CHEMIJA
IR
CHEMINĖ
TECHNOLOGIJA
2021
Kaunas
Ch
2021
2021 05 14
STUDENTŲ
MOKSLINĖ
KONFERENCIJA
KTU Cheminės technologijos fakultetas:
ktu
1922
KU Jūros technologijos ir gamtos mokslų fakultetas:
VU Chemijos ir geomokslų fakulteto Chemijos institutas:
VILNIAUS UNIVERSITETAS
1579
UNIVERSITAS VILNENSIS

ISSN 2538-7332 (online)

Kauno technologijos universitetas
Cheminės technologijos fakultetas

Respublikinė studentų mokslinė konferencija

Studentų mokslinės konferencijos „Chemija ir cheminė technologija 2021“ pranešimų medžiaga

Kaunas, 2021

Mokslo komitetas

Prof. dr. Kęstutis Baltakys | KTU – pirmininkas
Doc. dr. Jelena Dodonova | VU
Prof. dr. Vytautas Getautis | KTU
Prof. dr. Saulius Grigalevičius | KTU
Prof. dr. Tatjana Paulauskienė | KU
Prof. habil. dr. Sigitas Tumkevičius | VU
Prof. dr. Audronė Žukauskaitė | KU

Organizacinis komitetas | KTU

Dr. Vilija Kederienė – pirmininkė
Dr. Dalia Čižeikienė
Dr. Tadas Dambrauskas
Dr. Gintarė Kručaitė
Dr. Vida Malinauskienė
Dr. Dovilė Sinkevičiūtė
Dr. Daiva Tavgenienė
Giedrė Urkė

Rinkinio sudarytojai:

Dr. Tadas Dambrauskas
Dr. Gintarė Kručaitė
Dr. Dovilė Sinkevičiūtė

Autorių kalba netaisyta
© Kauno technologijos universitetas, 2021

Gerbiamieji,

Norime pasidžiaugti, kad šiais metais studentų mokslinė konferencija „Chemija ir cheminė technologija 2021“ yra 25-oji jubiliejinė konferencija. Stiprias tradicijas turinti ir kiekvienais metais vykstanti studentų mokslinė konferencija, skirta studentams besidomintiems chemijos mokslu, inžinerija ir technologijomis. Ilgus metus gyvuojančios konferencijos tikslas mažai tepakito - skatinti studentus dalyvauti mokslinėje veikloje, plėsti žinias, domėtis mokslo pažanga ir pasidalinti turima patirtimi bei idėjomis. Studentų mokslinę konferenciją „Chemija ir cheminė technologija 2021“ organizuoja Kauno technologijos universiteto Cheminės technologijos fakultetas, Klaipėdos universiteto Jūros technologijų ir gamtos mokslų fakultetas, Vilniaus universiteto Chemijos ir geomokslų fakulteto Chemijos institutas.

Pirmą kartą ši kasmetinė konferencija organizuojama virtualiai. Konferencijos programoje numatyti penki kviestiniai pranešimai. Konferencija suskirstyta į keturias sekcijas, pagal mokslinių tyrimų kryptis: maisto, agro- ir biochemija; analizinė, fizikinė ir aplinkos chemija; neorganinės medžiagos ir jų technologija; organinė, polimerų ir naftos chemija.

Konferencijoje dalyvauja pirmos ir antros pakopos studijų programų studentai, pristatantys savo mokslinių tyrimų rezultatus žodinių pranešimų metu. Konferencijos vertinimo komisija įvertins ir išrinks geriausius kiekvienos sekcijos studentų žodinius pranešimus.

Tai puiki galimybė studentams pristatyti ne tik savo mokslinių tyrimų rezultatus, bet ir padiskutuoti su kolegomis ir tos srities mokslininkais.

Džiaugiamės, kad daugeliui studentų, tai bus pirmasis jų pranešimas mokslinėje konferencijoje.

Iki susitikimo studentų mokslinė konferencija „Chemija ir cheminė technologija 2021“.

Organizacinio komiteto pirmininkė doc. V. Kederienė

KONFERENCIJOS PROGRAMA

10.00 – 10.10	**Kauno technologijos universiteto Cheminės technologijos fakulteto Dekano prof. K. Baltakio sveikinimo kalba**	
10.10 – 10.30	PhD. Kristýna Bieleszová	Fluorescently labeled auxins: synthesis, biological activity and capacity to track auxin distribution.
10.30 – 10.50	Dr. Viktorija Eisinaitė	Microencapsulation systems in food industry
10.50 – 11.10	PhD. Karolis Norvaiša	Is Nonplanar, the New Planar in Porphyrin Sensor Systems?
11.10 – 11.30	Dr. Tatjana Paulauskiene	InnoAerogel: from idea to commercialization
11.30 – 11.50	Dr. Kasparas Rakštys	Molecular engineering of interfacial materials for highly efficient perovskite solar cells with improved stability
12.00 – 13.00	**Pertrauka**	
13.00 – 15.30	**Pranešimai sekcijose**	
15.30 – 16.00	**Pertrauka**	
16.00 – 16.30	**Geriausių pranešimų paskelbimas, konferencijos uždarymas**	

Sekcija "Analizinė, fizikinė ir aplinkos chemija"
Pirmininkė - prof. dr. Tatjana Paulauskienė

13.00 – 13.15	Anastasija Aleksandrovič	Metalų oksidų paviršių pritaikymas fosfolipidų membranų formavimui
13.15 – 13.30	Narvydas Dėnas	Berlyno mėlynojo taikymas pH pokyčių registravime
13.30 – 13.45	Gabija Kavaliauskaitė	Berlyno mėlynojo sluoksnio taikymas biologinio impedimetrinio urėjos jutiklio formavime
13.45 – 14.00	Algimantas Kaminskas	Biokatodo gliukozės biologiniam kuro elementui kūrimas ir tyrimas
14.00 – 14.15	Ieva Kiminaitė	Saulėgrąžų sėklų lukštų TG-GC/MS pirolizės tyrimas, panaudojant ZSM-5 katalizatorių
14.15 – 14.30	Guoda Kolkatovaitė	Study of the decomposition of polycyclic aromatic hydrocarbons using natural resources model
14.30 – 14.45	Judita Švaikauskaitė	Synthesis of polyvinyl alcohol gel beads and application for wastewater treatment

Sekcija "Maisto, agro- ir biochemija"
I sekcija
Pirmininkė - doc. dr. Joana Solovjova

13.00 – 13.10	Agnė Dimšaitė	Ksantano gavimas iš *Xanthomonas campestris* ląstelių ir jo savybės
13.10 – 13.20	Vygailė Dudkaitė	Gliukozės oksidazės aktyvumas organiniuose tirpikliuose
13.20 – 13.30	Greta Jestremskaitė	Lietuviško bičių pienelio ir propolio veiksmingumas antibiotikams
13.30 – 13.40	Viktorija Kietytė	Indolo darinių, turinčių *S*-alkilintą oksatiazolo fragmentą, biologinio aktyvumo tyrimai
13.40 – 13.50	Aira Kizelytė	Antioksidacinio ir antibakterinio aktyvumo nustatymas ir palyginimas paprastojo (lot. *Artemisia vulgaris L.) in vivo* ir vaistinio (lot. *Artemisia dracunculus L.*) *in vitro*
13.50 – 14.00	Edita Kodytė	Nizinu įkapsuliuotų ulvano dalelių sintezė ir tyrimas
14.00 – 14.10	Aurelija Kondratavičiūtė	Ąžuolo (*Quercus spp.*) gilių aliejaus funkcionalumas: nuo maisto produkto iki biodyzelino
14.10 – 14.20	Ingrida Kutraitė	*p*-Kumaro rūgštimi indukuojamos genų ekspresijos sistemos iš *Bacillus megaterium* identifikavimas
14.20 – 14.30	Neringa Matelionienė	Dviskiltės piktažolės reziduojančių *Fusarium* grybų įtaka kviečių ligoms
14.30 – 14.40	Ineta Meldaikytė	Funkcionalizuotų chalkono darinių, turinčių 1-fenilpirazolo pagrindą, sintezė ir tyrimai
14.40 – 14.50	Jolita Pachaleva	Skirtingo krūvio nizino dalelių sintezė ir tyrimas
15.00 – 15.10	Aida Šermukšnytė	Synthesis and biological activity of *S*-substituted 5-(2-((4-ethoxyphenyl)amino)ethyl)-4-phenyl-2,4-dihydro-3*H*-1,2,4-triazole-3-thione derivatives
15.10 – 15.20	Evelina Zavtrikovienė	Pathogenicity of asymptomatically residing *Fusarium* species in weeds to spring wheat under field conditions
15.20 – 15.30	Akvilė Valvonytė	Erškėtinių (lot. *Rosaceae*) augalų ekstraktų antioksidacinio ir antibakterinio aktyvumo įvertinimas bei panaudojimo galimybės

Sekcija "Maisto, agro- ir biochemija"
II sekcija
Pirmininkė - lekt. dr. Viktorija Eisinaitė

13.00 – 13.10	Lukas Asanavičius	Bičių žiedadulkių biologinio aktyvumo padidinimo galimybės
13.10 – 13.20	Laura Baužaitė	Šaltalankio uogų išspaudų frakcionavimas aukšto slėgio ekstrakcijos metodais ir nuriebalintos frakcijos pritaikymas duonos mitybinei vertei pagerinti
13.20 – 13.30	Ieva Daugalaitė	Juodųjų serbentų uogų išspaudų frakcionavimas aukšto slėgio ekstrakcijos metodais ir nuriebalintos frakcijos pritaikymas duonos mitybinei vertei pagerinti
13.30 – 13.40	Ieva Jurevičiūtė	Uogų išspaudų hipolipideminių ir hipoglikeminių savybių nustatymas, siekiant panaudoti naujų maisto produktų gamyboje
13.40 – 13.50	Justina Kaminskaitė	Eterinių aliejų poveikis fitopatogeninių grybų augimui
13.50 – 14.00	Nóra Emilia Nagybákay	Optimization of supercritical carbon dioxide extraction to isolate valuable lipophlic fraction from dual purpose hops
14.00 – 14.10	Romantė Pažėraitė	Baltymų ekstrakcijos iš ryžių išspaudų sąlygų optimizavimas baltymų gelių gamybai
14.10 – 14.20	Evelina Samulionytė	Baltojo šilkmedžio (lot. *Morus alba*) lapų ekstraktų cheminė sudėtis ir antioksidacinės savybės
14.20 – 14.30	Simona Šimkutė	Fermentinės hidrolizės panaudojimas bruknių išspaudų skaidulinių medžiagų tirpumui padidinti ir technologinėms savybėms pagerinti
14.30 – 14.40	Rūta Vaitkevičienė	Production and characterization of resistant starch from rice bran by high power ultrasound
14.40 – 14.50	Kristina Valentavičiūtė	Skaidulinių medžiagų ekstrakcijos iš ryžių sėlenų metodų palyginamasis įvertinimas
15.00 – 15.10	Laurita Varnaitė	Jogurto praturtinimas spanguolių išspaudomis: įtaka technologinėms, maistinėms, funkcinėms savybėms ir virškinamumui
15.10 – 15.20	Aurelija Zaicevaitė	Fermentinės hidrolizės įtaka juodųjų serbentų išspaudų skaidulinių medžiagų sudėčiai ir technologinėms savybėms
15.20 – 15.30	Viltė Žukauskaitė	Maisto banko veiklos įtaka mažinant neigiamą poveikį aplinkai

Sekcija "Neorganinės medžiagos ir jų technologija"
Pirmininkas - prof. dr. Saulius Grigalevičius

13.00 – 13.10	Eglė Bobinaitė	Fluorido jonų įtaka kalcio fosfatų kristalizacijai hidroterminės sintezės metu
13.10 – 13.20	Vytautas Bunevičius	ZnO dangos poliamido paviršiuje formavimas ir antibakterinis tyrimas
13.20 – 13.30	Ieva Čėsnaitė	Cerio, neodimio ir gadolinio sintezė zolių - gelių metodu
13.30 – 13.40	Rūta Glušinskaitė	Sintetinių kalcio hidrosilikatų (CaO/SiO_2=2,1) su įsiterpusiais kalio ir aliuminio jonais terminis stabilumas
13.40 – 13.50	Goda Gudinskaitė	Naujos kartos gelinės boro trąšos ir jų savybės
13.50 – 14.00	Artūras Harnik	$SrAl_4O_7$: Tb sintezė kietų fazių metodų ir liuminescencijos tyrimas
14.00 – 14.10	Greta Kazlauskaitė	Dolomito atsijų įtaka dvibazių kalcio hidrosilikatų susidarymui $CaO\text{-}SiO_2\text{-}H_2O$ sistemoje
14.10 – 14.20	Greta Linkaitė	Magnio vitlokito miltelių sintezė tirpinimo-nusodinimo metodu
14.20 – 14.30	Miglė Liudžiūtė	Investigation of cadmium sulfide-cadmium telluride layers on polyamide 6 using *X-ray* difraction analysis
14.30 – 14.40	Henrieta Markevičiūtė	Seleno ir selenidų sluoksnių poliamido 6 paviršiuje sudarymas ir tyrimas
14.40 – 14.50	Justas Skirbutas	Vienbazių kalcio hidroksilatų sintezė ir karščiui atsparios medžiagos iš jų
15.00 – 15.10	Rūta Stankevičiūtė	Antibakterinio muilo sintezė ir apibūdinimas
15.10 – 15.20	Žilvinas Takulinskas	Rišamosios medžiagos iš kilchoanito sintezė ir kietėjimas CO_2 aplinkoje
15.20 – 15.30	Monika Tiškutė	Magnio fosfatų kristalizacija 25–200°C temperatūroje šildant mikrobangomis
15.30 – 15.40	Klaudija Vaičiukynaitė	Study of formation of cobalt sulfide layers on polyamide 6 films
15.40 – 15.50	Evelina Veiverytė	Hidroksiapatito sintezė $CaCO_3$–$(NH_4)_2HPO_4$–H_2O sistemoje šildant mikrobangomis

"Organinė, polimerų ir naftos chemija"
I sekcija
Pirmininkas -prof. dr. Vytautas Getautis

13.00 – 13.10	Raminta Beresnevičiūtė	Naujos struktūros TADF emiteriai trečios kartos organiniams šviestukams
13.10 – 13.20	Dovydas Blaževičius	Vienos stadijos karbazolo ir fenoksazino darinių sintezė efektyvių OLED prietaisų matricoms
13.20 – 13.30	Aida Drevilkauskaitė	Karbazolo fragmentą turintys monosluokniai perovskitiniams saulės elementams
13.30 – 13.40	Gintarė Garlaitė	5-(1*H*-indol-4-il)-1,3,4-oksadiazol-2-tiolio sintezė ir *S*-alkilinimo reakcijos
13.40 – 13.50	Agnė Lisauskaitė	Naujų 2-fenil-2,5-dihidropirazolo[4',3':5,6]pirano[4,3-*b*]chinolino darinių sintezė
13.50 – 14.00	Povilas Luižys	Naujų organinių puslaidininkių su karbazolilo chromoforais sintezė ir savybės
14.00 – 14.10	Lukas Neverdauskas	Benzimidazolų darinių sintezė Hsp90 slopiklių paieškai
14.10 – 14.20	Julius Petrulevičius	Fluoreno darinių, pasižyminčių skylių ir elektronų pernaša, sintezė bei savybių tyrimas
14.20 – 14.30	Elžbieta Počobut	Trifenilamino darinių su amidinėmis ir reaktingomis funkcinėmis grupėmis sintezė ir tyrimas
14.30 – 14.40	Urtė Šachlevičiūtė	Synthesis of novel 2,3,6-trisubstituted pyridine derivatives
14.40 – 14.50	Toma Šapalaitė	Synthesis and optical properties of 4,6-di[4-(10-phenoxazinyl)phenyl]-5-methylpyrimidines
15.00 – 15.10	Liucija Urbelytė	Naujų 2-[(2-brom-4-sulfanoilfenil)]amino]acto rūgšties darinių sintezė ir tyrimas
15.10 – 15.20	Valdas Vainauskas	Hidrofobiškos, skyles pernešančios medžiagos, turinčios fluoreno chromoforą
15.20 – 15.30	Inesa Zagorskytė	2*H*-Dipirazolo[1,5-*a*:4',3'-*c*]piridinų sintezės ir savybių tyrimas
15.30 – 15.40	Emilija Zdanavičiūtė	Naujų benzonitrilo darinių, turinčių keturis metoksikarbazolo chromoforus, sintezė ir savybių tyrimas
15.40 – 15.50	Iveta Žukaitė	2-Aminopiridino fragmentą turinčių 1,2,4-triazolo darinių sintezė

"Organinė, polimerų ir naftos chemija"
II sekcija
Pirmininkas -prof. habil. dr. Sigitas Tumkevičius

13.00 – 13.10	Karolina Aleknaitė	Parabenų adsorbcija acetilkrakmolo mikrogranulėmis
13.10 – 13.20	Barbara Chatinovska	Unexplored potential of diketopyrrolopyrroles for upconverting organic films – new synthesis pathways and optical properties
13.20 – 13.30	Evelina Griciūtė	Kraujagyslių regeneravimo konstrukto gamybos technologija
13.30 – 13.40	Virginija Juknevičiūtė	Darbo su antikoroziniais poliasparatiniais dažais trumės tyrimas, naudojant įvairius poliizocianatus ir tirpiklų mišinius
13.40 – 13.50	Gabrielė Kaminskienė	Polimerinių tvarsčių gavimas ir tyrima
13.50 – 14.00	Erikas Kubričenko	Po vandeniu kietėjančių epoksidinių kompozicijų reologijos valdymas
14.00 – 14.10	Rūta Kulbokaitė	Kietiklio kiekio įtaka antikorozinių epoksidinių dangų savybėms
14.10 – 14.20	Greta Kvietkutė	Aukštesnės pridėtinės vertės komponentų išskyrimas iš balzaminių tuopų (*Populus balsamifera L.*) pumpurų: ekstrakcijos aukšto slėgio tirpikliais proceso optimizavimas ir ekstraktų charakterizavimas
14.20 – 14.30	Eglė Meištininkaitė	Polimerinės membranos kosmetikai
14.30 – 14.40	Simona Misevičiūtė	Dvifazių gelių su karbomeru ir poloksameru modeliavimas biofarmacinių savybių vertinimas
14.40 – 14.50	Greta Motiekaitytė	Vanilino diglicidileterio ir įvairių akrilatų dvigubasis fotokietinimas
15.00 – 15.10	Ugnė Naruševičiūtė	Krakmolo modifikuoto acto rūgšties ar/ir oktenilsukcino rūgšties anhidridais savybės
15.10 – 15.20	Lauryna Ragauskaitė	Polivinilo alkoholio ir karboksimetilceliuliozės natrio druskos mišinio plėvelių su lidokaino hidrochloridu mechaninių ir biofarmacinių savybių įvertinimas
15.20 – 15.30	Raminta Skačkauskaitė	Synthesis of divalent organic cations and their application in highly efficient and stable perovskite solar cells
15.30 – 15.40	Ugnė Venckytė	Sacubitril/Valsartan metabolism in HUVEC cells
15.40 – 15.50	Audronė Teresiūtė	Popieriaus atliekų panaudojimas celiuliozės aerogelio-naftos teršalų sorbentų gamybai

TURINYS

Kviestiniai pranešėjai / Invited lectures 15
Sekcija „Maisto, agro- ir biochemija“ 17
Skirtingo krūvio nizino dalelių sintezė ir tyrimas 18
Eršketinių (lot. *Rosaceae*) augalų ekstraktų antioksidacinio ir antibakterinio aktyvumo įvertinimas bei panaudojimo galimybės 23
Ksantano gavimas iš *Xanthomonas campestris* ląstelių ir jo savybės 28
Ksantano koncentracijos priklausomybė nuo anglies šaltinio.....30
Synthesis and biological activity of *S*-substituted 5-(2-((4-ethoxyphenyl)amino)ethyl)-4-phenyl-2,4-dihydro-3*H*-1,2,4-triazole-3-thione derivatives 33
Antioksidacinio ir antibakterinio aktyvumo nustatymas ir palyginimas paprastojo (lot. *Artemisia vulgaris L.*) *in vivo* ir vaistinio (lot. *Artemisia dracunculus L.*) *in vitro* kiečių ekstarktuose.....36
Ąžuolo (*Quercus spp.*) gilių aliejaus funkcionalumas: nuo maisto produktų iki biodyzelino 37
Fermentinės hidrolizės įtaka juodųjų serbentų išspaudų skaidulinių medžiagų sudėčiai ir technologinėms savybėms 38
Nizinu įkapsuliuotų ulvano dalelių sintezė ir tyrimas 43
Baltojo šilkmežio (lot. *Morus alba*) lapų ekstraktų cheminė sudėtis ir antioksidacinės savybės.....47
Pathogenicity of asymptomatically residing fusarium species in weeds to spring wheat under field conditions 48
Lietuviško bičių pienelio ir propolio veiksmingumas antibiotikams 49
Juodųjų serbentų uogų išspaudų frakcionavimas aukšto slėgio ekstrakcijos metodais ir nuriebalintos frakcijos pritaikymas duonos mitybinei vertei pagerinti 50
Uogų išspaudų hipolipideminių ir hipoglikeminių savybių nustatymas, siekiant panaudoti naujų maisto produktų gamyboje 51
Funkcionalizuotų chalkono darinių, turinčių 1-fenilpirazolo pagrindą, sintezė ir tyrimas 56
Identification of inducible gene expression system from bacillus megaterium that responds to *p*- coumaric acid 57
Eterinių aliejų poveikis fitopatogeninių grybų augimui 61
Skaidulinių medžiagų ekstrakcijos iš ryžių sėlenų metodų palyginamasis įvertinimas.....62
Šaltalankio uogų išspaudų frakcionavimas aukšto slėgio ekstrakcijos metodais ir nuriebalintos frakcijos pritaikymas duonos mitybinei vertei pagerinti.....67
Jogurto praturtinimas spanguolių išspaudomis:įtaka technologinėms, maistinėms, funkcinėms savybėms ir virškinamumui 68
Bičių žiedadulkių biologinio aktyvumo padidinimo galimybės.....74
Dviskiltės piktažolės reziduojančių *Fusarium* grybų įtaka kviečių ligoms 75
Optimization of supercritical carbon dioxide extraction to isolate valuable lipophlic fraction from dual purpose hops.....76

Baltymų ekstrakcijos iš ryžių išspaudų sąlygų optimizavimas baltymų gelių gamybai 77
Production and characterization of resistant starch from rice bran by high power ultrasound 83
Fermentinės hidrolizės panaudojimas bruknių išspaudų skaidulinių medžiagų tirpumui padidinti ir technologinėms savybėms pagerinti.....84
Activity of glucose oxidase in organic solvents.....89
Indolo darinių, turinčių *S*-alkilintą oksadiazolo fragmentą, biologinio aktyvumo tyrimas.....90
Maisto banko veiklos įtaka mažinant neigiamą poveikį aplinkai.....91
Sekcija „Analizinė, fizikinė ir aplinkos chemija“.....92
Berlyno mėlynojo sluoksnio taikymas biologinio impedimetrinio urėjos jutiklio formavime 93
Biokatodo gliukozės biologiniam kuro elementui kūrimas ir tyrimas 96
Metalų oksidų paviršių pritaikymas fosfolipidų membranų formavimui.....97
Study of the decomposition of polycyclic aromatic hydrocarbons using natural resources model 98
Saulėgrąžų sėklų lukštų TG-GC/MS pirolizės tyrimas, panaudojant ZSM-5 katalizatorių.....99
Synthesis of polivinyl alcohol gel beads and application for wastewater treatment.....103
Berlyno mėlynojo taikymas pH pokyčių registravime 104
Sekcija „Neorganinės medžiagos ir jų technologija“.....105
$SrAl_4O_7$: Tb sintezė kietų fazių metodų ir liuminescencijos tyrimas 106
Fluorido jonų įtaka kalcio fosfatų kristalizacijai hidroterminės sintezės metu 111
Hidroksiapatito sintezė $CaCO_3$–$(NH_4)_2HPO_4$–H_2O sistemoje šildant mikrobangomis 115
Naujos kartos gelinės boro trąšos ir jų savybės.....118
Dolomito atsijų įtaka dvibazių kalcio hidrosilikatų susidarymui CaO-SiO_2-H_2O sistemoje 119
Synthesis and characterization of magnesium whitlokite power synthesized dissolution-precipitation technique 123
Seleno ir seleninių sluoksnių poliamido 6 paviršiuje sudarymas ir tyrimas 124
Cerio, neodimio ir gadolinio ortoferitų sintezė zolių-gelių metodu.....127
Vienbazių kalcio hidrosilikatų sintezė ir karščiui atsparios medžiagos iš jų 128
Study of formation of cobalt sulfide layers on polyamide 6 films.....129
Investigation of cadmium sulfide-cadmium telluride layers on polyamide 6 using X-ray difraction analysis 130
Magnio fosfatų kristalizacijos 25–200 °C temperatūroje šildant mikrobangomis.....131
Sintetinių kalcio hidrosilikatų (CaO/SiO_2=2,1) su įsiterpusiais kalio ir aliuminio jonais terminis stabilumas.....134
Antibakterinio muilo sintezė ir apibūdinimas 139
ZnO dangos poliamido paviršiuje formavimas ir antibakterinis tyrimas.....140
Rišamosios medžiagos iš kilchoanito sintezė ir kietėjimas CO_2 aplinkoje.....141
Sekcija „Organinė, polimerų ir naftos chemija“.....145
Naujų 2-fenil-2,5-dihidropirazolo[4',3':5,6]pirano[4,3-*b*]chinolino darinių sintezė 146
Karbazolo fragmentą turintys monosluoksniai perovskitiniams saulės elementams 147
Popieriaus atliekų panaudojimas celiuliozės aerogelių – naftos teršalų sorbentų gamybai 148

Unexplored potential of diketopyrrolopyrroles for upconverting organic films- new synthesis pathways and optical properties 151
Vienos stadijos karbazolo ir fenoksazino darinių sintezė efektyvių OLED prietaisų matricoms 152
Polimerinės membranos kosmetikai 153
Trifenilamino darinių su amidinėmis ir reaktingomis funkcinėmis grupėmis sintezė ir tyrimas. 154
Naujų benzonitrilo darinių, turinčių keturis metoksikarbazolo chromoforus, sitezė ir savybių tyrimas 155
Po vandeniu kietėjančių epoksidinių kompozicijų reologijos valdymas 156
Kraujagyslių regeneravimo konstrukto gamybos technologija 157
Polimerinių tvarsčių gavimas ir tyrimas 158
5-(1*H*-indol-4-il)-1,3,4-oksadiazol-2-tiolio sintezė ir *S*-alkilinimo reakcijos 159
Aukštesnės pridėtinės vertės komponentų išskyrimas iš balzaminių tuopų (*Populus balsamifera L.*) pumpurų: ekstrakcijos aukšto slėgio tirpikliais proceso optimizavimas ir ekstraktų charakterizavimas 160
Vanilino diglicidileterio ir įvairių akridinų dvigubasis fotokietinimas 161
2*H*-Dipirazolo[1,5-*a*:4',3'-*c*]piridinų sintezės ir savybių tyrimas 162
2-Aminopiridino fragmentą turinčių 1,2,4-triazolo darinių sintezė 163
Fluoreno darinių, pasižyminčių skylių ir elektronų pernaša, sintezė bei savybių tyrimas 164
Parabenų adsorbcija acetilkrakmolo mikrogranulėmis 165
Polivinilo alkoholio ir karboksimetilceliuliozės natrio druskos mišinio plėvelių su lidokaino hidrochloridu mechaninių ir biofarmacinių savybių įvertinimas 168
Naujų 2-[(2-brom-4-sulfamoilfenil)]amino]acto rūgšties darinių sintezė ir tyrimas 169
Benzimidazolų daninių sintezė HSP90 slopiklių paieškai 170
Naujų organinių puslaidininkių su karbazolilo chromoforais sintezė ir savybės 171
Naujos struktūros TADF emiteriai trečios kartos organiniams šviestukams 172
Synthesis of divalent organic cations and their application in highly efficient and stable perovskite solar cells 173
Kietiklio kiekio įtaka antikorozinių epoksidinių dangų savybėms 174
Dvifazių gelių su karbomeru ir poloksameru modeliavimas ir biofarmacinių savybių vertinimas 179
Synthesis and optical properties of 4,6-di[4-(10-phenoxazinyl)phenyl]-5-methylpyrimidines ... 184
Krakmolo modifikuoto acto rūgšties ar/ir oktenilsukcino rūgšties anhidridais savybės 185
Sacubitril / valsartan metabolism in *Huvec* cells 190
Synthesis of novel 2,3,6-trisubstituted pyridine derivatives 191
Darbo su antikoroziniais poliaspartiniais dažais trukmės tyrimas, naudojant įvairius poliizocianatus ir tirpiklių mišinius 192
Hidrofobiškos, skyles pernešančios medžiagos, turinčios fluoreno chromoforą 197

Kviestiniai pranešėjai / Invited Lectures

PhD Student Kristýna Bieleszová

Palacký University, Olomouc, Czech Republic

Research area: development and biological evaluation of fluorescently labelled auxin derivatives for visualization of auxin transport, tissue-specific and subcellular localization *in planta* without the use of reporter lines.

Plenary lecture title: Fluorescently labeled auxins: synthesis, biological activity and capacity to track auxin distribution.

Dr. Viktorija Eisinaitė

Kaunas University of Technology, Kaunas, Lithuania

Research area: food structure design for nutritional and health benefits. Specific carriers systems and coatings for the preservation and targeted release of bioactive substances. Natural compounds for food safety and quality.

Plenary lecture title: Microencapsulation systems in food industry

PhD Student Karolis Norvaiša

Trinity College Dublin, Dublin, Ireland

Research area: Karolis has graduated from Kaunas University of Technology in 2017, gaining a bachelor's degree in Applied Chemistry. Soon after, he received a postgraduate fellowship from the Irish Research Council and joined Prof. Dr. Mathias O. Senge's group in Ireland to continue his research as a Ph.D. student in the field of nonplanar porphyrins. His research focuses on crystal engineering and atropisomerism effects in sensing applications. Recently, he joined forces in the EU-wide H2020 FET-Open project INITIO, which aims to detect and remove chiral pollutants from the environment

Plenary lecture title: Is Nonplanar, the New Planar in Porphyrin Sensor Systems?

Dr. Tatjana Paulauskienė

Klaipeda University, MB „Inobiostar“, Klaipeda, Lithuania

Research area: the main research topic is related to the use of waste paper-based material – InnoAerogel – highly efficient, biodegradable and reusable sorbent for efficient oil spill removal, safe and reliable operation.

Plenary lecture title: InnoAerogel: from idea to commercialization

Dr. Kasparas Rakštys

Kaunas University of Technology, Kaunas, Lithuania

Research area: organic synthesis, materials chemistry, development and characterization of functional materials for optoelectronic devices. Current research interests focus on design and molecular engineering of the novel hole transporting, interfacial functional materials and new perovskite-based compositions for highly efficient perovskite solar cells in order to improve their stability and bring them closer to the market.

Plenary lecture title: Molecular engineering of interfacial materials for highly efficient perovskite solar cells with improved stability

Sekcija

„MAISTO, AGRO- IR BIOCHEMIJA“

SKIRTINGO KRŪVIO NIZINO DALELIŲ SINTEZĖ IR TYRIMAS

Jolita Pachaleva[1*], Aistė Galinskaitė[1], Rūta Gruškienė[1], Alma Bočkuvienė[2], Jolanta Sereikaitė[1]

[1] Chemijos ir bioinžinerijos katedra, Vilniaus Gedimino technikos universitetas, Vilnius, Lietuva
[2] Polimerų chemijos katedra, Vilniaus universitetas, Vilnius, Lietuva
jolita.pachaleva@gmail.com

Įvadas

Šiomis dienomis maisto pramonėje yra naudojama labai daug įvairių sintetinių maisto konservantų, tačiau ieškoma būdų kaip pakeisti juos natūraliomis, žmogui nekenkiančiomis medžiagomis. Konservuojant maistą taip pat labai svarbu išlaikyti visas maistingas savybes, nepakeisti jo skonio ir nesugadinti prekinės išvaizdos.

Viena iš labiausiai paplitusių natūralių antimikrobinių medžiagų yra nizinas. Tai natūralus antimikrobinis peptidas, kurį gamina *Lactococcus lactis* kamienų porūšis *lactis*. Jis priklauso lantibiotikų šeimai – I bakteriocinų klasei [1]. Nizinas yra 34 aminorūgščių polipeptidas, pasižymintis katijoninėmis ir hidrofobinėmis savybėmis, kurio molekulinė masė 3510 Da. Ir tai vienintelis bakteriocinas įteisintas kaip maisto priedas E234, bei patvirtintas kaip visiškai saugus (angl. GRAS (Generaly Recognized As Safe)) [1]. Nizino antimikrobinis veikimo mechanizmas skirstomas į du etapus: 1) Perėjimas per ląstelės sienelę. Tam, kad nizinas pereitų per sienelę, jis hidrofobinėmis arba elektrostatinėmis sąveikomis kontaktuoja su anijoninėmis ląstelės paviršiaus molekulėmis, pvz., su teicho, lipoteicho rūgštimis, rūgštiniais polisacharidais arba fosfolipidais. 2) Sąveika su lipidu II. Pats lipidas II yra inkarinis ląstelės sienelės prekursorius, reikalingas bakterinės ląstelės sienelės biosintezei. Nizinas prisijungia prie lipido II ir užkerta kelią peptidoglikano monomerui prisijungti prie augančio peptidoglikano tinklo [2].

Problema su kuria susiduriama maisto pramonėje yra aktyvios medžiagos sąlytis su maisto terpe ir kintančios sąlygos technologinio proceso metu, kurios lemia aktyvios medžiagos stabilumo praradimą [3]. Greitas nizino aktyvumo praradimas maiste yra svarbus veiksnys ribojantis jo kaip maisto konservanto naudojimą [2]. Įvairios medžiagos, esančios maisto sudėtyje gali susilpninti nizino bakteriocidinį poveikį ir sumažinti maisto produktų galiojimo laiką. Niziną neigiamai veikia tokie maisto komponentai kaip glutationas, proteazės, natrio metabisulfitas, titano dioksidas ir įvairūs fermentai [2].

Vienas iš bakteriocino apsaugos būdų yra kapsuliavimas. Literatūroje kapsuliavimas apibūdinamas kaip procesas, kurio metu viena medžiaga yra įterpiama į kitą medžiagą [4]. Kapsuliavimui gali būti naudojamas chitozanas, alginatas, celiuliozė, pektinai ir jų deriniai [3-4]. Iš visų medžiagų polisacharidai yra plačiausiai naudojami kapsuliavimui maisto pramonėje. 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 chitozano amino grupių ($-NH_3^+$) bei neigiamai įkrautų pektino karboksilo grupių ($-COO^-$) formuojasi kompleksas.

Darbo tikslas – susintetinti skirtingo krūvio trikomponentes nizino daleles, ištirti jų savybes ir stabilumą.

