stiklėjimo ir destrukcijos temperatūrų priklausomybė nuo pakeitimo laipsnio

Bandinio numeris	PL_{OSA}	PL_{Ac}	$T_s, ^{\circ}\text{C}$	$T_{ds}, ^{\circ}\text{C}$
1	0	0	-	290,9
2	0,008	0	-	280,5
3	0,008	0,33	-	264,0
4	0,008	0,41	-	261,3
5	0,008	0,49	192,8	250,0
6	0,008	0,59	193,5	288,4
7	0,008	1,03	170,7	276,8

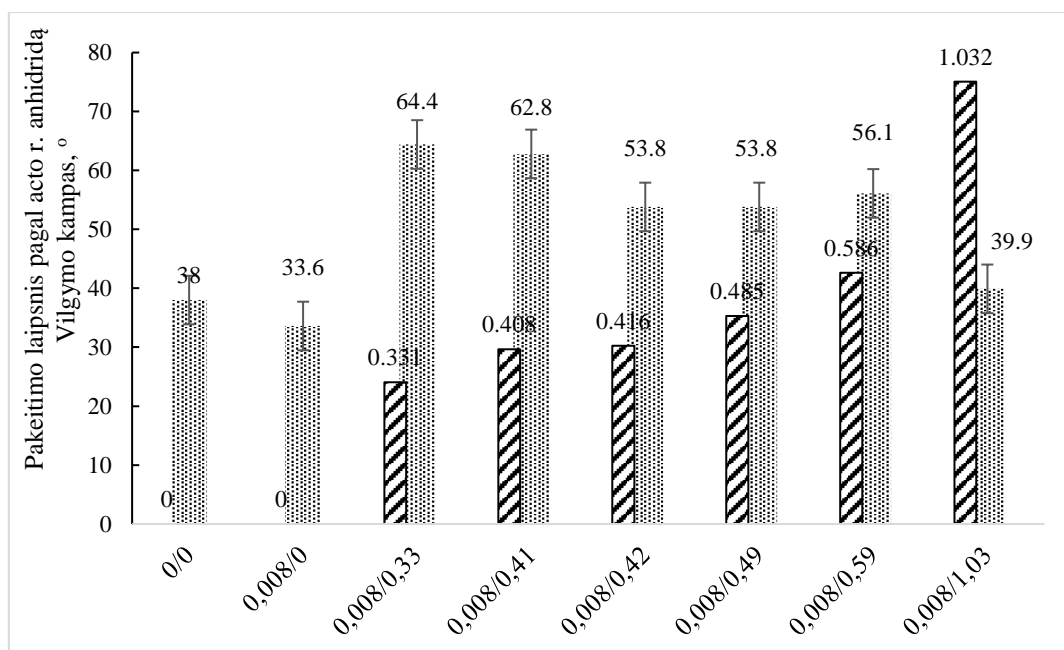
4 paveiksle pateikti 100 kartų padidinti krakmolo ir modifikuoto krakmolo granuliu vaizdai. Esterifikacija oktenilsukcino rūgšties anhidridu vykdyta kambario temperatūroje, todėl granuliu struktūra yra išsaugota (4 pav. 2). Sulipę dariniai iš suirusiu granuliu gauti papildomai modifikuojant aukštoje ($100-120^{\circ}\text{C}$) temperatūroje (4 pav. 3).



4 pav. Krakmolo darinių nuotraukos (didinta 100 kartų): 1 – gamtinis krakmolos ; 2 – $Kr-OSA_{0,008}$; 3 – $Kr-OSA_{0,008-Ac_{0,59}}$

Siekiant panaudoti krakmolo darinius įprastinių plastikų Pakeitimui, labai svarbu sumažinti krakmolo hidrofiliškumą. Papildomas modifikavimas acto rūgšties anhidridu didina vilgymo vandeniu kampus (6 pav.).

Padidėjęs hidrofobiškumas aiškinamas sumažėjusiu laisvų hidroksigrupių kiekiu. Krakmolo modifikavimo metu prijungiamos hidrofobinės grupės, todėl produktas yra atsparesnis vandens poveikiui nei gamtinis krakmolas.



5 pav. Krakmolo darinių (PL_{OSA}/PL_{Ac}) vilgymo kampo vandeniui priklausomybė nuo pakeitimo laipsnio

Išvados

1. Krakmolą modifikuojant oktenilgintaro rūgšties anhidridu granulių struktūrą yra išlaikoma, o daūtą darinį papildomai modifikuojant aukštoje temperatūroje acto rūgšties anhidridu granulių struktūra yra suardoma.

2. Krakmolo darinių destrukcijos temperatūra yra žemesnė nei gamtinio krakmolo ir kinta nuo 250,1 °C iki 290,9 °C. Modifikuojant krakmolą ne tik mažėja destrukcijos temperatūra, bet kai pakeitimo laipsnis pagal acetatines grupes yra 0,49 atsiranda stiklėjimo temperatūra, kuri didėja, didėjant pakeitimo laipsniui.

3. Krakmolo natrio oktenilsukcinato $PL_{OSA} = 0,008$ vilgymo kampas 33,6°. Papildomas modifikavimas acto rūgšties anhidridu $PL_{Ac} 0,33 - 0,62$ lemia didesnį produkto hidrofobiškumą ir svyruoja nuo 39,9° iki 64,4°.

Literatūra

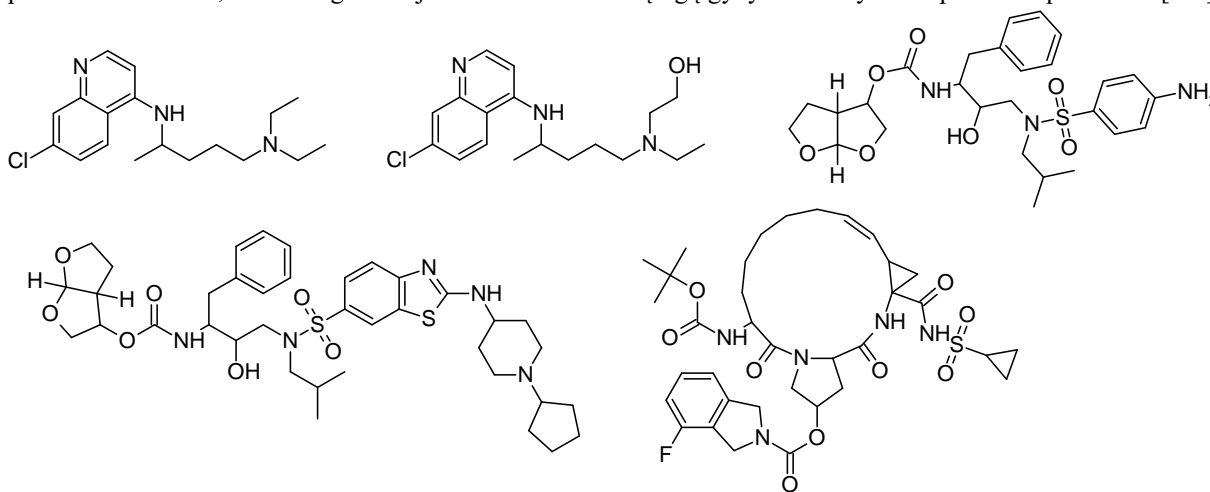
1. T. Jiang, Q. fei Duana, et al. Starch-based biodegradable materials: Challenges and opportunities. Advanced Industrial and Engineering Polymer Research (Volume 3, Issue 1), (2020).
2. Y. Fan, F. Picchioni, Modification of starch: A review on the application of “green” solvents and controlled functionalization, Carbohydrate Polymers (Volume 241), (2020).
3. P. Cuenca, S. Ferrero, O. Albani. Preparation and Characterization of Cassava Starch Acetate with High Substitution Degree. Food Hydrocolloids, vol. 100, (2020).
4. J. Zhu, G. Zhang, Z. Lai, G. Zhang. Synthesis and Characterization of Maize Starch Acetates and its Biodegradable Film, Polymer-Plastics Technology and Engineering, 46:12, 1135-1141, (2007).
5. M.C. Sweedman, M.J. Tizzotti, C. Schafer, R.G. Gilbert. Structure and Physicochemical Properties of Octenyl Succinic Anhydride Modified Starches: A Review. Carbohydrate Polymers, vol. 92, no. 1. pp., (2013).

POTENCIALIAI ANTIVIRUSINIŲ JUNGINIŲ ATRANKA IŠ „POSERA“ DUOMENŲ BAZĖS IR JŲ SINTEZĖ

Roberta Kybartaitė*, Vida Malinauskienė
Organinės chemijos katedra, KTU, Kaunas, Lietuva
[*roberta.kybartaitė@ktu.edu](mailto:roberta.kybartaitė@ktu.edu)

Egzistuoja medicininės chemijos platformos, kuriose mokslininkai, naudodami dirbtinį intelektą, tyrinėja patogenus, atlieka skaičiavimus bei lygiagrečiai modeliuoja molekules, kurios gali pasižymėti biologiniu aktyvumu. Dalis junginių sintetinama, testuojama, o iš atliktų tyrimų rezultatų ir skaičiavimų, kuriami bei modeliuojami kiti junginiai. Tokio tipo platformos labai pagreitina vaistų atradimo ir kūrimo procesą, be to, šios platformos bendradarbiauja su farmacijos įmonėmis, tokiu būdu paspartindami vaistų – kandidatų ikiklinikinius tyrimai [1]. Pavyzdžiui, viena iš tokių viešai prieinamų duomenų bazių yra „PostEra“, ši platforma skirta vaistų nuo koronavirusų paieškai.

Kitas tokių vaistų paieškos metodas yra tyrinėjimas vaistinių molekulių, kurios gali turėti biologinį aktyvumą prieš koronavirusus, tačiau originaliai jos buvo sukurtos kitų ligų gydymui. Pavyzdžiai pateikti 1 paveiksle. [1-2]



16 pav. Vaistinės molekulės, kurių veikimas prieš koronavirusus tiriamas

Darbo tikslas – susintetinti medicininės chemijos duomenų bazėje „PostEra“ atrinktas molekules, kurios galėtų pasižymėti biologiniu aktyvumu prieš koronavirusus.