Rezultatai ir jų aptarimas

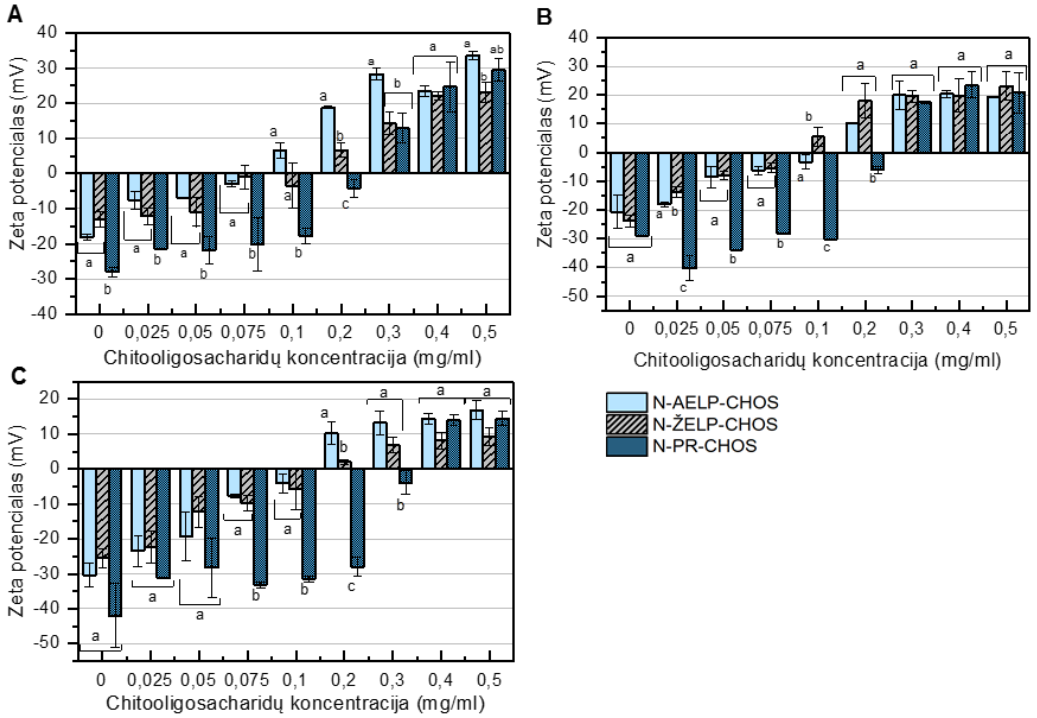
Nizino įkapsuliavimui naudojami trys skirtingo tipo pektino biopolimerai – žemo, aukšto esterifikacijos laipsnio pektinai, pektino rūgštis – ir chitooligosacharidas. Kompleksavimo procesas vykdomas esant skirtingam pH (4, 5, 5,5 ir 6). Gaunamos trijų tipų trikomponentės dalelės, susidedančios iš:

a) nizino (N), aukšto esterifikacijos laipsnio pektino (AELP) ir chitooligosacharidų (CHOS) (N-AELP-CHOS);

b) nizino, žemo esterifikacijos laipsnio pektino (ŽELP) ir chitooligosacharidų (N-ŽELP-CHOS);

c) nizino, pektino rūgšties (PR) ir chitooligosacharidų (N-PR-CHOS).

Trikomponentės nizino-pektino-chitooligosacharido dalelės sintetinamos dviem etapais. Visų pirma atliekamas kompleksavimo procesas tarp pektino/pektino rūgšties ir nizino tirpalų, o po to susidaręs nizino ir pektino/pektino rūgšties kompleksas dengiamas chitooligosacharidais. Trikomponenčių dalelių kompleksavimui naudota pastovi pektinų ir nizino koncentracija – 0,2 ir 0,1 mg/ml atitinkamai, o chitooligosacharidų koncentracija kinta nuo 0 iki 0,5 mg/ml. Siekiant tolimesniems tyrimams atrinkti stabilų neigiamą ir teigiamą krūvį turinčias daleles, įvertinamas visų dalelių zeta potencialas. Susintetintų dalelių zeta potencialas matuojamas naudojant *Zetasizer Nano ZS* įrenginį su HeNe 4mV, 633 nm lazeriu (**1 pav.**). Matavimai atlikti naudojant kapiliarines kiuvetes ir fiksuotą 80 mV įtampą.

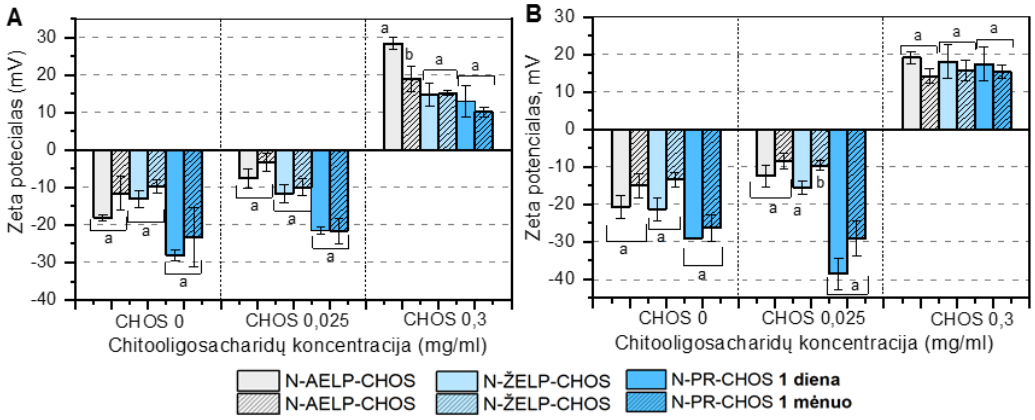


1 pav. Skirtingų tipų trikomponenčių dalelių zeta potencialas po kompleksavimo, kai tirpalo pH4 (**A**), pH5 (**B**) ir pH6 (**C**). Pateikiami 3 pakartojimų duomenys. *Atlikta statistinė analizė*, remiantis *ANOVA* testu, taikant *„Tukey“* daugialypio palyginimo metodą. Skirtingos raidės parodo patikimą ($P<0,05$) dalelių zeta potencialo skirtumą kiekvienoje chitooligosacharidų koncentracijos grupėje.

Trikomponenčių dalelių zeta potencialas kinta priklausomai nuo chitooligosacharidų koncentracijos ir tirpalo pH. Didėjant CHOS koncentracijai, didėja ir dalelių zeta potencialas, kadangi atvirkščiai nei pektinai ar pektino rūgštis, chitooligosacharidai pasižymi teigiamu paviršiaus krūviu. Chitooligosacharido, kurio dydis 9,8 kDa, zeta potencialas yra +27 mV. N-AELP, N-ŽELP ir N-PR kompleksų zeta potencialas, kai tirpalo pH 4, atitinkamai yra -18,1, -15 ir -27,1 mV. Didėjant pH, zeta potencialas mažėja. Esant pH4 trikomponenčių dalelių N-AELP-CHOS ir N-ŽELP-CHOS zeta potencialas pasiekia stabilią teigiamą reikšmę (atitinkamai 28 ir 14,8 mV), kai chitooligosacharidų koncentracija tirpale 0,3 mg/ml. N-PR-CHOS kompleksų zeta potencialas mažesnis negu kompleksų su AELP ir ŽELP.

Remiantis pirminiu dalelių zeta potencialo vertinimu, tolimesniam darbui buvo pasirinkti du trikomponenčių dalelių tipai, kuriuose chitooligosacharidų koncentracijos – 0,025 mg/ml ir 0,3 mg/ml ir dvikomponentės dalelės be chitooligosacharidų.

Vienas iš svarbiausių savybių naudojant daleles maisto konservavimui yra dalelių stabilumas, kuris parodo kaip ilgai aktyvi antimikrobinė medžiaga išlaikys savo aktyvumą. Atlikti visų tipų dalelių zeta potencialo stabilumo matavimai, kai tirpalo pH4 ir pH5 (**2 pav.**). Dalelės saugotos 4°C temperatūroje, tamsoje be purtymo. Rezultatai palyginti su pirminiu dalelių zeta potencialu.

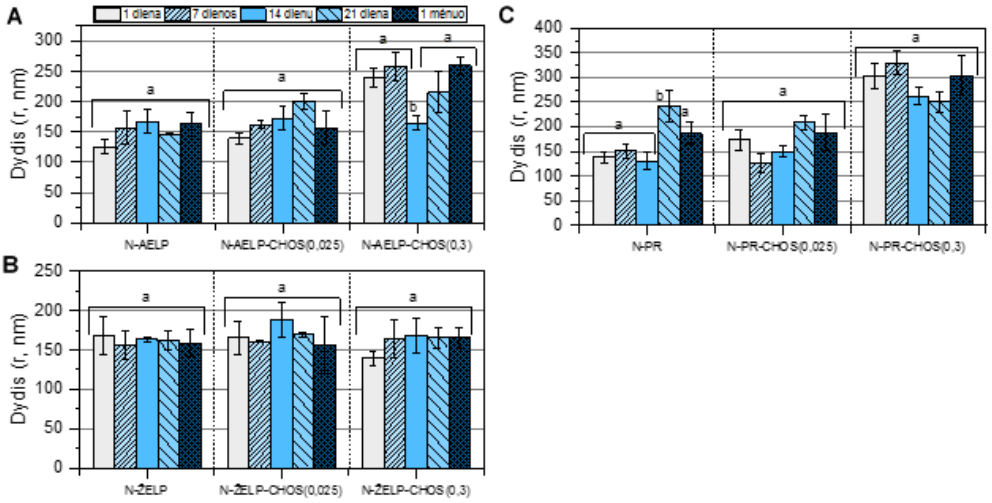


2 pav. Trikomponenčių dalelių Z potencialo kitimas laike, matuotas pradiniu laiko momentu ir 1 mėnesį po kompleksavimo, kai tirpalo pH4 (**A**), pH5 (**B**). Pateikiami 3 pakartojimų duomenys. *Atlikta statistinė analizė,* remiantis *ANOVA* testu, taikant *„Tukey“* daugialypio palyginimo metodą. Skirtingos raidės parodo patikimą (P<0,05) dalelių zeta potencialo skirtumą tarp pirmos dienos ir mėnesio.

Nustatyta, kad po 1 mėnesio neigiamos dalelių zeta reikšmės nežymiai padidėjo, o buvusios teigiamos reikšmės proporcingai sumažėjo. Kai chitooligosacharidų koncentracija yra 0 ir 0,025 mg/ml, dalelių paviršiuje dominuoja neigiamą krūvį turinčios pektinų ir pektino rūgšties grupės. Kai chitooligosacharidų koncentracija yra 0,3 mg/ml, dalelės paviršiuje dominuoja teigiamos chitooligosacharidų grupės.

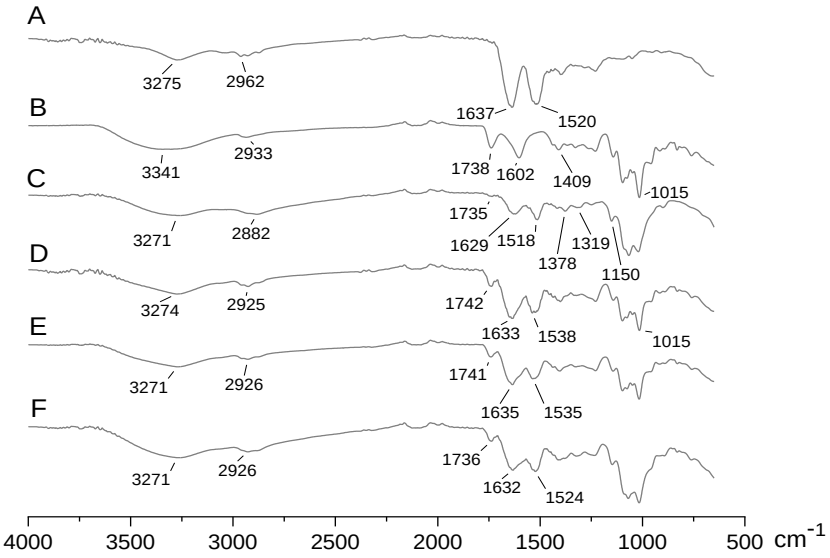
Dinaminės šviesos sklaidos metodas buvo panaudotas skirtingo tipo dalelių dydžių nustatymui ir stabilumo vertinimui. Dinaminė šviesos sklaida kaip ir zeta potencialas matuojama naudojant *Zetasizer Nano ZS* įrenginį. Duomenų konvertavimui naudojama *Malver Zetasizer 7.03* programinė įranga. Dalelių dydžiai matuojami pradiniu laiko momentu ir atliekant dalelių stabilumo laike tyrimus 7, 14, 21 ir 28 dieną po kompleksavimo (**3 pav.**). Nustatyta, kad dalelių dydis priklauso nuo kompleksavimui naudoto pektino tipo ir chitooligosacharidų koncentracijos. Hidrodinaminis dalelių spindulys kinta 110-330 nm ribose. Nepriklausomai nuo pektino tipo, pH,

bei chitooligosacharidų koncentracijos, per 4 savaites reikšmingi dydžių pokyčiai nebuvo pastebėti.



3 pav. Skirtingo tipo nizinu pakrautų dalelių dydžio stabilumo dinamika. N-AELP-CHOS (**A**), N-ŽELP-CHOS (**B**) ir N-PR-CHOS (**C**). Pateikiami 3 pakartojimų duomenys. *Atlikta statistinė analizė,* remiantis *ANOVA* testu, taikant *„Tukey“* daugialypio palyginimo metodą. Skirtingos raidės parodo patikimą (P<0,05) dalelių dydžio skirtumą lyginant su pirma eksperimento diena.

Siekiant įvertinti ar sėkmingai susintetintos skirtingos dalelės, atlikta Furje transformacijos infraraudonųjų spindulių (FT-IR) spektroskopinė analizė.



4 pav. Nizino (**A**), ŽELP (**B**), CHOS (**C**), N-ŽELP (**D**), N-ŽELP-CHOS (0,025 mg/ml) (**E**) ir N-ŽELP-CHOS (0,3 mg/ml) **(F**) FT-IR spektroskopinė analizė

4 paveikslėlyje pateikiami nizino, ŽELP, CHOS, N-ŽELP, N-ŽELP-CHOS(0,025 mg/ml) ir N-ŽELP-CHOS(0,3 mg/ml) spektrai. Niziną charakterizuoja keturios pagrindinės smailės ties 3275 cm^{-1} (O-H ryšių virpesiai), 2962 cm^{-1} (C-H ryšių virpesiai), 1637 cm^{-1} (N-H ryšių virpesiai) (A). Iš ŽELP spektro matomos pektinams būdingos smailės ties 3341 cm^{-1} (O-H ryšių virpesiai), 2933

cm^{-1} (C-H ryšių virpesiai), 1738 cm^{-1} (COOH ir $COOCH_3$ grupių C=O ryšių virpesiai), 1602 ir 1409 cm^{-1} būdingi asimetriniams ir simetriniams COO^- ryšių virpesiams, o intensyvi juosta ties 1015 cm^{-1} susijusi su glikozidiniais ryšiais, jungiančiais du galakturono rūgšties vienetus (B). Metilo esterio grupių ryšių smailės nizino-pektino komplekse buvo intensyvesnės negu gryname ŽELP (1742 ir 1738 cm^{-1} atitinkamai). Smailės CHOS spektre ties 3271 cm^{-1} byloja apie $-NH_2$ ir NH_3^+ ryšius, kurie aptinkami 3400-3000 cm^{-1} intervale. CHOS absorbcijos juostos ties 1735-1629 cm^{-1} būdingos I ir II amido virpesiams, o tuo tarpu $-NH_2$ juosta yra 1518 cm^{-1}. 1378, 1319, 1150 cm^{-1} susijusios su -CO ir C-O-C ryšių virpesiais (C). Vertinant kompleksų spektrus matyti, kad smailė, nusakanti amidinio ryšio virpesius, lyginant su grynu nizinu pasislinko žemesnio bangos ilgio link (1633, 1635, 1632 cm^{-1} N-ŽELP, N-ŽELP-CHOS (0,025 mg/ml) ir N-ŽELP-CHOS (0,3 mg/ml) atitinkamai). Kai kuriuose literatūros šaltiniuose nurodoma, kad įvykę pokyčiai 1800-1590 cm^{-1} ribose byloja apie amino ir karboksilinių grupių sąveiką. Šis pokytis lyginant su grynu chitoooligosacharido spektru rodo, kad galimai dėl elektrostatinių sąveikų tarp chitozano piranozės žiedo teigiamai įkrautų amino grupių ir neigiamai įkrautų pektino piranozės žiedo karboksilinių grupių formuojasi polielektrolito kompleksas [5]. Smailės, charakterizuojančios pektino metilo esterio grupes, padidėjo N-ŽELP ir N-ŽELP-CHOS (0,025 mg/ml) kompleksuose, lyginant su gryno ŽELP spektru (1742 ir 1741 cm^{-1} atitinkamai) ir sumažėjo kompleksuose esant didesnei chitooligosacharido koncentracijai (1736 cm^{-1}).

Išvados

1. Kompleksavimo metodu paruoštos skirtingo krūvio nizinu įkapsuliuotos dalelės. Sąveika patvirtinta FT-IR spektroskopijos metodu.

2. Nustatyti gautų kompleksų zeta potencialai. Dalelių zeta potencialas didėja priklausomai nuo didėjančios chitooligosacharidų koncentracijos. Trikomponenčių dalelių su aukšto ir žemo esterifikacijos laipsniu pektinu zeta potencialas pasiekia stabilią teigiamą reikšmę, kai chitooligosacharidų koncentracija 0,3 mg/ml. Po 1 mėnesio neigiamos dalelių zeta reikšmės padidėjo, o buvusios teigiamos reikšmės proporcingai sumažėjo.

3. Stebint dalelių dydžio stabilumą laike per 4 savaites reikšmingų dydžio pokyčių nepastebėta. Dalelių dydis priklauso nuo chitooligosacharidų koncentracijos.

Tyrimai iš dalies finansuoti Europos socialinio fondo Nr.09.3.3-LMT-K-712 lėšomis. „Studentų gebėjimų ugdymas vykdant mokslo (meno) tyrimus semestro metu“. Paraiškos numeris 09.3.3-LMT-K-712-22-0039.

Literatūros sąrašas

1. L. Arauz; F. Jozala, F. Mazzola ir c. Penna // Nisin biotechnological production and application: a review. (2009). Trends in Food Science and Technology, 20, 146-154.
2. I. Khan; D.H. OH.// Integration of nisin into nanoparticles for application in foods.(2019).Innovative Food Science and Emerging Technologies, 34, 376-384.
3. T. Krivorotova; A. Cirkovas; S. Maciulyte; R. Staneviciene; S. Budriene; E. Serviene; J. Sreikaite.// Nisin-loaded pectin nanoparticles for food preservation. (2016). Food Hydrocolloids. 54, 49-56.
4. V. Nedovic; A. Kalusevic; V. Manojilovic; T. Petrovic; B. Bugarski. Encapsulation Systems in th Food industry. Esantis S. Yanniotis. (2013). *Advances in Food process Engineering Research and Applications*. 229-253.
5. S. Rashidova; R. Yu. Miliusheva; L.N. Semenova; M. Yu. Mukhamedjanova; N.L. Voropaeva; S. Vasilyeva; R. Faizieva; I.N. Ruban.// Characteristics of Interactions in the Pectin-Chitosan System. (2004). Chromatographia, 59, 779-782.

ERŠKĖTINIŲ (LOT. *ROSACEAE*) AUGALŲ EKSTRAKTŲ ANTIOKSIDACINIO IR ANTIBAKTERINIO AKTYVUMO ĮVERTINIMAS BEI PANAUDOJIMO GALIMYBĖS

Akvilė Valvonytė, Ilona Jonuškienė

Cheminės technologijos fakultetas, Kauno technologijos universitetas, Kaunas, Lietuva
akvile.valvonyte@ktu.edu

Įvadas

Nuolat tobulėjant medicinos pramonei, ieškoma ne tik naujų cheminių medžiagų sintezės ir panaudojimo būdų, bet ir plačiai tiriami jau seniai žinomi vaistinių augalų preparatai, siekiant juos geriau suprasti ir efektyviau panaudoti. Dėl šios priežasties yra svarbu tirti vaistinių augalų biologines savybes, nustatyti jų fitocheminę sudėtį.

Visame pasaulyje erškėtinių (lot. Rosaceae) augalų šeimai priskiriama apie 100 genčių, kurioms priklauso daugiau kaip 3000 rūšių (Daniel Potter, Torsten Eriksoson, Rodger C Evans, Sang-Hun Oh., 2007). Tai yra viena iš ekonomiškai svarbiausių šeimų, susidedanti iš vaisių, riešutų, dekoratyvinių, aromatinių, žolinių ir sumedėjusių augalų [0]. Šie vaistiniai augalai dėl antimutageninių, priešgrybelinių, priešuždegiminių, antivirusinių, antibakterinių ir antioksidacinių savybių yra plačiai naudojami įvairioms ligoms gydyti. Tokį platų panaudojimą lemia gausi šių augalų sintetinamų bioaktyviųjų junginių įvairovė. Šiuo metu, susidomėjimas natūraliais antioksidantais nuolat auga dėl sintetinių antioksidantų pašalinio poveikio, o patogeninių bakterijų atsparumas antibiotikams yra viena didžiausių visuomenės sveikatos problemų, todėl didelis dėmesys yra skiriamas erškėtinių augalų antibakterinėms ir antioksidacinėms savybėms. Vaistinė kraujalakė (lot. Sanguisorba officinalis L.), pelkinė vingiorykštė (lot. Filipendula ulmaria L.), vaistinė dirvuolė (lot. Agrimonia eupatoria L.) ir gudobelė (lot. Crataegus) yra erškėtinių šeimos atstovai.

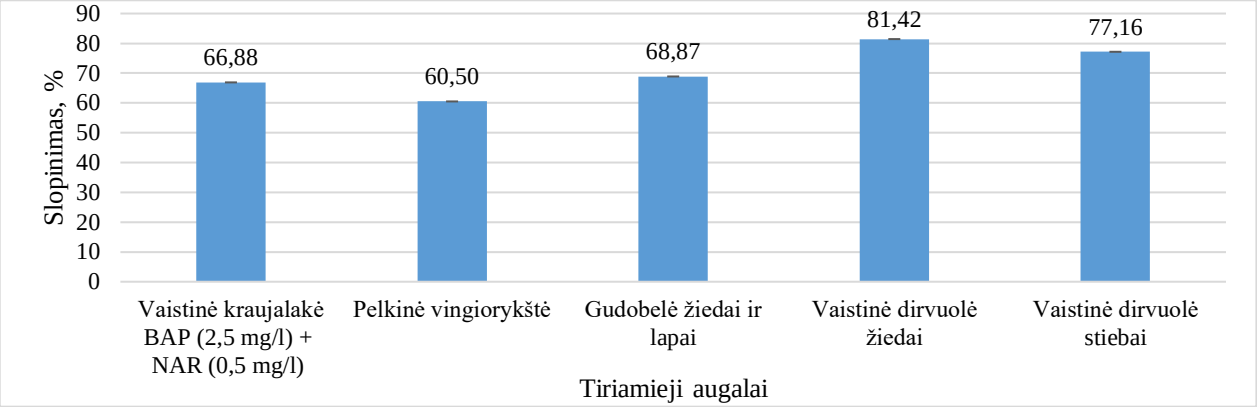
Augalų ekstraktų panaudojimas sidabro nanodalelių (AgNP) sintezėje sulaukė susidomėjimo dėl greito, ekologiško ir ekonomiško gamybos proceso [0]. Dėl erškėtiniuose augalų ekstraktuose esančių bioaktyviųjų junginių (alkaloidų, flavonoidų, taninų, terpenoidų ir glikozidų), jie gali būti panaudojami žaliajam sidabro nanodalelių sintezės metodui. Svarbiausias šios sintezės privalumas – galimybė sukurti naujus biokonjugatus su naujomis unikaliomis biologinėmis savybėmis, sujungiančiomis AgNP ir bioaktyv junginių savybes [0].
Darbo tikslas – ištirti ir palyginti erškėtinių (lot. Rosaceae) šeimos augalų, vaistinės kraujalakės (lot. Sanguisorba officinalis L.), pelkinės vingiorykštės (lot. Filipendula ulmaria L.), vaistinės dirvuolės (lot. Agrimonia eupatoria L.) ir gudobelės (lot. Crataegus), antioksidacinį ir antibakterinį aktyvumą.

Rezultatai ir jų aptarimas

Augalų ekstraktų antioksidacinio aktyvumo įvertinimas DPPH metodu

Augalų ekstraktų antiradikalinis aktyvumas įvertinamas matuojant, kiek procentų stabilaus 2,2-difenil-1-pikrilhidrazilo (DPPH) radikalo neutralizuoja fenoliniai junginiai. Fenoliniams junginiams būdingas antioksidacinis aktyvumas dėl jų gebėjimo išaktyvinti laisvuosius radikalus.

Reakcijos metu antioksidantas atiduoda vandenilį ir taip išaktyvina laisvuosius radikalus ir jie tampa stabiliais DHHP – H tipo junginiais [0].

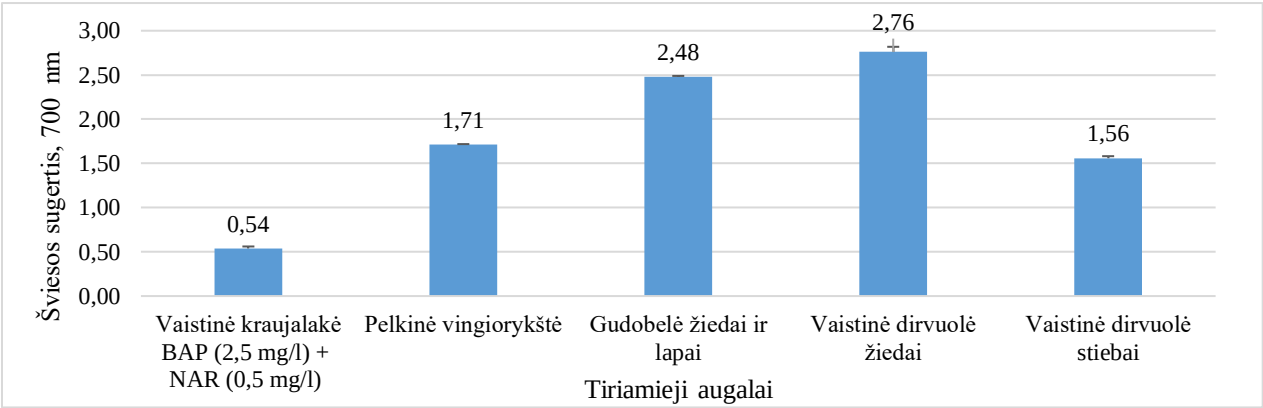


1 pav. DPPH slopinimo įvertinimas (%) erškėtinių augalų ekstraktuose

Tyrimo metu buvo nustatyta pelkinės vingiorykštės *in vivo*, gudobelės žiedų ir lapų *in vivo*, vaistinės kraujalakės kaliaus kultūros BAP (2,5 mg/l) + NAR (0,5 mg/l), vaistinės dirvuolės žiedų *in vivo*, vaistinės dirvuolės stiebų *in vivo* ekstraktų antioksidacinis aktyvumas DPPH metodu. Atlikus DPPH tyrimą, iš gautų rezultatų (1 pav.) matyti, kad didžiausiu antioksidaciniu aktyvumu pasižymėjo vaistinės dirvuolės žiedų ekstraktas 81,42 %, panašus slopinimas buvo nustatytas ir vaistinės dirvuolės stiebų ekstrakto – 77,16 %. Mažiausiu antioksidaciniu aktyvumu pasižymėjo vaistinės kraujalakės BAP (2,5 mg/l) + NAR (0,5 mg/l) kaliaus kultūros ekstraktas, jo reikšmė buvo 60,50 %.

Redukcinių (antioksidacinių) savybių įvertinimas augaluose

Tyrimo metu buvo nustatyta erškėtinių augalų ekstraktų redukcinės (antioksidacinės) savybės (2 pav.). Didesnė šviesos sugerties reikšmė rodo didesnes redukcines savybes.



2 pav. Erškėtinių augalų ekstraktų šviesos sugertis pagal redukcinių savybių įvertinimą

Pagal gautus rezultatus matyti, kad intensiviausiomis redukcinėmis savybėmis pasižymėjo (kaip ir naudojant DPPH metodą) vaistinės dirvuolės žiedų ekstraktas – 2,76 A. Mažiausia šviesos sugertis buvo nustatyta vaistinės kraujalakės BAP (2,5 mg/l) + NAR (0,5 mg/l) kaliaus kultūros ekstrakte – 0,54 A , kuri 5 kartus mažesnė nei vaistinės dirvuolės žiedų ekstrakto.

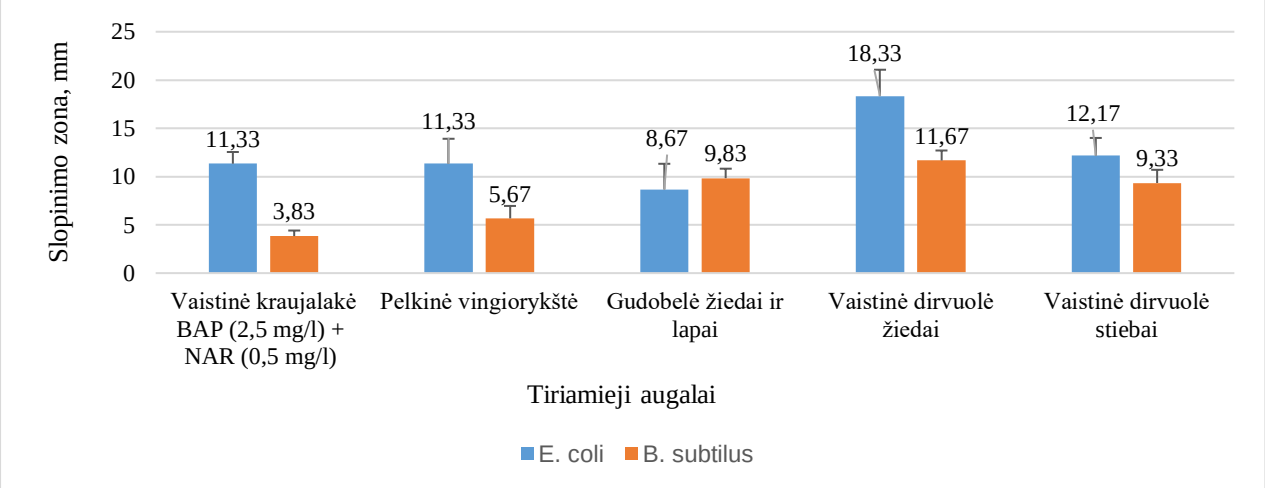
Antibakterinio aktyvumo įvertinimas difuzijos į agarą metodu

Antibakterinis aktyvumas įvertintas naudojant difuzijos į agarą metodą, kuris yra pagrįstas tiriamosios medžiagos gebėjimu difunduoti mitybinėje terpėje. Antibakterinio aktyvumo įvertinimui, tirtos skirtingų struktūrų bakterijos – viena gram-neigiama (*E. coli*) ir viena gram-teigiama (*B. subtilis*), siekiant įvertinti, ar skiriasi DMSO ištraukų antibakterinis aktyvumas bakterijų atžvilgiu.

Didžiausiu antibakteriniu aktyvumo prieš *E. coli* pasižymėjo vaistinės dirvuolės ekstraktas, kurio slopinimo zona – 18,33 mm, šis aktyvumas buvo 6,16 mm didesnis nei vaistinės dirvuolės stiebų ekstrakto – 12,17 mm. Vaistinės kraujalakės BAP (2,5 mg/l) + NAR (0,5 mg/l) kaliaus kultūros ir pelkinės vingiorykštės ekstraktai pasižymėjo tokiu pačiu antibakteriniu aktyvumu, jų slopinimo zonos skersmuo buvo 11,33 mm. Gudobelės žiedų ir lapų ekstraktas pasižymėjo silpniausia slopinamąja veikla – 8,67 mm.

Didžiausias antibakterinis aktyvumas prieš *B. subtilis* nustatytas vaistinės dirvuolės žiedų ekstrakte 11,67 mm, o mažiausias – vaistinės kraujalakės BAP (2,5 mg/l) + NAR (0,5 mg/l) kaliaus kultūros ekstrakte – 3,83 mm. Likusios slopinimo vertės kito tarp 5,67 ir 9,83 mm: pelkinės vingiorykštės ekstrakto 5,67 mm, vaistinės dirvuolės stiebų ekstrakto 9,33 mm, gudobelės žiedų ir lapų ekstrakto – 9,83 mm.

Apibendrinant ir lyginant rezultatus, vaistinės dirvuolės žiedų ekstraktas pasižymėjo geriausiomis antibakterinėmis savybėmis prieš tirtas bakterijas (3pav.).



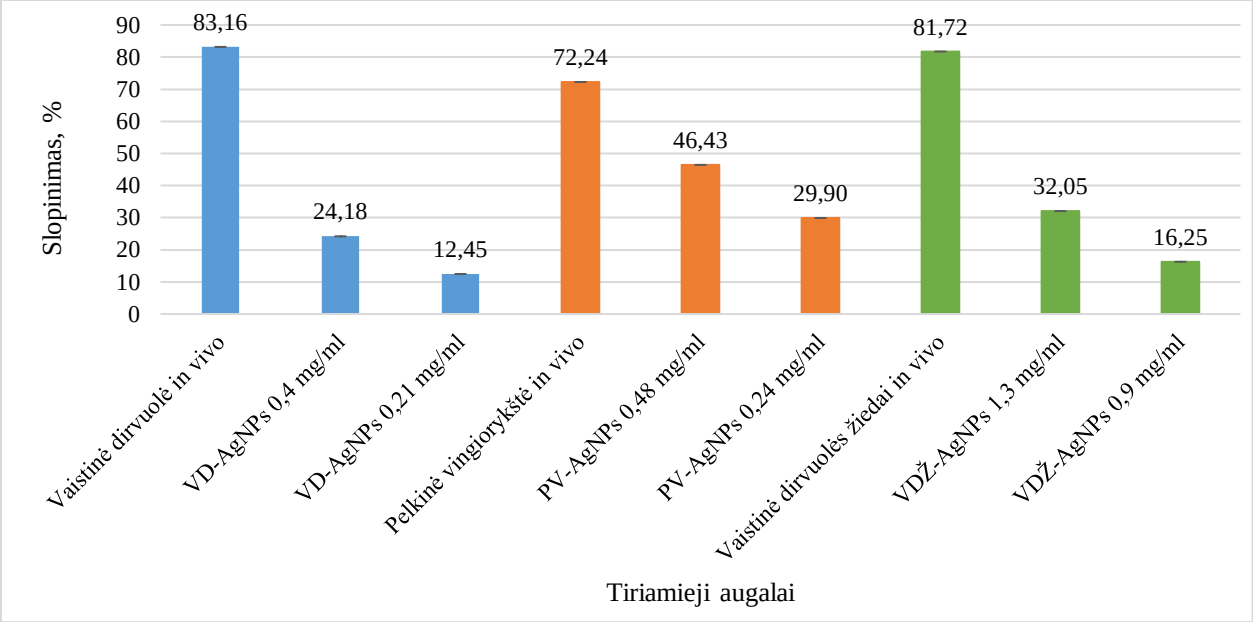
3 pav. Erškėtinių augalų ekstraktų antibakterinio aktyvumo įvertinimas

Sidabro nanodalelių sintezė iš augalų ekstrakto

AgNP sintezė vykdyta iš vaistinės dirvuolės, pelkinės vingiorykštės ir vaistinės dirvuolės žiedų ekstrakto, naudojant žaliosios sintezės metodą. Iš ankstesnių atliktų tyrimų, žinome, kad vaistinė dirvuolė ir pelkinio vingiorykštė turi daug įvairių bioaktyviųjų komponentų (pvz., flavonoidų, terpenų, fenolinių rūgščių), kurie atlieka reikšmingą vaidmenį AgNP bioredukcijoje. AgNP daugiausia buvo susintetina iš vaistinės dirvuolės žiedų ekstrakto.