Iš duomenų bazės parenkant molekules šiam darbui buvo ieškoma struktūrų, kurios turėtų panašumų ir į jau tiriamas veikliąsias medžiagas. Visose pasirinktose molekulėse – izochinolino arba piridino heterociklas yra sujungtas amidiniu ryšiu su fenilacto rūgšties fragmentu. Pirmasis darbo etapas buvo optimizuoti amidinio ryšio formavimo reakcijos sąlygas. Literatūros šaltiniuose rasti ir išmėginti šeši skirtingi būdai, pasirinktas metodas, kuriuo buvo gaunama didžiausia produkto išeiga bei gryniausias produktas. Optimaliomis sąlygomis atlikta analogiškų junginių sintezė.

Visų tikslinių produktų struktūra patvirtinta remiantis ^1H BMR, ^{13}C BMR, IR ir MS spektrų duomenimis bei atliekant elementinę analizę. Susintetinti junginiai buvo perduoti biologinio aktyvumo nustatymui.

Literatūra

1. S. Slagman, W. D. Fessner, Biocatalytic routes to anti-viral agents and their synthetic intermediates. *Chemical Society Reviews*, 50, 1968-2009 (2021).
2. Ch. Hongyi, Zh. Zhicheng, W. Li, H. Zhihua, G. Fanghua, L. Xiaodong, Ch. Yahong, W. Jinzi. First clinical study using HCV protease inhibitor danoprevir to treat COVID-19 patients. *Medicine*, 99 (2020).

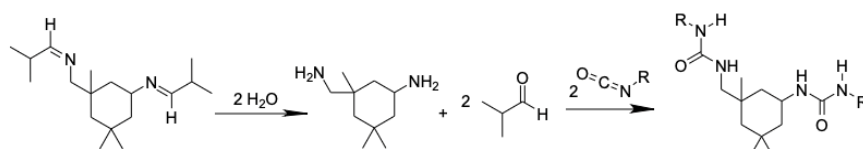
POLIASPARTINIŲ MEDIENOS DAŽŲ DŽIŪVIMO GREITINIMAS NAUDOJANT KATALIZATORIŲ - ALDIMINĄ

Rūta Kulbokaitė, Jūratė Jonikaitė-Švėgždienė

VU Chemijos ir geomokslų fakultetas, Naugarduko g. 24, 03225 Vilnius, Lietuva
ruta.kulbokaite@chgf.stud.vu.lt

Poliaspartinės dangos – viena naujesnių technologijų, praplečianti tradicinę poliuretaninių dažų chemijos sritį. Asparto rūgšties esteriams reaguojant su alifatiniais poliizocianatais susidaro alifatinis polikarbamidai [1]. Dažai kuriami naudojant dvikomponentes sistemas (PA ir PB), taip atskiriant reaktyvius komponentus ir kontroliuojant reakcijos kinetiką – dangų džiūvimo ir darbo su dažais trukmę (angl. *working-life*). Tai suteikia poliaspartinėms dangoms pranašumo, jas galima dengti beorio purškimo technika, apsaugant įvairias pramonines konstrukcijas, medienos gaminius. Svarbus reikalavimas tokiems dažams – kuo mažesnis lakiųjų organinių junginių (LOJ), t.y. tirpiklių kiekio naudojimas, tad siekiama sukurti betirpiklius/mažai LOJ turinčius dažus.

Aldiminai – tai skysti, mažos klampės iminių klasės junginiai, dažų dengimo metu aktyvuojami dėl aplinkoje esančios drėgmės [2]. Vykstant hidrolizei formuojasi pirminiai aminai, intensyviai reaguojantys su poliizocianatais (1 pav.). Taip katalizuojama dangų džiūvimo reakcija vyksta greičiau, o darbo su dažais trukmė nenukenčia. Taip pat šie junginiai padeda kontroliuoti bendrą dažų klampą. Norint išvengti aldiminų deaktivavimo ir nepageidaujamos izocianatų reakcijos su H₂O, dažų PA naudojami molekuliniai sietai. Šio tyrimo tikslas – įvertinti džiūvimo katalizatoriaus aldimito kiekio įtaką poliaspartinių medienos dažų darbo ir dangų džiūvimo trukmėms.



1 pav. Aldimito-dangų džiūvimo katalizatoriaus hidrolizė ir pirminių aminų reakcija su izocianatais

Reologinės kompozicijų savybės ištirtos naudojant *Anton Paar MCR302* reometrą. Tiriant PA kompozicijas naudota *Flow Curve Up-Down* funkcija dinaminei klampai ir tiksotropijai įvertinti. PA+PB kompozicijų *working-life* vertintas naudojant *3ITT-Rot-Rot-Stop-Rot* funkciją. Dangų džiūvimo trukmė nustatyta *TQC sheen Drying Time Recorder* prietaisu pagal ASTM D5895 standartą.

Ištestuotų įvairių aldimito ir molekulinį sietų masinių santykių įtaka dažų darbo ir džiūvimo trukmėms. Duomenys pateikti 1 lentelėje. Naudoti du skirtingos klampės ir reaktiškumo poliizocianatų mišiniai. Geresni rezultatai (ilgesnė darbo su dažais trukmė ir greitesnis džiūvimas) pasiekti naudojant mažesnės klampės poliizocianato1 mišinį su prepolimeriniu poliizocianatu3. Nustatyta, kad kompozicijų PA mažinant molekulinį sietų ir didinant aldimito kiekį trumpėja darbo su dažais trukmė ir daugėja estetinių dangų defektų. Optimalus aldimito ir molekulinį sietų masinis santykis yra 2,1. Dėl likutinės drėgmės kompozicijose dangų džiūvimo trukmė svyruojanti, tad naudinga užpildus bei pigmentus iškaitinti. Tokiu būdu dangų džiūvimo trukmė sutrumpinama, o darbo su dažais trukmė prailginama. Optimalu aldimito kiekį pasirinkti atsižvelgiant į dervų kiekį PA, t.y. 10 % aldimito nuo PA bendros rišiklių masės.

1 lentelė. Skirtingų aldimito ir molekulinį sietų santykių testavimas

Aldimito ir molekulinį sietų masinis santykis	Darbo su dažais trukmė, min.	Dangų džiūvimo trukmė, val.	Darbo su dažais trukmė, min.	Dangų džiūvimo trukmė, val.
	Poliizocianatas1+Poliizocianatas3		Polizocianatas2+Poliizocianatas4	
1,2	40	9	40	7
2,1	40	6	25	6
2,8	35	8	35	9
3,4	30	7	15	6
5,7	30	8	15	7

Padėka

Tyrimai finansuoti projekto „Poliaspartinės dangos be lakiųjų organinių junginių medienos gaminiams“, Nr. 01.2.1-LVPAK-856 lėšomis.

Literatūra

[1] <https://patentimages.storage.googleapis.com/7b/04/30/7240b22ada77ce/WO2014151307A1.pdf>

[2] A. Thomas, Improving polyurethane surface coatings Part 2: Use of oxazolidines and aldimines, Technical Article, Surface Coatings International Issue, 2015/5.

KRAKMOLO MODIFIKAVIMAS ORGANINIŲ RŪGŠČIŲ ANHIDRIDAIS

Jonas Luneckas¹, Laura Pečiulytė¹

¹ Polimerų chemijos ir technologijos katedra, Kauno technologijos universitetas, Radvilėnų pl. 19, 50254
Kaunas, Lietuva
Jonas.Luneckas@ktu.edu

Įvadas

Kasmet plastikinių gaminių naudojimas pasaulyje vis auga ir dėl to didėja plastikinių atliekų kiekis, kuris atsiduria sąvartynuose ir teršia aplinką. Šiai augančiai problemai spręsti galima vystyti plastikų perdirbimą arba ieškoti alternatyvių polimerų, kurie būtų bioskaidūs ir gaminami iš atsinaujinančių šaltinių, nes naftos kiekis yra ribotas ir atsiradus politinėms problemoms įmonės gali susidurti su žaliavos trūkumo problema. Ieškant tokių alternatyvų patenkinti plastikų poreikiui ir sumažinti aplinkos taršą vis daugiau dėmesio sulaukia krakmolai. Gamtinis nemodifikuotas krakmolai nėra termoplastiniai (neturi nei lydymosi, nei stiklėjimo temperatūros) ir yra hidrofiliniai, šiems trūkumams pašalinti krakmolai yra modifikuojami siekiant atrasti junginį, kuris leistų gaminti reikiamų savybių atsinaujinančius termoplastikus.

Darbo tikslas – susintetinti termoplastinius krakmolo esterius, o savybes reguliuoti reakcijai pasirenkant acto rūgšties ir dodecenilsukcino rūgšties anhidridus ir keičiant pakeitimo laipsnį.

Tyrimo objektas ir metodika

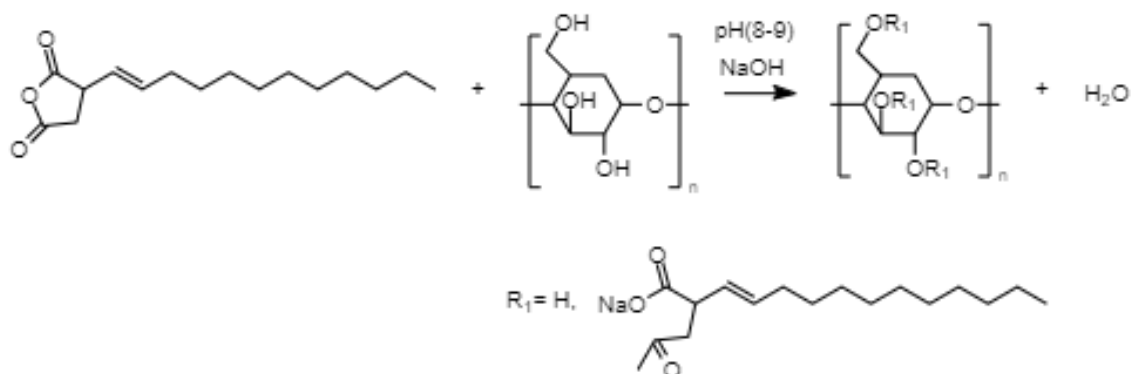
Bulvių krakmolai (Aloja–Starkelsen, Latvija) modifikuotas 2-dodecen-1-il sukcinato rūgšties anhidridu (DDSA) (Sigma Aldrich) ir acto rūgšties anhidridu (Eurochemicals), šarminėje terpėje, ją reguliuojant NaOH (Eurochemicals). Natrio sulfatas (Eurochemicals) naudotas surišti reakcijos terpėje esantį perteklinį vandenį.