Sidabro nanodalelių, gautų iš augalų ekstrakto, antioksidacinio aktyvumo įvertinimas DPPH metodu

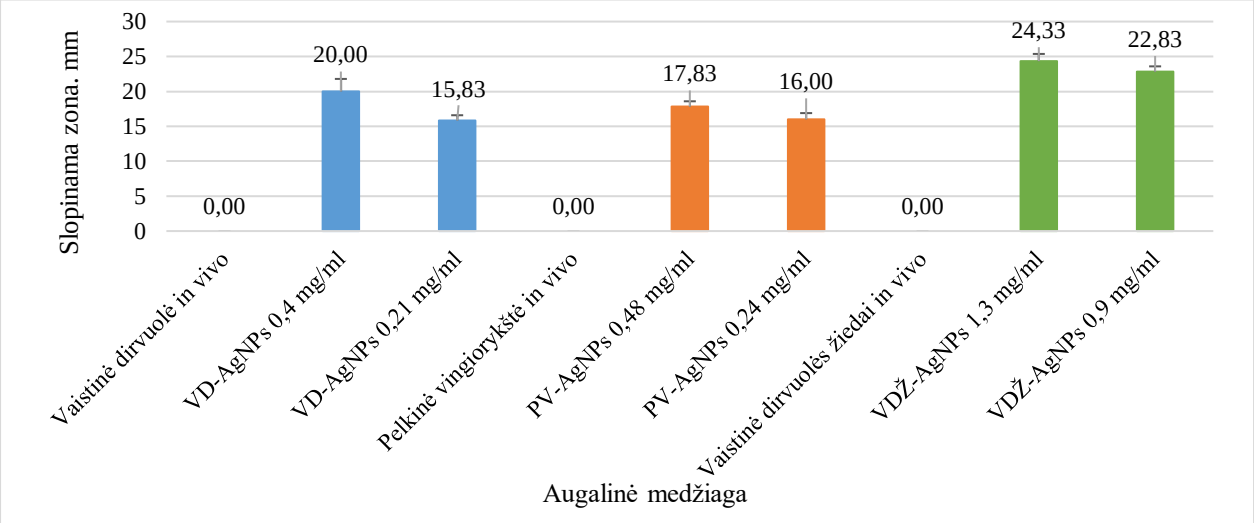
Atlikus DPPH tyrimą, iš gautų rezultatų (4 pav.) matyti, kad didžiausiu antioksidaciniu aktyvumu pasižymėjo vandeninis vaistinės dirvuolės žiedų ekstraktas, jo vertė buvo 84,09 %, kuri buvo 2,5 karto didesnė už sidabro nanodaleles sintetintas iš dirvuolės žiedų ekstrakto (VDŽ-AgNPs (1,3 mg/ml)) – 32,05 %. Mažiausias aktyvumas nustatytas, VD-AgNPs (0,21 mg/ml) ekstrakte, kurio vertė 12,45 %. Lyginant susintetintus biokonjugatus, geriausiomis antioksidacinėmis savybėmis pasižymėjo PV-AgNPs, mažiausiomis – VD-AgNPs. Iš gautų rezultatų, matyti, kad susintetintų naujų biokonjugatų (VDŽ-AgNPs, VD-AgNPs, PV-AgNPs) antioksidacinis aktyvumas yra mažesnis, lyginant su augalų ekstraktais. Nustatyta, kad antioksidacinis aktyvumas priklauso nuo AgNP koncentracijos, jai didėjant, didėja ir aktyvumas.



4 pav. DPPH slopinimo įvertinimas (%) sidabro nanodalelių susintetintų iš erškėtinių augalų ekstrakto. VD-AgNPs – sidabro nanodalelės sintetintos iš vaistinės dirvuolės, PV-AgNPs – sidabro nanodalelės sintetintos iš pelkinės vingiorykštės, VDŽ-AgNPs – sidabro nanodalelės sintetintos iš vaistinės dirvuolės žiedų

Sidabro nanodalelių, gautų iš augalų ekstrakto, antibakterinio aktyvumo įvertinimas difuzijos į agarą metodu

Antibakterinis aktyvumas įvertintas naudojant difuzijos į agarą metodą. Antibakterinio aktyvumo įvertinimui, naudota gram-neigiama bakterija – *E. coli*. Pagal pateiktus tyrimo rezultatus (5 pav.), matyti, kad vandeniniai vaistinės dirvuolės, pelkinės vingiorykštės ir vaistinės dirvuolės žiedų ekstraktai neturėjo jokio slopinamojo poveikio prieš *E. coli*. Didžiausiu antibakteriniu aktyvumo pasižymėjo VDŽ-AgNPs (1,3 mg/ml) ekstraktas, kurio slopinimo zona – 24,33 mm, šis aktyvumas buvo 1,5 mm didesnis nei VDŽ-AgNPs (0,9 mg/ml) ekstrakto – 22,83 mm. Mažiausiu slopinimu pasižymėjo VD-AgNPs (0,21 mg/ml) ekstraktas – 15,83 mm. Likusios gautos vertės kito tarp 16,00 ir 20,00 mm: PV-AgNPs (0,24 mg/ml) 16,00 mm, PV-AgNPs (0,48 mg/ml) 17,83 mm ir VD-AgNPs (0,4 mg/ml) 20 mm. Taip pat nustatyta, kad antibakteriniam aktyvumui turėjo įtakos AgNP koncentracija.



5 pav. Sidabro nanodalelių susintetintų iš erškėtinių augalų ekstrakto antibakterinio aktyvumo įvertinimas. VD-AgNPs – sidabro nanodalelės sintetintos iš vaistinės dirvuolės, PV-AgNPs – sidabro nanodalelės sintetintos iš pelkinės vingiorykštės, VDŽ-AgNPs – sidabro nanodalelės sintetintos iš vaistinės dirvuolės žiedų

Išvados

1. Atliktų erškėtinių šeimos augalų antioksidacinio aktyvumo tyrimų rezultatai parodė, kad didžiausiu antioksidaciniu aktyvumu pasižymėjo vaistinės dirvuolės žiedų ekstraktas. Pagal DPPH metodą – 81,42 %, pagal redukcinių savybių įvertinimą – 2,76 A.
2. Bakterijų *Escherichia coli* ir *Bacillus subtilis* augimą slopino visi tiriamųjų augalų ekstraktai. Didžiausiu antibakteriniu aktyvumu prieš *Escherichia coli* ir *Bacillus subtilis* pasižymėjo vaistinės dirvuolės žiedų ekstraktas, kurio slopinimo vertės atitinkamai buvo – 18,33 mm ir 11,16 mm.
3. Sidabro nanodalelių daugiausia buvo susintetinta iš vaistinės dirvuolės žiedų ekstrakto. Geriausiomis antioksidacinėmis savybėmis pasižymėjo sidabro nanodalelės, biosusintetintos iš pelkinės vingiorykštės ekstrakto (PV-AgNPs 0,48 mg/ml) – 46,43 %. Didžiausiu antibakteriniu aktyvumu prieš *Escherichia coli* pasižymėjo sidabro nanodalelės, biosusintetintos iš vaistinės dirvuolės žiedų ekstrakto (VDŽ-AgNPs 1,3 mg/ml), slopinimo zona – 24,33 mm.

Šis tyrimas finansuotas iš Europos regioninės plėtros fondo lėšų (projekto Nr. 01.2.2-LMT-K-718-02-0023) pagal dotacijos sutartį su Lietuvos mokslo taryba (LMTLT).

Literatūros sąrašas

D. Potter *et al* // Phylogeny and classification of *Rosaceae*, Plant systematics and evolutions, 2007, vol. 266, no. 1–2, pp 5–43.
P. Soundararajan, S. Y. Won, J. S. Kim // Insight on *Rosaceae* family with genome sequencing and functional genomics perspective, *BioMed Research International*, 2019, vol. 2019, pp. 1–12.
H. Kumar *at al* // Flower-based green synthesis of metallic nanoparticles: applications beyond fragrance, *Nanomaterials*, 2020, vol. 10, no. 4.
D. Qu *et al* // Synthesis and in vitro antineoplastic evaluation of silver nanoparticles mediated by *Agrimoniae herba* extract, *International Journal of Nanomedicine*, 2014, vol. 9, no. 1, pp. 1871–1882.
S.B. Kedare, R.P. Singh // Genesis and development of dpph method of antioxidant assay, *Journal of food science and technology*, 2011, vol. 48, no. 4, pp. 412–422.

KSANTANO GAVIMAS *IŠ XANTHOMONAS CAMPESTRIS* LĄSTELIŲ IR JO SAVYBĖS

Agnė Dimšaitė, Ilona Jonuškienė

Cheminės technologijos fakultetas, Kauno technologijos universitetas, Kaunas, Lietuva

agne.dimsaite@ktu.edu

Įvadas

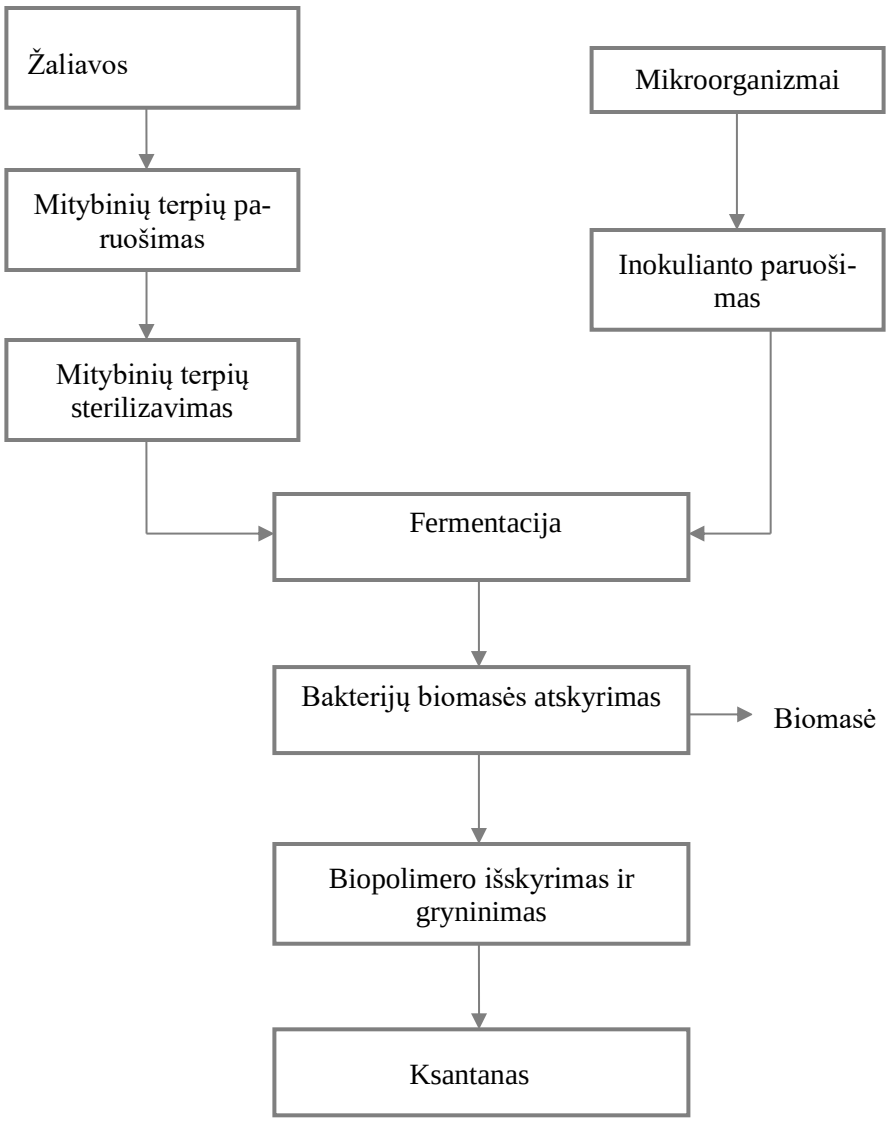
Biopolimerai yra natūralūs polimerai, gaunami iš natūralių šaltinių – iš biomasės, taip pat gali būti chemiškai sintetinami iš biologinės kilmės medžiagų arba sintetinami gyvų mikroorganizmų [1]. Mikroorganizmai natūraliai gamina didžiulę biopolimerų įvairovę, kuriai būdinga sparčiai auganti paklausa. Pasirinkimas svyruoja nuo klampių tirpalų iki plastikų, o fizikinės savybės priklauso nuo polimero sudėties ir molekulinės masės [2]. Didelę reikšmę biotechnologinėje gamyboje turi mikroorganizmų genetinė manipuliacija, kurios metu gaunami biopolimerai, pasižymintys konkrečiomis savybėmis, ir tokiu būdu padidindamas jų pritaikymas ir panaudojimas. Be to, daugelis mikrobinių biopolimerų yra biologiškai suderinami, skaidūs ir turi kitų svarbių savybių, todėl yra plačiai naudojami įvairiose pramonės šakose. Be to, biopolimerų gamyba gali būti pritaikoma žaliojoje pramonėje.

Vienas tokių natūralių bakterinių biopolimerų yra ksantanas. Tai kompleksinis mikrobinis egzopolisacharidas, gaunamas aerobinės fermentacijos būdu iš *Xanthomonas campestris* [3, 4]. Nors tai pirmasis pramoniniu mastu pradėtas gaminti biopolimeras [4], tačiau reikšmės nepraranda ir šiomis dienomis dėl savo išskirtinių ir reikšmingų savybių. Ksantanas sudaro pseudoplastinius tirpalus, kurie pasižymi atsparumu gana aukštai temperatūrai, yra stabilūs plačiame pH intervale bei puikiai suderinami su daugeliu druskų [4]. Dėl šių priežasčių jis plačiai naudojamas žemės ūkio, naftos, popieriaus, kosmetikos bei farmacijos pramonės šakose. Tačiau pagrindinė ksantano taikymo sritis vis dar išlieka maisto pramonė, kur jis naudojamas kaip tirštiklis, stabilizatorius ir emulsiklis, be to pasižymi atsparumu tam tikriems fermentams. Dėl spartaus gyvenimo būdo žmonės vartoja vis daugiau perdirbtų maisto produktų, be to didėja glitimo netoleruojančiųjų ir tai dar labiau didina ksantano paklausą. Ksantano rinka 2019 m viršijo 960 mln. JAV dolerių ir prognozuojama, kad nuo 2020 m iki 2026 m išaugs daugiau kaip 6 % [5].

Darbo tikslas – optimizuoti ksantano išskyrimą iš *Xanthomonas campestris* ląstelių.

Rezultatai ir jų aptarimas

Ksantano gavimo schema pavaizduota (1 pav.). Ksantano gamybai optimizuoti yra svarbu išanalizuoti eksperimentinius duomenis, nes tai leidžia parinkti tinkamiausią bakterijų kamieną, fermentacijai reikalingas maistines medžiagas, pH, temperatūrą, maišymo greitį ir tiekiamo oro srauto greitį. Ksantano sintezė *X. campestris* ląstelėse vyksta šiais etapais: fermentacija, biomasės pašalinimas, produkto išskyrimas ir gryninimas.

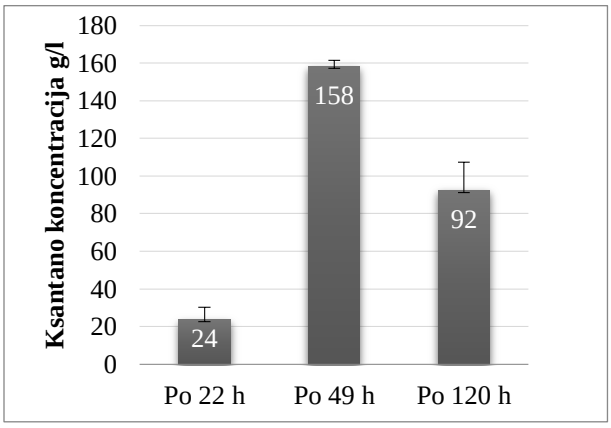


1 pav. Ksantano gavimo schema

Mitybinės terpės parinkimas ksantano gamybai

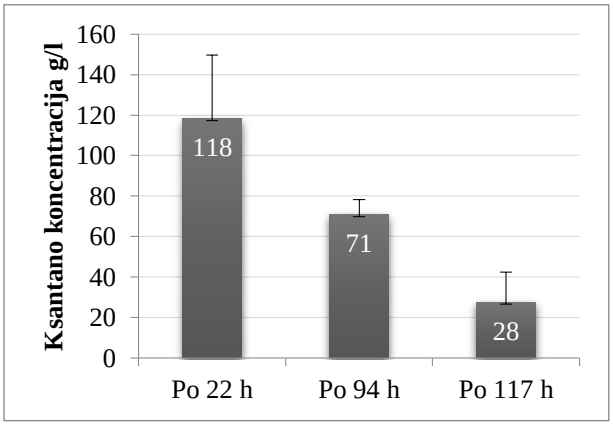
Ksantano gamybai optimizuoti, panaudojant bakterijas *X. campestris*, buvo naudotos YPD (sudėtis: peptonas, mielių ekstraktas, gliukozė) ir produkcijos terpės (sudėtis: sacharozė, citrinų rūgštis, NH_4NO_3, KH_2PO_4, $MgCl_2$, Na_2SO_4, H_3BO_3, ZnO, $FeCl_3$, $CoCO_3$) [6, 7].

Po bakterijų biomasės pašalinimo, ksantanas buvo nusodintas pridedant 10 ml 25 % KCl ir 30 ml izopropanolio. Iškritusios ksantano nuosėdos nucentrifuguotos, išdžiovintos ir įvertintos kiekybiškai.



2 pav. Iš YPD terpės gauto ksantano koncentracijos priklausomybė nuo laiko

Gauti rezultatai atskleidė (2 pav.), kad didžiausia ksantano koncentracija iš YPD terpės buvo gauta po 49 h – 158 g/l, o mažiausia po 22 h – 24 g/l.



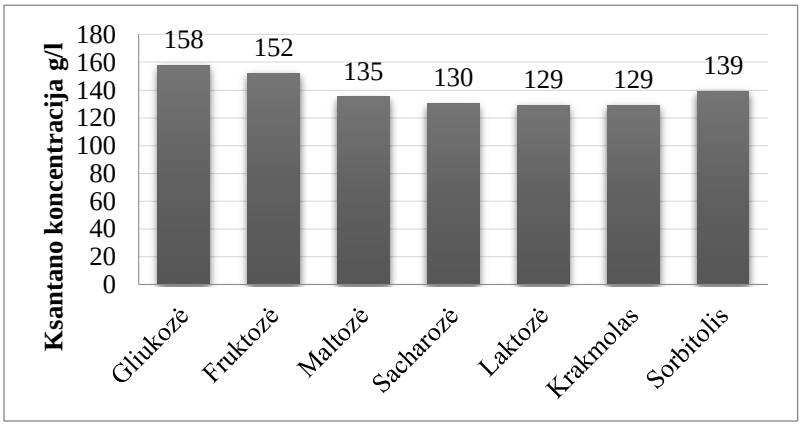
3 pav. Iš produkcijos terpės gauto ksantano koncentracijos priklausomybė nuo laiko

Didžiausia ksantano koncentracija iš produkcijos terpės buvo gauta po 22 h – 118 g/l, o vėliau ėmė mažėti. Iš gautų rezultatų (2 pav., 3 pav.) matyti, kad didesnis ksantano kiekis yra gautas iš YPD terpės, todėl ši terpė buvo pasirinkta tolimesniems tyrimams.

Ksantano koncentracijos priklausomybė nuo anglies šaltinio

Ląstelėms augti ir daugintis yra būtinos maistinės medžiagos, kurios reikalingos membranoms, baltymams, ląstelių sienelėms, chromosomoms ir kitiems komponentams [8]. Tai, kad skirtingose ląstelėse naudojami skirtingi anglies ir energijos šaltiniai, aiškiai rodo, kad ląstelių vidinis cheminis mechanizmas skiriasi [8]. Ksantano gamybai ir išeigai *X. campestris* ląstelėse didelę įtaką daro anglies šaltinis.

YPD terpės anglies šaltinis buvo pakeistas į fruktozę, maltozę, sacharozę, laktozę, krakmolą ir sorbitolį. Fermentacijos metu spektrofotometriškai stebėtas bakterijų prieaugis, matuojant šviesos sugertį 540 nm bangos ilgyje. Taip pat tam tikrais laiko intervalais buvo imti mėginiai ksantanui išskirti.

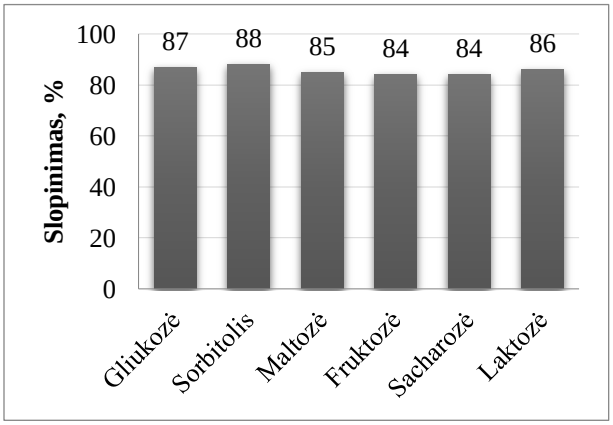


4 pav. Ksantano koncentracijos priklausomybė nuo anglies šaltinio

Lyginant visus naudotus anglies šaltinius (4 pav.) didžiausia ksantano išeiga gauta anglies šaltiniu pasirinkus gliukozę 158 g/l, taip pat gana didelis ksantano kiekis buvo gautas naudojant fruktozę 152 g/l ir sorbitolį 139 g/l. Mažiausia gauta ksantano koncentracija buvo 129 g/l, kai pasirinktas anglies šaltinis buvo laktozė ir krakmolas.

Ksantano antioksidacinių savybių įvertinimas

Ksantanas buvo susmulkintas ir gauti milteliai ištirpinti vandenyje. Paruošti 1,0 mg/ml koncentracijų vandeniniai ksantano tirpalai antioksidacinio aktyvumo DPPH metodu įvertinimui.



5 pav. Ksantano antioksidacinio aktyvumo tyrimo rezultatai

Nagrinėjant ksantano antioksidacinio aktyvumo DPPH metodu rezultatus (5 pav.) pastebėta, kad anglies šaltinis didelės įtakos ksantano antioksidaciniam aktyvumui neturėjo. Didžiausiu anti-

oksidacinu aktyvumu pasižymėjo ksantanas, gautas iš fermentacijos terpės, kurioje pasirinktas anglies šaltinis buvo sorbitolis. Šiuo atveju DPPH radikalo slopinimas siekė 88 %. Be to, akivaizdu, kad šio tyrimo metu išskirtas ksantanas pasižymi pakankamai dideliu antioksidaciniu aktyvumu.

Išvados

1. Buvo tiriamos ksantano gamyboje naudojamos mitybinės terpės. Nustatyta, kad optimali ksantano gamybai buvo YPD terpė (sudėtis: peptonas, mielių ekstraktas, gliukozė).
2. Buvo lyginama ksantano gamyboje naudojamų mitybinių terpių sudėtis. Nustatyta, kad optimali ksantano išeiga buvo gauta, kai fermentacijos terpės anglies šaltinis buvo – gliukozė. Šiuo atveju gauta ksantano išeiga 158 g/l.
3. Buvo tiriamas ksantano, gauto panaudojant skirtingus anglies šaltinius, antioksidacinis aktyvumas. Nustatyta, kad didžiausiu antioksidaciniu aktyvumo pasižymėjo ksantanas, gautas iš fermentacijos terpės, kurioje pasirinktas anglies šatinis buvo sorbitolis. Šiuo atveju DPPH radikalo slopinimas siekė 88 %.

Tyrimai finansuoti Europos regioninės plėtros fondo lėšomis (projekto Nr. 01.2.2-LMT-K-718-02-0023) pagal dotacijos sutartį su Lietuvos mokslo taryba (LMTLT).

Literatūros sąrašas

1. M. Agren, // Wound Healing Biomaterials - Volume 2: Functional Biomaterials, San Diego, CA, USA, 2016.
2. B. H. A. Rehm, // Microbial Production of Biopolymers and Polymer Precursors: Applications and Perspectives. Poole UK, 2009
3. B. Caballero P. Finglas F. Toldrá, // Encyclopedia of Food and Health, 1st Edition. Waltham, MA, 2016.
4. S. Rosalam and R. England, // Enzyme and Microbial. Technology Journal, vol. 39, no. 2, pp. 197–207, 2006
5. K. M. K. Ahuja, // (2020) Xanthan Gum Market Size and Share, Industry Analysis – 2026. [žiūrėta 2021-04-10] Prieiga per internetą: https://www.gminsights.com/industry-analysis/xanthan-gum-market .
6. M. Nejadmansouri, et al, Journal of Biotechnology, vol. 328, no. December 2020, pp. 1–11, 2021.
7. P. Chellapandi, // Laboratory Manual in Industrial Biotechnology, 1st edition. Jaipur, India, 2007
8. A. Palaniraj and V. Jayaraman, // Journal of Food Engineering., vol. 106, no. 1, pp. 1–12, 2011.

SYNTHESIS AND BIOLOGICAL ACTIVITY OF *S*-SUBSTITUTED 5-(2-((4-ETHOXYPHENYL)AMINO)ETHYL)-4-PHENYL-2,4-DIHYDRO-3*H*-1,2,4-TRIAZOLE-3-THIONE DERIVATIVES

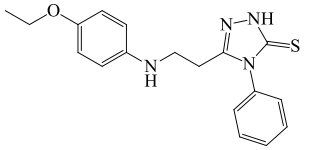
Aida Šermukšnytė[1*], Ingrida Tumosienė[1], Ilona Jonuškienė[1], Kristina Kantminienė[2]

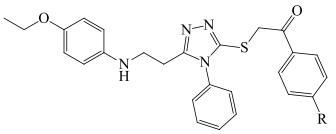
[1] Department of Organic Chemistry, Kaunas University of Technology, Kaunas, Lithuania
[2] Department of Physical and Inorganic Chemistry, Kaunas University of Technology, Kaunas, Lithuania
**E-mail: aida.sermuksnyte@ktu.edu*

ABSTRACT

1,2,4-Triazole derivatives attract considerable attention of medicinal chemists as promising chemical scaffolds due to their vast biological activity and extensive structural modification capability. 1,2,4-Triazole-3-thione derivatives possess a broad spectrum of potential biological activity including antimicrobial, antioxidant, anticancer, anti-tubercular, anticonvulsant, fungicidal, antiepileptic, and anti-inflammatory ones.

A series of novel *S*-alkylated 4-phenyl-2,4-dihydro-*3H*-1,2,4-triazole-3-thione derivatives were synthesized from 3-[(4-ethoxyphenyl)amino]propanehydrazide. First, it was treated with phenyl isothiocyanate in methanol to give a corresponding semithiocarbazide, which subsequently underwent cyclization reaction under alkaline conditions to provide 5-(2-((4-ethoxyphenyl)amino)ethyl)-4-phenyl-2,4-dihydro-*3H*-1,2,4-triazole-3-thione. Reactions of the latter with a series of acetophenone derivatives afforded the target compounds. Structures of the synthesized compounds were confirmed by IR, ^{1}H, ^{13}C NMR spectroscopy and mass spectrometry data.





R = H, Br, CH_3, CH_3O, Cl, NO_2

Antibacterial activity of the synthesized compounds was screened by agar diffusion method against *Escherichia coli*, *Rhizobium radiobacter*, *Bacillus subtilis* and *Xanthomonas campestris* bacteria. 1-(4-Bromophenyl)-2-((5-(2-((4-ethoxyphenyl)amino)ethyl)-4-phenyl-4*H*-1,2,4-triazol-3-yl)thio)ethan-1-one has been identified as possessing relatively high antibacterial activity against *X. campestris*. Antioxidant activity of the investigated compounds have been evaluated by DPPH radical scavenging assay, reducing power assay, and FRAP method. The results of the latter indicated the compounds possessing higher antioxidant activity than that of a well-known antioxidant ascorbic acid.

References:

1. I. TUMOSIENĖ, I. JONUŠKIENĖ, K. KANTMINIENĖ, Z. J. BERESNEVIČIUS. The synthesis of *S*-substituted derivatives of 3-[2-[(4-methylphenyl)amino]ethyl]-4-phenyl-4,5-dihydro-1*H*-1,2,4-triazole-5-thiones and their antioxidative activity. *Monatshefte für Chemie/Chemical Monthly*, 2014, Vol. 145, p. 319-327.
2. I. TUMOSIENĖ, K. KANTMINIENĖ, A. KLEVINSKAS, V. PETRIKAITĖ, I. JONUŠKIENĖ, V. MICKEVIČIUS. Antioxidant and anticancer activity of novel derivatives of 3-[(4-methoxyphenyl)amino]propanehydrazide. *Molecules*, 2020, Vol. 25, No. 13, 2980.

ANTIOKSIDACINIO IR ANTIBAKTERINIO AKTYVUMO NUSTATYMAS IR PALYGINIMAS PAPRASTOJO (LOT. *ARTEMISIA VULGARIS* L.) *IN VIVO* IR VAISTINIO (LOT. *ARTEMISIA DRACUNCULUS* L.) *IN VITRO* KIEČIŲ EKSTRAKTUOSE

Aira Kizelytė[1*], Ilona Jonuškienė[1]

[1]Cheminės technologijos fakultetas, Kauno technologijos universitetas, Kaunas, Lietuva
[*]aira.kizelyte@ktu.edu

Įvadas

Plečiantis farmacijos pramonei, vaistinių augalų paklausa didėja dėl jų sudėtyje esančių fitocheminių medžiagų. Šios medžiagos dažniausiai yra augalo antriniai metabolitai – tarpiniai arba galutiniai medžiagų apytakos produktai. Paprastasis (lot. *Artemisia vulgaris* L.) ir vaistinis (lot. *Artemisia dracunculus* L.) kiečiai taip pat yra vaistiniai augalai, savo sudėtyje turintys biologiškai aktyviųjų junginių, todėl jie gali būti naudojami įvairiems gydymo tikslams [1-2]. Naudoti augalus farmacijoje gali būti rizikinga, nes antrinių metabolitų gamyba priklauso nuo augalo kilmės, sezono, derlingumo, klimato, kritulių kiekio, augalo rūšies ar net genotipo. Taikant biotechnologinius metodus, augalai gali pradėti gaminti didesnius kiekius vertingų medžiagų, išvengiant kylančių problemų. Šiuo metu labai plačiai paplitęs augalų auginimas kaliaus kultūrose. Joms suformuoti yra reikalingi eksplantai ir tinkama maitinamoji terpė, kurioje yra tam tikras kiekis fitohormonų ir kitų medžiagų. Pagal šį augalų auginimo metodą *in vitro,* galima natūraliai gauti didesnius kiekius fitocheminių junginių nepriklausomai nuo aplinkos veiksnių [3]. Augalai labiausiai yra naudojami dėl antioksidacinių ir antibakterinių savybių. Šias savybes lemia įvairūs fitocheminiai junginiai, esantys augaluose. Augale esantys antioksidantai apsaugo organizmo ląsteles nuo laisvųjų radikalų poveikio, kurie sukelia oksidacinį stresą ir sąlygoja daugybę ligų.

Darbo tikslas – ištirti ir palyginti paprastojo (lot. *Artemisia vulgaris* L.) ir vaistinio (lot. *Artemisia dracunculus* L.) kiečių antioksidacinį ir antibakterinį aktyvumą.

Tyrimų metodika

Tyrimams buvo naudoti paprastojo kiečio lapų ir stiebų *in vivo* bei vaistinio kiečio lapų ir stiebų *in vitro* (BAP – 2,5 mg/l, NAR – 0,5 mg/l) ekstraktai.

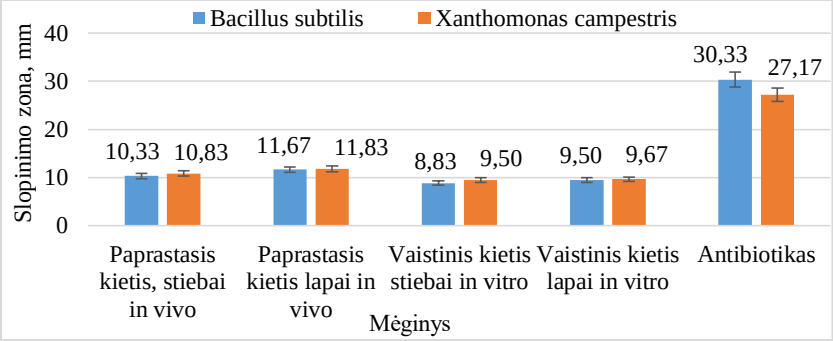
Antibakteriniam aktyvumui ekstraktai buvo paruošti augalines žaliavas laikant DMSO 1-2 paras, o po to centrifuguojant. Antibakteriniam tyrimui buvo naudotas agaro difuzinis metodas ir LB terpė. Ant jos *Petri* lėkštelėse buvo užpilta *Bacillus subtilis* ir *Xanthomonas campestris* bakterijų suspensijos ir uždėti popieriniai diskai, ant kurių buvo lašinti augalų ekstraktai. Kaip teigiama kontrolė naudotas antibiotikas ciprofloksacinas (50 µg/ml), kaip neigiama – terpė su bakterijomis be ekstraktų ar antibiotiko. Paruoštos *Petri* lėkštelės buvo patalpintos į termostatą. Po paros buvo stebėtas antibakterinis poveikis.

Nustatant antioksidacinį aktyvumą, ekstraktai buvo gauti augalines žaliavas ekstrahuojant metanoliu ir inkubuojant 45 ºC, o vėliau centrifuguojant. Augalų antioksidacinis aktyvumas buvo nustatytas remiantis FRAP ir redukciniu metodais. FRAP reagentas buvo paruoštas iš 300 mM acetato buferio, TPTZ ir 20 mmol/l $FeCl_3$ x $6H_2O$. Mėginiai buvo sumaišyti su FRAP reagentu ir matuoti spektrofotometriškai 593 nm bangos ilgyje [4]. Naudojant redukcinį metodą, po centrifugavimo paruošti ekstraktai buvo skiesti metanoliu. Į ekstraktų mėginius buvo įpilta 0,2 M

fosfatinio buferio bei 1 % $K_3[Fe(CN)_6]$. Mėginiai sumaišyti ir inkubuoti 50 °C temperatūroje. Po to į juos pridėta 10 % trichloracto rūgšties, sumaišyta ir vėl centrifuguota. Nucentrifuguoti tirpalai buvo sumaišyti su distiliuotu vandeniu ir 0,1 % $FeCl_3$. Mėginiai išmatuoti spektrofotometru 700 nm bangos ilgyje [5].

Rezultatai ir jų aptarimas

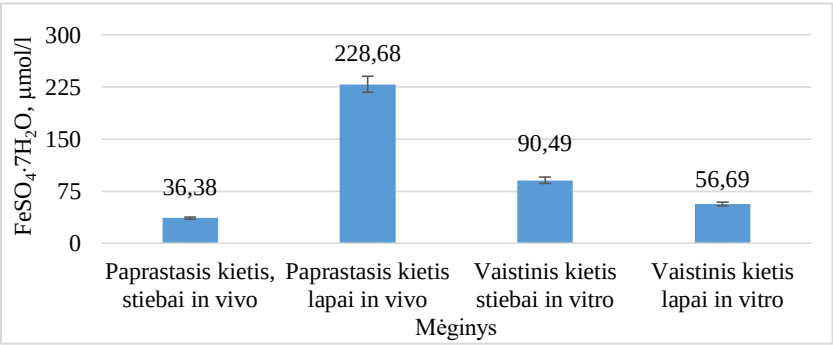
Tyrimų metu buvo gauti antibakterinio aktyvumo rezultatai, kurie buvo pavaizduoti grafiškai ir palyginti tarpusavyje.



6 pav. Antibakterinio tyrimo rezultatai

Didžiausiu antibakteriniu aktyvumu prieš gram-teigiamą bakteriją *Bacillus subtilis* pasižymėjo paprastojo kiečio lapų ekstraktai *in vivo* (11,67 mm) (*žr.6 pav.*). Paprastojo kiečio stiebų ekstrakto *in vivo* slopinimo zona buvo 10,33 mm. Tyrimo metu išsiaiškinta, kad vaistinio kiečio lapai pasižymi didesniu antibakteriniu poveikiu nei stiebai. Jų slopinimo zonos buvo atitinkamai 9,50 mm ir 8,83 mm. Didžiausiu antibakteriniu aktyvumu prieš gram-neigiamą bakteriją *Xanthomonas campestris* pasižymėjo paprastojo kiečio lapų ekstraktas *in vivo* (11,83 mm), o šio augalo stiebų ekstraktas *in vivo* pasiekė 10,83 mm slopinimo zoną. Išanalizavus rezultatus paaiškėjo, kad vaistinio kiečio lapų ekstraktas *in vitro* pasižymi didesniu antibakteriniu poveikiu, nei šio augalo stiebai *in vitro*. Jų slopinimo zonos buvo 9,67 mm ir 9,50 mm. Visi ekstraktai pasižymėjo antibakteriniu poveikiu prieš *Xanthomonas campestris* ir *Bacillus subtilis* bakterijas, tačiau, lyginant su antibiotiku, antibakterinis aktyvumas buvo žymiai mažesnis.

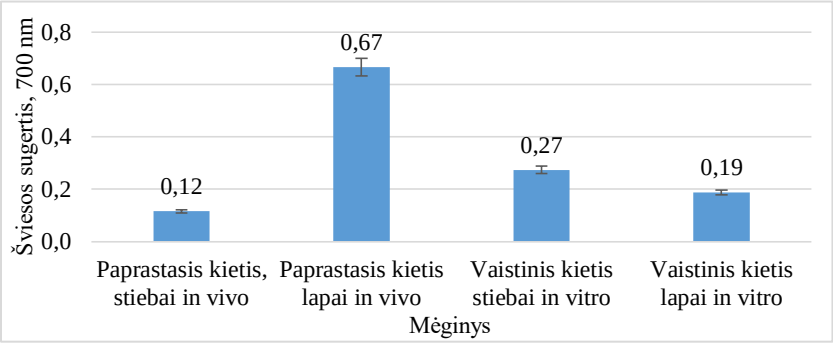
Atlikus tyrimus, buvo gauti antioksidacinio aktyvumo rezultatai, kurie buvo pavaizduoti grafiškai ir palyginti tarpusavyje.



7 pav. Antioksidacinio aktyvumo nustatymo FRAP metodu rezultatai

FRAP metodo metu, gelsvas Fe^{3+}-TPTZ pakinta į mėlynos spalvos Fe^{2+}-TPTZ. Atlikti laboratoriniai tyrimai parodė, kad didžiausias antioksidacinis aktyvumas buvo paprastojo kiečio

lapų ekstrakte *in vivo* (228,68 µmol/l), o mažiausias – paprastojo kiečio stiebuose *in vivo* (36,38 µmol/l). Tarp vaistinio kiečio ekstraktų, augalo stiebai *in vitro* (90,49 µmol/l) pasižymėjo stipresnėmis savybėmis nei lapai *in vitro* (56,69 µmol/l) (*žr. 7 pav.*).



8 pav. Antioksidacinio aktyvumo nustatymo redukciniu metodu rezultatai

Redukciniame tyrime didesnė šviesos sugertis rodo didesnį antioksidacinį aktyvumą. Šis tyrimas parodė, kad stipriausiomis savybėmis pasižymėjo paprastojo kiečio lapų ekstraktas *in vivo* – 0,67, o silpniausiomis – paprastojo kiečio stiebai *in vivo* – 0,12. Tarp vaistinio kiečio ekstraktų, augalo stiebai *in vitro* parodė geresnius rezultatus nei lapai *in vitro*. Šių ekstraktų šviesos sugertis buvo atitinkamai 0,27 ir 0,19 (*žr. 8 pav.*).

Išvados

1. Atlikus antibakterinio aktyvumo tyrimus prieš *Bacillus subtilis* ir *Xanthomonas campestris* bakterijas, buvo pastebėta, kad visų ekstraktų rezultatai skyrėsi nedaug, tačiau geriausiai abi bakterijas slopino paprastojo kiečio lapų ekstraktas *in vivo*. Tarp vaistinio kiečio mėginių, geriausius rezultatus parodė šio augalo lapų ekstraktas *in vitro.*
2. Antibakteriniame tyrime atsparesnės buvo gram-teigiamos bakterijos prieš visus ekstraktus, tačiau jos buvo jautresnės prieš antibiotiką ciprofloksaciną.
3. Atlikus antioksidacinius tyrimus FRAP ir redukciniu metodais, išsiaiškinta, kad didžiausiu aktyvumu pasižymėjo paprastojo kiečio lapų ekstraktas *in vivo,* o mažiausiu – paprastojo kiečio stiebų ekstraktas *in vivo.* Tarpusavyje lyginant vaistinio kiečio ekstraktus, geriausius rezultatus parodė vaistinio kiečio stiebai *in vitro.*

Literatūros sąrašas

1. FAROOQ, Anwar, et al., "Mugwort (Artemisia vulgaris) oils," in *Essential Oils in Food Preservation, Flavor and Safety*, London, 2016.
2. HASSANZADEH, Mohammad K., et al., "Tarragon (Artemisia dracunculus L.) Oils," in *Essential Oils in Food Preservation, Flavor and Safety*, London, 2016.
3. EFFERTH, Thomas, "Biotechnology Applications of Plant Callus Cultures," *Engineering*, vol. 5, no. 1, pp. 50-59, 2019.
4. BANDLI, Khezrilu J., et al., "Phenolic Content and Ferric Reducing Antioxidant Power of Artemisia Fragrans Willd. and Artemisia Vulgaris l. Herbs," *Pharmaceutical Chemistry Journal*, vol. 51, no. 1, pp. 52-55, 2017.
5. PANDEY, Bishnu Prasad, et al., "Chemical composition, antioxidant and antibacterial activities of essential oil and methanol extract of Artemisia vulgaris and Gaultheria fragrantissima collected from Nepal," *Asian Pacific Journal of Tropical Medicine*, vol. 10, no. 10, pp. 952-959, 2017.

ĄŽUOLO (*QUERCUS* SPP.) GILIŲ ALIEJAUS FUNKCIONALUMAS: NUO MAISTO PRODUKTO IKI BIODYZELINO

Aurelija Kondratavičiūtė[1]*, Vilma Kaškonienė[1]

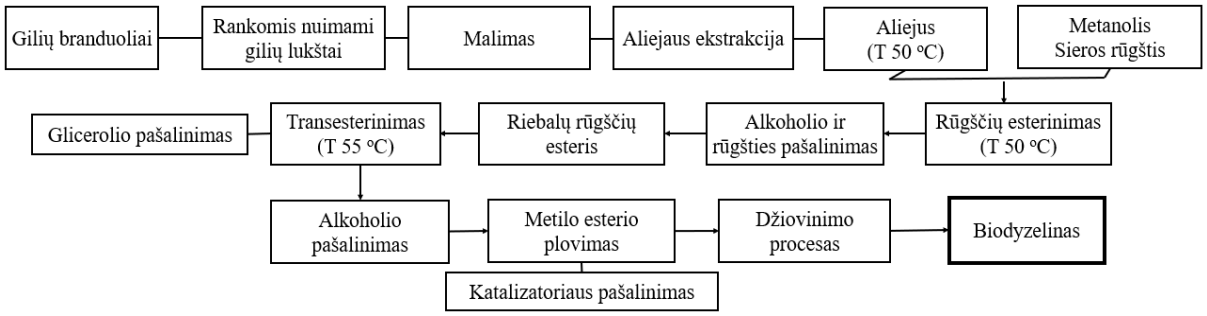
[1] Instrumentinės analizės atviros prieigos centras, Gamtos mokslų fakultetas, Vytauto Didžiojo universitetas, LT-44404 Kaunas, Lietuva
**aurelija.kondrataviciute@stud.vdu.lt*

Ąžuolai (*Quercus* spp.) – medžiai plačiai paplitę Šiaurės pusrutulyje pasižymintys ypatingu vaisiumi – gilėmis. Šiuo metu gilių funkcionalumas, jų maistinė vertė ir fitocheminė sudėtis, lemianti įvairius gilių biologius aktyvumus, kelia vis didesnį susidomėjimą mokslinėje veikloje.

Nors paprastai gilės yra naudojamos kaip pašaras gyvūnams, tačiau jas taip pat galima rasti žmonių maisto racione, tokių maisto produktų pavidalu kaip: miltai, kava, krakmolas ir aliejus. Gilių aliejus pasižymi dideliu kiekiu nesočiųjų riebalų rūgščių (75-90 %), ypatingai oleino rūgštimi (65%), nepakeičiamomis riebalų rūgštimis, tokiomis kaip linolo (17-37 %) ir α-linoleno (1,0-4,6 %) rūgštimis, tokoferoliais (ypač γ-tokoferoliu), steroliais bei polifenoliniais junginiais [1].

Vienas iš esminių gilių aliejaus funkcionalumo privalumų yra jo nauda sveikatai. Teigiama, kad šis aliejus pasižymi stipriomis antioksidacinėmis savybėmis, kurios atsiranda dėl α-tokoferolio, fenolinių junginių ir flavonoidų bei daugybės skirtingų riebalų rūgščių [2]. Tokoferoliai, junginiai esantys aliejuje, taip pat geba užkirsti kelią lipidų peroksidacijos plitimui. Mononesočiosios riebalų rūgštys, kurios sudaro gilių aliejaus junginių pagrindą, skatina trigliceridų kiekio kraujyje mažėjimą ir didelio tankio lipoproteinų cholesterolio kiekio didėjimą [3].

Gilių aliejaus funkcionalumas neapsiriboja vien tik maisto ir sveikatos mokslų sritimis. Gilių branduolių aliejus yra galima žaliava biodyzelino gamybai (1 pav.) [4]. Šis aliejus taip pat yra naudojamas kosmetikoje: veido kremuose pasitelkiamas veido drėkinimui, nes didelis kiekis linolo rūgšties, suteikia odai apsaugą nuo laisvųjų radikalų, ar malšinant egzemas ir odos dirginimą [5].



1 pav. Biodyzelino gamybos iš gilių branduolių aliejaus schema. Pagal [4].

Gilių aliejus dėl jame esančių naudingų junginių turi potencialą būti naudojamas ne tik maisto racione, bet ir farmacijos pramonėje kaip ir kitose panaudojimo srityse.

Literatūros sąrašas

1. M. Taib, L. Bouyazza, B. Lyoussi // Journal of Food Quality, 2020, 4, 1-11.
2. 2. F. Z. Makhlouf, G. Squeo, M. Barkat, F. Caponio // Food Research International, 2018, 114, 208-213.
3. K. Salajpal, D. Karolyi, M. Đikić, V. Kantura, G. Kiš, Ž. Sinjer // Acta agriculturae Slovenica, 2008, 2, 99-105.
4. H. Karabas// Renewable Energy, 2013, 53, 384-388
5. WO2017001707A1, WIPO (PCT), 2017.

FERMENTINĖS HIDROLIZĖS ĮTAKA JUODŲJŲ SERBENTŲ IŠSPAUDŲ SKAIDULINIŲ MEDŽIAGŲ SUDĖČIAI IR TECHNOLOGINĖMS SAVYBĖMS

Aurelija Zaicevaitė, Loreta Bašinskienė, Daiva Leskauskaitė

Chemijos fakultetas, Kauno Technologijos Universitetas, Kaunas, Lietuva
aurelijazai@gmail.com / aurelija.zaicevaite@ktu.lt

Įvadas

Juodųjų serbentų *(Ribes nigrum*) uogų išspaudos yra šalutinis sulčių spaudimo produktas, kuris įprastai yra išmetamas į dirvą arba sąvartynus. Čia išspaudos dėl savo žemo pH sukelia rimtas aplinkosaugos problemas. Tačiau išspaudose yra gausu naudingų medžiagų, jos ekonomiškai vertingos dėl savo sudėtyje esančio didelio skaidulinių medžiagų ir kitų biologiškai vertingų junginių kiekio bei gali būti panaudojamos ne tik farmacijos, kosmetikos pramonėje, bet ir jomis papildant maisto produktus. Skaidulinių medžiagų priedai naudojami ne tik produkto maistinei verčia gerinti, bet ir dėl jų funkcinių savybių. Norint maisto produktus papildyti skaidulinėmis medžiagomis, reikia gerai suprasti jų cheminę sudėtį, galimą sąveiką su kitais ingridientais, kas gali pakeisti galutinio produkto struktūrą ir priimtinumą vartotojui [1]. Skaidulinių medžiagų struktūra ir vandenyje tirpių ir netirpių skaidulinių medžiagų sudėties skirtumai tiesiogiai veikia jų funkcionalumą ir pritaikymo galimybes. Svarbiausios technologinės skaidulinių medžiagų savybės yra susijusios su gelio sudarymu, vandens sulaikymo ir brinkimo geba, aliejaus sulaikymo geba [2]. Norint pakeisti skaidulinių medžiagų sudėtį, tuo pačiu ir funkcines/technologines savybes yra naudojami įvairūs jų modifikavimo būdai, vienas iš jų – hidrolizė fermentais. Juodųjų serbentų išspaudų fermentinė hidrolizė dar nėra plačiai tyrinėjama, todėl šio darbo tikslas buvo įvertinti fermentų panaudojimo galimybes juodųjų serbentų išspaudų modifikavimui į maisto produktų gamybai tinkamomis technologinėmis savybėmis pasižyminčius produktus.

Tyrimo objektai ir metodai

Tyrimo objektas – juodųjų serbentų išspaudos, susidariusios sulčių gamybos metu. Išspaudos išdžiovintos ir sumaltos iki 0,5 mm dydžio dalelių, iki tyrimo laikytos hermentiškuose induose 4-6 °C temperatūroje.

Skaidulinių medžiagų hidrolizei išbandyti 4 Novozymes A/S komerciniai fermentiniai preparatai: Viscozyme L (ląstelių sieneles skaldančių fermentų kompleksas iš *Aspergillus* sp.), Celluclast 1.5 L (celiulazė iš *Trichoderma reesei*), Pectinex Ultra Tropical (pektinazė iš *Aspergillus aculeatus*), Pectinex Yieldmash Plus (pektinmetilesterazė iš *Aspergillus Oryzae*). Hidrolizė naudojant skirtingus fermentus (2,5 g išspaudų +38 ml vandens,+ 0,25 ml fermento, kontrolinis mėginys - be fermento) vykdyta 1 val. 50 °C temperatūroje, po to išlaikyta 20 min 95 °C temperatūroje fermentams inaktyvuoti, atvėsinta iki 30 °C temperatūros, perpilta į 60 ml indelius ir liofilizuota.

Tyrimo metu juodųjų serbentų išspaudose nustatytas drėgmės kiekis (džiovinimo metodu), baltymų kiekis (Kjeldalio metodu), riebalų kiekis (Soksleto metodu), bendras mineralinių medžiagų kiekis (pelenų kiekio nustatymu drėgname mėginyje metodu), tirpių (TSM) ir netirpių (NSM) skaidulinių medžiagų kiekis (Megazyme kit, AOAC 991.43 ir AACC 32-07.01 metodais).

Taip pat nustatytos neapdorotų ir hidrolizuotų išspaudų technologinės savybės: brinkimo ir vandens sulaikymo geba bei tirpumas [3], aliejaus sulaikymo geba [4], putų sudarymo geba [5], emulsijų sudarymo geba ir stabilumas [6].

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

Rezultatai ir jų aptarimas

Juodųjų serbentų išspaudų cheminė sudėtis pateikta 1 lentelėje.

1 lentelė. Juodųjų serbentų išspaudų cheminė sudėtis, %

Sausosios medžiagos (s.m), %	**Tirpios skaidulinės medžiagos, (TSM) %**	**Netirpios skaidulinės medžiagos, (NSM) %**	**Redukuojantys sacharidai ir oligosacharidai*, %**	**Baltymai, %**	**Riebalai, %**	**Mineralinės medžiagos, %**
92,3± 0,1	7,63± 0,16	37,8± 0,72	22,11	8,49± 0,3	12,74± 0,25	3,53± 0,02
* Redukuojančių sacharidų ir oligosacharidų kiekis nustatytas iš bendro angliavandenių kiekio (67,54 %) atėmus tirpių ir netirių skaidulinių medžiagų kiekius.						

Eksperimento metu tiriamosiose juodųjų serbentų išspaudose nustatyta 92,3 % sausųjų medžiagų, jų tarpe 8,49 % baltymų, 12,74 % riebalų, 3,53 % mineralinių medžiagų ir 67,54 % angliavandenių (37,8 % NSM, 7,63 % TSM ir 22,11 % redukuojančių sacharidų ir oligosacharidų). Angliavandenių sudėties pokyčių fermentinės hidrolizės metu tyrimo rezultatai pateikti 2 lentelėje. Lyginant su kontroliniu mėginiu, po fermentinės hidrolizės NSM ir TSM kiekis išspaudose sumažėjo, atitinkamai, naudojant fermentą Viscozyme – 17 ir 68 %, Pectinex Yieldmash Plus – 14 ir 33 %, Pectinex Ultra Tropical – 18 ir 68 %, Celluclast – 23 ir 15 %. Tuo tarpu redukuojančių sacharidų ir oligosacharidų kiekis padidėjo: naudojant fermentą Viscozyme L – 62 %, Pectinex Yieldmash Plus – 42 %, Pectinex Ultra Tropical – 65 %, Celluclast – 49 %. Efektyviausiai NSM skaidė fermentai Celluclast ir Pectinex Ultra Tropical (jų kiekis sumažėjo, atinkamai, 23 ir 18 %), tačiau šių fermentų poveikis TSM buvo skirtingas.

2 lentelė Juodųjų serbentų išspaudų angliavandenių pokyčiai po fermentinės hidrolizės

Hidrolizei naudoti fermentai	**Tirpios skaidulinės medžiagos, %**	**Netirpios skaidulinės medžiagos, %**	**Redukuojantys sacharidai ir oligosacharidai, %**
Be fermento (kontrolė)	9,56±0,22	37,43±0,51	20,55
Viscozyme	3,06 ±0,08	31,18±0,59	33,3
Pectinex Yieldmash Plus	6,38±0,18	32,02±0,04	29,14
Pectinex Ultra Tropical	3,03±0,02	30,52±0,28	33,99
Celluclast	8,17±0,38	28,69±0,44	30,68
* Redukuojančių sacharidų ir oligosacharidų kiekis nustatytas iš bendro angliavandenių kiekio (67,54 %) atėmus tirpių ir netirių skaidulinių medžiagų kiekius.			

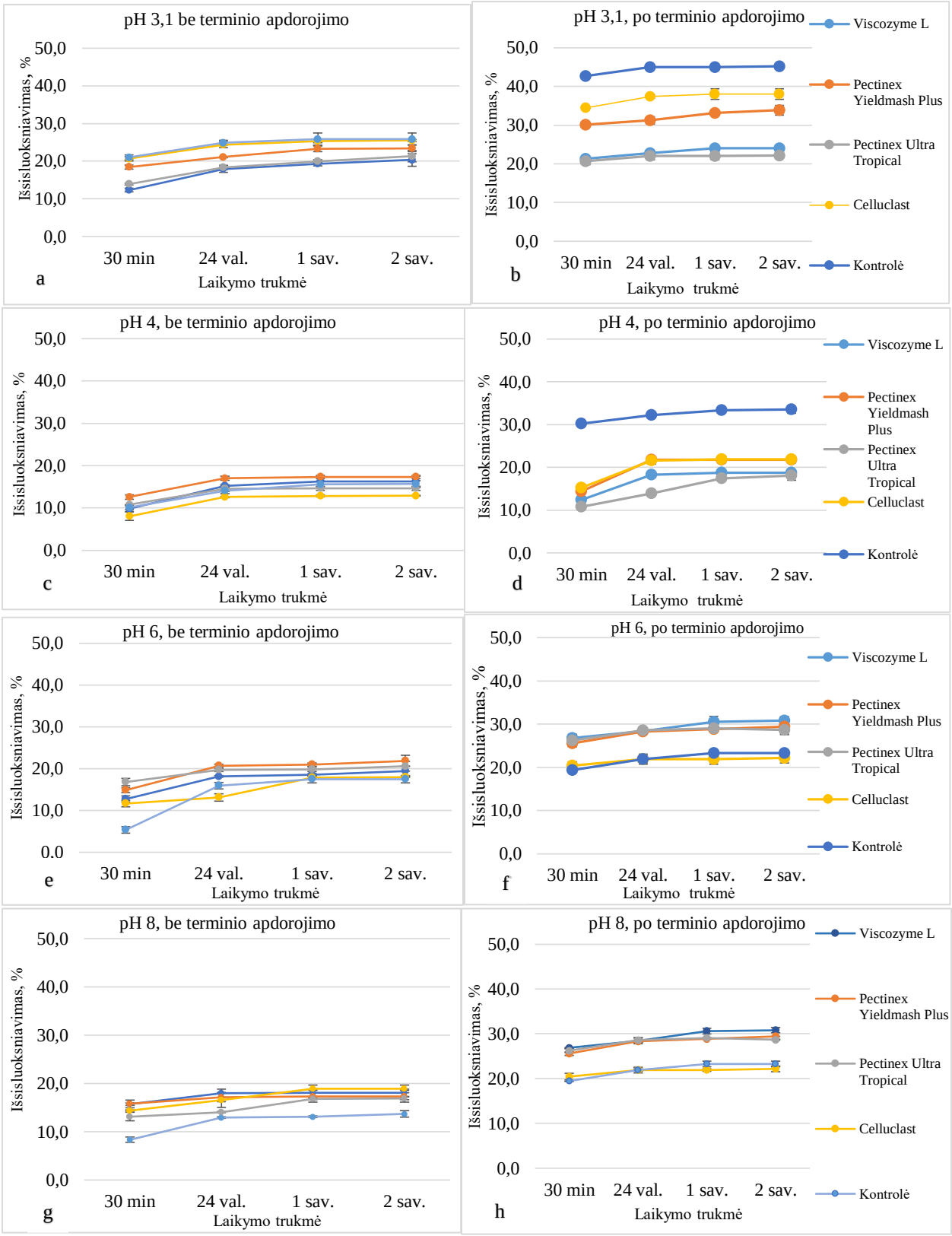
Fermentinės hidrolizės įtaka juodųjų serbentų išspaudų tirpumui, vandens ir aliejaus sulaikymo gebai, emulsijų ir putų sudarymo pajėgumui pateikta 3 lentelėje, o emulsijų stabilumui – 1 pav. Tyrimai parodė, kad hidrolizės įtaka išspaudų technologinėms savybėms nėra vienareikšmė. Apdorojimas fermentais didino juodųjų serbentų išspaudų tirpumo rodiklį,vandens sulaikymo gebą ir emulsijų sudarymo pajėgumą, bet mažino aliejaus sulaikymo gebą. Lyginant su kontroliniu mėginiu, mažiausiai technologinės savybės pakito, kai išspaudos buvo hidrolizuotos Celluclast fermentiniu preparatu. Hidrolizė Viscozyme fermentiniu preparatu turėjo didžiausią įtaką aliejaus sulaikymo gebai (sumažino 36 %), vandens sulaikymo gebai (padidino 37 %) ir emulsijų sudarymo pajėgumui (padidino 11 %). Tirpumą daugiausiai (33 %) padidino apdorojimas Pectinex Ultra Tropical. Apdorojimas šiuo fermentiniu preparatu taip pat turėjo teigiamą įtaką emulsijų sudarymo pajėgumui. Juodųjų serbentų išspaudos nepasižymi putų sudarymo pajėgumu: nei viename mėginyje nesudarė putos, nei naudojant skirtingą išspaudų kiekį (2, 5 ir 8 %), nei skirtingą terpės pH (pH 4, pH 6 ir pH 8).

3 lentelė. Fermentinės hidrolizės įtaka juodųjų serbentų išspaudų techlologinėms savybėms

Hidrolizei naudoti fermentai	Aliejaus sulaikymo geba, g/g	Vandens sulaikymo geba, g/g	Tirpumas, %	Putų sudarymo pajėgumas, %	Emulsijų sudarymo pajėgumas , %
Be fermento (kontrolė)	3,51±0,14	4,98±0,19	1,2±0,0	Putų nesudarė	79,0±0,5
Viscozyme	2,24±0,09	6,82±0,16	1,5±0,1	Putų nesudarė	87,7±0,3
Pectinex Yieldmash Plus	2,76±0,04	6,57±0,46	1,6±0,1	Putų nesudarė	81,6±0,4
Pectinex Ultra Tropical	2,52±0,17	6,24±0,06	1,9±0,1	Putų nesudarė	86,1±0,2
Celluclast	3,17±0,12	5,60±0,32	1,4±0,1	Putų nesudarė	79,4±0,4

Tiriant emulsijų stabilumą (1 pav.) vertinti trys įtakos jam turintys veiksniai: pH įtaka, terminio apdorojimo įtaka bei fermentų įtaka. Lyginant termiškai apdorotas ir neapdorotas emulsijas, terminis apdorojimas 80 ^{o}C temperatūroje 30 min didino emulsijų išsisluoksniavimą ir mažino jų stabilumą. Vertinant pH įtaką, nustatyta, kad emulsijos stabiliausios esant pH 4 (1 c ir d pav.), mažiausiai stabilios – esant pH 3,1 (1 a ir b pav.).

Juodųjų serbentų išspaudų fermentinės hidrolizės įtaka emulsijų stabilumui priklausė nuo naudoto fermento rūšies. Išspaudų apdorojimas fermentiniu preparatu Viscozyme ir Pectinex Ultra Tropical didino emulsijų stabilumą rūgštinėje terpėje (pH 3,1 ir pH 4). Didinant terpės pH (pH 6 ir pH 8) šie fermentai jau turėjo neigiamą įtaką emulsijų stabilumui. Esant pH 6 ir pH 8, stabilesnės buvo emulsijos su kontroliniu mėginiu (be fermentų) ir Celluclast preparatu apdorotomis išspaudomis. Pažymėtina, kad šių tiriamųjų mėginių technologinės savybės mažai skyrėsi.



1 pav. Juodųjų serbentų išspaudų fermentinė hidrolizės (a, c, e, g) ir terminio apdorojimo 80 ºC temp. 30 min (b, d, f, h) įtaka emulsijų stabilumui esant skirtingam pH: a ir b – pH 3,1; c ir d – pH 4; e ir f – pH 6; g ir h – pH 8.

Išvados

1. Juodųjų serbentų išspaudų fermentinė hidrolizė mažino tiek netirpių, tiek tirpių skaidulinių medžiagų kiekį bei didino redukuojančių sacharidų ir oligosacharidų kiekį. Didžiausi pokyčiai pastebėti naudojant celiuliolitinių fermentų kompleksą iš *Aspergillus* sp. (Viscozyme) ir pektinazę iš *Aspergillus aculeatus* (Pectinex Ultra Tropical): netirpių ir tirpių skaidulinių medžiagų sumažėjo, atitinkamai, 17-18 % ir 68 %. Celiulazė iš *Trichoderma reesei* (Celluclast) efektyviausiai skaidė netirpias (jų kiekis sumažėjo 23 %), bet neveikė tirpių skaidulinių medžiagų.

2. Fermentinė hidrolizė didino juodųjų serbentų išspaudų vandens sulaikymo geba, tirpumą bei emulsijos sudarymo pajėgumą, tačiau mažino aliejaus sulaikymo gebą. Didžiausią įtaką technologinių savybių pokyčiams turėjo celiuliolitinių fermentų kompleksas (Viscozyme L) ir pektinazė (Pectinex Ultra Tropical). Mažiausiai išspaudų technologines savybes keitė celiulazė (Celluclast).

3. Vertinant emulsijų su juodųjų serbentų išspaudomis išsisluoksniavimą laikymo metu, nustatyta, kad didžiausiu stabilumu išsiskyrė emulsijos, esant terpės pH 4, terminis apdorojimas 80 ºC temperatūroje mažino jų stabilumą. Išspaudų apdorojimas fermentiniu preparatu Viscozyme L ir Pectinex Ultra Tropical didino emulsijų stabilumą rūgštinėje terpėje (pH 3,1 ir pH 4). Didinant terpės pH (pH 6 ir pH 8), stabilesnės buvo emulsijos su kontroliniu mėginiu (be fermentų) ir celiulazės (Celluclast) preparatu apdorotomis išspaudomis.

Literatūros sąrašas

1. K. Alba, W. MacNaughtan, A. P. Laws, T. J. Foster, G. M. Campbell and V. Kontogiorgos //Food hydrocolloids, 2018, 81, 0268-005X, 398-408.
2. A.-M. Reißner ,A. Beer, S. Struck, H. Rohm// 2020. Foods 9, 1600.
3. Robertson, J. A., De Monredon, F. D., Dysseler, P., Guillon, F., Amadò, R., & Thibault, J. F. // 2000. LWT - Food Science and Technology, 33(2), 72–79.
4. Yu G, Bei J, Zhao J, Li Q, Cheng C. //2018. Food Chemistry, 15;257:333-340.
5. A. Cano-Medina et al. / Food Research International 44 (2011) 684–692
6. Lan, G., Chen, H., Chen, S., & Tian, J. //2012. *Food Research International, 49*(1), 406-410

NIZINU ĮKAPSULIUOTŲ ULVANO DALELIŲ SINTEZĖ IR TYRIMAS

Edita Kodytė[1*], Aistė Galinskaitė, Rūta Gruškienė, Jolanta Sereikaitė

[1] Chemijos ir bioinžinerijos katedra, Vilniaus Gedimino technikos universitetas, Vilnius, Lietuva
edita.kody@gmail.com

Įvadas

Nizinas yra vienas populiariausių bakteriocinų, kuris priklauso lantibiotikų šeimai, I bakteriocinų klasei [1]. Tai natūralus katijoninis antimikrobinis peptidas, sintetinamas bakterijų *Lactococcus lactis subsp lactis*. Nizinas pasižymi plačiu antimikrobinio aktyvumo spektru prieš gram-teigiamas bakterijas ir yra puiki cheminių konservantų alternatyva. Jis yra vienintelis bakteriocinas, pripažintas kaip saugus maisto priedas E234, kuris užtikrina maisto saugumą, kokybę, šviežumą ir nekeičia maisto organoleptinių savybių [2]. Šis bakteriocinas yra naudojamas sūrio, pieno, konservuotų produktų gamyboje [3].

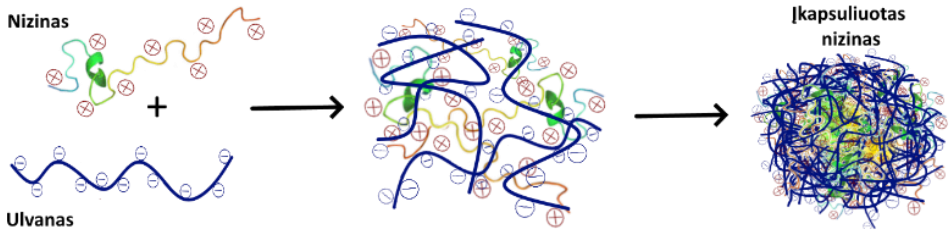
Tačiau susiduriama su problema, kuomet nizino antimikrobinis aktyvumas gali mažėti dėl sąveikos su maiste esančiais lipidais, baltymais, ar dėl aplinkos veiksnių. Šios problemos sprendimui, siekiant apsaugoti bakteriociną, kuriamos įvairios įkapsuliavimo sistemos [2, 4]. Vienos iš dažniausiai naudojamų sistemų bakteriocinų apsaugai yra ruošiamos angliavandenių pagrindu. Nizino kapsuliavimui naudojami tokie biopolimerai kaip chitozanas, alginatas, celiuliozė, pektinai ir t.t. [4]. Dalelių gamybai siekiama parinkti natūralias medžiagas, biologiškai suderinamas, biodegraduojamas bei nekeliančias pavojaus žmogaus organizmui. Viena iš tokių medžiagų galėtų būti ir ulvanas.

Ulvanas – anijoninis, vandenyje tirpus polisacharidas, turintis sulfato grupes ir išskiriamas iš paprastųjų dumblių *Ulvales* (*Chlorophyta*). Ulvanas pasižymi plačiu biologiniu aktyvumu, dėl savo struktūrinių ypatumų, pavyzdžiui, sulfato esterių kiekio bei padėties, molekulinės masės, gali būti taikomas maisto, farmacijos, medicinos pramonėje, mikrobiologijoje ir biotechnologijoje. Ulvanas netoksiškas, biologiškai suderinamas ir biodegraduojamas, taip pat pasižymi antibakteriniu, imunostimuliuojančiu, priešvėžiniu, antioksidaciniu, antivirusiniu, antikoaguliaciniu poveikiu. Taigi, dėl savo ypatingų savybių ulvanas gali būti naudojamas nizino įkapsuliavimui ne tik jį apsaugant, bet ir suteikiant papildomų naudingų savybių [5].

Darbo tikslas – susintetinti nizinu įkapsuliuotas ulvano daleles, jas charakterizuoti, įvertinti įkapsuliavimo efektyvumą ir dalelių stabilumą saugojimo laikotarpiu.

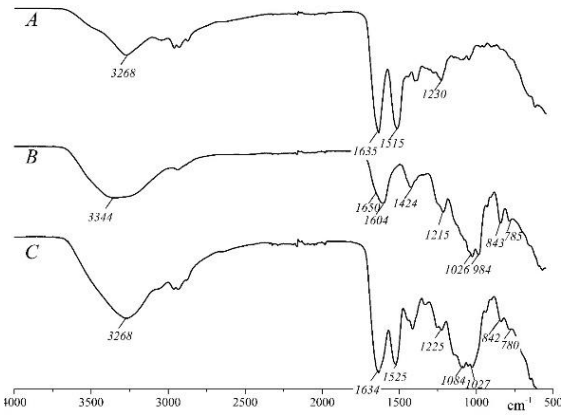
Rezultatai ir jų aptarimas

Nizinu įkapsuliuotų dalelių sintezė. Ulvanas yra netoksiškas, lengvai biodegraduojamas, nekenksmingas žmogui bei pasižymi plačiu biologiniu aktyvumu, todėl buvo pasirinktas nizinu įkapsuliuotų dalelių sintezei. Kadangi nizinas turi teigiamą krūvį, o ulvanas neigiamą, kompleksavimo metodu susidaro dalelės (1 pav.). Šis metodas yra pigus ir paprastas. Susidariusiose netaisyklingos formos dalelėse nizinas yra apsaugotas nuo išorinio poveikio ir jam suteiktas stabilumas. Tyrimo metu susintetintos nizinu įkapsuliuotos ulvano dalelės besiskiriančios pH (4, 5, 6, 7) ir galutine nizino koncentracija. Ulvano koncentracija buvo išlaikoma pastovi (0,4 mg/mL), o nizino koncentracija kito 0,1-1,0 mg/mL ribose, t.y. buvo 0,1 / 0,2 / 0,3 / 0,4 / 0,5 / 0,6 ir 1,0 mg/mL.