Krakmolai modifikuoti dviem etapais. Pirmame etape gaunamas krakmolo dodecenilsukcinatas kambario temperatūroje, šarminėje aplinkoje, palaikant pH 8-8,5. Antrame etape gautas krakmolo darinys modifikuotas acto rūgšties anhidridu 100-140 °C temperatūroje esant skirtingai reakcijos trukmei (30- 240 min). Gautų krakmolo esterių pakeitimo laipsnis nustatytas pagal literatūroje [1] pateiktą metodiką.

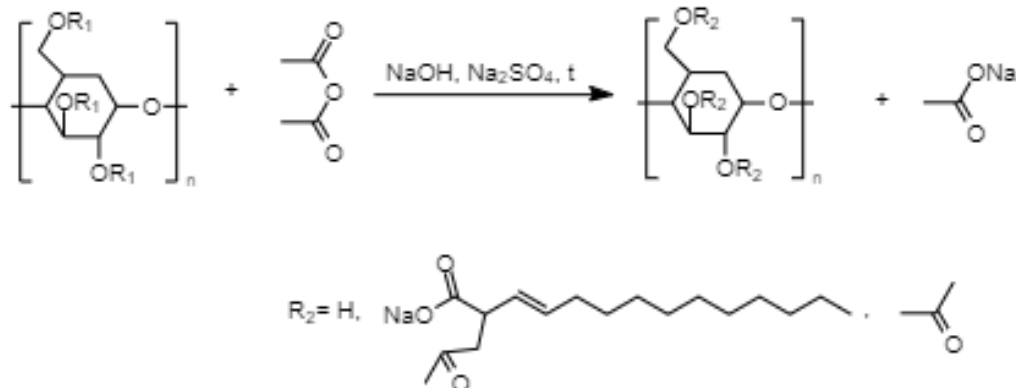
Susintetintų krakmolo darinių infraraudonųjų spindulių spektroskopinė (FTIR) analizė atlikta spektrometru Frontier (Perkin Elmer, JAV). Destrukcijos temperatūra (T_d) nustatyta termogravimetriniu analizatoriumi TGA 4000 (Perkin Elmer, JAV) azoto atmosferoje (20 ml/min), esant temperatūros (nuo 40 iki 800°C) kėlimo greičiui 10 °C/min, analizei naudojant apie 10 mg bandinio. Diferencinė skenuojanti kalorimetrinė analizė atlikta kalorimetru DSC 8500 (Perkin Elmer, JAV). Analizės sąlygos: azoto srauto greitis 20 ml/min, temperatūros keitimo greitis 10 °C/min. 15 mg bandinių analizė atlikta kaitinimo-šaldymo-kaitinimo (-5°C – 240°C – 5°C – 240°C) režimu. Stiklėjimo temperatūra (T_s) nustatyta iš antrojo kaitinimo kreivės. Bandinių hidrofobiškumo pokyčiai įvertinti matuojant suspaustos krakmolo darinių tablečių paviršiaus vilgymo vandeniu kampą prietaisu Attension (Biolin Scientific).

Rezultatai ir jų aptarimas

Krakmolo dodecenilsukcinatas ir krakmolo dodecenilsukcinato acetatas gauti krakmolo esterinimo su acto rūgšties (Ac) bei dodecenilsukcino rūgšties anhidridais (DDSA) reakcijos metu. Krakmolo dodecenilsukcinato acetatas gautas vykdant dvi reakcijas, kurių schemas pateiktos 1 ir 2 pav. Pirmoje reakcijoje atliktas krakmolo modifikavimas dodecenilsukcino rūgšties anhidridu. Reakcija vykdoma kambario temperatūroje, dalyvaujant NaOH. Reakcijos metu pH buvo palaikomas nuo 8 iki 9 lašinant 3% NaOH, kad būtų sumažinamas kiekis nepageidaujamų šalutinių reakcijų ir išvengta krakmolo kleisterizacijos. Antroje reakcijoje turimas krakmolo dodecenilsukcinatas modifikuotas acto rūgšties anhidridu dalyvaujant katalizatoriui 50% NaOH. O darinių pakeitimo laipsnis (PL) buvo reguliuojamas keičiant reakcijos temperatūrą ir trukmę. Krakmolo dodecenilsukcinato PL gautas 0,02, o acetato nuo 0,24 iki 2,20.

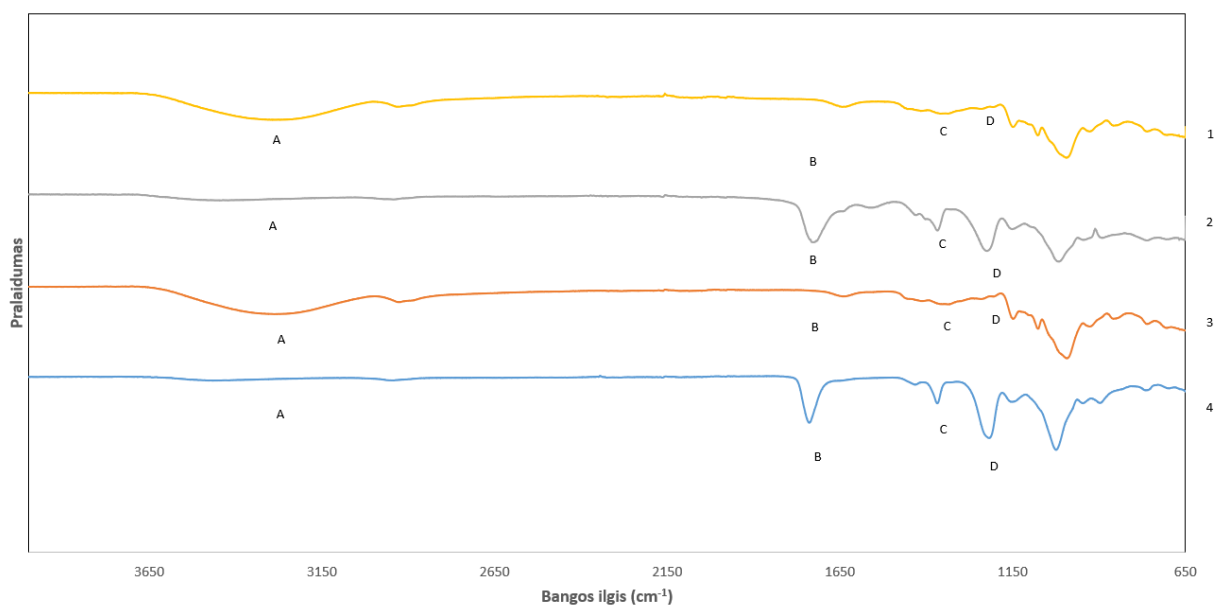


1 pav. Krakmolo modifikavimo su dodecenilsukcino rūgšties anhidridu reakcijos schema



2 pav. Krakmolo acetinimo reakcijos schema.

Krakmolo OH grupių pakeitimą galima matyti pagal 3 paveiksle pateiktus bulvių krakmolo, krakmolo acetato, krakmolo dodecenilsukcinato ir krakmolo acetato dodecenilsukcinato infraraudonuosius (FTIR) spektrus. Kaip matyti iš 3 pav. krakmolo OH grupėms būdingos plačios juostos ties A- $3550\text{-}3200\text{ cm}^{-1}$ intensyvumas sumažėja modifikuojant krakmolą ir atsiranda esteriams būdinga absorbcijos smailė ties B - 1732 cm^{-1} , alkanų grupės smailė C – 1360 cm^{-1} atsiranda dėl acto rūgšties CH_3 jungties, esterio grupės smailė ties D- 1210 cm^{-1} , kuri parodo acto rūgšties grupės prijungimą.



3 pav. FTIR spektrai: gamtinio bulvių krakmolo (1), krakmolo acetato, kurio PL – 2,6 (2), krakmolo dodecenilsukcino, kurio PL – 0,02 (3), krakmolo acetato dodecenilsukcinato, kurio PL – 0,02DDSA/2,198Ac (4)

Kraskmolo darinių hidrofobiškumas įvertintas nustačius jų suspaustų į tabletes vilgymo vandeniu kampą. Iš tyrimų rezultatų (1 lentelė) matyti, kad gamtinio krakmo vilgymo kampo vertė yra 38°, o ji net ir nedaug (PL=0,02) modifikavus DDSA vilgymo kampas drastiškai padidėja iki 127,8°. Krakmolo dodecenilsukcinatą papildomai modifikuojant acto rūgšties anhidridu stebimas hidrofobiškumo sumažėjimas lyginant su krakmolo dodecenilsukcinatu ir šiuo atveju didėjant krakmolo pakeitimo laipsniui su acetatu vilgymo kampas mažėja, bet darinių hidrofobiškumas išlieka didesnis nei gamtinio krakmolo..