6 pav. Tikėtina nizinu įkapsuliuotų dalelių sintezės schema

Nizino – ulvano sąveika patvirtinta Furjė transformacijos spektroskopijos metodu. 2 paveiksle pavaizduoti nizino, ulvano ir nizino-ulvano dalelių FT-IR spektrai. Nizino spektre matoma -OH ir -NH grupėms būdinga sugerties juosta, kurios centras yra maždaug 3268 cm^{-1}. Trys būdingos absorbcijos smailės, esančios maždaug 1635, 1515 ir 1230 cm^{-1}, priskiriamos amidiniams ryšiams, būdingiems antrinei peptidų struktūrai [6]. Ulvano spektre 3200-3500 cm^{-1} ribose matoma plati hidroksigrupėms būdinga juosta. Ties 1604 ir 1424 cm^{-1} esantys signalai priskiriami karboksilo grupės virpesiams. Pirmoji smailė turi nežymų petį ties 1650 cm^{-1}, kuris priskiriamas sulfato grupės S=O virpesiams. Smailės ties 843 ir 785 cm^{-1} taip pat priklauso sulfato grupėms ir yra būdingos sulfatiniams polisacharidams [7]. Plati smailė 1020−1050 cm^{-1} būdinga eteriniams ryšiams C-O-C.

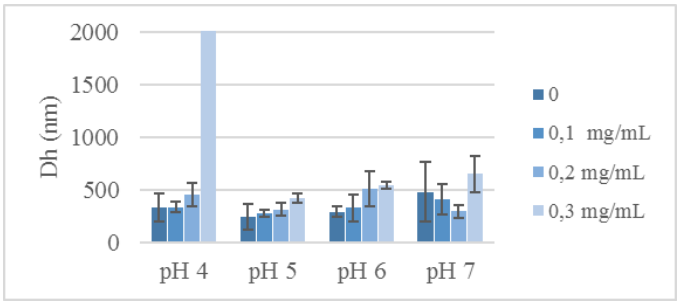


2 pav. Nizino (A), ulvano (B) ir nizino-ulvano dalelių (C) FT-IR spektras

Nizino-ulvano dalelių spektre plačios O-H smailės 3200-3500 cm^{-1} ribose intensyvumo padidėjimas ir poslinkis rodo O-H grupių dalyvavimą formuojantis nizino-ulvano kompleksui. Komplekso spektre nizino amido signalas ties 1635 cm^{-1} persikloja su ulvano karboksilo ir sulfato grupių smaile. Amido signalo poslinkis nestebimas ir tai rodo, kad nizinui sąveikaujant su anijoniniu polisacharidu konfigūracijos pokyčių nėra [8]. Tuo tarpu sąveikos metu susidarant naujiems vandeniliniams ryšiams amido II smailė nuo 1515 cm^{-1} pasislinko iki didesnio bangų skaičiaus – 1525 cm^{-1}. Po kompleksavimo ulvano spektro smailės ties 1026 ir 984 cm^{-1} pasislenka atitinkamai iki 1084 ir 1027 cm^{-1}.

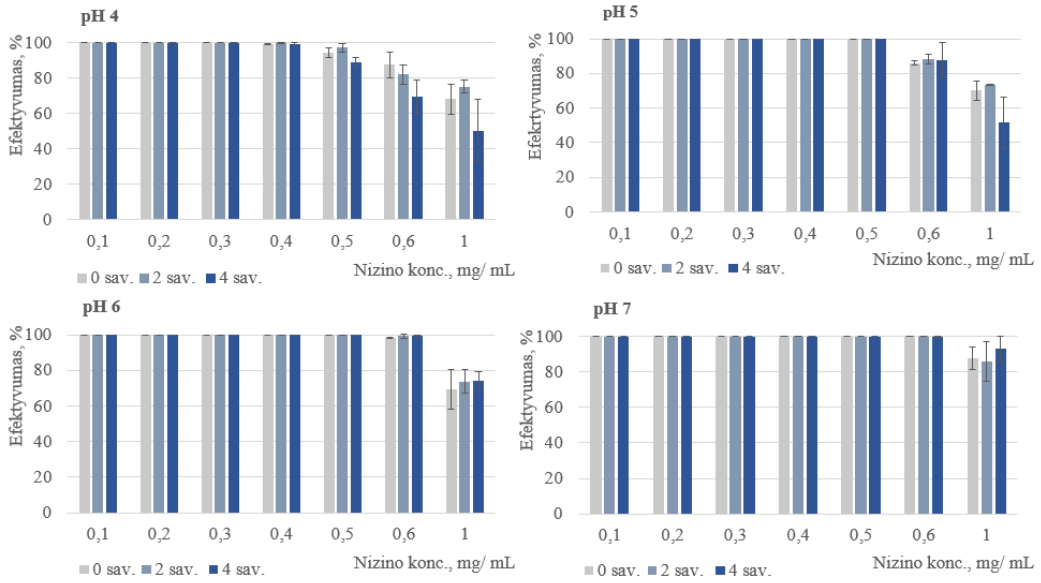
Susintetintų dalelių dydis priklauso nuo nizino ir ulvano santykio. Didinat nizino kiekį paprastai stebimas dalelių didėjimas, jų aglomeracija ir išsėdimas. Dinaminės šviesos sklaidos metodu nustatyta, kad esant mažai nizino koncentracijai (0,1-0,2 mg/mL) gaunamų dalelių dydis siekia 300-500 nanometrų (3 pav.). Esant žemoms pH vertėms dalelės sėsti pradeda kai nizino

koncentracija lygi 0,3 mg/mL, o koncentraciją padidinus iki 0,4 mg/mL išsėdimas stebimas esant visom pH vertėms.



3 pav. Dalelių dydžio priklausomybė nuo nizino koncentracijos

Įkapsuliavimo efektyvumas ir dalelių stabilumas saugojimo metu. Gaminant daleles labai svarbu įvertinti nizino įkapsuliavimo efektyvumą, t.y., kiek nizino yra įkapsuliuojama į daleles, lyginant su teoriniu kiekiu. Įkapsuliavimo efektyvumui nustatyti reikia žinoti laisvo nizino kiekį. Nizino-ulvano mėginius centrifuguojant pro membraninius filtrus (Amicon® Ultra MWCO 10 kD) laisvas neįkapsuliuotas nizinas pereina pro membraną, kadangi jo molekulinė masė yra 3353 Da, o ulvano-nizino dalelės sulaikomos, nes dalelės yra didesnės nei 10 kDa. Gautas filtratas analizuojamas kapiliarinės zonų elektroforezės (KZE) pagalba, naudojant kapiliarinės elektroforezės sistemą „Agilent 7100. KZE metodu gaunamos elektoforegramos, kuriose atsispindi nizino smailės. Šios smailės integruojamos ir pagal iš anksto sudarytą kalibracinę kreivę apskaičiuojamas laisvo nizino kiekis.



4 pav. Nizino įkapsuliavimo efektyvumai skirtinguose pH, esant pastoviai ulvano 0,4 mg/mL koncentracijai ir skirtingoms nizino koncentracijoms 0,1-1 mg/mL

Dalelių įkapsuliavimo efektyvumas vertintas skirtinguose pH (4, 5, 6, 7), esant nizino koncentracijoms ribose 0,1-1 mg/mL ir išlaikant pastovią ulvano koncentraciją 0,4 mg/mL. Nustatyta, kad nizino koncentracijai esant 0,1-0,3 mg/mL nepriklausomai nuo pH įkapsuliavimo efektyvumas siekia 100 % (4 pav.). Toliau didinant nizino koncentraciją mėginiuose, priklausomai

nuo terpės pH, įkapsuliavimas vyksta nepilnai – kuo tirpalo pH žemesnis, tuo įkapsuliavimo efektyvumas mažesnis. Kai pH 4, o nizino koncentracija yra 0,4 mg/mL, įkapsuliavimo efektyvumas minimaliai sumažėja (iki 99 %), tuo tarpu esant aukštesniam pH vis dar išlieka 100 %. Padidinus nizino koncentraciją iki 0,6 mg/mL, 100 % įkapsuliavimo efektyvumas pasiekiamas tik esant pH 7, o kai pH 5 ir 6, efektyvumas krito iki 85 ir 98 %, atitinkamai. Kai nizino koncentracija yra 1 mg/mL, jau ir esant pH 7 efektyvumas sumažėja iki 93 %. Nors geriausias efektyvumas gaunamas naudojant labiau šarminius tirpalus, pakankamai didelį ir veiksmingą nizino kiekį galima įkapsuliuoti ir rūgštesnėje terpėje.

Norint įvertinti, ar paruoštos nizino-ulvano dalelės stabilios, jos buvo laikomos 4 ˚C temperatūroje 4 savaites. Po 2 ir 4 savaičių kapiliarinės elektroforezės pagalba pakartotinai nustatomas įkapsuliavimo efektyvumas, t.y. vertinama, ar saugojimo metu nevyksta nizino atsilaisvinimas. Pastebėta, kad tie mėginiai, kuriuose pradiniu laiko momentu įkapsuliavimo efektyvumas buvo 100 %, tokie ir išliko. Mėginiuose, kuriuose pradiniu laiko momentu nebuvo pasiektas pilnas įkapsuliavimas, laisvo nizino kiekis kito. Šiems mėginiams atlikta dispersinė duomenų analizė (ANOVA), lyginant, ar yra skirtumas tarp atitinkamų koncentracijų nizino-ulvano mėginių saugojimo laikotarpiu. ANOVA rezultatai parodė, kad dalelių saugojimo laikotarpis neturi reikšmingos įtakos dalelių įkapsuliavimo efektyvumui ($P > 0,05$, $F < F_{krit}$).

Išvados

Kompleksavimo metodu susintetinus nizinu įkapsuliuotas ulvano daleles, besiskiriančias pH bei galutine nizino koncentracija nustatyta, kad geresnis įkapsuliavimo efektyvumas pasiekiamas esant aukštesnėms pH vertėms (6-7). Nepriklausomai nuo pH bei nizino koncentracijos per 4 savaites nepastebėtas reikšmingas įkapsuliavimo efektyvumo mažėjimas. Tačiau nizino koncentracija turi įtakos dalelių dydžiui.

Tyrimai iš dalies finansuoti Europos socialinio fondo Nr. 09.3.3-LMT-K-712 „Studentų gebėjimų ugdymas vykdant mokslo (meno) tyrimus semestrų metu“. Paraiškos kodas 09.3.3.-LMT-K-712-22-0040.

Literatūros sąrašas

[1] V. Ahmad, M. S. Khan, Q. M. S. Jamal, M. A. Alzohairy, M. A. Al Karaawi, ir M. U. Siddiqui // „Antimicrobial potential of bacteriocins: in therapy, agriculture and food preservation“, *Int. J. Antimicrob. Agents*, 2017, t. 49, nr. 1, p. 1–11.

[2] A. Gharsallaoui, N. Oulahal, C. Joly, ir P. Degraeve // „Nisin as a Food Preservative: Part 1: Physicochemical Properties, Antimicrobial Activity, and Main Uses“, *Crit. Rev. Food Sci. Nutr.*, 2016, t. 56, nr. 8, p. 1262–1274.

[3] L. Juncioni de Arauz, A. F. Jozala, P. G. Mazzola, ir T. C. Vessoni Penna // „Nisin biotechnological production and application: a review“, *Trends Food Sci. Technol.*, 2009, t. 20, nr. 3–4, p. 146–154.

[4] T. Krivorotova *et al.*, // „Nisin-loaded pectin nanoparticles for food preservation“, *Food Hydrocoll.*, , 2016 t. 54, p. 49–56.

[5] L. A. Tziveleka, E. Ioannou, ir V. Roussis // „Ulvan, a bioactive marine sulphated polysaccharide as a key constituent of hybrid biomaterials: A review“, *Carbohydr. Polym.*, 2019, t. 218, nr. March, p. 355–370.

[6] K. Maquelin, C. Kirschner, L.P. Choo-Smith, N. van den Braak, H.Ph. Endtz, D. Naumann, G.J. Puppels // „Identification of medically relevant microorganisms by vibrational spectroscopy“, *J. Microbiol.Methods*, 2002, t. 51, p. 255-271.

[7] N. Wahlstrom *et al.*, // „Composition and structure of cell wall ulvans recovered from Ulva spp. along the Swedish coast“, *Carbohydr. Polym.*, 2020, t. 233, p. 115852.

[8] M.C.S. Morales, A.C. Juarez, G.G. Montich, R.M.S. Alvarez // „Interaction of the antibiotic peptide nisin with anionic membranes in different phase-states: a vibrational study“ *Spectrochim. Acta A*, 2019, t. 212, p. 389-397.

BALTOJO ŠILKMEDŽIO (LOT. *MORUS ALBA*) LAPŲ EKSTRAKTŲ CHEMINĖ SUDĖTIS IR ANTIOKSIDACINĖS SAVYBĖS

Evelina Samulionytė, Audrius Pukalskas

[1] Cheminės technologijos fakultetas, Kauno technologijos universitetas, Kaunas, Lietuva
evelina.samulionyte@ktu.edu

Baltasis šilkmedis priskiriamas magnolijūnų (lot. *Moraceae*) šeimai ir jo kilmės šalis – Kinija. Šio augalo lapai daugelį metų buvo naudojami kaip šilkaverpio vikšrų maisto šaltinis, tačiau dabar jie vis plačiau pritaikomi maisto pramonėje, farmacijoje. Iš baltojo šilkmedžio (lot. *Morus alba*) lapų ekstraktų, džiovintų lapų miltelių gaminamas aliejus, arbata, kuriami funkcionalūs maisto produktai, maisto papildai.

Morus alba lapai savo sudėtyje turi bioaktyvių, antioksidacinėmis savybėmis pasižyminčių junginių, todėl jie veikia kaip antioksidantai. Šie bioaktyvūs junginiai užkerta kelią laisvųjų radikalų susidarymui, todėl sumažėja rizika susirgti širdies ir kraujagyslių, neurodegeneracinėmis, lėtinėmis ligomis. Taip pat antioksidantai sulėtina senėjimo procesus.

Tiriamajame darbe ekstraktai buvo išgauti naudojant superkritinę ekstrakciją anglies dvideginiu (SKE-CO_2) ir pagreitintą ekstrakciją organiniais tirpikliais (ETPS). Didžiausios ekstraktų ETPS išeigos nustatytos ekstrahuojant su etanoliu, o mažiausios gautos heksaniniuose ir acetoniniuose ekstraktuose. Taip pat taikant SKE-CO_2 ekstrakciją gaunama didesnė išeiga 30 MPa slėgyje.

Didžiausiu antiradikaliniu ir antioksidaciniu aktyvumu DPPH, ABTS ir ORAC metodais, pasižymėjo metanolinis ekstraktas, kai naudojama žaliava po SKE-CO_2 ekstrakcijos, 30 MPa slėgyje. Daugiausiai fenolinių junginių nustatyta etanoliniame ekstrakte taikant ETPS ekstrakciją.

Taikant efektyviąją skysčių chromatografiją su masių spektroskopija įvertinta baltojo šilkmedžio lapų ekstraktų cheminė sudėtis. Ekstraktuose dominuoja:

1. kamferolio dariniai: kamferolio rutinozido heksozidas, kamferolio malonilheksozidas, kamferolio heksozidas, kamferolio acetilheksozidas;
2. kvercetino dariniai: kvercetino heksozidas (izokercitrinas), kvercetino acetilheksozidas, kvercetino heksozido heksozidas, kvercetino-malonil-heksozidas;
3. fenolinės rūgštys: 3-O-kafeoilchino rūgštis, 5-O-kafeoilchino rūgštis, 4-O-kafeoilchino rūgštis, salicilo rūgštis;
4. kiti bioaktyvūs junginiai: eriodiktiolis, ferulo rūgštis.

PATHOGENICITY OF ASYMPTOMATICALLY RESIDING *FUSARIUM* SPECIES IN WEEDS TO SPRING WHEAT UNDER FIELD CONDITIONS

Evelina Zavtrikovienė[1], Skaidrė Supronienė, Gražina Kadžienė, Neringa Matelionenė
[1] Institute of Agriculture, Lithuanian Research Centre for Agriculture and Forestry , Instituto 1, Akademija, Kėdainiai distr., LT – 58344, Lithuania
**evelina.zavtrikoviene@lammc.lt*

Fusarium head blight (FHB) is a destructive and globally important wheat disease caused primarily by *Fusarium* species, the majority of which are potential trichothecene producers. Most studies have focused on small grain cereals as pathogen host plants, but it has recently been discovered that several non-gramineous plants, especially weeds, may serve as asymptomatic alternative host plants and harbor FHB associated *Fusarium* fungi. However, there is still a lack of information about the ability of these fungi to cause FHB in cereals. The aim of this research was to evaluate the pathogenicity of *Fusarium avenaceum*, *F. culmorum* and *F. graminearum* derived from four major weed species of cereal cropping system - *Tripleurospermum inodorum* (L.) Sch., *Viola arvensis* Murray, *Capsella bursa-pastoris* (L.) Medik. and *Fallopia convolvulus* (L.) Löve, to spring wheat. Experiments were performed under the field conditions in 2019 and 2020 at the Lithuanian Research Centre for Agriculture and Forestry. A total of 30 *Fusarium* isolates, including 24 from weeds and 6 from spring wheat were artificially spray inoculated into two adjacent florets in the center of the spike at mid anthesis in 2019 and at the end of anthesis in 2020 using spore concentration of 1 x 10^5 CFU $ml^{-1.}$ Pathogenicity tests were performed on *KWS Chamsin* - a moderately resistant spring wheat variety. FHB severity of twenty inoculated wheat spikes was evaluated at 7th, 14th and 21st day post inoculation and the area under the disease progress curve (AUDPC) was calculated. Grain weight per spike was measured to calculate yield losses. Data from the AUDPC were converted to log (x + 0.5) before being subjected to an ANOVA with Tukey's Means Separation Test (p=0.05). In 2019, AUDPC values in *Fusarium* inoculated spikes ranged from 10.0 to 509.2 and were significantly higher ($p<0.01$) than the water control (1.2). The AUDPC values of *F. avenaceum* inoculated spikes were significantly lower (10.0–101.0) than those of *F. culmorum* and *F. graminearum* (250.5–509.2). Highest AUDPC were detected in spikes inoculated with *F. graminearum* 6K4V1 (AUDPC = 509.2) obtained from spring wheat and *F. culmorum* 281s (AUDPC = 411.0) - from *F. convolvulus*. In 2020, AUDPC values of all *F. avenaceum* isolates, also *F. culmorum* 1115c from *T. inodorum*, 1105l from *V. arvensis* and *F. graminearum* 1151f *from C. bursa-pastoris* were comparable to water control (7.7). Other *F. culmorum* and *F. graminearum* isolates showed significantly higher ($p<0.01$) AUDPC than control varying from 8.4 to 38.6 and showing highest values with *F. graminearum* strains 6K4V1 and 6K5V1 from spring wheat (respectively 38.6 and 35.5). *F. graminearum* strains 6K4V1 and 6K5V1 isolated from spring wheat, 1400l from *C. bursa-pastoris*, 544r from *F. convolvulus*, and 153l from *V. arvensis* caused the highest reduction of grain weight per spike in 2019 (43.2–58.4%, $p<0.01$). In 2020, spikes inoculated with *F. culmorum* strains 1147c and 1401r isolated from *C. bursa-pastoris*, also 1330r – from *T. inodorum*, and 1147c – from *F. convolvulus* showed the greatest grain weight decrease (33.8–42.6%, $p<0.01$). Based on the overall results, it can be concluded that AUDPC varied considerably among the isolates and host plants in both years. Under the field conditions, *F. avenaceum*, *F. culmorum* and *F. graminearum* isolates from symptomless *T. inodorum*, *V. arvensis*, *C. bursa pastoris* and *F. convolvulus* were able to cause FHB symptoms and decrease spring wheat grain yield.

LIETUVIŠKO BIČIŲ PIENELIO IR PROPOLIO VEIKSMINGUMAS ANTIBIOTIKAMS

Greta Jestremskaitė, Aurelija Kondratavičiūtė, Vilma Kaškonienė, Rūta Mickienė, Audrius Maruška

Instrumentinės analizės atviros prieigos centras, Gamtos mokslų fakultetas, Vytauto Didžiojo universitetas, Vileikos 8, LT-44404 Kaunas, Lietuva
greta.jestremskaite@stud.vdu.lt

Antibiotikų išradimas pakeitė visą medicinos istoriją ir išgelbėjo milijonus gyvybių. Tačiau pastaraisiais metais bakterinės infekcijos vėl tapo grėsme [1]. Kadangi dėl pernelyg gausaus antibiotikų vartojimo išsivystė bakterijų atsparumas antibiotikams. Atsparumas antibiotikams pasiekęs gana aukštą pavojingumo lygį visose pasaulio vietose. Atsparių antibiotikams bakterijų vis daugėja, o tai kelia grėsmę gydyti įprastas infekcines ligas [2]. Ši problema paskatino mokslininkus ieškoti naujų antimikrobinių agentų. Geromis antimikrobinėmis savybėmis pasižymi bičių pienelis ir propolis. Bičių produktai yra sudaryti iš daugybės bioaktyvių junginių, todėl manoma, kad bakterijos sunkiau įgyja atsparumą [3]. Šių bičių produktų panaudojimas kartu su antibiotikais leistų sumažinti vartojamus antibiotikų kiekius ir kartu sustiprinti antibiotikų veikimą. Taigi šio darbo tikslas: Įvertinti lietuviškų bičių pienelio ir propolio ekstraktų antibakterinį aktyvumą ir įtaką antibiotikų veiksmingumui.

Šiame darbe buvo tiriami 4 lietuviški bičių pienelio ir 4 propolio mėginiai, kurie buvo surinkti skirtinguose Lietuvos rajonuose. Buvo įvertintas bičių pienelio ir etanolinių propolio ekstraktų skirtingų koncentracijų antibakterinis aktyvumas. Vėliau veiksmingumas keturiems skirtingų klasių antibiotikams: ceftazidimo pentahidratui, ciprofloksacinui, oksitetraciklino dihidratui ir eritromicinui. Buvo pagaminti bičių pienelio ir propolio mišiniai su antibiotikais (5 µl 10 µg/ml koncentracijos atitinkamo antibiotiko ir 5 µl 500 µg/ml koncentracijos bičių pienelio arba 100 µg/ml koncentracijos propolio ekstrakto). Antibakterinis aktyvumas įvertintas agaro diskų difuzijos metodu prieš Bacillus megaterium bakteriją.

Gauti rezultatai, rodo kad kad 55 µg/ml yra mažiausia bičių pienelio, o 25 µg/ml – etanolinio propolio ekstrakto koncentracija, kuri veikia *Bacillus megaterium* bakterijos augimą. 500 µg/ml koncentracijos bičių pienelio inhibicinė zona svyravo nuo 0,66 iki 0,92 mm, o 100 µg/ml koncentracijos propolio ekstrakto – 1,17–1,50 mm. Tirti bičių produktai su antibiotikais veikė sinergetiškai, sustiprino visų tirtų antibiotikų veikimą prieš *Bacillus megaterium* bakteriją. Bičių pienelis labiausiai sustiprino ciprofloksacino antibakterinį veikimą (inhibicinė zona padidėjo nuo 6,17 mm iki 7,50–8,33 mm), o propolio ekstraktai – ceftazidimo pentahidrato veikimą (inhibicinė zona padidėjo nuo 0,50 mm iki 2,58–3,17 mm) prieš *Bacillus megaterium* bakteriją.

Tyrimai finansuoti Lietuvos mokslo tarybos projekto Nr. 09.3.3-LMT-K-712-22-0106 lėšomis.

Literatūros sąrašas

1. C. Lee Ventola// Pharmacy and Therapeutics, 2015, **40**,4, 277-283.
2. R. S. Mclnnes, G. E. McCallum, L. E. Lamberte, W. Schaik // Current Opinion in Microbiology, 2020, **53**, 35 – 43.
3. Ahmad ir kt. // International Journal of Molecular Sciences, 2020, **21**, 1–26.

JUODŲJŲ SERBENTŲ UOGŲ IŠSPAUDŲ FRAKCIONAVIMAS AUKŠTO SLĖGIO EKSTRAKCIJOS METODAIS IR NURIEBALINTOS FRAKCIJOS PRITAIKYMAS DUONOS MITYBINEI VERTEI PAGERINTI

Ieva Daugalaitė, Petras Rimantas Venskutonis

Chemijos fakultetas, maisto mokslo ir technologijos katedra, Kauno technologijos universitetas, Kaunas, Lietuva

ievdau3@ktu.lt

Uogos yra vienos gausiausių bioaktyvių junginių šaltinių. Maisto pramonėje juodųjų serbentų vaisiai dažniausiai yra naudojami gėrimų gamyboje. Šiems produktams būdingos geros organoleptinės savybės, t.y. jie turi intensyvią spalvą, skonį ir aromatą. Spaudžiant sultis iš šių uogų yra gaunama maža sulčių išeiga, o gautos išspaudos dažniausiai yra išmetamos. Tačiau likusios šios žaliavos dalys savo sudėtyje pasižymi gausiu funkcinių komponentų kiekiu. Dėl to galima pasitelkti įvairias technologijas šių junginių išgryninimui ir tokiu būdu pritaikant išspaudas kaip vertingus ingredientus maisto produktuose.

Šio darbo tikslas – pritaikyti aukšto slėgio ekstrakcijos metodais pagrįstą biorafinavimo procesą juodųjų serbentų uogų išspaudų frakcijonavimui, siekiant išgauti iš jų funkcionaliuosius komponentus bei įvertinti jų panaudojimo galimybes duonos mitybinei vertei padidinti.

Buvo atlikta juodųjų serbentų išspaudų (sėklų ir žievelės mišinys), žievelės ir sėklų cheminės sudėties analizė. Įvertinus riebalų, bendrą baltymų ir maistinių skaidulinių medžiagų kiekius, daugiausia nustatyta juodųjų serbentų sėklose. Atlikta virškrizinė ekstrakcija anglies dvideginiu, didžiausia išeiga buvo gauta sėklose - 16,22 %, išspaudų - 7,65 % ir žievelės - 7,32 %.

Nuriebalintos juodųjų serbentų uogų išspaudų frakcijos buvo panaudotos duonos gamyboje, pakeičiant jomis dalį miltų. Buvo įvertinama tokio pakeitimo įtaka tūriui, akytumui, drėgniui, spalvai, baltymų ir mineralinių medžiagų kiekiui ir antioksidacinėms savybėms. Nustatyta, kad į tešlą pridėjus sėklų ir žievelės mišinio galutinė duonos spalva patamsėjo, taip pat sumažėjo akytumas ir tūris lyginant su kontrolę. Atlikus juslinę analizę nustatyta, kad pridėjus juodųjų serbentų išspaudas reikšmingai pasikeičia duonos kvapas, skonis ir išvaizda, o ypač spalva, tai reikšmingai nepablogino priimtinumo lyginant su kontroliniu mėginiu. Taigi, gauti rezultatai rodo, kad juodųjų serbentų uogų išspauduose esantys bioaktyvūs junginiai daro įtaką duonos mitybinei vertei, tekstūros savybėms, todėl juodųjų serbentų uogų išspaudos gali būti naudojamos didesnės pridėtinės vertės produktams kūrimui.

Uogų išspaudų hipolipideminių ir hipoglikeminių savybių nustatymas, siekiant panaudoti naujų maisto produktų gamyboje

I. Jurevičiūtė[1*], I. Jasutienė[1], M. Keršienė[1], D. Leskauskaitė[1]

[1] Cheminės technologijos fakultetas, Kauno technologijos universitetas, Kaunas, Lietuva
**ievjur2@ktu.lt*

Įvadas

Vaisių ir daržovių vartojimas mažina lėtinių ligų, sukeltų hiperlipidemijos [1] ir hiperglikemijos, riziką. Maistinės skaidulos, esančios augalinėje žaliavoje, pasižymi cholesterolio ir cukrų kiekio kraujyje mažinimo savybėmis, teigiamai veikia širdies ir kraujagyslių sistemos veiklą. Dėl šio sveikatai palankaus poveikio maistinės skaidulos naudojamos kuriant pridėtinės vertės turinčius funkcinius maisto produktus [2].

Didėjanti gyventojų urbanizacija ir gamybos industrializacija yra veiksniai, kurie lemia maisto atliekų susidarymą [3]. Didesnis gamybos lygis ir nepakankamai išvystytos atliekų tvarkymo technologijos maisto pramonėje lemia didelį susidarančių atliekų kiekį, ypač vaisių ir daržovių perdirbimo metu. Daugeliu atvejų šios maisto atliekos yra tiesiog išmetamos, naudojamos kompostavimui ar gyvūnų pašarams [2, 3]. Palaikant „be atliekų“ (angl. *zero waste*) koncepciją siekiama kuo efektyviau panaudoti ir perdirbti susidarančias atliekas. Vaisių ir daržovių perdirbimo metu susidariusios augalinės atliekos bei šalutiniai produktai yra maistinių skaidulų, bei kitų bioaktyvių junginių šaltinis. Tiek vaisių-uogų maistinės atliekos, tiek maistinės skaidulos ir bioaktyvūs junginiai išskirti panaudojant įvairius ekstrakcijos metodus [2], gali būti panaudoti kaip funkcionalieji ingredientai, kuriant sveikatai palankesnius maisto produktus.

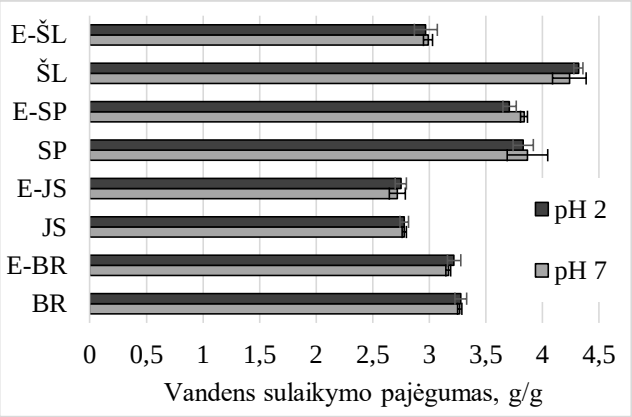
Darbo tikslas – ištirti bruknių, juodųjų serbentų, spanguolių ir šaltalankių uogų išspaudų hipolipidemines ir hipoglikemines savybes

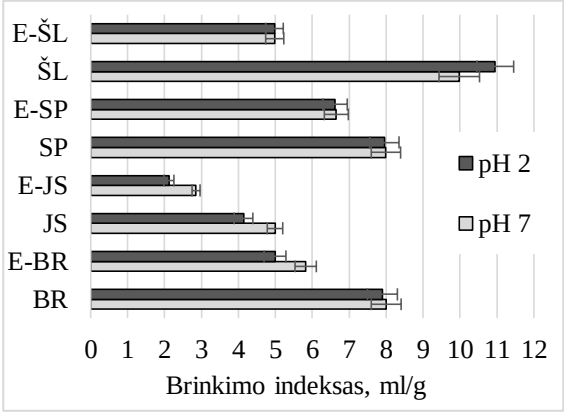
Tyrimo objektai. Tyrimui naudotos išdžiovintos bruknių (BR), juodųjų serbentų (JS), spanguolių (SP), šaltalankių (ŠL) uogų išspaudos ir ekstrahuotos (E) CO_2 dujomis ir etanoliu bruknių (E-BR), juodųjų serbentų (E-JS), spanguolių (E-SP), šaltalankių (E-ŠL) uogų išspaudos, sumaltos iki 0,5 mm dydžio dalelių ir laikytos 4 – 6 °C temperatūroje hermetiškai uždarytoje taroje.

Rezultatai ir jų aptarimas

Uogų išspaudų hidratacinės savybės pateiktos 1 pav. Vandens sulaikymo pajėgumas parodo, kiek gramų vandens sulaiko 1 g išspaudų, o brinkimo indeksas yra apibrėžiamas, kaip vandens tūris mL, kurį užima hidratuotas mėginys, panardintas į vandens perteklių. Ištyrus šias uogų hidratacines savybes nustatyta, kad didžiausias vandens sulaikymo pajėgumas būdingas neekstrahuotoms šaltalankių išspaudoms (4,32 mL H_2O / g esant pH 2 ir 4,24 mL H_2O / g esant pH 7), o mažiausias – ekstrahuotoms juodųjų serbentų išspaudoms (2,75 mL H_2O / g esant pH 2 ir 2,72 mL H_2O / g esant pH 7). Didžiausias brinkimo indeksas nustatytas neekstrahuotoms šaltalankių išspaudoms, mažiausias – ekstrahuotoms juodųjų serbentų išspaudoms. Matoma bendra tendencija – neekstrahuotoms uogų išspaudoms būdingas didesnis vandens sulaikymo pajėgumas ir brinkimas, nei tų pačių uogų neekstrahuotoms išspaudoms. Tai galima paaiškinti didesniu tirpių skaidulų kiekio buvimu neekstrahuotose išspaudose. Remiantis literatūroje randamais duomenimis, vandens sulaikymo pajėgumas teigiamai koreliuoja su tirpių skaidulų kiekiu ir neigiamai su netirpių skaidulų kiekiu. Taip yra dėl to, kad tirpios skaidulos turi daugiau hidrofilinių grupių ir didesnį paviršiaus plotą, kas lemia didesnį vandens sulaikymo pajėgumą [4]. Vandens sulaikymo ir

brinkimo savybės parodo, kad išspaudos gali būti priimtinas ingredientas formuojant maisto produktų reologines savybes, norint sumažinti produktų kaloringumą ir padidinant maisto produkto užimamą tūrį virškinamajame trakte.





1 pav. Uogų išspaudų hidratacinės savybės (BR – bruknių išspaudos, JS – juodųjų serbentų išspaudos, SP – spanguolių išspaudos, ŠL – šaltalankių išspaudos)

Uogų išspaudų aliejaus surišimo rezultatai pateikti 1 lentelėje. Aliejaus surišimo pajėgumas nustatytas naudojant Luo et al., 2017 metodiką. Ši technologinė charakteristika įvertina maistinių skaidulų gebėjimą sumažinti aliejaus praradimą perdirbant maistą bei sumažinti cholesterolio kiekį serume surišant riebalus žmogaus virškinimo sistemoje [1]. Gauta, kad lyginant su neekstrahuotomis išpsaudomis, ekstrahuotoms būdingas didesnis aliejaus surišimas. Daugiausiai aliejaus suriša ekstrahuotos bruknių išspaudos (1,89 g aliejaus / g), mažiausiai – neekstrahuotos šaltalankių išspaudos (1,09 g aliejaus / g). Uogų išspaudoms būdingas šiek tiek didesnis aliejaus surišimo pajėgumas, nei Martinez et al., 2012 aprašytos aliejaus surišimo reikšmės ekstrahuotoms iš vaisių maistinėms skaiduloms: anasasai (0,7 g/g), gvaja (0,7 g/g), pasiflorai (0,9 g/g) ir mangai (1,6 g/g) [5].

1 lentelė. Uogų išspaudų aliejaus, cholesterolio ir baltymų surišimo pajėgumas (BR – bruknių išspaudos, JS – juodųjų serbentų išspaudos, SP – spanguolių išspaudos, ŠL – šaltalankių išspaudos)

Mėginio pavadinimas	**Aliejaus surišimo pajėgumas, g/g**	**Cholesterolio surišimo pajėgumas, mg/g**		**Baltymų surišimo pajėgumas, Leuc. ekv. mM/L**
		pH 2	**pH 7**	
BR	1,46 ± 0,05	14,16 ± 0,01	22,61 ± 0,45	19,63 ± 1,46
E-BR	1,89 ± 0,03	11,41 ± 0,04	22,33 ± 0,45	11,23 ± 0,19
JS	1,14 ± 0,01	18,02 ± 0,01	21,11 ± 0,42	18,74 ± 2,80
E-JS	1,21 ± 0,01	13,07 ± 0,10	19,30 ± 0,39	5,18 ± 0,60
SP	1,57 ± 0,05	21,91 ± 0,02	23,13 ± 0,47	19,83 ± 1,46
E-SP	1,71 ± 0,02	19,92 ± 0,01	20,09 ± 0,40	5,57 ± 0,23
ŠL	1,09 ± 0,02	15,11 ± 0,06	22,75 ± 0,46	12,19 ± 0,38
E-ŠL	1,37 ± 0,04	13,87 ± 0,01	22,27 ± 0,45	5,19 ± 0,56

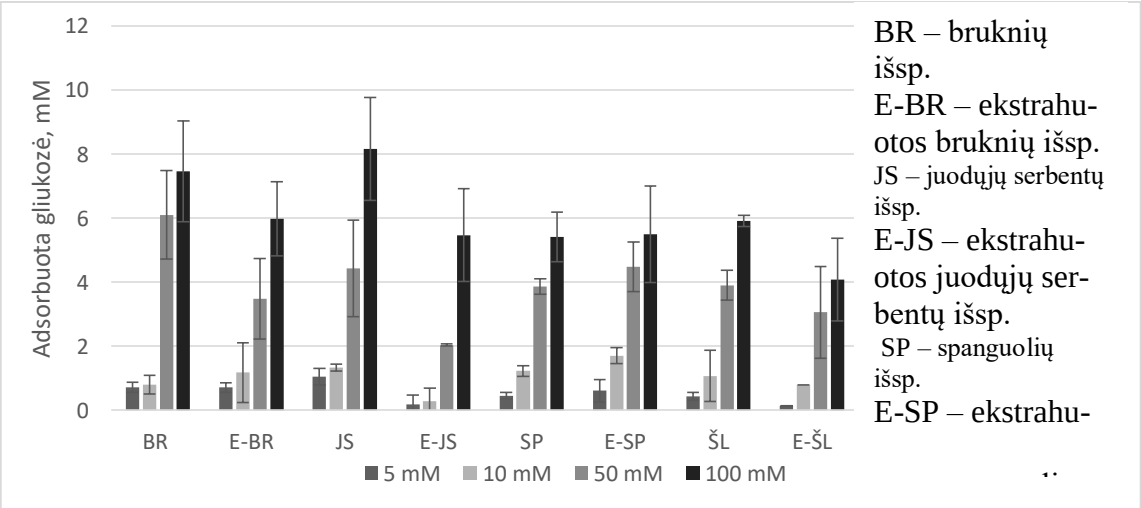
Uogų išspaudų cholesterolio surišimo rezultatai pateikti 1 lentelėje. Cholesterolio surišimo pajėgumo nustatymas atliktas naudojant Zhang et al., 2011 aprašytą metodiką [6]. Nustatyta, kad pH daro įtaką cholesterolio surišimo pajėgumui – daugiau cholesterolio surišama prie pH 7, mažiau

– prie pH 2. Tai parodo, kad uogų išspaudos pasižymi geresniu gebėjimu surišti cholesterolį plonojoje žarnoje, šie rezultatai sutempa su Luo et al., 2017 atliktu tyrimu [1]. Gauta, kad daugiausiai cholesterolio suriša neekstrahuotos spanguolių išspaudos (23,16 mg /g esant pH 7 ir 21,91 mg /g esant pH 2). Lyginant ekstrahuotas uogų išspaudas su neekstrahuotomis, nustatyta, kad didesniu cholesterolio surišimo pajėgumu pasižymi neesktrahuotos uogų išspaudos.

Uogų išspaudų baltymų surišimo rezultatai pateikti 1 lentelėje. Baltymų surišimo pajėgumas nustatytas naudojant He et al., 2020 aprašytą metodiką su nežymiais pakeitimais [7]. Kadangi tirtos uogų išspaudos, sudėtyje turinčios baltymų, buvo įvertintas baltymų, išsiskiriančių iš pačių išspaudų, kiekis. Nustatyta, kad daugiausiai baltymų suriša neekstrahuotos spanguolių, bruknių ir juodųjų serbentų išspaudos (atitinkamai 19,83, 19,63 ir 18,74 Leuc. ekv. mM/L). Ekstrahuotoms uogų išspaudoms būdingas mažesnis baltymų surišimo pajėgumas – daugiausiai baltymų iš ekstrahuotų išspaudų grupės suriša bruknių išspaudos (11,23 Leuc. ekv. mM/L), o juodųjų serbentų, šaltalankių ir spanguolių išspaudos suriša atitinkamai 5,18, 5,19 ir 5,57 Leuc. ekv. mM/L.

Hipoglikeminės uogų išspaudų savybės – gliukozės adsorbcijos pajėgumas ir poveikis *in vitro* gliukozės difuzijai – nustatytos naudojant Bhutkar et al., 2017 aprašytą metodiką su nežymiais pakeitimais [8]. Kadangi tiriamasis objektas yra ne grynos maistinės skaidulos, o uogų išspaudos, sudėtyje turinčios gliukozės, atliekant hipoglikeminių savybių nustatymus buvo atliktas papildomas gliukozės kiekio, išsiskiriančio iš išspaudų bandymo metu, įvertinimas. Gliukozės adsorbcijos pajėgumas nustatytas uogų išspaudas inkubuojant purtyklėje 6 valandas 37 ° C temperatūroje skirtingos koncentracijos (5, 10, 50 ir 100 mM) gliukozės tirpaluose ir po inkubacijos nustatant gliukozės koncentracijos sumažėjimą tirpale.

Uogų išspaudų gliukozės adsorbcijos rezultatai su įvertintu gliukozės kiekiu, išsiskiriančiu iš išspaudų bandymo metu pateikti 2 pav. Nustatyta, kad uogų išspaudų gliukozės adrobcijos pajėgumas didėjant gliukozės koncentracijai tirpale taip pat didėja. Lyginant ekstrahuotas ir neekstrahuotas uogų išspaudas tarpusavyje, įvertinus paklaidas galima teigti, kad jų gliukozės adsorbavimo pajėgumas yra panašus. Daugiausiai gliukozės adsorbuoja juodųjų serbentų ir bruknių išspaudos.



9 pav. Uogų išspaudų gliukozės adsorbcijos rezultatai

Uogų išspaudų poveikis *in vitro* gliukozės difuzijai nustatytas vykdant 25 mL gliukozės tirpalo (20 mM) su 1 % uogų išspaudų dializę prieš 200 mL distiliuoto vandens 37 ° C temperatūroje. Kaip kontrolinis bandinys naudotas gliukozės tirpalas be uogų išspaudų. Gliukozės kiekis dializate nustatytas 30, 60, 120 ir 180 min., apskaičiuotas gliukozės dializės sulėtinimo indeksas (GDSI).

Gliukozės kiekis, kurį išskiria išspaudos eksperimento metu nustatytas atliekant 1 % uogų išspaudų vandeninių tirpalų (be gliukozės) dializę prieš 200 mL distiliuoto vandens 37 ° C temperatūroje (2 lentelė). Nustatyta, kad daugiausiai gliukozės išskiria serbentų išspaudos – 180 dializės minutę gliukozės koncentracija dializate yra 0,58 mM neekstrahuotoms išspaudoms, ir 0,59 mM – ekstrahuotoms. Šaltalankių išspaudų išskirtas gliukozės kiekis dializate yra mažesnis nei gliukozės nustatymo metodo aptikimo riba.

2 lentelė. Uogų išspaudų vandeninių tirpalų gliukozės koncentracija dializate

Mėginio pavadinimas	**Gliukozės koncentracija dializate (mM)**			
	30 min	**60 min**	**120 min**	**180 min**
BR	0,12 ± 0,01	0,21 ± 0,01	0,23 ± 0,01	0,23 ± 0,01
E-BR	0,12 ± 0,01	0,18 ± 0,01	0,21 ± 0,01	0,26 ± 0,02
JS	0,35 ± 0,02	0,48 ± 0,02	0,56 ± 0,03	0,58 ± 0,03
E-JS	0,37 ± 0,02	0,48 ± 0,02	0,58 ± 0,03	0,59 ± 0,03
SP	0,19 ± 0,01	0,26 ± 0,01	0,28 ± 0,01	0,33 ± 0,02
E-SP	0,19 ± 0,01	0,22 ± 0,01	0,29 ± 0,01	0,30 ± 0,02
ŠL	0,00	0,00	0,00	0,00
E-ŠL	0,00	0,00	0,00	0,00

Pasirinktų uogų išspaudų poveikis gliukozės difuzijai per dializės membraną su įvertintu gliukozės kiekiu, išsiskiriančiu iš išspaudų eksperimento metu pateiktas 3 lentelėje. Nustatyta, kad laikui bėgant (nuo 30 iki 180 min) išspaudų GDSI mažėja, o gliukozės difuzijos greitis didėja. Didžiausiu GDSI pasižymėjo bruknių išspaudos.

3 lentelė. Uogų išspaudų gliukozės difuzija (įvertinus gliukozės kiekį išsiskiriantį iš uogų išspaudų) ir gliukozės dializės sulėtinimo indeksas (GDSI)

Mėginio pavadinimas	**Gliukozės koncentracija dializate (mM)**			
	30 min	**60 min**	**120 min**	**180 min**
kontrolė	1,15 ± 0,01	1,58 ± 0,02	1,98 ± 0,03	2,10 ± 0,10
BR	0,83 ± 0,04 (27,49)	1,17 ± 0,06 (25,74)	1,62 ± 0,08 (18,50)	1,83 ± 0,09 (12,76)
E-BR	0,91 ± 0,05 (20,89)	1,30 ± 0,06 (17,62)	1,74 ± 0,09 (12,15)	1,88 ± 0,09 (10,69)
JS	0,96 ± 0,05 (16,61)	1,40 ± 0,07 (11,39)	1,77 ± 0,09 (10,96)	1,92 ± 0,10 (8,46)
E-JS	0,98 ± 0,05 (15,08)	1,48 ± 0,07 (10,18)	1,84 ± 0,09 (8,14)	1,87 ± 0,09 (7,58)
SP	1,03 ± 0,05 (10,40)	1,48 ± 0,07 (6,40)	1,86 ± 0,09 (5,97)	2,05 ± 0,10 (2,22)
E-SP	0,98 ± 0,05 (14,83)	1,49 ± 0,07 (9,59)	1,84 ± 0,09 (7,38)	2,06 ± 0,10 (1,91)
ŠL	1,00 ± 0,05 (13,30)	1,48 ± 0,07 (6,13)	1,93 ± 0,10 (2,49)	2,05 ± 0,10 (2,23)
E-ŠL	1,04 ± 0,05 (9,23)	1,47 ± 0,07 (6,59	1,87 ± 0,09 (5,79	2,01 ± 0,10 (4,18)

Pastaba: GDSI reikšmės pateiktos skliausteliuose

Išvados

1. Uogų išspaudos pasižymi vandens sulaikymo ir brinkimo geba, ekstrakcija CO_2 dujomis ir etanoliu technologinių vandens sulaikymo savybių nekeitė, tačiau ženkliai sumažino visų išspaudų brinkimo gebą.
2. Uogų išspaudos pasižymi cholesterolio surišimo pajėgumu, ekstrakcija CO_2 dujomis ir etanoliu sumažino baltymų surišimo gebą visoms uogų išspaudoms. Taip pat nustatyta cholesterolio surišimo priklausomybė nuo pH – daugiau cholesterolio uogų išspaudos suriša prie pH 7, mažiau – prie pH 2. Tai leidžia daryti išvadą, kad virškinimo metu daugiau cholesterolio yra surišama plonojoje žarnoje, o ne skrandyje.
3. Uogų išspaudos pasižymi baltymų surišimo pajėgumu, ekstrakcija CO_2 dujomis ir etanoliu sumažino baltymų surišimo gebą visoms uogų išspaudoms.
4. Įvertinus fizikochemines tirtų bruknių, juodųjų serbentų, spanguolių ir šaltalankių išspaudų savybes galime teigti, kad išspaudos pasižymi hipoglikeminėmis ir hipolipideminėmis savybėmis.

Literatūros sąrašas

1. X. Luo, Q. Wang, B. Zheng, L. Lin, B. Chen, Y. Zheng, J. Xiao // Hydration properties and binding capacities of dietary fibers from bamboo shoot shell and its hypolipidemic effects in mice, Food and Chemical Toxicology, 2017, 109, 1003-1009.
2. S. Hussain, I. Joudu, R. Bhat // Dietary Fiber from Underutilized Plant Resources – A Positive Approach for Valorization of Fruit and Vegetable Wastes, Sustainability, 2020, 12(13), 5401.
3. A. Yadav, K. Yadav and K. K. Dubey // Refining Biomass Residues for Sustainable Energy and Bioproducts, Elsevier Inc., 2020.
4. M. Ma, T. Mu // (2016). Effects of extraction methods and particle size distribution on the structural, physicochemical, and functional properties of dietary fiber from deoiled cumin, Food Chemistry, 2020, 194, 237–246.
5. R. Martínez, P. Torres, M. A. Meneses, J. G. Figueroa, J. A. Pérez-Álvarez, M. Viuda-Martos // Chemical, technological and in vitro antioxidant properties of mango, guava, pineapple and passion fruit dietary fibre concentrate, Food Chemistry, 2012, 135(3), 1520-1526.
6. N. Zhang, C. Huang, S. Ou // In vitro binding capacities of three dietary fibers and their mixture for four toxic elements, cholesterol, and bile acid, Journal of Hazardous Materials, 2011, 186(1), 236–239.
7. C. He, I. Sampers, K. Raes // Dietary fiber concentrates recovered from agro-industrial by-products: Functional properties and application as physical carriers for probiotics, Food Hydrocolloids, 2021, 111, 106175.
8. M. A. Bhutkar, S. D.Bhinge, D. S.Randive, G. H.Wadkar // Hypoglycemic effects of Berberis aristata and Tamarindus indica extracts in vitro, Bulletin of Faculty of Pharmacy, Cairo University, 2017, 55 (1), 91-94.

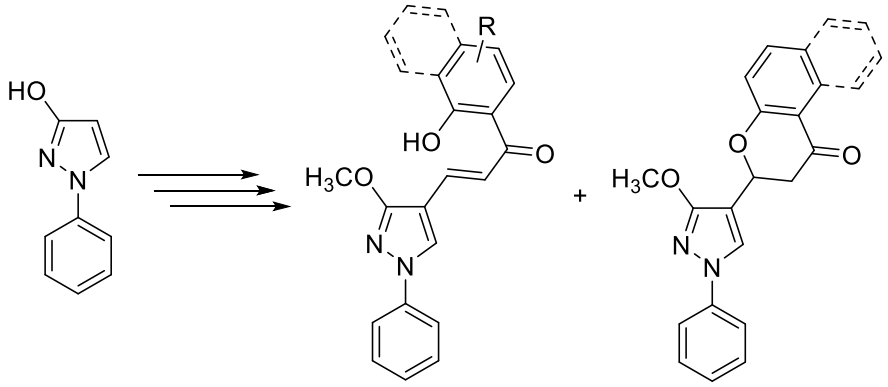
FUNKCIONALIZUOTŲ CHALKONO DARINIŲ, TURINČIŲ 1-FENILPIRAZOLO PAGRINDĄ, SINTEZĖ IR TYRIMAI

Ineta Meldaikytė[1*], Eglė Arbačiauskienė[1], Vilija Kederienė[1]

[1] Organinės chemijos katedra, Kauno technologijos universitetas, Kaunas, Lietuva
**ineta.meldaikyte@ktu.edu*

Pirazolo dariniai pasižymi antibakteriniu, priešuždegiminiu, prieštuberkulioziniu, priešvėžiniu, priešgrybeliniu, antikonvulsiniu, antivirusiniu poveikiu [1]. Chalkonai laikomi flavonoidų ir izoflavonoidų pirmtakais. Chemiškai, chalkonai sudaryti iš flavonoidų atviros grandinės [2]. Flavono ir chalkono dariniai turi platų biologinių savybių spektrą, pasižymi antioksidaciniu, priešvėžiniu, priešuždegiminiu, antibakteriniu, prieštuberkulioziniu poveikiu [3, 4]. Be to, chalkonai turi įvairų pritaikymą kosmetikos bei pesticidų pramonėje [5].

Šio tyrimo metu siekta susintetinti naujus chalkono ir flavono darinius, kurie savo struktūroje turėtų pirazolo fragmentą bei ištirti jų biologines savybes.



10 pav. Tyrimų metu gauti chalkono ir flavono dariniai

Pradžioje atlikta pirazolo alkilinimo reakcija: 1-fenil-1*H*-pirazol-3-oliui reaguojant su metiljodidu, kaip alkilinimo agentu, gautas 1-fenil-3-metoksi-1*H*-pirazolas. Tuomet, alkilintą pirazolą veikiant *Vilmeier-Haack* kompleksu, gautas 1-fenil-3-metoksi-1*H*-pirazolo-4-karbaldehidas, iš kurio kondensacijos reakcijų metu gauti tiksliniai chalkono ir flavono dariniai.

Atlikus DPPH antioksidacinį tyrimą, nustatyta, kad geriausiu antioksidaciniu poveikiu, iš susintetintų junginių, pasižymėjo (*E*)-1-(1-hidroksinaftalen-2-il)-3-(3-metoksi-1-fenil-1*H*-pirazol-4-il)prop-2-en-1-onas. Ištyrus naujai susintetintų junginių antibakterinį aktyvumą, nustatyta, kad geriausiu aktyvumu pasižymėjo 3-(3-metoksi-1-fenil-1*H*-pirazol-4-il)-2,3-dihidro-1*H*-benzo[*f*]chromen-1-onas prieš *E. coli* ir *R. radiobacter* bakterijų rūšis.

Literatūros sąrašas

1. M. J. Naim *et al* // Current status of pyrazole and its biological activities, 2016, **8**, 1, 2-17.
2. S. Syam *et al* // Synthesis of chalcones with anticancer activities, 2012, **17**, 6, 6179-6195.
3. M. Singh *et al* // Flavones: an imprtant scaffold for medicinal chemistry, 2014, **84**, 12, 206-239.
4. A. Ashok *et al* // Synthesis of benzoxazepine derivatives from pyrazole-chalcone via a simple and convenient protocol using basic alumina as solid support, 2018, **63**, 2, 3983-3987.
5. Y. Köysal *et al* // Crystal structure of 3-(4-methoxyphenyl)-1-(4- methylphenyl)prop-2-en-1-one, $C_{17}H_{16}O_2$, 2017, **232**, 4, 593-594.

IDENTIFICATION OF INDUCIBLE GENE EXPRESSION SYSTEM FROM *BACILLUS MEGATERIUM* THAT RESPONDS TO *p*-COUMARIC ACID

Ingrida Kutraite, Ernesta Augustiniene, Egle Valanciene, and Naglis Malys

Bioprocess research center, Faculty of Chemical Technology, Kaunas University of Technology, Radvilėnų pl. 19, Kaunas LT-50254, Lithuania
E-mail: *ingrida.kutraite@ktu.lt*

Introduction

Phenolic acids are known as secondary metabolites found in plants and fungi, molding one of the largest groups of phenolic compounds. Due to the phenolic group present in their structure, they manage to eliminate free radicals and not only are characterized as health-promoting substances, but they are also widely applied in pharmaceutical, food, cosmetic, and chemical industries [1]. Only small quantities of phenolic acids are obtained from natural sources, they are mostly synthesized chemically. By applying alkaline hydrolysis, they can be extracted from agro-industrial and food processing by-products, which are a rich source of bound phenolic acids [2], contributing to the utilization and recycling of waste. Moreover, the use of genetically modified microorganisms enables to obtain phenolic acids by similar reactions that occur in the plants [1].

Generally, the detection and analysis of phenolic acids are performed using such methods as chromatography, capillary electrophoresis, UV spectroscopy, nuclear magnetic resonance spectroscopy, or various biosensors (electrochemical, electrical, optical, and piezoelectric) [1, 3]. However, if there is a need to detect phenolic acids at the single-cell level, genetically encoded biosensors surpass these methods [4]. Such biosensors transduce the concentration of the molecule of interest into a detectable signal and enable the high-throughput screening of large libraries of genetically diverse variants [5]. The application of genetically encoded biosensors enables to optimize the product yield and monitor the presence of specific metabolites in a real-time [1].

Development of genetically encoded biosensor usually requires transcription factor (TF)-based inducible gene expression system that responds to the specific compound, as for example phenolic acid [1]. TF modulates RNA polymerase (RNAP) by disconnecting or binding to the DNA in its binding site, which is usually located in the promoter region of the structural genes and ultimately activating or repressing the expression of the specific genes, therefore they are called activator- or repressor- type transcription factors, respectively [6].

Relatively many biosensors for the detection of phenolic acids exist, providing dynamic ranges from 1- to 200-fold [1]. For instance, the biosensor for detection of vanillic acid was developed and demonstrated a 14-fold dynamic range with 1 mM vanillic acid, applying *Caulobacter crescentus* VanR-VanO system in *E. coli* with high specificity and sensitivity, with only minimal response to structurally similar pathway intermediates [7]. Moreover, an inducible system based on TF known as FerC, inserted into *E. coli*, demonstrated a 26,2-fold dynamic range with 1 mM ferulic acid, although this biosensor was induced with other phenolic acids, such as sinapic, umbellic, and iso-ferulic acids [8]. However, there is a need to obtain universal and specific biosensors to detect various phenolic acids.

The aim of this study was to identify an inducible gene expression system from *Bacillus megaterium* DSM 319 that responds to *p*-coumaric acid and apply it in the development of a biosensor.

Results and discussion

The potential inducible gene expression system that can respond to *p*-coumaric acid was predicted in *Bacillus megaterium* DSM 319, as described previously [9]. This system (Figure 1, A, B), consisting of transcription factor PadR and promoter P_{padC}, abbreviated as *Bm*PadR/P_{padC}, was used to build plasmid-based constructs pIK010 and pIK008 with red fluorescent protein reporter and subsequently develop *E. coli*-based biosensor. The construct pIK010 contained *padR* and P_{padC}, and the construct pIK008 contained only the P_{padC}, verifying that the system is induced specifically by this TF.

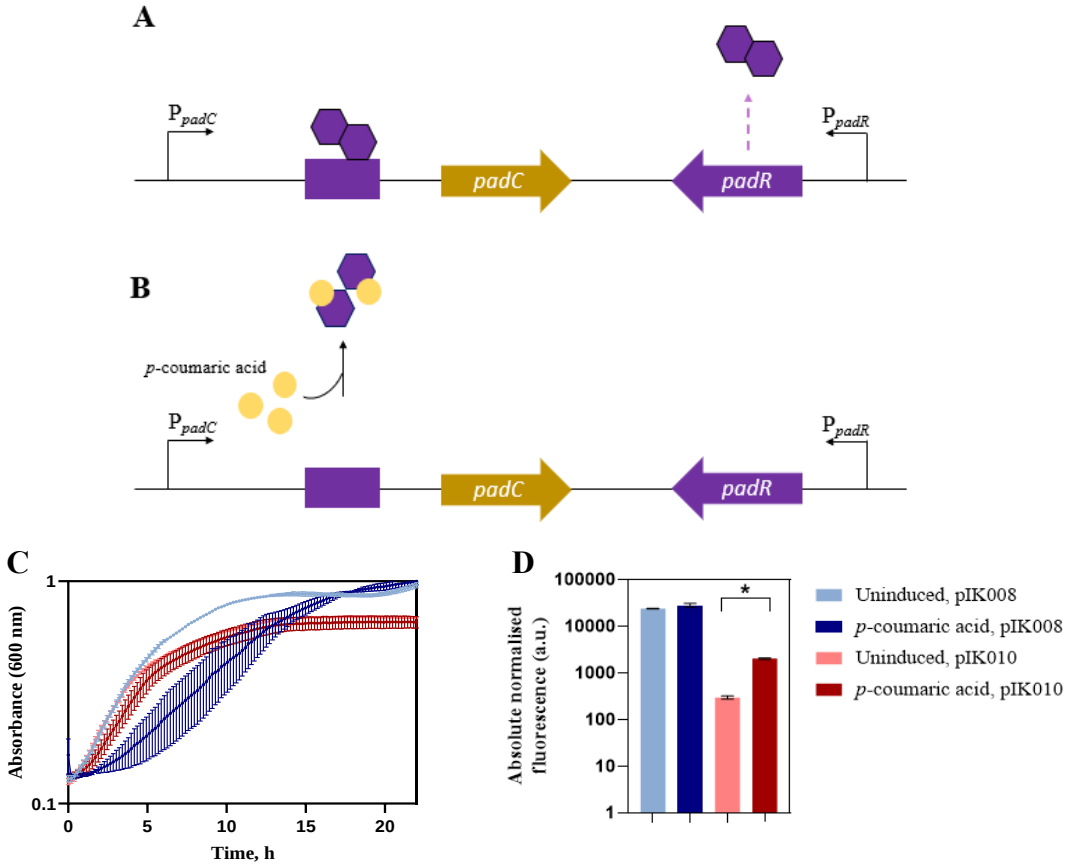


Fig. 1. The results of *E. coli* Top10 harboring biosensor construct pIK010, based on inducible system *Bm*PadR/P_{padC}. A – *Bm*PadR/P_{padC} inducible gene expression system from *Bacillus megaterium* DSM 319, repressed; padC – phenolic acid decarboxylase, padR – transcriptional regulator of the *padC* gene, B – *Bm*PadR/P_{padC} inducible gene expression system, activated with *p*-coumaric acid, C – absorbance of the *E. coli* Top10 cells, containing pIK008 or pIK010 constructs at 600 nm, representing logarithmically growing cells, D – absolute normalized fluorescence of the *E. coli* Top10 cells harboring pIK008 or pIK010 constructs, using 585 nm as excitation wavelength and 620 nm as emission wavelength, 6 hours after the inducer was added, concentration of *p*-coumaric acid was 5 mM. Error bars represent the standard deviation of three biological replicates, *p<0,0001, unpaired two-tailed *t*-test.

By using a multiwell plate reader Tecan Infinite 200 Pro (Grödig, Austria) the response of the developed biosensors to *p*-coumaric acid was investigated. The cells were grown in the 96-well black plate (Corning Incorporated, Kennebunk, USA), and the absorbance and fluorescence outputs were measured. Results indicate that *E. coli* cells containing the pIK008 construct did not demonstrate induction effects after the addition of 5 mM *p*-coumaric acid, and absolute normalized fluorescence values constitutively reached up to 30 000 arbitrary units (A.U.) (Figure 1, D).

Experiments also revealed that *p*-coumaric acid possesses bacterial growth-inhibiting properties (Figure 1, C). However, the experiments with a TF-containing construct pIK010 represent that in the absence of *p*-coumaric acid, PadR acts as a repressor by attaching to its DNA-binding site, located in the *padC* promoter region and, therefore, inhibits the binding of RNAP, subsequently inhibiting the expression (Figure 1, A, D). In the presence of *p*-coumaric acid, which binds to PadR and changes its conformation, the dissociation of it from the P_{padC} occurs, and de-repression of the inducible system is observed (Figure 1, B, D). Such results indicate the need to modify this biosensor to reach the same induction value as in the constitutively not repressed biosensor.

Subsequently, the *p*-coumaric acid-inducible and *Bm*PadR/P_{padC}-system-based whole-cell biosensor was further characterized by evaluating its response to a range of different *p*-coumaric acid concentrations. The results indicate that the developed whole cell-biosensor responds to the presence of *p*-coumaric acid in a concentration-dependent manner. It exhibits more than a 6-fold dynamic range and a fluorescence output increase of more than 1700 A.U. 6 hours after addition of 5 mM *p*-coumaric acid (Figure 2).

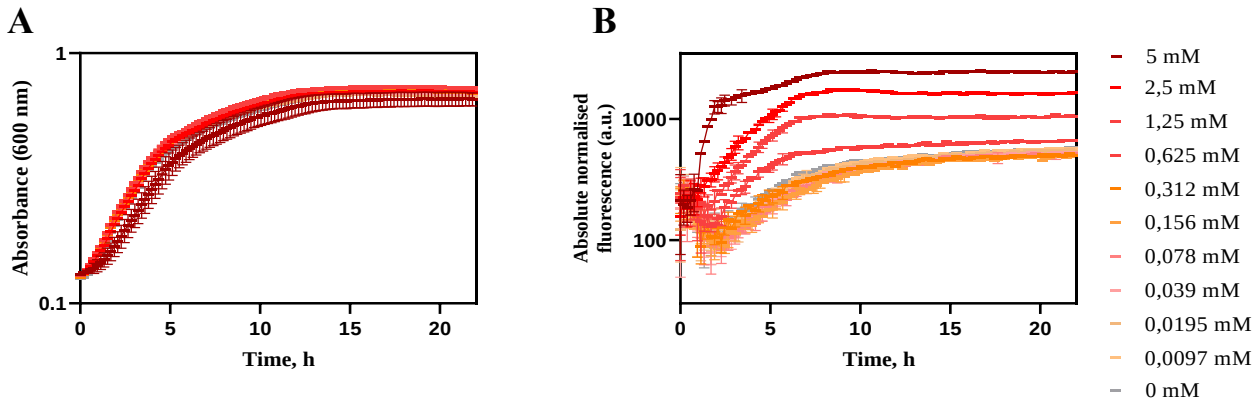


Fig. 2. *E. coli* Top10 cells harboring pIK010 construct. A - absorbance of bacteria with different concentrations of *p*-coumaric acid at 600 nm, representing logarithmically growing cells, B – absolute normalized fluorescence with various concentrations of *p*-coumaric acid, using 585 nm as excitation wavelength and 620 nm as emission wavelength. Error bars represent the standard deviation of three biological replicates.

Since the expression of PadR seems to be constitutive [10] partially impairing flexibility to fine-tune the inducible gene expression, the optimization of expression strength of such a transcriptional regulator can significantly improve the dynamic range of this type of biosensor [9]. Notably, a 130-fold induction has been achieved with 1 mM *p*-coumaric acid in *E. coli* by modifying the ribosome binding site.

Conclusions

1. The *p*-coumaric acid-inducible gene expression system was identified in *Bacillus megaterium* DSM 319.
2. *Bm*PadR/P_{padC}-inducible system-based whole-cell biosensor was developed.
3. Developed biosensor responds to the presence of *p*-coumaric acid in a concentration-dependent manner.

4. *Bm*PadR/P_{padC} system-based biosensor exhibits more than 6-fold dynamic range and the increase in output of more than 1700 fluorescence A.U. in the presence of 5 mM of *p*-coumaric acid.

Acknowledgements

This research was funded by the European Regional Development Fund (project no. 01.2.2-LMT-K-718-02-0023) under grant agreement with the Research Council of Lithuania (LMTLT).

References

1. Valanciene, E., Jonuskiene, I., Syrpas, M., Augustiniene, E., Matulis, P., Simonavicius, A., Malys, N. Advances and prospects of phenolic acids production, biorefinery and analysis. *Biomolecules*, 2020, 10, 6, 874.
2. Mingfu, L., Zhuan, J., Guangcong, W., Shuangfei, W., Douyong, M. Enhancing isolation of *p*-coumaric and ferulic acids from sugarcane bagasse by sequential hydrolysis. *Chemical Papers,* 2020, 74, 499–507.
3. Stalikas, C.D. Extraction, separation and detection methods for phenolic acids and flavonoids. *Separation Science*, 2007, 30, 18, 3268-95.
4. Bervoets, I., Charlier, D. Diversity, versatility and complexity of bacterial gene regulation mechanisms: opportunities and drawbacks for applications in synthetic biology. *FEMS Microbiology Reviews,* 2019, 43, 4, 304-339.
5. Alvarez-Gonzalez, G., Dixon, N. Genetically encoded biosensors for lignocellulose valorization. *Biotechnology for Biofuels,* 2019, 12, 246.
6. De Paepe, B., Peters, G., Coussement, P., Maertens, J., De Mey, M. Tailor-made transcriptional biosensors for optimizing microbial cell factories. *Industrial Microbiology and Biotechnology*, 2017, 44, 4, 623–645.
7. Kunjapur, A. M., Prather, K. L. J. Development of a vanillate biosensor for the vanillin biosynthesis pathway in *E. coli*. *ACS Synthetic biology,* 2019, 8, 9, 1958-1967.
8. Machado, L. F. M., Dixon, N. Development and substrate specificity screening of an *in vivo* biosensor for the detection of biomass derived aromatic chemical building blocks. *Chemical Communications*, 2016, 52, 11402-11405.
9. Siedler, S., Khatri, N. K., Zsohár, A., Kjærbølling, I., Vogt, M., Hammar, P., Joensson, H. N. Development of a bacterial biosensor for rapid screening of yeast *p*-coumaric acid production. *ACS Synthetic Biology*, 2017, 6, 10, 1860-1869.
10. Tran, N. P., Gury, J., Dartois, V., Nguyen, T. K. C., Seraut, H., Barthelmebs, L., Gervais, P., Cavin, J. Phenolic acid-mediated regulation of the *padC* gene, encoding the phenolic acid decarboxylase of *Bacillus subtilis*. *Journal of Bacteriology,* 2008, 190, 9, 3213-3224.

IDENTIFICATION OF INDUCIBLE GENE EXPRESSION SYSTEM FROM *BACILLUS MEGATERIUM* THAT RESPONDS TO *p*-COUMARIC ACID

Summary

Phenolic acids are prominent for a multitude of antioxidant, antimicrobial, and health-promoting activities. These acids are therefore intensively utilized worldwide in various industries, such as food, pharmaceutical, chemical, dye, and cosmetic. The global market and production rates of phenolic acids increase annually, and there is a need to develop efficient and powerful analysis tools to detect them. Since phenolic acids in plants are usually found linked to proteins, glucose, cellulose, or terpenes through ester, ether, or acetal bonds, their analysis is even more complicated. Various methods are applied to detect them, although they are complex, time-consuming, and require specialized equipment and skills. However, a reasonable choice for the analysis of phenolic acids could be genetically encoded biosensors, which manage to detect various molecules readily and simply using specifically designed microbial cells. We provide the identification and characterization of *p*-coumaric acid-inducible and *Bm*PadR/P_{padC}-system-based whole-cell biosensor, which was shown to be induced by *p*-coumaric acid and respond to it in a concentration-dependent manner.