1 lentelė. Modifikuoto krakmolo vilgymo kampo priklausomybė nuo modifikavimo agento ir pakeitimo laipsnio

Nr.	PL _{DDSA}	PL _{Ac}	Vilgymo kampas, °
1	0	0	38,0
2	0,02	0	127,8
3	0,02	0,24	85,9
4	0,02	1,21	67,7
5	0,02	2,20	71,4

Norint gauti krakmolo darinius, kurie galėtų pakeisti, dabartinius plačiai naudojamus plastikus į plastikus gaminamus iš atsinaujinančių medžiagų, modifikuotas krakmolo svarbios ne tik hidrofobinės, bet ir terminės savybės. Siekiant išsiaiškinti šias savybes krakmolo dariniai buvo tirti termogravimetrijos ir diferencinės skenuojančios kalorimetrijos metodais. 2 lentelėje pateiktos skirtingų PL krakmolo darinių destrukcijos ir stiklėjimo temperatūros. Kaip matyti iš pateiktų duomenų, jei krakmolas modifikuojamas DDSA tai destrukcijos temperatūra praktiškai nekinta. Modifikuoto tik acto rūgšties anhidridu krakmolo (PL= 1,68) destrukcijos temperatūra sumažėjo 13°C. Dviem anhidridais modifikuoto krakmolo darinių destrukcijos temperatūros yra mažesnės nei bulvių krakmolo, kai PL vertės yra mažesnės nei 2, o krakmolo acetato dodecenilsukcinato, kurio PL yra virš 2 destrukcijos temperatūra padidėja netgi 27 °C. Mažo PL krakmolas neturi stiklėjimo temperatūros, bet nuo 0,5 PL modifikuotas krakmolas jau turi stiklėjimo temperatūrą, kuri, priklausomai nuo pakeitimo laipsnio, kinta ribose 161 iki 167 °C ir yra didžiausia kai PL=0,9 ir po to, didėjant PL vertėms nežymiai mažėja. Vien tik acetilinant krakmola be DDSA gaunama didesnė stiklėjimo temperatūra net ir esant didelėms PL vertėms (1,67).

2 lentelė. Krakmolo modifikatoriaus ir pakeitimo laipsnio įtaka destrukcijos ir stiklėjimo temperatūroms

Nr.	PL _{DDSA}	PL _{Ac}	T _{Destrukcijos} , °C	T _{Stiklėjimo} , °C
1	0	0	291	-
2	0,02	0	292	-
3	0,02	0,24	287	-
4	0,02	0,38	279	-
5	0,02	0,51	286	161,5
6	0,02	0,70	288	161,9
7	0,02	0,90	283	166,6
8	0,02	1,21	282	163,8
9	0	1,68	278	167,0
10	0,02	1,87	273	163,1
11	0,02	2,20	318	161,4

Išvados

1. Krakmolą modifikuojant nedideliu kiekiu dodecenilsukcino rūgšties anhidrido krakmolas tampa labai hidrofobinis ir jo hidrofobiškumas mažėja papildomai jį modifikuojant acto rūgšties anhidridu.
2. Krakmolą modifikuojant rūgščių anhidridais destrukcijos temperatūra sumažėja, kol pakeitimo laipsnis nesiekia 2,20, o pasiekus tokį pakeitimo laipsnį destrukcijos temperatūra staiga pakyla net 17°C. Tuo tarpu stiklėjimo temperatūra nefiksuoja, kol krakmolo pakeitimo laipsnis yra nedidelis, o esant PL_{Ac} vertėms didesnėms nei 0,5 svyruoja 161,4 – 166,6 °C intervale.

Literatūra

1. J.F. Zhu, G.H. Zhang, Z.C. Lai, G.H. Zhang Synthesis and Characterization of Maize Starch Acetates and its Biodegradable Film, *Polymer-Plastics Technology and Engineering*, 46:12, 1135-1141, (2007)

SUPRAMOLECULAR ADHESIVES BASED ON SELF-ASSEMBLED MONOLAYERS ON THE ITO SURFACE

Samuelis Marčiukaitis, Ingrida Radveikienė, Gintautas Bagdžiūnas

Group of Supramolecular Analysis, Institute of Biochemistry, Life Sciences Centre, Vilnius University, Saulėtekio av. 7, LT-10257, Vilnius, Lithuania
samuelis.marciukaitis@gmc.stud.vu.lt

Adhesion between two solid parts have attracted a great interest because of their various applications in industrial or various areas of engineering. Establishing high-performance adhesive materials also possesses the essential significance of understanding the chemical factors of biological adhesion to develop biomimetic adhesive material [1]. For this application, the raw materials used as adhesives are natural or synthetic polymeric materials. Moreover, hydroxyl groups on the indium tin oxide (ITO) surface are formed to allow controllable anchoring of molecular species [2]. Therefore, the aim of our work is to examine adhesion between various supramolecular surfaces based on the polyaniline and β - and γ -cyclodextrins monolayers as well as hydroxyl groups on the activated ITO surface. The design guidelines will be investigated and summarized on how to enhance the strength of the supramolecular adhesives.

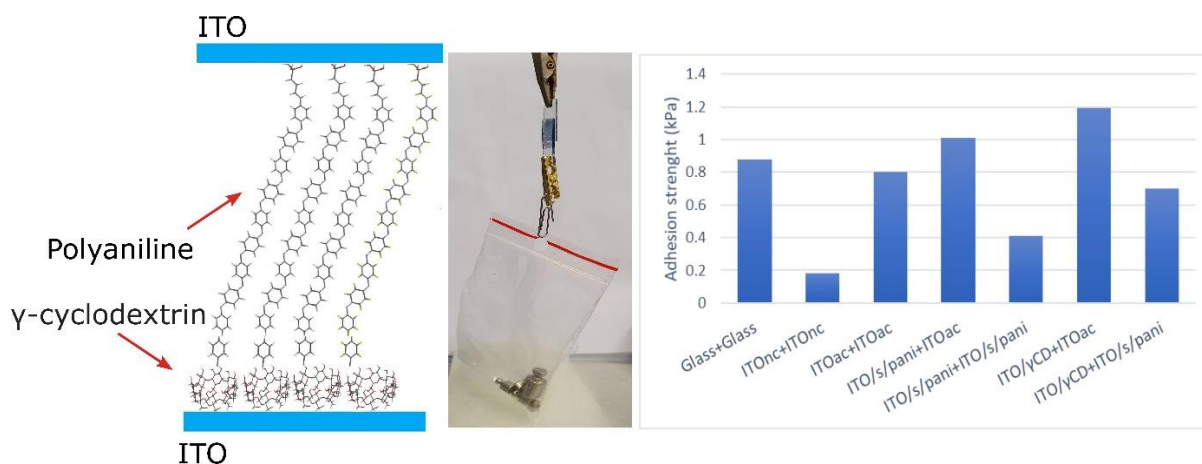


Fig. 1. Molecular structures of ITO/s-pani and the average adhesion strength values of the adhesives different modification ITO.

In this work, self-assembly monolayers based on polyaniline and β - and γ -cyclodextrins were deposited on the ITO surfaces, respectively. These functionalized ITO surfaces were prepared and linked with each other via single drop of pH 7 buffer to investigate the supramolecular adhesiveness. The bare ITO surfaces were activated using a mixture of the aqua ammonia and hydrogen peroxide solutions (1:3 v/v). The evaluation of these surfaces adhesiveness was carried by consistently adding scale weights and observing maintained weight until the surfaces separated from each other. Our results show that the strongest interaction/adhesiveness/occurred between the γ -cyclodextrin and activated ITO surfaces. These self-assembly monolayers have provided a new strategy for the facile construction of high-strength supramolecular adhesives.

Acknowledgements

This work was supported by the Research Council of Lithuania (grant No: S-MIP-20-45)

References

1. C. Shi, Q. Zhang, H. Tian, D.H. Qu, Supramolecular adhesive materials from small-molecule self-assembly. Wiley SmartMat, (2020).
2. Md. Z. H. Khan, E. Harkin-Jones, Effect of ITO surface properties on SAM modification: A review toward biosensor application. Cogent Engineering., (2016).

SAVITVARKIŲ FOSFONO RŪGŠČIŲ SU ETERIO FUNKCINE GRUPE ALIFATINĖJE GRANDINĖJE SINTEZĖ

Marta Marčiulionytė, Artiom Magomedov, Vytautas Getautis, Aida Drevilkauskaitė

¹Kauno Technologijos Universitetas, Organinės chemijos katedra, Radvilėnų pl. 19, Kaunas 50299, Lietuva
marta.marciulionyte@ktu.lt

Įvadas

Nuolatos didėjant pasauliniam energijos suvartojimo poreikiui, vis dažniau atsižvelgiama į atsinaujinančius energijos šaltinius, galinčius bent iš dalies pakeisti iškastinį kurą. Šiai problemai spręsti buvo pasitelkta saulės elementų (SE) technologija. 2017 metų duomenimis, silicio SE efektyvumas siekė 26,7% [1]. Siekiant padidinti ši efektyvumą, yra kuriami tandeminiai perovskito/silicio SE, kurių našumas neseniai pasiekė 29,8% [2].

Perovskitas – kalcio titano oksido mineralas (CaTiO₃). Be originalaus mineralo, šis pavadinimas taip pat naudojamas junginių klasei, turinčiai tą pačią kristalinę struktūrą (ABX₃), kur A atitinka organinį katijoną CH₃NH₃⁺ ir kt., B atitinka Pb²⁺, X atitinka halogenidą Cl⁻, Br⁻ ar I⁻. Viena iš esminių inovacijų, leidusių pasiekti rekordinį efektyvumą yra fosfono rūgštis su karbazolo chromoforu, pavadinimu Me-4PACz [3]. Šiame darbe nagrinėjamos struktūrinės variacijos, tikintis toliau pagerinti SE su fosfono rūgšties monosluoksniu našumą.

Darbo tikslas – susintetinti karbazolo chromoforą turinčias fosfono rūgštis su deguonies atomu alifatinėje grandinėje ir ištirti jų savybes kuriant funkcinis sluoksnius perovskitiniais SE.

Tyrimo objektas ir metodika

Tyrimo objektas – karbazolo chromoforą turinčių fosfono rūgščių su eterio funkcine grupe alifatinėje grandinėje sintezė ir savybių tyrimas.