ETERINIŲ ALIEJŲ POVEIKIS FITOPATOGENINIŲ GRYBŲ AUGIMUI

Justina Kaminskaitė*, Renata Žvirdauskienė , Renata Baranauskienė

Maisto mokslo ir technologijos katedra, Kauno technologijos universitetas, Kaunas, Lietuva
justina.kaminskaite@ktu.edu

Fusarium spp. ir jų antrinių metabolitų mikotoksinų buvimas javų pasėliuose yra rimta žemės ūkio problema, nes didėja grūdų derliaus nuostoliai ir prastėja gaunama produkcija. Augalų apsaugai tinkančių cheminių priemonių naudojimo mastus stengiamasi mažinti, nes jie veikia ne tik žalingus organizmus, bet gali daryti poveikį aplinkai bei žmonių sveikatai [1]. Iš skirtingų augalų ar žolelių gauti eteriniai aliejai (EA), dėl plataus spektro įvairių cheminių junginių, turi daug naudingų savybių, įskaitant ir fungicidinį poveikį, todėl gali būti perspektyvia pelėsinių grybų slopinimo alternatyva [2].

Darbo tikslas – Ištirti eterinių aliejų įtaką *Fusarium* spp. grybų micelio augimui *in vitro*, naudojant difuzijos į agarą metodą, vertinant juos pagal atsparumo koeficiento (AK) jautrumo skalę: AK<3 - jautrūs izoliatai; AK=3-20 - vidutiniškai atsparūs izoliatai; AK=20-100 - labai atsparūs izoliatai. Pasirinkti du varpų fuzariozės sukėlėjai – *F. graminearum* ir *F. culmorum*, išskirti iš skirtingų augalų šeimininkų (18P, 21P, 23P, 24P, 29P). Tyrime naudoti EA išskirti hidrodistiliacijos metodu, naudojant Clevenger tipo aparatą, iš kmynų (*Carum carvi*), šalavijų (*Salvia officinalis* L.) ir pušų (*Pinus sylvestris*) augalinės žaliavos. Kokybinė ir kiekybinė EA sudėtis tirta GC-FID ir GC-TOF/MS metodais.

EA fungicidinį aktyvumą lemia jų sudėtyje esantys bioaktyvūs junginiai. Nustatyti pagrindiniai kmynų EA komponentai yra limonenas (35,9 %) ir karvonas (57,6 %), šalavijų: eukaliptolis (8,6 %), cis-tujonas (29,6 %), trans-tujonas (14,4 %) ir kamparas (21,7 %) bei pušų: α-pinenas (42,2 %), γ-3-karenas (38,9 %) ir limonenas (4,5 %).

Nustatyta kad šalavijų EA slopino *F. graminearum* ir *F. culmorum* micelio augimą nuo 500 ppt koncentracijos, tiriamų grybų AK kito nuo 9,91 (18P) iki 16,46 (23P), tuo tarpu esant 3000 ppt pasiektas didžiausias grybų micelio augimo slopinimas – tiriamų grybų AK kito nuo 49,7 (23P) iki 61,86 (24P). Kmynų EA pasižymėjo didžiausiu fungicidiniu slopinimu: nors 125 ppt rodė nežymų slopinimą, esant 500 ppt AK kito nuo 18,60 (23P) iki 51,72 (21P), o 3000 ppt visiškai slopino visų tirtų *Fusarium* spp. grybų micelio augimą. Pušų EA pasižymėjo mažiausiu fungicidiniu slopinimu, esant 3000 ppt koncentracijai, tiriamų grybų AK kito nuo 13,17 (21P) iki 33,54 (23P).

Apibendrinant, galima teigti, kad visi tirti EA pasižymėjo fungicidiniu poveikiu prieš *Fusarium* spp. Kmynų EA buvo pats efektyviausias, tai gali būti siejama su pagrindinių komponentų limoneno ir karvono bioaktyvumu. Šalavijų EA taip pat buvo pakankamai aktyvus, tuo tarpu pušų EA mažiausiai slopino *Fusarium* spp. micelio augimą.

1. ASAM, Stefan; HABLER, Katharina; RYCHLIK, Michael. Fusarium mycotoxins in food. In: *Chemical Contaminants and Residues in Food*. Woodhead Publishing, 2017. p. 295-336. https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/B978008100674000014X#bib461
2. KUMAR, Peeyush, et al. Antifungal efficacy of plant essential oils against stored grain fungi of *Fusarium* spp. *Journal of food science and technology*, 2016, 53.10: 3725-3734. https://pubmed.ncbi.nlm.nih.gov/28017987/

Skaidulinių medžiagų ekstrakcijos iš ryžių SĖLENŲ metodų palyginamasis įvertinimas

Kristina Valentavičiūtė[1*], Daiva Žadeikė[1], Joana Bendoraitienė[2], Elena Bartkiene[3], Gražina Juodeikienė[1]

[1] Maisto mokslo ir technologijos katedra, Cheminės technologijos fakultetas, Kauno technologijos universitetas, Kaunas, Lietuva
[2]Polimerų chemijos ir technologijos katedra, Cheminės technologijos fakultetas, Kauno technologijos universitetas, Kaunas, Lietuva
[3]Maisto saugos ir kokybės katedra, Veterinarijos akademija, Lietuvos sveikatos mokslų universitetas, Kaunas, Lietuva
el. paštas kristina.valentaviciute@ktu.edu

Įvadas

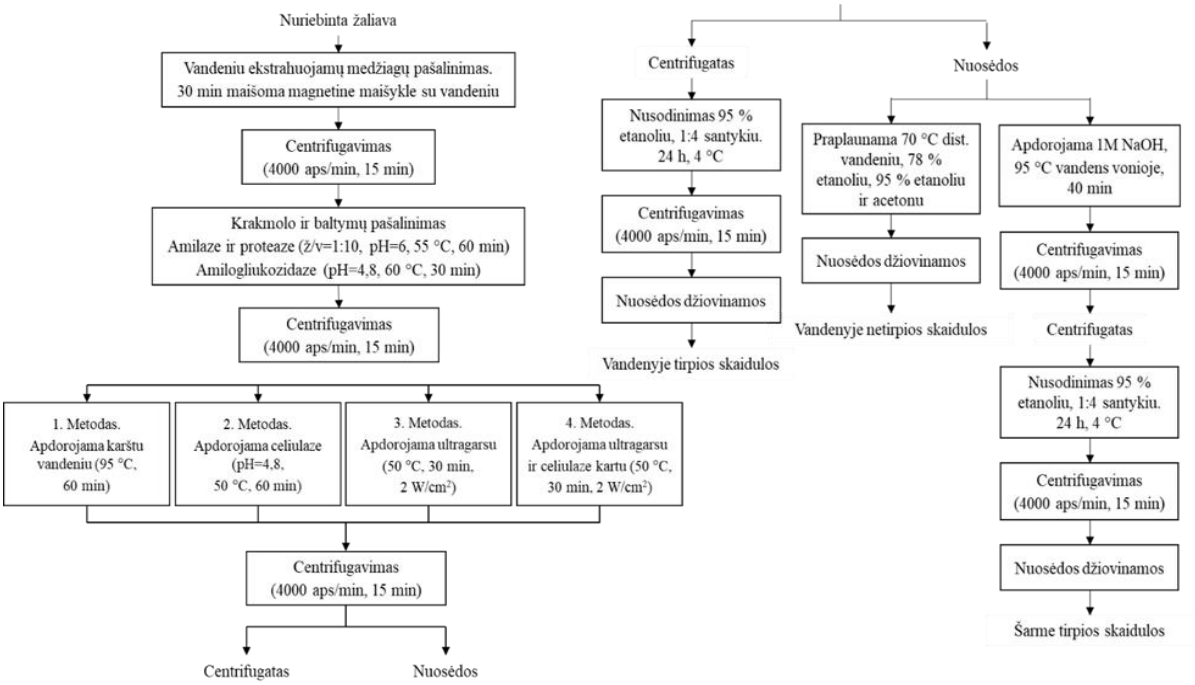
Šio darbo tikslas – plėtoti grūdų perdirbimo antrinių maisto žaliavų valorizacijos į biologiškai vertingus komponentus technologijas, įvertinant jų galimą panaudojimą funkcinių maisto produktų gamybai. Pagrindinis tyrimo objektas – ryžių sėlenos (RS), kuriose yra natūralių vertingų funkcionaliųjų komponetų, tokių kaip maistinės skaidulos [1]. Šios medžiagos pagal tirpumą vandenyje skirstomos į tirpiąsias ir netirpiąsias. Tirpiąsias skaidulines medžiagas sudaro vandenyje tirpūs polisacharidai: pektinai, β-gliukanai, dervos ir kai kurios hemiceliuliozės. Netirpiųjų skaidulinių medžiagių pagrindiniai komponentai yra celiuliozė, hemiceliuliozė ir ligninas [2–3]. Maistinės skaidulos yra pagrindiniai augalų ląstelių sienelių komponentai, kurie yra nehidrolizuojami žmogaus virškinimo trakto fermentų, tačiau gali būti iš dalies suskaidomi storajame žarnyne gaubtinės žarnos mikrofloros [4]. Tirpiosios skaidulos didina sotumo jausmą, mažina glikemijos indeksą, o netirpiųjų skaidulų komponentai padeda gerinti žarnyno veiklą ir palaikyti jo mikroflorą, padidina išmatų tūrį [5].

Tyrimui atlikti ryžių sėlenos (RS) išfrakcionuotos sietais į dvi 315–500 µm ir >500 µm dydžio dalelių frakcijas ir įvertinta jų cheminė sudėtis (žr. 1 lentelė). Darbe analizuotas skirtingų žaliavos apdorojimo būdų (ekstrakcijos karštu vandeniu, hidrolizės celiulaze, ekstrakcijos ultragarsu ir kombinuoto metodo, veikiant celiulaze ir ultragarsu) efektyvumas vandenyje tirpių (TSK) ir netirpių (NSK) bei šarmuose tirpių (ŠTSK) skaidulų išgavimui iš ryžių sėlenų pagal schemą, pateiką 1 paveiksle. Taip pat vertinta ekstrakcijos sąlygų įtaka SK mikrostruktūros ir funkcinių savybių pokyčiams.

1 lentelė. Ryžių sėlenų pagrindiniai cheminės sudėties komponentai (g/100 g)

Žaliava	Krakmolas	Riebalai	Baltymai	Pelenai	TSK	NSK	BSK
RS_N	39,24±0,97	4,97±0,13	18,35±0,52	4,98±0,42	6,68±0,05	25,78±0,08	32,46±0,03
$RS_{315-500}$	36,23±0,99	3,51±0,01	17,02±0,02	4,73±0,44	6,46±0,07	32,05±0,05	38,51±0,06
$RS_{>500}$	30,01±0,87	5,30±0,11	17,52±0,26	4,52±0,25	7,48±0,02	35,17±0,19	42,65±0,12

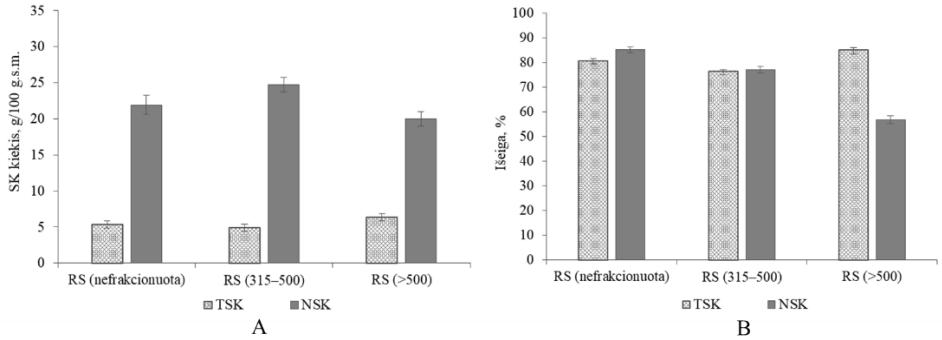
Čia *N* – nefrakcionuota; *315, 500* – atitinkamo dalelių dydžio (µm) žaliavos frakcijos;
TSK – vandenyje tirpios skaidulinės medžiagos; *NSK* – vandenyje netirpios skaidulinės medžiagos; *BSK* – bendras SK kiekis.



1 pav. Žaliavos apdorojimo, skaidulinių medžiagų ekstrakcijos metodų ir išskyrimo schema [6]

Rezultatai ir jų aptarimas

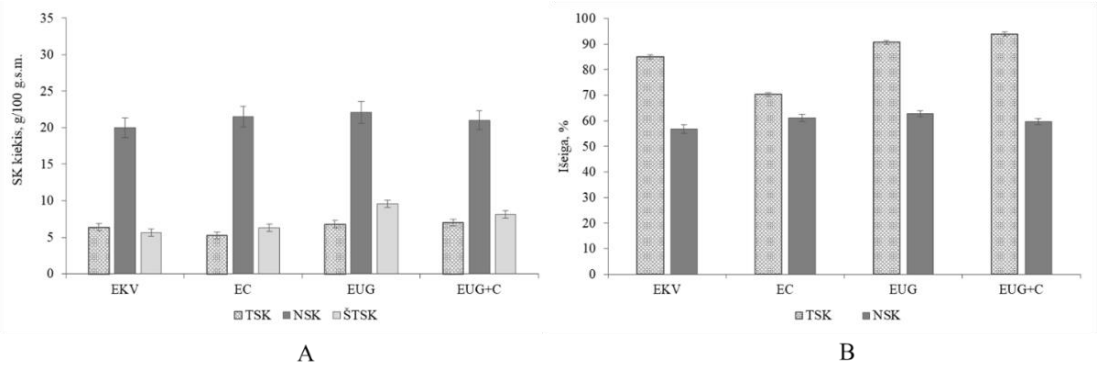
Taikant ekstrakciją karštu vandeniu (žr. 2 pav., A), iš $RS_{>500\ \mu m}$ frakcijos išekstrahuota 15,4 % didesnis tirpiųjų skaidulinių medžiagų (TSK) kiekis, bet 8,9 % mažesnis netirpiųjų skaidulinių medžiagų (NSK) kiekis, lyginant su nefrakcionuota žaliava (atitinkamai 6,36 ir 19,98 g/100 g s.m.). Tuo tarpu iš $RS_{315\text{-}500\ \mu m}$ frakcijos išekstrahuota 8,4 % mažiau TSK, bet 11,2 % daugiau NSK, lyginant su nefrakcionuotomis RS (atitinkamai 4,93 ir 24,71 g/100 g s.m.). Analogiškos tendencijos gautos, vertinant skaidulinių medžiagų išgavimo efektyvumą (žr. 2 pav., B). Lyginant su SK kiekiais nefrakcionuotoje žaliavoje, iš $RS_{>500\ \mu m}$ frakcijos išgauta 4,5 % daugiau TSK (išeiga 85,07 %) ir 28,3 % mažiau NSK (išeiga 56,81 %), o iš smulkiosios frakcijos išgauta 4,2 % mažiau TSK (išeiga 76,32 %) ir 8,0 % NSK (išeiga 77,09 %). Tolimesniems tyrimams pasirinkta $RS_{>500\ \mu m}$ frakcija su didesniu TSK kiekiu.



2 pav. TSK ir NSK kiekiai (A) ir išeigos (B) išgauti iš nuriebintų ryžių sėlenų, taikant ekstrakciją karštu vandeniu

Palyginamasis skirtingų ekstrakcijos metodų tirpiosioms skaidulinėms medžiagoms išgauti įvertinimas. Tyrimo rezultatai rodo (žr. 3 pav.), kad mažiausias TSK kiekis ir išeiga (atitinkamai 5,26 g/100 g s.m. ir 70,31 %) gauti, po RS hidrolizės celiulaze (EC ekstrakcija).

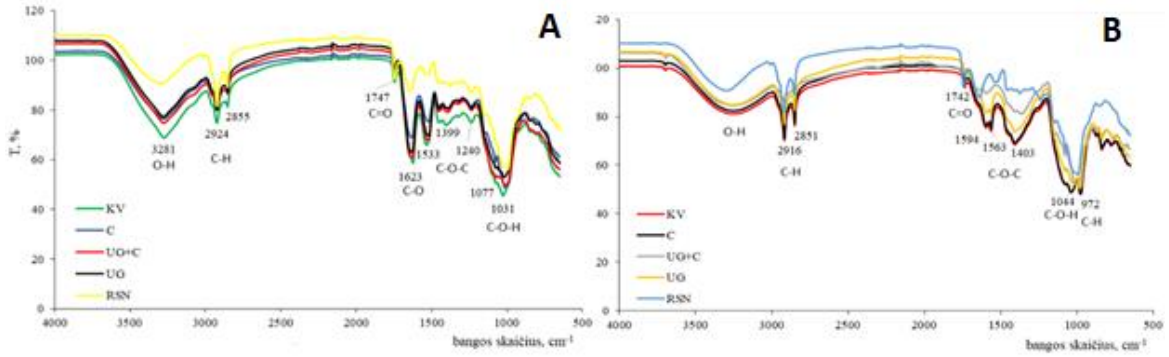
Didesnė TSK išeiga gauta, ekstrahuojant karštu vandeniu (EKV, 85,07 %). Tačiau šiuo metodu išgauta mažiausiai šarme tirpių (ŠTSK) ir vandenyje netirpių (NSK) skaidulinių medžiagų (atitinkamai 5,65 ir 19,98 g/100 g s.m), o jų išeiga sudarė 56,81 % nuo NSK kiekio žaliavoje. Taikant ekstrakciją ultragarsu (UG) ir kombinuotą ekstrakciją (hidrolizė celiulaze ir UG), NSK išeigos svyravo ribose 59,77–62,81 %. Didžiausi ŠTSK ir NSK kiekiai išgauti, taikant EUG (atitinkamai 9,58 ir 22,09 g/100 g s.m.).



3 pav. Skirtingų ekstrakcijos metodų įtaka vandenyje tirpių (TSK) ir netirpių (NSK) skaidulų bei šarmuose tirpių (ŠTSK) skaidulų kiekiui (A) ir išeigai (B) iš nuriebintų ryžių sėlenų. EKV – ekstrakcija karštu vandeniu, EC – ekstrakcija apdorojant celiulaze, EUG – ekstrakcija apdorojant ultragarsu, EUG+C – ekstrakcija apdorojant ultragarsu ir celiulaze

TSK efektyviam išgavimui gali būti taikoma ekstrakcija ultragarsu ar kombinuotas metodas, kurių efektyvumas sudarė, atitinkamai 90,64 ir 93,85 %. Nors kombinuotas ekstrakcijos metodas (UG+C) yra efektyvesnis TSK išeigos atžvilgiu, tačiau mėginio paruošimo procedūra užima žymiai ilgesnį laiką, lyginant su EUG. Apibendrinant gautus duomenis, ekstrakcija ultragarsu gali būti rekomenduojama tirpiųjų skaidulinių medžiagų gamybai arba išgavimui iš ryžių sėlenų, nes per trumpesnį laiką ir žemesnėje temperatūroje išekstrahuojama didesni SK medžiagų kiekiai, lyginant su kitais metodais.

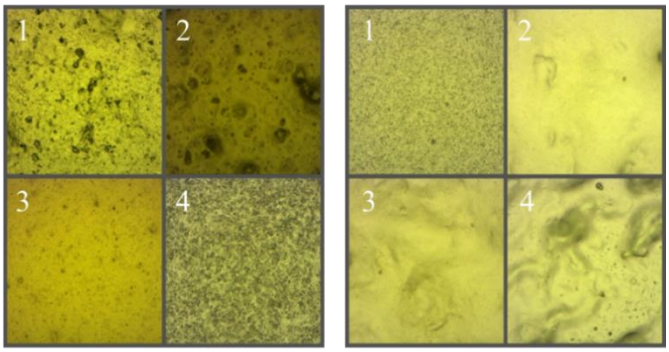
Ekstrakcijos sąlygų įtaką SK funkcinių grupių pokyčiams vertinta infraraudonųjų spindulių spektrofotometru. Gauti FT-IR spektrai turi 3 charakteringas sritis: 3000–3700 cm^{-1}, 1500–1770 cm^{-1} ir 950–1200 cm^{-1}, kuriose užfiksuoti įvairių funkcinių grupių (O-H, C-H, C=O, C-O, C-O-C) virpesiai yra būdingi polisacharidų struktūrai (žr. 4 pav.).



4 pav. FT-IR spektrai vandenyje tirpių (A) ir šarme tirpių (B) skaidulinių medžiagų, gautų iš nuriebintų ryžių sėlenų skirtingais ekstrakcijos metodais: KV – ekstrakcija karštu vandeniu; C – hidrolizuoti celiulaze; UG+C – ekstrakcija ultragarsu ir celiulaze; UG – ekstrakcija ultragarsu. RSN – nuriebintos ryžių sėlenos; T – elektromagnetinės spinduliuotės pralaidumas

Gauti rezultatai rodo, kad didžiausią įtaką tarpmolekulinių ryšių virpesiams turėjo ekstrakcija karštu vandeniu, mažiausia įtaka pasižymėjo žaliavos apdorojimas ultragarsu. Charakteringi funkcinių grupių virpesiai ties 1200–1000 cm^{-1} parodė, kad vandenyje tirpių skaidulų mėginiuose buvo piranozės žiedų liekanų, o šarmuose tirpių skaidulų mėginiuose – furanozės liekanų.

Mikrostruktūros pokyčių analizė. Mikroskopinių vaizdų, gautų optiniu mikroskopu, analizė parodė, kad ekstrakcijos metodas turi įtakos išskirtų skaidulinių medžiagų mikrostruktūrai porėtumui, dalelių dydžiui ir paviršiui (žr. 5 pav.). Vertinant gautus rezultatus, nustatyta, kad didžiausias dalelių paviršiaus plotas ir daugybė mažų porų susidarė TSK mėginyje po EUG ir ŠTSK mėginyje po EKV. Didžiausiu porų dydžiu, dėl kurių mikrostruktūroje susidarė gilūs tusčiaviduriai dariniai, pasižymėjo TSK mėginys po EC ir ŠTSK mėginys po EUG. SK mėginiuose po kombinuoto metodo pritaikymo, gautos mažo paviršiaus ploto dalelės, o pluošto struktūra turėjo mažiausiai paviršiaus nelygumų, lyginant su kitais mėginiais. Panašus poveikis SK pluošto struktūrai susidarė ŠTSK mėginyje paveiktame celiulazės. EKV poveikis lėmė susidariusius paviršiaus pažeidimus ir porėtą stuktūrą TSK mėginyje.



A B

5 pav. Tirpių vandenyje (A) ir šarme tirpių (B) SK, gautų iš nuriebintų ryžių sėlenų skirtingais ekstrakcijos metodais, analizė optiniu mikroskopu. Didinimas 100x. Mėginiai: 1 – EKV, 2 – EC, 3 – EUG+C, 4 – EUG

SK funkcinių savybių pokyčiai, taikant skirtingus ekstrakcijos būdus. Išskirtų skaidulų funkcinės savybės gali būti siejamos su jų mikrostruktūros ypatumais (porėtumu, dalelių dydžiu ir paviršiaus plotu). Porėta struktūra ir didesnis dalelių dydis lėmė didžiausią vandens įgėrimo (VĮI) ir brinkimo galios (BG) vertes TSK mėginiuose po ekstrakcijos karštu vandeniu (žr. 2 lentelė). Didžiausios aliejaus įgėrimo (AĮI), VĮI ir BG vertės nustatytos ŠTSK mėginio po ekstrakcijos ultragarsu. Didžiausiu tirpumu vandenyje pasižymėjo TSK mėginys po ekstrakcijos ultragarsu ir ŠTSK mėginys po ekstrakcijos karštu vandeniu.

Dėl sumažėjusio SK dalelių dydžio, TSK mėginyje po EUG ir NSK mėginyje po EKV nustatyta mažiausias gliukozės absorbcijos pajėgumas (GAP) (atitinkamai 1687,59 ir 2863,79 μmol/g). Didžiausiu GAP pasižymėjo mėginiai – TSK po EC (3311,9 μmol/g) ir NSK po EUG (4612,75 μmol/g), kurių struktūroje pastebėtas didesnis SK pluošto porėtumas. Didesnės dalelės ir porų dydis leidžia sulaikyti didesnį kiekį vandens ir kartu padidina gliukozės absorbcijos pajėgumą SK pluošto paviršiuje [7].

2 lentelė. Ryžių sėlenų skaidulinių medžiagų funkcinės savybės

Mėginiai	AĮI	VĮI	TV, %	BG	GAP, µmol/g
TSK					
EKV	4,02±0,06	**4,06**±0,18	0,06±0,02	**5,06**±0,18	3234,55±0,01
EC	3,09±0,99	3,70±0,14	0,20±0,08	4,71±0,14	**3311,90±0,01**
EUG	3,72±0,32	3,86±0,27	**0,23**±0,06	4,87±0,27	1687,59±0,01
EUG+C	**4,59**±0,99	2,77±0,15	0,04±0,01	3,77±0,15	1757,91±0,01
ŠTSK					
EKV	2,90±0,18	1,79±0,09	**0,36**±0,02	2,80±0,09	2863,79±0,01
EC	2,70±0,12	4,46±0,34	0,19±0,07	5,47±0,34	3825,21±0,01
EUG	**3,95**±0,57	**6,01**±0,43	0,02±0,02	**7,01**±0,43	**4612,75**±0,01
EUG+C	3,01±0,23	4,03±0,61	0,15±0,01	5,04±0,61	2981,41±0,01

Čia *TSK* – vandenyje tirpios skaidulos; *ŠTSK* – šarme tirpios skaidulos; *EKV* – ekstrakcija karštu vandeniu; *EC* – ekstrakcija apdorojant celiulaze; *EUG* – ekstrakcija apdorojant ultragarsu; *EUG+C* – ekstrakcija apdorojant ultragarsu ir celiulaze; *AĮI* – aliejaus įgėrimo indeksas; *VĮI* – vandens įgėrimo indeksas; *TV* – tirpumas vandenyje; *BG* – brinkimo galia; *GAP* – gliukozės absorbcijos pajėgumas

Išvados

Taikant skirtingus metodus skaidulinėms medžiagoms išgauti, nustatyta, kad EKV metodu galima išgauti 85,1 % TSK ir 56,8 % NSK. Ekstrakcija, taikant žaliavos hidrolizę celiulaze (EC metodas), sumažina TSK išgavimą iki 70,31, tačiau padidina NSK išeigą iki 61,13 %. Efektyvus metodas SK išgavimui gali būti EUG ir EUG+C (TSK ir NSK išeigos, atitinkamai 90,64 ir 62,81 % bei 93,85 ir 59,77 %). Įvertinus nustatytas išeigas ir ekstrakcijos metodų procedūrų ypatumus (proceso trukmę ir temperatūrą, žaliavos ir vandens santykį), galima teigti, kad efektyviausias metodas skaidulinėms medžiagoms išgauti yra EUG. Toks žaliavos apdorojimas padidino išskirtų ŠTSK aliejaus ir vandens įgėrimo pajėgumą, brinkimo gebą ir gliukozės absorbcijos pajėgumą, taip pat TSK tirpumą vandenyje. EKV turėjo didžiausios įtakos TSK funkcinių grupių pokyčiams, taip pat padidino išskirtų TSK mėginių vandens įgėrimo ir brinkimo gebos pajėgumą, nes susiformavo porėta ir didelių dalelių dydžio SK pluošto struktūra. EC sumažino išskirtų SK hidrofobiškumą ir aliejaus įgėrimo pajėgumą. UG ir celiulazė veikdami atskirai turi daugiau teigiamos įtakos išskirtų SK savybėms, nei veikiant kombinuotai, nes pastaruoju atveju SK dalelės labiau susmulkėja ir prarandumas išskirtų junginių funkcionalumas.

Tyrimai finansuoti pagal Lietuvos Respublikos Žemės ūkio ministerijos priemonę „Parama tarptautiniams tyrimams vykdyti“, H2020 veiklos ERA-NET iniciatyvos projektą „Tradicinių daržovių išspaudų dezagregacija (suardymas) inovatyviomis priemonėmis naujų produktų gavimui ir išeigų didinimui) (Nr. TM-18-1).

Literatūros sąrašas

1. JIA, M., ir kt. Structural characteristics and functional properties of soluble dietary fiber from defatted rice bran obtained through Trichoderma viride fermentation. *Food Hydrocolloids*. 2019, 94, 468–474.
2. CHEN, S., ir kt. Ultrasound-Assisted Enzymatic Extraction of Dietary Fiber From Pods. *Procedia Engineering*. 2011, 15, 5056–5061.
3. CHAWLA, R., G.R. PATIL. Soluble Dietary Fiber. *Comprehensive Reviews in Food Science and Food Safety*. 2010, 9(2), 178–196.
4. LI, Y.O., A.R. KOMAREK. Dietary fibre basics: Health, nutrition, analysis, and applications. *Food Quality and Safety*. 2017, 1(1), 47–59.
5. DAI, F.-J., C.-F. CHAU. Classification and regulatory perspectives of dietary fiber. *Journal of Food and Drug Analysis*. 2017, 25(1), 37–42.
6. BOUAZIZ, F. ir kt. Water-soluble polysaccharides and hemicelluloses from almond gum: Functional and prebiotic properties. *International Journal of Biological Macromolecules*. 2016, 93, 359–368
7. DAOU, C., H. ZHANG. Study on Functional Properties of Physically Modified Dietary Fibres Derived from Defatted Rice Bran. *Journal of Agricultural Science*. 2012, 4(9).

Šaltalankio uogų išspaudų frakcionavimas aukšto slėgio ekstrakcijos metodais ir nuriebalintos frakcijos pritaikymas duonos mitybinei vertei pagerinti

Laura Baužaitė, Petras Rimantas Venskutonis

Maisto mokslo ir technologijos katedra, Kauno technologijos universitetas, Kaunas, Lietuva
laubau1@ktu.lt

Šaltalankių uogų išspaudos, kurias sudaro sėklos, odelės ir minkštimo liekanos, pasižymi unikalia bioaktyvių komponentų sudėtimi. Jose yra vertingų lipidų, maistinių skaidulų ir fenolinių junginių, kurie pasižymi antioksidaciniu aktyvumu ir gali būti naudingais žmogaus sveikatai. Šiuo metu uogų perdirbimo metu sudarančios išspaudos panaudojamos neefektyviai arba net išmetamos ir dėl to prarandama daug vertingos žaliavos, kuri galėtų būti pritaikyta funkcionaliems maisto produktams kurti.

Šio darbo tikslas – pritaikyti aukšto slėgio ekstrakcijos metodais pagrįstą biorafinavimo procesą dygliuotųjų šaltalankių (lot. *Hippophae rhamnoides* L.) uogų išspaudų frakcionavimui siekiant išgauti iš jų funkcionaliuosius komponentus, bei įvertinti jų panaudojimo galimybes duonos mitybinei vertei padidinti.

Išspaudų sėklos buvo atskirtos nuo kitų dalių ir sumaltos. Didžiausias dalelių dydžio pasiskirstymo vidurkis pagal paviršiaus plotą buvo nustatytas šaltalankių odelėse susmulkintose per 0,5 mm dydžio sietą (224±9 μm), o didžiausias dalelių dydžio pasiskirstymas pagal tūrį buvo sėklose (553±40 μm) ir odelėse (546±30 μm) susmulkintose per 0,5 mm dydžio sietą. Sumaltos frakcijos buvo ekstrahuojamos virškriziniu anglies dvideginiu ir iš išspaudų, sėklų ir odelių gauta atitinkamai 10,73 %, 14,67% ir 10,35 % ekstrakto. Odelių ekstraktas pasižymėjo didžiausiu antioksidaciniu aktyvumu: $ABTS^{\bullet+}$ sujungimo geba – 52,2±0,7 mg trolokso ekvivalentų (TE)/g, deguonies radikalo absorbcijos geba (ORAC) – 59,1±1,0 mg TE/g, bendrasis fenolinių junginių kiekis (TPC) – 7,15±0,04 mg galo rūgšties ekvivalentų (GAE)/g).

Nuriebalintos virškriziniu CO_2 išspaudų frakcijos buvo toliau ekstrahuojamos poliškais tirpikliais - etanoliu ir vandeniu. didžiausia išeiga gauta šaltalankių odelių 15,38 %, o naudojant etanolį ir vandenį didžiausia išeiga gauta išspaudų 16,29 %. Iš visų etanolinių ekstraktų didžiausiu antioksidaciniu aktyvumu pasižymėjo išspaudų ekstraktas ($ABTS^{\bullet+}$ – 253,2±1,1 mg TE/g, ORAC – 331,6±21,3 mg TE/g, TPC – 72,9±1,7 mg TE/g), o naudojant etanolį ir vandenį sėklų ekstraktas ($ABTS^{\bullet+}$ – 426,7±0,6 mg TE/g, ORAC – 535,4±24,8 mg TE/g, TPC – 131,5±4,4 mg GAE/g ekstrakto).

Nuriebalintos šaltalankio uogų išspaudų frakcijos buvo išbandytos duonos receptūroje, pakeičiant jomis dalį miltų. Buvo įvertinta tokio pakeitimo įtaka duonos tūriui, akytumui, drėgniui, spalvai, baltymų ir mineralinių medžiagų kiekiui, antioksidacinėms savybėms. Nustatyta, kad į tešlą pridėjus sėklų ir išspaudų mišinio galutinė duonos spalva patamsėjo, kuo didesnė sėklų ir išspaudų mišinio koncentracija pridėta, tuo tamsesnė keptos duonos spalva. Pridėtas šaltalankių mišinys reikšmingai pakeitė duonos skonį. Taigi atlikti tyrimai parodė, kad šaltalankių uogų išspaudos pasižymi bioaktyviais junginiais, jų sudėtis lemia duonos antioksidacines ir tekstūros savybes, todėl šaltalankių uogų išspaudos gali būti naudojamos didesnės pridėtinės vertės produktų kūrimui.

Jogurto praturtinimas spanguolių išspaudomis: įtaka technologinėms, maistinėms, funkcinėms savybėms ir virškinamumui

Laurita Varnaitė[1], Milda Keršienė[1], Daiva Leskauskaitė[1]

[1] Cheminės technologijos fakultetas, Kauno technologijos universitetas, Kaunas, Lietuva
laurita.varnaite@ktu.lt

Įvadas

Spanguolių išspaudos (SPI) – tai spanguolių sulčių gamybos šalutinis produktas, sudarytas iš odelių, sėklų ir stiebų. Dėl itin žemos pH vertės ir mažo baltymų kiekio, šio produkto panaudojimo galimybės labai apribotos, todėl dažnai išspaudos yra išmetamos. Pastarųjų metų tyrimai atskleidė, kad spanguolių išspaudos gali būti efektyvus skaidulinių medžiagų šaltinis, o jų sudėtyje esantys fenoliniai junginiai, kaip antocianinai, flavonoliai ir procianidinai – veikti kaip antioksidantai ir turėti teigiamos įtakos žmogaus sveikatai [1]. Išspaudos taip pat pasižymi geromis technologinėmis savybėmis, todėl gali būti kaip potencialus stabilizatorius jogurtų gamybos technologijoje.