Siekiant pagerinti karbazolo fragmentų galimybes suformuoti tvarkingą sluoksnį ant elektrodo paviršiaus, į alifatinę grandinę yra įvedamas deguonies atomas. Tikimasi, kad tai pagerins jungiamojo fragmento liaunumą ir suteiks daugiau laisvės chromoforų susipakavimui. Susintetinos dvi deguonies atomą turinčios fosfono rūgštys - {2-[2-(3,6-dimetil-9H-karbazol-9-il)etoksi]etil}fosfoninė rūgštis ir {2-[2-(9H-karbazol-9-il)etoksi]etil}fosfoninė rūgštis. Užrašyti tarpinių ir galutinių produktų ¹H ir ¹³C BMR, masių spektrai. Planuojama tęsti tyrimus ir atlikti UV sugerties, fluorescencijos, drėkinimo kampo tyrimus.

Literatūra

1. L. C. Andreani, A. Bozzola, P. Kowalczewski, M. Liscidini, L. Redorici, Silicon solar cells: toward the efficiency limits. *Adv. Phys.: X*, **4(1)**, 1548305, (2019)
2. [P. Tockhorn, J. Sutter, A. Cruz, et al. Nano-optical designs enhance monolithic perovskite/silicon tandem solar cells toward 29.8% efficiency. \[preprint\] \(2022\)](#)
3. A. Al-Ashouri, E. Köhnen, B. Li, et al, Monolithic perovskite/silicon tandem solar cell with >29% efficiency by enhanced hole extraction. *Science*, **370(6522)**, 1300, (2020).

3-(2,4-DIHDROKSI-5-IZOPROPILFENIL)AKRILO RŪGŠTIES SINTEZĖ POTENCIALIŲ HSP90 SLOPIKLIŲ PAIEŠKAI

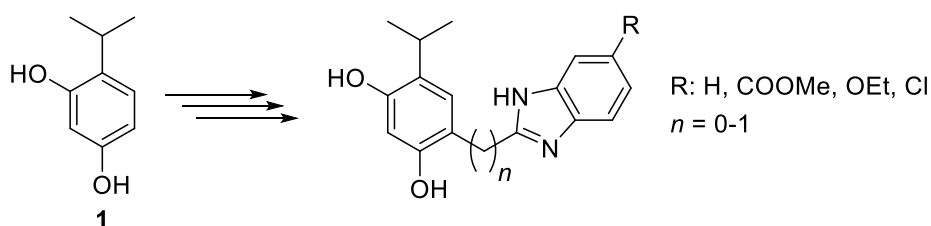
Lukas Neverdauskas¹, Paulina Kaziukonytė¹, Algirdas Brukštus¹

¹ Chemijos ir geomokslų fakultetas, Organinės chemijos katedra,
Vilniaus universitetas, Vilnius, LT-03225, Lietuva
lukas.neverdauskas@chgf.vu.lt

Įvadas

Terminio šoko baltymas 90 (*angl. Heat shock protein 90; Hsp90*) yra vienas svarbiausių šaperonų, atsakingas už daugiau kaip 300 baltymų struktūros palaikymą [1]. Sveikose ląstelėse Hsp90 šaperono ciklas yra būtinas daugybei ląstelių procesų palaikymui. Suaktyvėjusi šio baltymo sintezė navikinėse ląstelėse sutrikdo baltymų struktūros palaikymą, o tai gali nulemti nevaldomą proliferaciją ar navikinių ląstelių plitimą. Tokio baltymo slopinimas yra laikomas potencialia strategija vėžinių susirgimų gydymui [2].

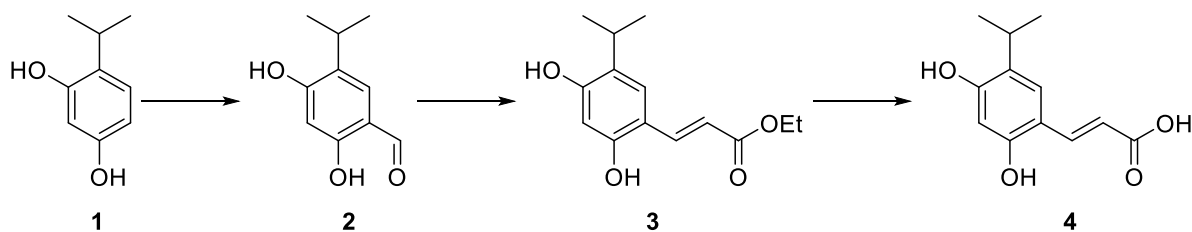
Ankstesnių laboratorijos tyrimų metu buvo nustatyta, kad geriausią sąveiką su slopinamu baltymu turi junginiai su 4-izopropil-1,3-benzendiolio fragmentu [3], tad buvo susintetinta eilė benzimidazolų kaip potencialių Hsp90 slopiklių nuo 4-izopropil-1,3-benzendiolio fragmento nutolusių per skirtingą metileno grupių skaičių $n = 0-1$ (1 schema). Siekiant pratęsti tikslinių junginių sintezę, buvo ieškoma sintezės metodų 3-(2,4-dihidroksi-5-izopropilfenil)akriolo rūgščiai ($n = 2$) gauti.



1 schema

Rezultatai ir jų aptarimas

Tikslinio junginio sintezei pasirinkta pradiniam junginyje **1** įvesti aldehydinę grupę per Vilsmeier-Haack'o reakciją. Toliau, karbonilinė grupė junginyje **2** Wittig'o reakcijos metu pakeičiama etilakrilatu, o esterinė grupė **3** junginyje hidrolizuojama iki karboksirūgšties **4** (2 schema).



2 schema

Išvados

Per 3 stadijų sintezę buvo rastas metodas 3-(2,4-dihidroksi-5-izopropilfenil)akriolo rūgščiai **4** sintetinti.

Literatūra

1. L. Li, N.N. Chen, Q.D. You, X.L. Xu. An updated patent review of anticancer Hsp90 inhibitors (2013-present). *Expert Opin. Ther. Pat.* **2021**, 31 (1), 67–80.
2. K. Sidera, E. Patsavoudi. HSP90 Inhibitors: Current Development and Potential in Cancer Therapy. *Recent Pat. Anticancer. Drug Discov.* 2013, 9 (1), 1–20.
3. E. Kazlauskas, A. Brukštus, H. Petrikas, et al. Improving the Hsp90 Inhibitors Containing 4-(2,4-Dihydroxyphenyl)-1,2,3-thiadiazole Scaffold: Synthesis, Affinity and Effect on Cancer Cells. *Anticancer. Agents Med. Chem.* **2017**.

ARILFLUORIDŲ SINTEZĖ NAUDOJANT Pd(0)/Pd(II) KATALITINĘ SISTEMĄ

Tomas Paškevičius, Linas Labanauskas

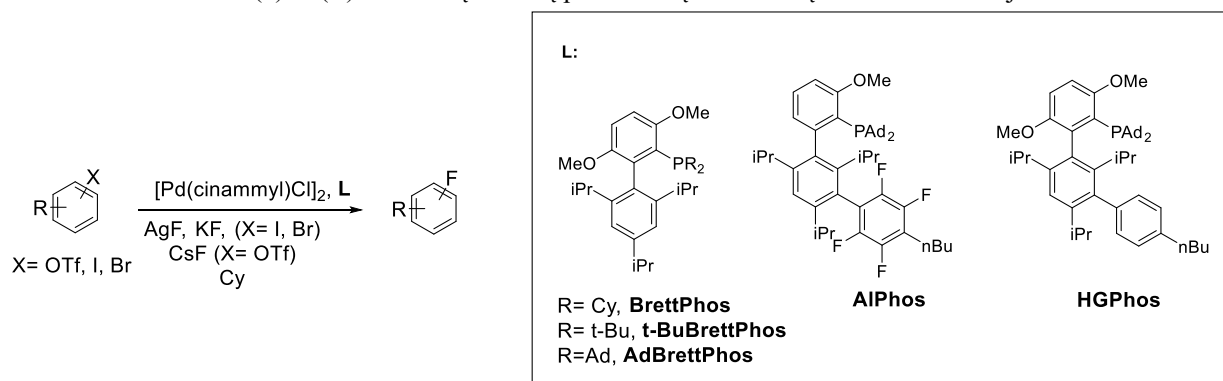
Fizinių ir technologijos mokslų centras, Akademijos g. 7, LT-08412, Vilnius, Lietuva
tomas.paskevicius@ftmc.lt

Įvadas

Fluoro pakaitą turintys aromatiniai ar heteroaromatiniai junginiai yra labai vertinami farmacijos ir agrochemijos srityse. Deja, sintezės metodų, leidžiančių šiuos junginius sintetinti švelniomis sąlygomis, nėra daug. Paskutiniu metu padaryta didelė pažanga optimizuojant Halex ar Balz-Schiemann procesus, tačiau pereinamaisiais metalais katalizuojamas C-F ryšio sudarymas leistų arilfluoridus sintetinti švelnesnėmis sąlygomis.

Tyrimo objektas ir metodika

Šio darbo tikslas - optimizuoti esamus ir kurti naujus Pd(0)/Pd(II)- katalizuojamus arilfluoridų sintezės metodus bei sukurti Pd(0)/Pd(II)- katalitinę sistemą penkianarių heterociklų fluorinimo reakcijai.

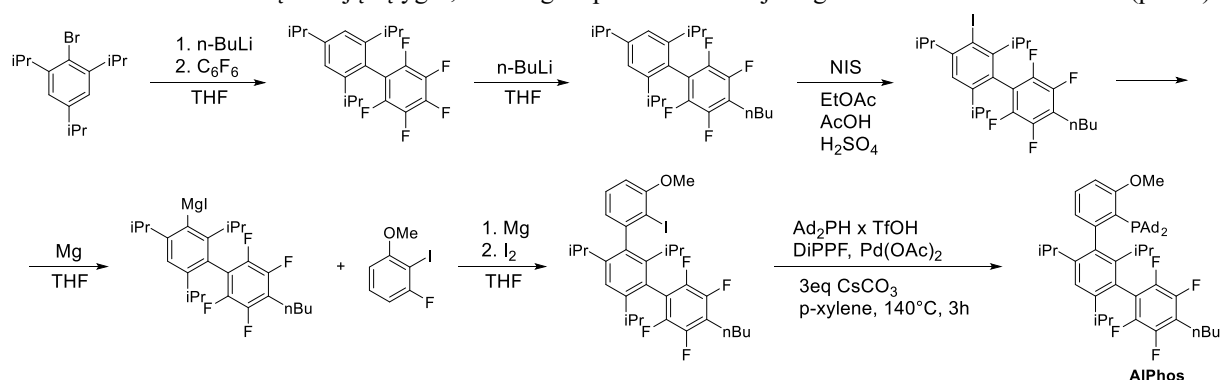


Pav 1. Pd(0)/Pd(II)- katalizuojama fluorinimo reakcija ir naudojami ligandai.

Tokiai reakcijai tinkami tik stipriai erdviškai ekranuoti fosfininiai ligandai (Pav. 1), tačiau literatūroje aprašytus šių ligandų sintezės metodus ne visada pavyksta atkartoti. Dėl šios priežasties sėkmingam darbo tikslų įgyvendinimui reikėjo rasti optimalų metodą tokiems ligandams sintetinti.

Rezultatai ir jų aptarimas

Pakeitus beveik visų reakcijų sąlygas, sėkmingai optimizuotas naujas ligando AlPhos sintezės kelias (pav. 2).



Pav 2. Ligando AlPhos sintezės kelias.

Susintetintas ligandas AlPhos sėkmingai pritaikytas sintetinant įvairius arilfluoridus, tačiau penkianarių heterociklų fluorinimo rezultatai kol kas skatina tęsti naujų ligandų paieškas.

POLIMERINIŲ TVARSČIŲ GAVIMAS IR SAVYBIŲ TYRIMAI

Agnė Petkevičiūtė, Odeta Baniukaitienė, Edvinas Krugly

Kauno Technologijos Universitetas, Radvilėnų pl. 19, 50254, Kaunas, Lietuva
Agne.petkeviciute@ktu.edu

Įvadas

Diabetu sergančių pacientų lėtinių žaizdų priežastys yra motorinė, sensorinė, autonominė neuropatija ir kraujagyslių ligos. Žaizdų gijimą apsunkina pažeistos vietos sutrikusi kraujotaka ir medžiagų apykaita, lėtinės uždegiminės reakcijos, infekcijos [1], [2]. Diabetinėms žaizdoms tvarstyti naudojami tvarsčiai, kurie skirstomi į pasyvius, interaktyvius ir bioaktyvius [3]. Bioaktyvūs tvarsčiai – vieni pažangiausių, jie yra bioskaidūs, biosuderinami, nesukelia neigiamo šalutinio poveikio sąlytyje su pažeistais audiniais. Be to, tvarsčiuose yra bioaktyvių junginių, kurie užtikrina audinių anatominio vientisumo atnaujinimą. Šio tipo tvarsčiai formuojami iš gamtinių, sintetinių polimerų ar jų mišinių naudojant įvairius gamybos metodus: 3D spausdinimą, elektrinį verpimą ar elektrinį purškimą, liofilizaciją [4], [3], [5]. Elektrinis verpimas – tai vienas žinomiausių ir plačiausiai naudojamų metodų pluoštinės struktūros tvarsčiams gauti [6]. Elektrinio verpimo būdu galima suformuoti nano-, mikrogijų pluoštus, imituojančius natūralią tarpląstelinę audinių matricą, todėl gali būti naudojami lėtinėms, uždegiminėms žaizdoms tvarstyti. Pluoštinės struktūros tvarsčiai idealiai tinka žaizdos pertekliniui eksudatui šalinti, dujų difuzijai užtikrinti [7]. Tvarsčiams suteikiamos papildomos savybės imobilizuojant biologiškai aktyvias medžiagas. Pastaruoju metu didelis dėmesys yra skiriamas tvarsčių funkcionalizavimui juose imobilizuojant augimo faktorius, kurie skatina žaizdų gijimą [8], [9].

Tyrimo objektas ir metodika

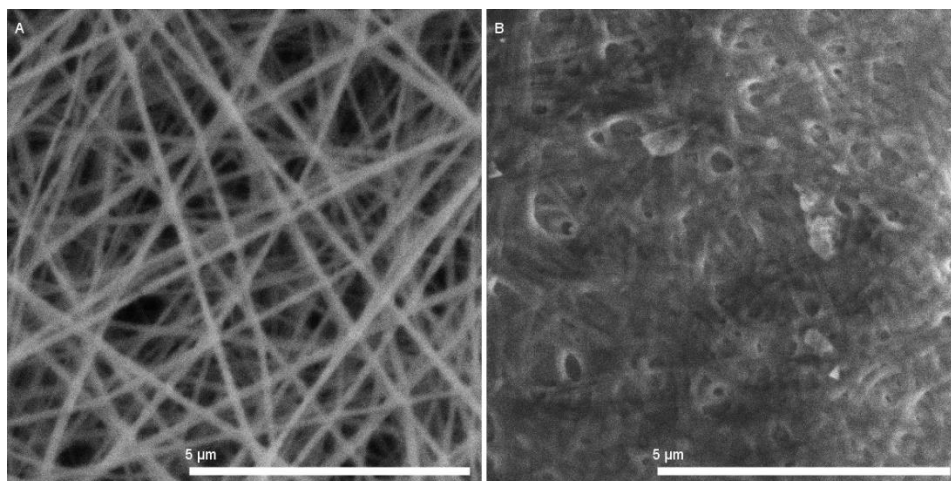
Projekto tikslas – suformuoti bioaktyvius polimerinius tvarsčius ir iširti jų savybes.

Polimeriniai tvarsčiai formuojami iš chitozano, hialurono rūgšties ir papildomų priedų, būtinų sklandžiam elektrinio verpimo procesui palaikyti. Paruoštų tirpalų tvarsčiams formuoti elektrinis laidumas matuojamas pH/Cond 340i (WTW GmbH, Vokietija) elektrinio laidumo matuokliu, o tirpalų pH – pH-metru Thermo Scientific Orion Star a111 (Thermo Fisher Scientific Inc., JAV). Tirpalų klampa matuojama rotaciniu viskozimetru Fungilab smart (Fungilab, Ispanija). Suformuotų pluoštinės struktūros tvarsčių morfologija tiriama aukštos skiriamosios gebos skenuojančiu elektroniniu mikroskopu (SEM) S-3400N (Hitachi, Japonija). Tvarsčių storis matuojamas Mitutoyo 547-301 (Mitutoyo Co, Japonija) skaitmeniniu stormačiu, o tvarsčių šviesos pralaidumo tyrimas atliekamas kolorimetru Byk Spectro-guide 45/0 gloss (Byk Gardner GmbH, Vokietija). Imobilizuoto augimo faktoriaus TGFβ3 atpalaidavimo kinetika tiriama naudojant imunofermentinį ELISA metodą.

Rezultatai ir jų aptarimas

Pluoštinės struktūros polimeriniai tvarsčiai buvo formuojami iš chitozano, hialurono rūgšties ir priedų (PEO, Triton X-100) taikant elektrinį verpimą. Nustatyta, kad PEO priedas sumažina tirpalų elektrinį laidumą, o X-100 (nejoninė paviršinio aktyvumo medžiaga) – paviršiaus įtempį, tokiu būdu naudojami priedai pagerina elektrinio verpimo procesą. Paruoštų tirpalų klampa taip pat turi įtakos elektrinio verpimo sklandžiam procesui. Esant tirpalų klampai didesnei nei 80 Pa·s elektrinio verpimo procesas nevyksta.

Atrinktos optimalios elektrinio verpimo sąlygos: įtampa – 22 kV, atstumas iki kolektoriaus – 20 cm, tirpalo tekėjimo debitas – 0,2 ml/h, 35 % RH. Tinkamiausios morfologijos pluoštams suformuoti kompoziciją sudaro 1,5 % chitozano ir 1,5 % PEO tirpalų mišinys (1:1), kurio sudėtyje yra 1,5 % nejoninės paviršinio aktyvumo medžiagos.



1 pav. a) chitozano/PEO pluoštas, b) chitozano ir hialurono rūgšties pluoštas

Naudojant Image J programinį paketą, apskaičiuotas polimerinių gijų storis. Nustatyta, kad suformuotame chitozano/PEO pluošte daugiausiai yra gijų, kurių storis 0,1–0,2 µm, jos sudaro apie 96,7 % visų gijų. Chitozano/PEO pluošto storis yra 0,052±0,002 mm, išplovus PEO, pluošto storis sumažėja iki 0,036±0,003 mm. Pašalinus PEO iš pluošto, tvarsčio skaidrumas padidėja ir siekia net 70 %. Suformavus chitozano ir hialurono rūgšties kompozito pluoštą, tvarsčio storis padidėja iki 0,054±0,004 mm. Būtina pažymėti, kad hialurono rūgštis nežymiai padidina tvarsčio skaidrumą.

Chitozano ir hialurono rūgšties kompozito pluošte imobilizuotas transformuojantis augimo faktorius beta trys (TGFβ3) ir ištirta jo atsipalaidavimo kinetika taikant ELISA metodą. Nustatyta, kad po 7 parų jo atpalaiduojama tik 11 proc.

Išvados

Elektrinio verpimo būdu suformuoti pluoštinės struktūros chitozano polimeriniai tvarsčiai, o jų funkcionalizavimui pasirinkta hialurono rūgštis ir transformuojantis augimo faktorius beta trys. Nustatyta, kad chitozano ir hialurono rūgšties kompozito pluoštas po 7 parų atpalaiduoja 11 % augimo faktoriaus.

Literatūra

1. S. A. Shaha, M. Sohaila, S. KhanSyed, Biopolymer-based biomaterials for accelerated diabetic wound healing: A critical review, *International Journal of Biological Macromolecules*, **139**, 975-993 (2019).
2. Y. Zhangab, J. Luo, Q. Zhang, T. Deng, Growth factors, as biological macromolecules in bioactivity enhancing of electrospun wound dressings for diabetic wound healing, *International Journal of Biological Macromolecules*, **193**, 205-218 (2021).
3. S. Fahimirad, F. Ajallouecian, Naturally-derived electrospun wound dressings for target delivery of bio-active agents, *International Journal of Pharmaceutics*, **566**, 307-328, (2019).
4. F. Tsegay, M. Elsherif, H. Butt, Smart 3D Printed Hydrogel Skin Wound Bandages: A Review, *Polymers*, **14**, 1012 (2022).
5. E. C. Mutlu, A. Ficai, D. Ficai, A. B. Yildirim, Chitosan/poly(ethylene glycol)/hyaluronic acid biocompatible patches obtained by electrospinning, *Biomedical Materials*, **13** (2018).
6. A. Memic, T. Abudula, H. S. Mohammed, Latest Progress in Electrospun Nanofibers for Wound Healing Applications, *Applied Bio Materials*, **2**, 952-969, (2019).
7. K. Valachová, M. A. E. Meligy, L. Šoltés, Hyaluronic acid and chitosan-based electrospun wound dressings: Problems and solutions, *International Journal of Biological Macromolecules*, **206**, 74-91 (2022).
8. X. Liu, H. Xu, M. Zhang, D. Yu, Electrospun Medicated Nanofibers for Wound Healing: Review, *Membranes*, **11**, 770 (2021).
9. S. Liarte, Á. Bernabé-García, F.J Nicolás, Role of TGF-β in Skin Chronic Wounds: A Keratinocyte Perspective. *Cells* **9**, 306 (2020).

KONSTRUKTŲ AUDINIŲ INŽINERIJAI GAVIMAS IR SAVYBIŲ TYRIMAI

Aistė Pupiūtė, Odeta Baniukaitienė

Cheminės technologijos fakultetas, Kauno technologijos universitetas, K. Donelaičio g. 73, LT-44249 Kaunas,
Lietuva
aiste.pupiute@ktu.edu

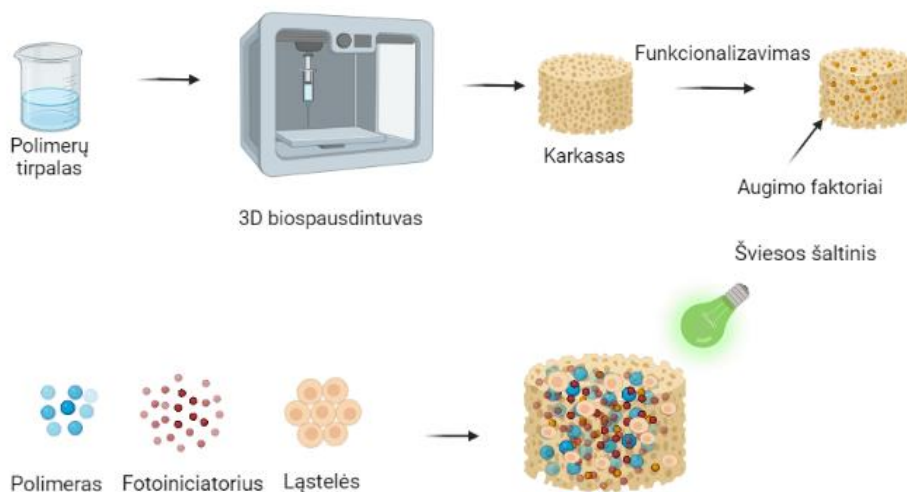
Įvadas

Audinių inžinerija – viena perspektyviausių ir sparčiausiai besivystančių sričių pasaulyje, kurios tikslas yra atkurti ar pakeisti dėl amžiaus, ligos ar traumos pažeistus audinius. Tam, remiantis pažangiausiomis technologijomis, yra kuriami konstruktai iš įvairių sintetinių ar gamtinių polimerų, neorganinių medžiagų ar jų mišinių su polimerais kartu įterpiančias ląsteles ir jas stimuliuojančius faktorius. Yra žinoma, kad ląstelių gyvybingumui įtakos turi ne tik konstrukto formuoti naudojamos medžiagos, bet ir jų morfologija. Taikant įprastus aktyvų struktūrų formavimo metodus karkasų struktūrą atkartoti yra sudėtinga. Be to, suformuotų gijų ar akučių dydis kinta, dažnai akutės nėra tarpusavyje susijungusios, o tai gali turėti įtakos ląstelių dauginimuisi ir plitimui. Tuo tarpu, 3D spausdinimas – pažangiausias metodas, kurio pagalba galima suformuoti sudėtingiausius karkasus.

Hialurono rūgštis yra svarbiausia daugelio audinių tarpląstelinės medžiagos sudedamoji dalis. Dėl savo hidrofiliškumo, biologinio suderinamumo, priešuždegiminių savybių ji plačiai naudojama įvairiose srityse. Oftalmologijoje ji naudojama ragenos drėkinimui, ortopedijoje – injekcijoms į sąnario ertmę, siekiant sumažinti skausmą, palengvinti judėjimą bei esant įvairiems kremzlės pažeidimams. Jos stimuliuojantis poveikis audinių regeneracijoje taip pat gerai žinomas.

Projekto tikslas – suformuoti konstrukta ir iširti jo savybes bei panaudojimo galimybes audinių inžinerijai.

Tyrimo objektas ir metodika



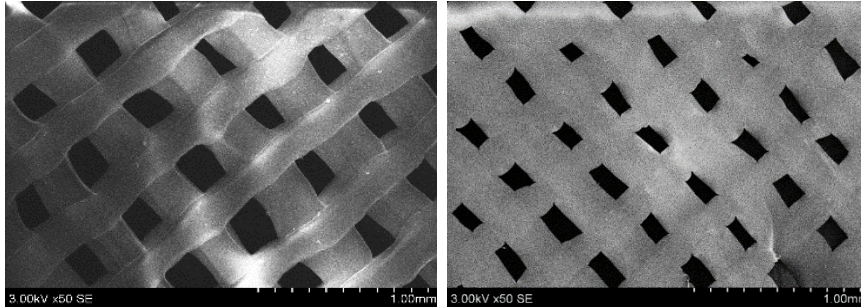
Audinių inžinerijos pagrindinis tikslas atkurti ar pakeisti pažeistus audinius. Tam kuriamos įvairios biomedžiagos – konstruktai. Tai ląstelių, augimo faktorių ir trimačio karkaso, suteikiančio terpę ląstelių dauginimuisi ir plitimui bei diferenciacijai, derinys. Karkasai turi būti biologiškai suderinami su organizmo sistemomis, bioskaidūs, netoksiški. Morfologija – vienas svarbiausių jų charakteristikų. Siekiant išvengti komplikacijų, suformuotas karkasas turi atitikti idealiu atveju visas natūralaus audinio struktūrinės savybes, o taip pat kliniškai reikšmingą dydį ir formą [1, 2]. Be to, siekiant suaktyvinti audinių regeneracijos procesus, karkasuose imobilizuojami ląstelės ir augimo faktoriai [3].

Rezultatai ir jų aptarimas

Šio projekto metu suformuoti trimačiai polimeriniai konstruktai. Pirmiausia, taikant 3D spausdinimo technologiją buvo suformuoti karkasai iš celiuliozės acetato. Nustatyta, kad karkasų morfologija priklauso nuo

celiuliozės acetato koncentracijos, spausdinimui naudojamos adatos vidinio skersmens bei technologinių parametrų.

Nustatyta, kad tinkamiausios morfologijos karkasams gauti, celiuliozės acetato tirpalo koncentracija turi būti 10 %, adatos vidinis skersmuo – 0,260 mm. Vykdamt celiuliozės acetato deacetilinamo reakciją gauti regeneruotos celiuliozė karkasai. Siekiant imobilizuoti augimo faktorių TGF-β3, celiuliozė buvo karboksimetilinama.



1 pav. 3D spausdintų karkasų morfologija

Atlikus TGF-β3 atpalaidavimo iš karkasų tyrimą nustatyta, kad iš karboksimetilintos celiuliozės karkasų augimo faktorius atsipalaiduoja lėčiau nei iš nemodifikuotų karkasų. Po 3 parų iš nemodifikuotos celiuliozės karkasų atsipalaiduoja 83 % TGF-β3, o iš karboksimetilintos celiuliozės karkasų – 50 %.

Į ląstelių tarpę pridėjus modifikuotos hialurono rūgšties, kuri regimosios šviesos poveikyje polimerizuojasi, pagerinamas ląstelių sukibimas su karkasu, jų dauginimasis ir plitimas.

Išvados

Taikant 3D spausdinimo metodą suformuoti polimeriniai karkasai, kurie toliau modifikuoti siekiant prijungti transformuojantį augimo faktorių beta trys. Suformuoti karboksimetilintos celiuliozės karkasai pasižymi pailgintu augimo faktoriaus atpalaidavimu ir tinkama terpe ląstelių adhezijai, dauginimuisi ir plitimui.

Literatūra

1. K. DZOBO *et al.* Advances in regenerative medicine and tissue engineering: Innovation and transformation of medicine. *Stem Cells Int.*, vol. 2018, 2018, doi: 10.1155/2018/2495848.
2. S. GIWA *et al.* The promise of organ and tissue preservation to transform medicine. *Nature Biotechnology*. vol. 35, no. 6. 2017, doi: 10.1038/nbt.3889.
3. A. C. MITCHELL, P. S. BRIQUEZ, J. A. HUBBELL, and J. R. COCHRAN. Engineering growth factors for regenerative medicine applications. *Acta Biomaterialia*. vol. 30. 2016, doi: 10.1016/j.actbio.2015.11.007.

PENKIANARIO ŽIEDO ĮTAKOS TYRIMAS REZORCINOLIO PAGRINDU KURIAMŲ HSP90 SLOPIKLIŲ JUNGIMOSI SAVYBĖMS

Tomas Venslauskas¹, Paulina Kaziukonytė², Algirdas Brukštus²

¹Medicinos fakultetas, Vilniaus Universitetas, Vilnius, LT-03225, Lietuva

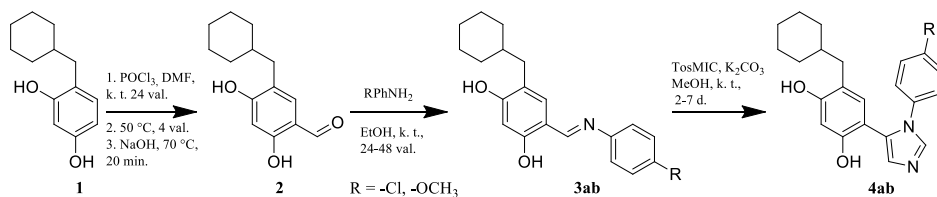
²Chemijos ir geomokslų fakultetas, Vilniaus Universitetas, Vilnius, LT-03225, Lietuva
tomas.venslauskas@mf.stud.vu.lt

Įvadas

Rezorcino pagrindu kuriami junginiai tai viena iš Hsp90 inhibitorių grupių. Jų aktyvumui būtinas antras aromatinis žiedas, kuris turi būti atitinkamai nuo jo nutolęs [1]. Šį atstumą bei erdvinę konfigūraciją užtikrina penkianaris heterociklinis žiedas. Vilniaus Universiteto laboratorijose buvo sintetinami analogiški junginiai su skirtingais heterocikliniais žiedais – imidazolu ir tiadiazolu. Šio darbo tikslas – nustatyti naujai susintetintų analogiškų rezorcino inhibitorių su imidazolo ir tiadiazolo žiedais įtaką jungimosi su Hsp90 savybėms.

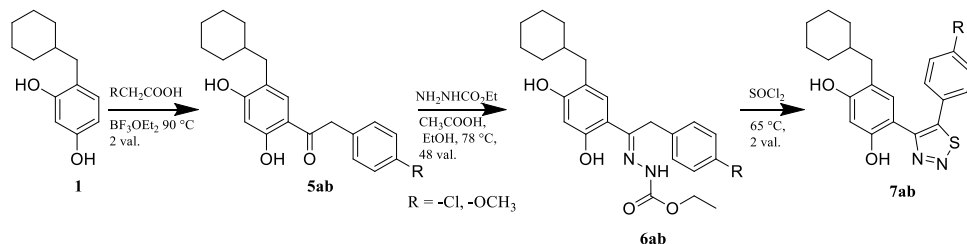
Rezultatai ir jų aptarimas

Su rezorcino dariniu – 4-(cikloheksilmetil)benzen-1,3-dioliu (**1**) buvo vykdoma Vilsmeier-Haack'o reakcija, kurios metu buvo įvesta aldehydinė grupė. Aldehidas (**2**) buvo veikiamas 4-metoksianilinu ir 4-chloranilinu kambario temperatūroje. Gauti iminai (**3**) Van Leusen'o reakcijos metu sudarė du naujus junginius (**4**) – 4-(cikloheksilmetil)-6-(1-(4-metoksifenil)-1H-imidazol-5-il)benzen-1,3-diolį (**4a**) ir 4-(1-(4-chlorfenil)-1H-imidazol-5-il)-6-(cikloheksilmetil)benzen-1,3-diolį (**4b**) (1 schema).



1 schema

4-(cikloheksilmetil)benzen-1,3-diolis (**1**) buvo veikiamas 2-(4-metoksifenil)acto rūgštimi ir 2-(4-chlorfenil)acto rūgštimi. Gauti ketonai (**5ab**) buvo veikiami etilkarbazatu verdančiame etanolyje. Trečiajame etape su junginiais (**6ab**) buvo vykdoma Hurd-Mori ciklizacijos reakcija. Gauti du nauji junginiai turintys tiadiazolo žiedą – 4-(cikloheksilmetil)-6-(5-(4-metoksifenil)-1,2,3-tiadiazol-4-il)benzen-1,3-diolis (**7a**) ir 4-(5-(4-chlorfenil)-1,2,3-tiadiazol-4-il)-6-(cikloheksilmetil)benzen-1,3-diolis (**7b**) (2 schema).



2 schema

Išvados

1. Buvo susintetintos dvi poros analogiškų junginių su skirtingais penkianariais žiedais. Atliekami tyrimai su baltymais, kurių tikslas nustatyti heterociklinio žiedo įtaką junginių Hsp90 slopinančiam aktyvumui.

Literatūra

1. B. Birbo, E. Madu, C. Madu, et. al. Role of HSP90 in Cancer. *Int J Mol Sci.*, **22**, 10317 (2021).

AUTORIŲ RODYKLĖ

A

Ancutienė, I.	87
Arbačiauskienė, E.	106

B

<u>Bagamulskytė, I.</u>	36
Bagdžiūnas, G.	50, 130
Bajarūnaitė, R.	103
Baniukaitienė, O.	134, 136
Baranauskienė, R.	71
<u>Bartkevičiūtė, I.</u>	37
Beganskienė, A.	88
Bertašiūtė, M.	104
Bobinaitė, E.	77
Briedytė, G.	81
Bronušienė, A.	87
Brukštus, A.	108, 113, 132, 138
Bružaitė, I.	42

C

Čeičytė, J.	59, 63
Čekytė, A.	38

D

Dambrauskas, T.	77
Daškevičienė, M.	109
Drevilkauskaitė, A.	131
Dudkaitė, V.	50
Dzvinka, M.	82

G

Galinskaitė, A.	63
Galkauskaitė, E.	116
Gelminauskaitė, R.	105
Getautis, V.	109, 131
Goman, M.	42
Gražulevičius, J. V.	107
Gritsok, D.	13
Gruškienė, R.	59, 63
Grybaitė, B.	105
<u>Gustaitytė, J.</u>	46
Gužauskaitė, R.	67

H

Harnik, A.	83
------------	----

I

Ivanovas, S.	120
--------------	-----

J

Jančaitienė, K.	100
Jankauskas, V.	109
Jankūnaitė, D.	25
Jaskūnas, A.	29
Jonikaitė-Švėgzdienė, J.	125

K

Kamarauskas, E.	109
Kaminskas, A.	15
Kantminienė, K.	56
Karalevičiūtė, K.	16
Karalkevičienė, R.	81
Kareiva, A.	81, 88
Katelnikovas, A.	21
Kaušaitė-Minkštimienė, A.	15
Kaziukonytė, P.	108, 113, 132, 138
Kederienė, V.	37
Kilaitė, U.	17
Kleinauskas, R.	87
Klimkevičius, V.	21
Klydžiūtė, G.	88
Krasauskaitė, K.	97
Krugly, E.	134
Krylova, V.	90
Kulbokaitė, R.	125
Kybartaitė, R.	124

L

Labanauskas, L.	133
Lisauskaitė, A.	106
Liudvinavičiūtė, D.	116
Lujanienė, G.	16
Lukavičiūtė, L.	88
Lukša, J.	52
Luneckas, J.	126

M

Macaitytė, D.	50
Mačiūitytė, G.	51
Magomedov, A.	131
Malinauskienė, V.	112, 124
Marčiukaitis, S.	130
Marčiulionytė, M.	131
Markevičiūtė, H.	90
Markuzaitė, I.	21
Mažukna, L.	93
Meižys, E.	97
Mickevičius, V.	104
Mickevičiūtė, J.	37
Mikoliūnaitė, L.	33
Misevičius, S.	25
Misiūnaitė, I.	114

N

Najafov, M.	107
Nalšėnas, N.	29
Navickaitė, M.	52
Navickaitė, U.	71
Neverdauskas, L.	132

O

Orentas, E.	111
-------------	-----

P

Pachaleva, J.	59
Paškevičius, T.	133
Pečiulis, E.	107
Pečiulytė, L.	120, 126
Petkevičius, V.	51
Petkevičiūtė, A.	134
Petraška, V.	108
Petrulevičius, J.	109
Plečkaitytė, V.	110
Poškus, V.	13
Pukalskienė, M.	76
Pupiūtė, A.	136

R

Radveikienė, I.	130
Ramanavičius, A.	34
Raudonytė-Svirbutavičienė, E.	88

Ražanaitė, S.	72
Rutkaitė, R.	116

S

Šačkus, A.	106
Sanvaitytė, I.	56
Sapjanskaitė-Banevič, B.	110
Šataitė, O.	76
Sereikaitė, J.	52, 63
Servienė, E.	52
Šiaučiūnas, R.	93
Sidaraitė, R.	100
Simokaitienė, J.	107
Sirgėdaitė, G.	33
Šlinkšienė, R.	97
Snober, R.	34
Stankevičienė, R.	52
Stonytė, G.	46

T

Tumosienė, I.	56, 115
---------------	---------

U

Urnėžaitė, I.	17, 25
---------------	--------

V

Valaitytė, D.	25
Valčekas, D.	111
Valiūnienė, A.	34
Veličkienė, M.	112
Venskūnaitė, K.	113
Venskutonis, P. R.	67, 72
Venslauskas, T.	138
Virbickas, P.	34
Volyniuk, D.	107

Z

Zaleskis, G.	58
Žarkov, A.	81, 88
Žibutytė, L.	58
Žigas, K.	114
Žukaitė, I.	115
Žutautė, I.	103, 114
Žvirdauskienė, R.	36, 46

Chemija ir cheminė technologija 2022 – studentų konferencijos tezių rinkinys. Vilnius:
Vilniaus universiteto leidykla, 2022. 141 psl.

DOI <https://doi.org/10.15388/CCT.2022>

ISSN 2538-7332

Vilniaus universiteto leidykla
Saulėtekio al. 9, LT-10222 Vilnius
info@leidykla.vu.lt, www.leidykla.vu.lt
[Knygos internete knygynas.vu.lt](http://Knygos.internete.knygynas.vu.lt)
[Mokslo periodikos žurnalai zurnalai.vu.lt](http://Mokslo.periodikos.zurnalai.zurnalai.vu.lt)