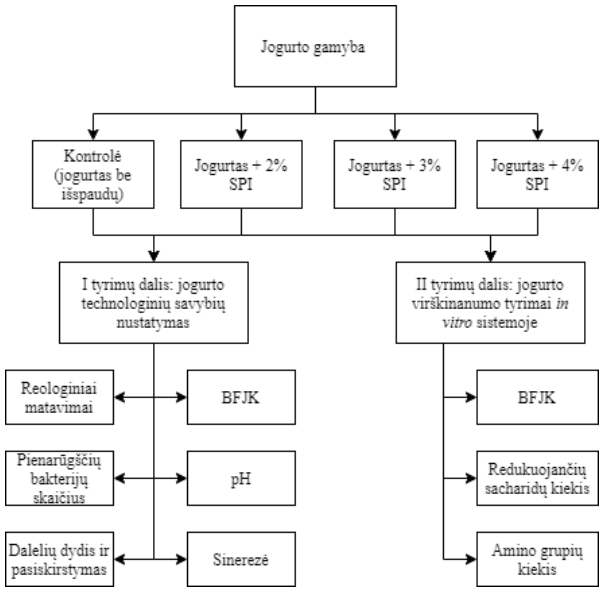
Darbo tikslas – nustatyti spanguolių išspaudų technologines savybes, jų tinkamumą jogurto gamybai bei galimą naudą vartotojų sveikatai.

Rezultatai ir jų aptarimas

Jogurto su spanguolių išspaudomis stabilumas laikymo metu

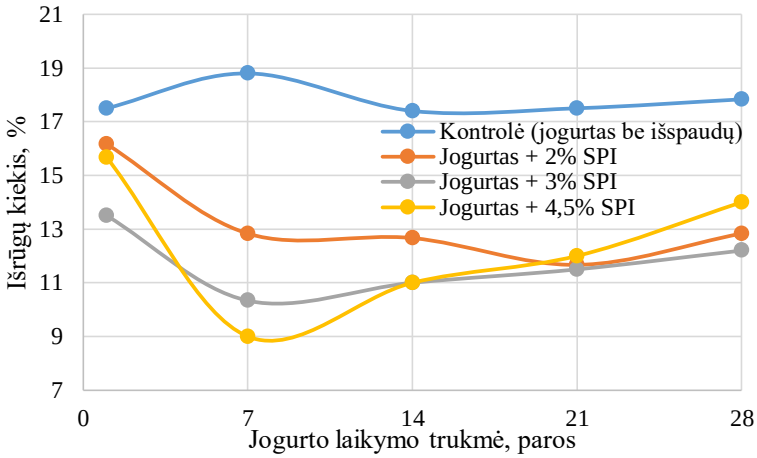
Tyrimams pagamintas jogurtas su skirtingu SPI kiekiu (0, 2, 3, 4,5 %) ir nustatyti produkto stabilumo bei sudėties pokyčiai laikymo metu (28 paros). Stabilumas vertintas matuojant pH, reologinių charakteristikų, baltymų dalelių dydžio bei sinerezės pokyčius. Sudėties pokyčiai vertinti nustatant pienarūgščių bakterijų kiekį ir bendrą fenolinių junginių kiekį.

Jogurtas – rauginto pieno produktas, gaminamas *Streptococcus thermophilus* ir *Lactobacillus delbrueckii subsp. bulgaricus* bakterijomis fermentuojant pieną. Vykstant fermentacijai laktozė virsta pieno rūgštimi, pH laipsniškai mažėja ir pasiekus baltymų izoelektrinį tašką pH 4.6, iš agreguotų baltymų dalelių formuojamas gelis, savo struktūroje sulaikantis vandenį. Produkto stabilumas laikymo metu priklauso nuo gelio struktūros pokyčių.



1 pav. Tiriamojo darbo schema

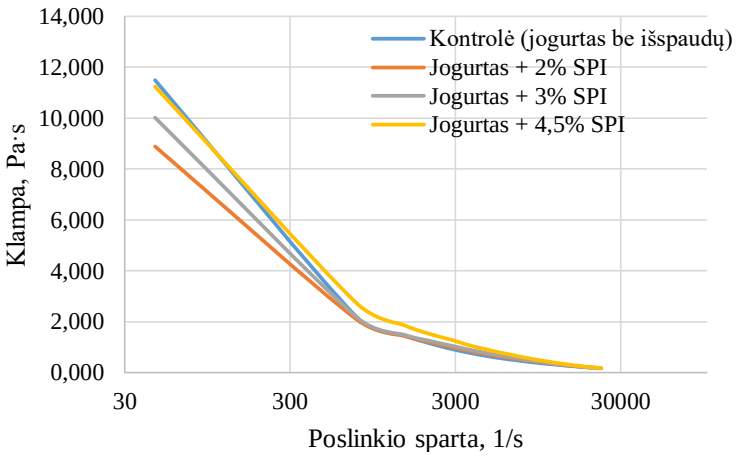
Jogurto laikymo metu kazeino micelės tampa nestabilios, jos persigrupuoja, todėl išsiskiria išrūgos. Šis procesas vadinamas sinereze. Nustatyta, kad mažiau išrūgų išsiskyrė iš jogurto su 4,5% SPI, nei iš kontrolinio jogurto (be SPI) (žr. 2 pav.). Laikymo metu kontrolinio jogurto sinerezė nesikeitė, o SPI priedas turėjo įtakos sinerezės mažėjimui laikant produktą 28 paras. Išspaudų sudėtyje yra celiuliozės, hemiceliuliozės, lignino ir pektino [2]. Molekulės turi hidroksi grupes, todėl vanduo (šiuo atveju – išrūgos) sudaro vandenilinius ryšius, skaidulos brinksta, jogurtas stabilizuojamas, laikymo metu išsiskiria nedaug išrūgų.



2 pav. SPI kiekio ir produkto laikymo trukmės įtaka jogurto

Matuojant jogurto su SPI reologines charakteristikas laikymo metu, galima įvertinti produktų funkcines savybes, tekstūrą, nustatyti ryšį tarp sudėties, cheminės struktūros ir reologinių savybių. Šiame darbe buvo ištirtos jogurto takumo, klampos savybės ir tiksotropija.

Užrašius jogurto su skirtingomis SPI koncentracijomis klampos kreives, nustatyta, kad visuose mėginiuose klampa mažėja didėjant poslinkio spartai (žr. 3 pav.). Dėl didėjančios poslinkio spartos, mėginiuose suardomos stambios makromolekulių erdvinės struktūros, todėl jogurtas skystėja. Tai parodo, kad jogurtas yra pseudoplastinis kūnas – ramybės būsenoje jis funkcionuoja kaip gelis, o maišant – skystėja (tampa zoliu).



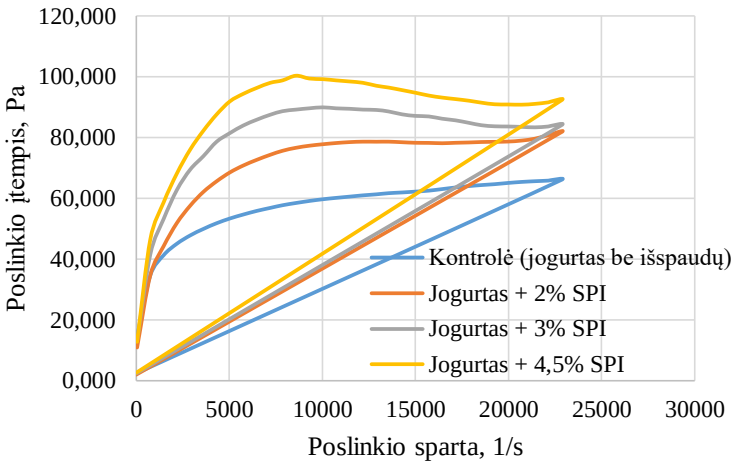
3 pav. SPI kiekio įtaka jogurto klampos kreivėms (nustatyta 1 jogurto laikymo parą)

Taip pat nustatyta, kad tiek laikymo metu, tiek didėjant SPI kiekiui jogurte mėginių klampa nežymiai didėja (žr. 1 lentelę). Tai gali būti dėl SPI gebėjimo surišti vandenį. Be to pridėjus SPI padaugėja sausosios medžiagos kiekis produkte, todėl jogurto klampa padidėja. Nustatyta, kad labiausiai klampus jogurtas yra tas, į kurį įmaišyta 4,5% SPI, o mažiausiai klampus – jogurtas su 2% SPI.

1 lentelė. SPI kiekio ir produkto laikymo trukmės įtaka jogurto klampai, esant poslinkio spartai 2184 1/s

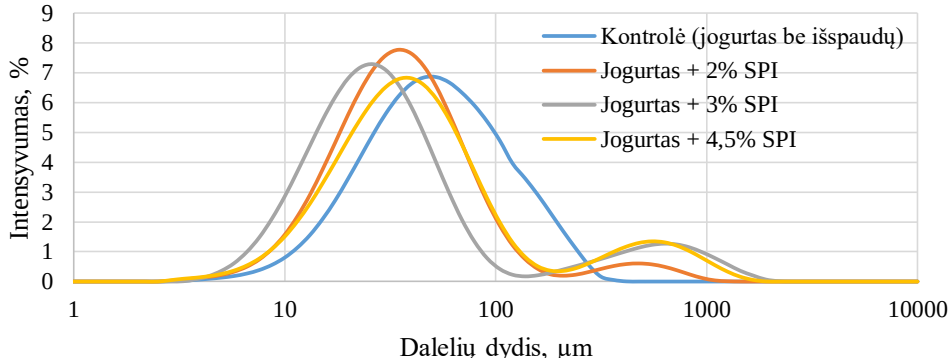
Mėginys	Laikymo trukmė, paros				
	1	7	14	21	28
Kontrolė	1,120±0,094	1,487±0,084	1,051±0,008	0,944±0,332	1,074±0,015
Jogurtas + 2% SPI	1,168±0,031	1,088±0,002	1,031±0,135	1,09±0,057	1,131±0,254
Jogurtas + 3% SPI	1,222±0,120	1,242±0,115	1,130±0,297	1,313±0,273	0,907±0,213
Jogurtas + 4,5% SPI	1,487±0,084	1,463±0,065	1,467±0,065	1,427±0,057	1,580±0,000

Atlikti reologiniai matavimai parodė, kad jogurto mėginiai su skirtingomis SPI koncentracijomis, pasižymi tiksotropiniams kūnams būdingomis savybėmis (žr. 4 pav.). Veikiant pastovia apkrova, jogurtas skystėja (gelis tampa zoliu), o ramybės būsenoje medžiagų erdvinė struktūra atsistato (zolis tampa geliu). Didinat ir mažinant poslinkio spartą, nubrėžtos takumo kreivės nesutampa, plotas tarp šių kreivių vadinamas histerezės plotu.



4 pav. SPI kiekio įtaka produkto tiksotropinėms savybėms (nustatyta po 21 jogurto laikymo paros)

Jogurtų dalelių dydis ir pasiskirstymas išmatuotas lazeriniu difrakciniu spektrofotometru. Dalelių pasiskirstymui įvertinti sudaromas dalelių dydžio pasiskirstymo grafikas (žr. 5 pav.). Iš grafiko matoma, kad jogurtas su SPI yra polidispersinė sistema, o kontrolė (jogurtas be išspaudų) - monodispersinė. Pirmoji smailė (intervalas nuo 8 iki 500 µm) rodo agreguotas baltymų daleles, antroji (intervalas nuo 200 iki 3000 µm) - rodo įdėtas spanguolių išspaudas.



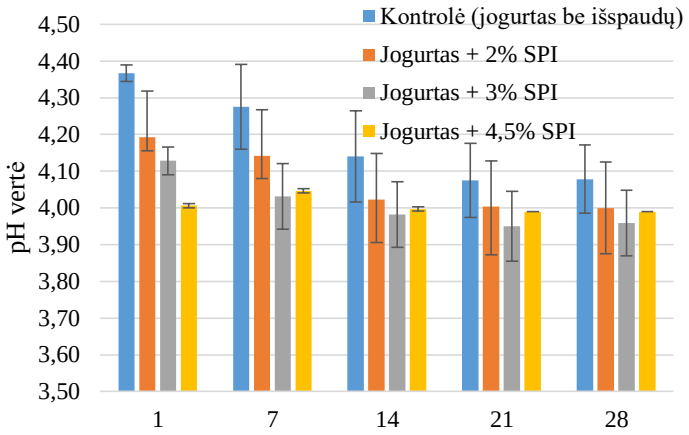
5 pav. SPI kiekio įtaka dalelių dydžio pasiskirstymui jogurte (nustatytas 1 jogurto

Išmatavus pH nustatyta, kad jogurtai rūgštėja laikymo metu, tai parodo mažėjančios pH vertės (žr. 6 pav.). Jogurtas rūgštėja dėl laikymo metu didėjančių pienarūgščių bakterijų (*Streptococcus thermophilus* ir *Lactobacillus delbrueckii subsp. bulgaricus*) skaičiaus (šios bakterijos išskiria pieno rūgštį, kuri mažina terpės pH ir skatina pieno baltymus koaguliuoti) (žr. 2 lentelę) [3]. Labai svarbu, kad gyvybingų pienarūgščių bakterijų kiekis po 28 parų išliko didelis ir siekė 19-30 10^8 KSV./g.

2 lentelė. SPI kiekio ir jogurto laikymo trukmės įtaka pienarūgščių bakterijų skaičiui produkte

	1 jogurto laikymo para	28 jogurto laikymo para
Mėginys	10^7 KSV./g	10^8 KSV./g
Kontrolė	41± 1	29±1
Jogurtas + 2% SPI	35± 7	30±1
Jogurtas + 3% SPI	137±5	22±3
Jogurtas + 4,5% SPI	139±15	19±2

1-ąją jogurto laikymo dieną mažiausia pH vertė užfiksuota jogurte su 4,5% SPI (pH lygus 4,01 ± 0,01), o didžiausia – jogurte su 2% SPI (pH lygus 4,19 ± 0,04). 28-ąją laikymo parą pH ženkliai sumažėjo visuose mėginiuose. Jogurtui rūgštumo suteikia ne tik pienarūgščių bakterijų išskirti produktai, bet ir pačios spanguolių išspaudos. Spanguolės – rūgščios uogos, žinoma, kad jų sulčių pH vertė gali būti apie 2,6 [4].



6 pav. SPI kiekio įtaka produkto pH (nustatyta 1-28 jogurto laikymo paromis)

Jogurtą praturtinant SPI, jo sudėtyje padidėja ne tik vartotojų sveikatai svarbių skaidulinių medžiagų, bet ir fenolinių junginių. Kaip ir tikėtasi, didžiausias bendras fenolinių junginių kiekis (BFJK) aptiktas jogurte su 4,5% SPI (0,5891±0,0211 GRE/g jogurto), mažiausias – jogurte su 2% SPI (0,3293±0,0661 GRE/g jogurto) (žr. 3 lentelė). Laikymo metu fenoliniai junginiai išliko stabilūs, tačiau nevienodas rezultatų pasiskirstymas gali reikšti, kad nėra didelio metodo tikslumo. Nors baltymai buvo nusodinti ir centrifuguojant atskirti nuo supernatanto, matomai, sąlygos nebuvo pilnai išpildytos ir *Folin-Ciocalteus* reagentas galėjo atpažinti amino rūgštis [5]. Pvz., *Wang* ir kt. įdėję obuolių išspaudas į jogurtą BFJK laikymo metu didėjo, kiti mokslininkai (*Marchiani* ir kt.) įdėjo vynuogių išspaudas – pasiskirstymas laikymo metu taip pat buvo nevienodas [6,7].

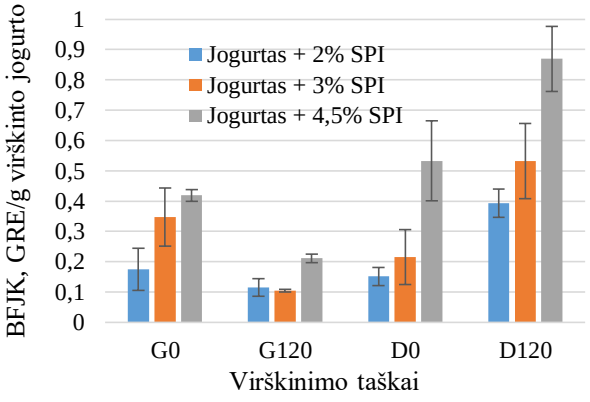
1 lentelė. SPI kiekio ir produkto laikymo trukmės įtaka bendram fenolinių junginių kiekiu, GRE/g jogurto

	Jogurto laikymo trukmė, paros		
Mėginys	1	14	28
Jogurtas + 2% SPI	0,3994± 0,0857	0,3661±0,0277	0,3293±0,0661
Jogurtas + 3% SPI	0,4505±0,0687	0,4715±0,0583	0,4322±0,0529
Jogurtas + 4,5% SPI	0,5247±0,0310	0,5891±0,0211	0,5522±0,0374

Jogurto su spanguolių išspaudomis virškinamumas

Imituojant jogurto su SPI virškinimą skrandžio (G0, G120) ir žarnyno (D0, D120) fazėse, skirtingais virškinimo etapais buvo analizuojamas fenolinių junginių atpalaidavimas ir baltymų bei angliavandenių hidrolizė, nustatant laisvų amino grupių ir redukuojančių cukrų kiekius.

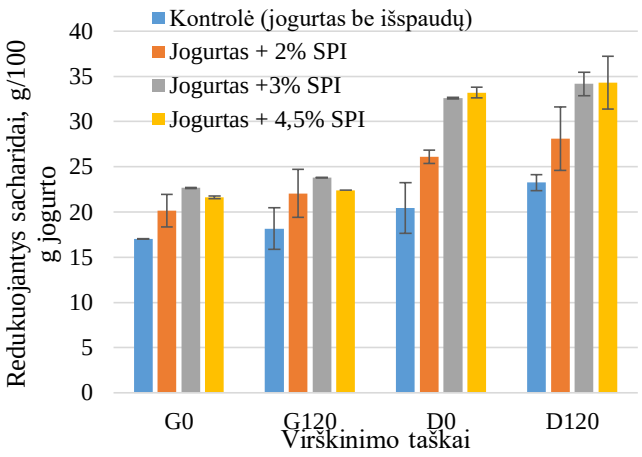
Virškinant visus jogurto mėginius, atpalaiduotų fenolinių junginių kiekis virškinimo metu didėjo. Didžiausi fenolinių junginių kiekiai virškintuose mėginiuose nustatyti žarnyno fazėje (D120) (žr. 7 pav.). Manoma, kad jų daugiausiai



7 pav. BFJK koncentracijos kitimas jogurto su skirtingu SPI kiekiu virškinimo metu

atsipalaidavo čia dėl to, kad *in vitro* virškinimo metu naudoti fermentai (pepsinas, pankreatinas, lipazė) dalinai hidrolizavo baltymus ir angliavandenius, suardė produkto struktūrą, todėl fenoliniai junginiai tapo geriau prieinami analitiniam nustatymui. Dauguma fenolinių junginių pasižymi antioksidacinėmis saybėmis, saugo ląsteles nuo oksidacinio streso, todėl žinant, kad žarnyne šie junginiai maksimaliai atsipalaiduoja, galima daryti išvadą, kad išspaudų įdėjimas į jogurtą didina jo funkcionaliąsias savybes.

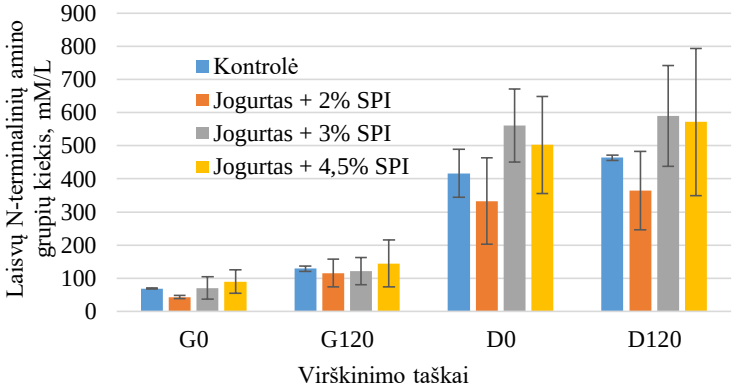
Žinoma, kad jogurto pagrindinis cukrus yra laktozė, kuri išlieka nepaveikta pienarūgščių bakterijų produkuojamais fermentais. Virškinimo metu laktozė toliau hidrolizuojama į gliukozę ir galaktozę. Abu monosacharidai yra redukuojantys, nes turi laisvą aldehidinę grupę. Į jogurtą įdėtos SPI yra tirpių ir netirpių skaidulinių medžiagų mišinys, kurių virškinaumas gali būti labai įvairus. Iš 8 paveikslo matyti, kad virškinant jogurtą praturtintą didžiausiu kiekiu SPI (4,5%) nustatytas didžiausias redukuojančių sacharidų kiekis, lyginant su kitais mėginiais. Visais atvejais redukuojančių cukrų kiekis jogurto virškinimo metu didėjo ir didžiausias redukuojančių sacharidų kiekis atpalaiduojamas žarnyne (D0 ir D120 taškuose). Tai rodo, kad pankreatine esančios amilazės hidrolizuoja poli- ir disaharidus iki smulkesnių monomerų.



8 pav. Redukuojančių cukrų koncentracijos kitimas jogurto su skirtingu SPI kiekiu virškinimo metu

Atlikus tyrimą galima daryti išvadą, kad redukuojančių cukrų kiekis jogurte su išspaudomis yra gana nedidelis (G0 taške jogurtas su 4,5% SPI redukuojančių sacharidų turi 21,629±0,138 mg/g jogurto), lyginant, kiek vidutiniškai komerciniame jogurte su spanguolėmis yra cukraus (700 mg/g jogurto) [8]. Šiomis dienomis vartotojai ieško natūralesnių, mažiau saldžių produktų, renkasi sveikesnį gyvenimo būdą, todėl toks jogurtas galėtų būti kaip potencialus gaminys su sumažintu cukraus kiekiu.

Didžiausias laisvų N-terminalinių amino grupių kiekis nustatytas žarnyno taškuose (D0 ir D120) (žr. 9 pav.). Skrandyje baltymai fermento pepsino hidrolizuojami iki peptidų. Žarnyne pankreatino fermentas tripsinas ir chimotripsinas hidrolizuoja peptidus iki laisvų amino rūgščių, todėl virškinimo metu nustatytas palaipsniui didėjantis laisvų N-terminalinių amino grupių kiekis.



9 pav. Laisvų α-amino grupių koncentracijos kitimas jogurto su skirtingu SPI kiekiu virškinimo metu

Išvados

1. Spanguolių išspaudomis praturtintas jogurtas pasižymėjo geresnėmis tiksotropinėmis ir sinerezės savybėmis, buvo klampesnis lyginant su jogurtu be išspaudų.
2. Spanguolių išspaudomis praturtintas jogurtas išliko stabilus visą 28 parų laikymo periodą. Po 28 parų jogurte su 4,5% išspaudų nustatytas bendras fenolinių junginių kiekis - 0,55 GRE/g jogurto ir gyvybingų pienarūgščių bakterijų kiekis - 19-30 10^8 KSV./g.
3. Ištyrus spanguolių išspaudomis praturtinto jogurto virškinamumą in vitro, nustatyta, kad daugiausia fenolinių junginių, redukuojančių sacharidų ir laisvų laisvų α-amino grupių *in vitro* virškinimo metu atsipalaiduojama žarnyno fazėje, o spanguolių išspaudos neturi įtakos baltymų virškinimo greičiui.

Tyrimai finansuoti projekto 01.2.2-CPVA-K-703-03-0003 lėšomis.

Literatūros sąrašas

1. White, B. L., Howard, L. R., & Prior, R. L. (2010). Polyphenolic composition and antioxidant capacity of extruded cranberry pomace. Journal of Agricultural and Food Chemistry, 58(7), 4037-4042.
2. Célino, A., Fréour, S., Jacquemin, F., & Casari, P. (2014). The hygroscopic behavior of plant fibers: a review. Frontiers in chemistry, 1, 43.
3. Nagaoka, S. (2019). Yogurt production. In Lactic Acid Bacteria (pp. 45-54). Humana Press, New York, NY.
4. Reddy, A., Norris, D. F., Momeni, S. S., Waldo, B., & Ruby, J. D. (2016). The pH of beverages in the United States. The Journal of the American Dental Association, 147(4), 255-263.
5. Prior, R. L., Wu, X., & Schaich, K. (2005). Standardized methods for the determination of antioxidant capacity and phenolics in foods and dietary supplements. Journal of agricultural and food chemistry, 53(10), 4290-4302.
6. Wang, X., Kristo, E., & LaPointe, G. (2020). Adding apple pomace as a functional ingredient in stirred-type yogurt and yogurt drinks. Food Hydrocolloids, 100, 105453. .
7. Marchiani, R., Bertolino, M., Belviso, S., Giordano, M., Ghirardello, D., Torri, L., ... & Zeppa, G. (2016). Yogurt enrichment with grape pomace: Effect of grape cultivar on physicochemical, microbiological and sensory properties. Journal of Food Quality, 39(2), 77-89.
8. Duombazė. In [interaktyvus]. 2021. Prieiga per internetą: <https://www.eatthismuch.com/food/nutrition/yogurt-cranberries,445081/>

Bičių žiedadulkių biologinio aktyvumo padidinimo galimybės

Lukas Asanavičius, Vaida Adaškevičiūtė, Vilma Kaškonienė

Instrumentinės analizės Atviros prieigos centras, Gamtos mokslų fakultetas, Vytauto Didžiojo universitetas, Kaunas, Lietuva

lukas.asanavicius@stud.vdu.lt

Bičių žiedadulkės tai iš įvairiausių augalų žiedų bičių surinktos žiedadulkės, kurios sulipinamos nektaru ir naminių bičių fermentais kaip amilazė ir katalazė, sekretuojamais bičių seilių liaukose. Taip susidaro granulės, kurios yra vadinamos bičių žiedadulkėmis [1]. Bičių žiedadulkės yra įvairiausių maistinių medžiagų, vitaminų ir mikroelementų šaltinis, randami įvairūs antioksidantiniai, priešuždegiminiai, antibakteriniai, priešalerginiai ir kiti junginiai kurie yra naudojami naujos gyvybės atsiradime [1]. Lyginant su kitais bičių produktais, žiedadulkės turi panašumo į bičių duonelę, tačiau pagal savybes, žiedadulkės atsilieka nuo bičių duonelės, nors žiedadulkių gamyba yra labiau komercializuota nei bičių duonelės. Mokslininkai kritikuoja bičių žiedadulkes dėl riboto biologinio prieinamumo, kadangi žiedadulkių ląstelių sienelė žmogaus organizme nėra suardoma, o bičių duonelėje šią ląstelių sienelę fermentacijos metu suardo pienarūgštės bakterijos. Žiedadulkės turi specifinę išorinę sienelę, vadinamą egzinu, kuri yra pagaminta iš sporopolenino. Sporopoleninas yra labai elastingas, stiprus ir tvirtas, užtikrinantis didelį cheminį atsparumą, dėl ko žiedadulkės yra apsaugotos nuo išorinių pažeidimų ir yra apsaugomi junginiai esantys žiedadulkių ląstelėje. Dėl sporopolenino cheminio atsparumo žmogaus organizme suvirškinama tik 10-15% bičių žiedadulkių [2]. Todėl labai svarbu rasti paprastą būdą, kaip pagerinti tokio vertingo bičių produkto biologinį prieinamumą. Šio darbo tikslas buvo apžvelgti mokslinę literatūrą apie žiedadulkių biologinio padidinimo galimybes.

Viena iš tokių galimybių – žiedadulkių fermentacija bakterijomis. Fermentacija pienarūgštėmis bakterijomis, kaip natūraliai vyksta bičių duonelėje, padeda suskaidyti išorinę žiedadulkių sienelę ir padidinti žiedadulkių maistinę vertę [3, 4]. Netgi fermentuojant kombučos grybu, kuris yra simbiotinė bakterijų ir mielių kultūra, gautas fenolinių junginių, flavonoidų ir antioksidacinio aktyvumo padidėjimas [5]. Žiedadulkių biologinio aktyvumo padidinimui gali būti taikoma fermentinė hidrolizė [6], ar fermentinė hidrolizė su ultragarsu [7]. Reikia nepamiršti, kad biologinio aktyvumo padidėjimas priklauso ne tik nuo taikomo metodo, tačiau ir nuo žiedadulkių botaninės sudėties, todėl dėl bičių žiedadulkių staigaus populiarėjimo rinkoje reikia išsiaiškinti, kaip galima optimizuoti iš jų išgaunamas vertingųjų medžiagų kiekius, kad žmonės galėtu visavertiškai praturtinti savo mitybą.

Literatūros sąrašas

1. B. Denisow ir M. Denisow-Pietrzyk // Journal of the Science of Food and Agriculture, 2016, 96, 13, 4303-4309.
2. J. Brooks ir G. Shaw // Grana ,1978, 17, 2, 91-97.
3. V. Kaškonienė et al. // Food Bioscience, 2020, 34, 1
4. C.M. Zuluaga et al.// Chemical Engineering Transactions, 2015, 43, 79–84.
5. E. Utoiu et al.// Nutrients , 2018, 10, 10.
6. C. Zuluaga-Domínguez et al. //Journal of Food Processing and Preservation, 2019, 43, 7, e13983.
7. J. Dong et al. // Food Research International , 2015, 75, 1, 123-130.

DVISKILTĖSE PIKTŽOLĖSE REZIDUOJANČIŲ *FUSARIUM* GRYBŲ ĮTAKA KVIEČIŲ LIGOMS

Neringa Matelionienė*, Skaidrė Supronienė, Gražina Kadžienė, Evelina Zavtrikovienė

Lietuvos agrarinių ir miškų mokslo centras, Instituto al. 1, Kėdainių raj. Akademija 58344, Lietuva
**neringa.matelioniene@stud.vdu.lt*

Kviečių auginimas yra vienas iš pelningiausių žemės ūkio verslų Lietuvoje. Tam, kad būtų užtikrinta grūdų kokybė ir apsaugota nuo dažnai pasitaikančių kviečių ligų, atliekami tyrimai nustatyti galimus infekcijos šaltinius ir jų įtaką kviečių ligų pasireiškimui. *Fusarium* grybai sukelia kviečių ir kitų javų šaknų ir pašaknio puvinius bei varpų fuzariozę. Dėl varpų fuzariozės sumažėja grūdų derlius, prastėja jų kokybė, padidėja grūdų užterštumas mikotoksinais, sumažėja sėklų daigumas ir daigelių gyvybingumas [1]. Pasėlių dirvožemyje ir dažniausiai pasitaikančiose dviskiltėse piktžolėse reziduojantys *Fusarium graminearum* yra žinomi kaip šių infekcijų šaltinis. Šiuo tyrimu siekiama ištirti *Fusarium spp.* buvimą dviskiltėse piktžolėse kaip alternatyviame augale-šeimininke ir įvertinti jų įtaką kviečių ligoms.

Fusarium grybų rūšių identifikavimas naudojant klasikinius mikrobiologinius ir molekulinius metodus parodė, kad pagrindinės su varpų fuzarioze susijusios rūšys, tokios kaip F. *graminearum, F. avenaceum* ir *F. culmorum*, buvo aptiktos visų dviskilčių piktžolių rūšių vidiniuose audiniuose, gautuose iš trijų skirtingų laukų, be jokių išoriškai matomų infekcijos požymių. Nepaisant to, labiausiai paplitusi rūšis buvo *F. equiseti* (91–98%), kuri yra žinoma kaip silpnas kviečių sukėlėjas, antroji rūšis buvo *F. culmorum* (60–70%). *Fusarium spp.* patogeniškumas vasariniams kviečiams buvo didžiausias, kai kviečių varpos buvo užkrėstos *F. culmorum* (99,4%) ir *F. graminearum* (98,8%) rūšimis, o *F. equiseti* sukėlė kviečių varpų fuzariozę tik 1,5% intensyvumu.

Literatūros sąrašas

1. E. Mielniczuk, B. Skwaryło-Bednarz. Fusarium head blight, mycotoxins and strategies for their reduction. 2020. Agronomy 10, 4: 509. https://doi.org/10.3390/agronomy10040509

Optimization of supercritical carbon dioxide extraction to isolate valuable lipophlic fraction from dual purpose hops

Nóra Emilia Nagybákay*, Michail Syrpas, Vaiva Vilimaitė, Laura Tamkutė, Audrius Pukalskas, Petras Rimantas Venskutonis and Vaida Kitrytė

[1] Faculty of Chemical Technology,Kaunas University of Technology, Kaunas, Lithuania
nora.nagybakay@ktu.lt

Hops (*Humulus lupulus* L.) from the Cannabaceae family, are highly industrialized flowering plants treated according to the needs of the brewing sector, where it is used mainly for bittering and conveying specific aroma [1]. Research on bioactive hop phytochemicals reported on wide-ranged beneficial health effects such as sedative, neuroprotective, antioxidant, anti-inflammatory, anti-carcinogenic, antimicrobial etc. [2]. Based on these findings, novel applications for hop-specific products can be found in food, agricultural, pharmaceutical, nutraceutical and cosmetic industries with potential scalability. The aim of this work is to optimize the supercritical carbon dioxide extraction to produce dual-purpose hop cv. Ella extracts with high yield and strong *in vitro* oxygen radical scavenging capacity.

Impact of critical SFE-CO_2 parameters, namely pressure (25-45 MPa), temperature (40-60°C) and time (30-90 min), were optimized by response surface methodology (RSM) with central composite design (CCD) to obtain highest extraction yield and antioxidant capacity evaluated by *in vitro* oxygen radical absorbance capacity (ORAC) assay. Bitter acid (α-and β) and volatile compound composition were determined by UPLC-MS and SPME-GCxGC-TOF-MS analysis, respectively. Total carotenoid and chlorophyll (A, B and total) content was determined spectrophotometrically. The results were compared to extracts produced applying classical commercial one-stage SFE-CO_2 approach at 10-15 MPa pressure and 40°C temperature.

CCD-RSM optimization of SFE-CO_2 (37 MPa, 43°C, 80 min) yielded 26 g of lipophilic fraction from 100 g of hop pellets with antioxidant capacity of 1481 mg TE/g of extract. Compared to SFE-CO_2 hop extracts prepared at lower pressures, ~3-fold increase in yield, *in vitro* oxygen radical absorbance capacity (389.8 mg TE/g of pellets) and total hop bitter acids (228.43 mg/g of pellets) were obtained. Color tone changed from pale-yellow to greenish brown in the extract from 10 to 37 MPa; lipophilic pigments (carotenoids and chlorophylls) constituted <0.04% of the total extract mass. The increasing pressure conditions also altered the volatile profile, demonstrating the possibility to alter the SFE-CO_2 extract volatile profile utilizing the same hop variety. The dominant volatile compounds identified were the sesquiterpenoids β-humulene, α-humulene and α-selinene, the monoterpenoids β-pinene and β-myrcene, the ester methyl-4-decanoate, contributing the fruity, herbal, spicy and woody odour notes to the extracts.

Acknowledgements. This research was supported by the Research and Innovation Fund of Kaunas University of Technology (project grant No. PP54/202).

References

1. C. Almaguer et al. // Humulus lupulus - a story that begs to be told. A review. J. Inst. Brew., 2014, **120**, no. 4, 289–314
2. M. Karabín et al. // Biologically Active Compounds from Hops and Prospects for Their Use. Compr. Rev. Food Sci. Food Saf., 2016, **15**, no. 3, 542–567

Baltymų ekstrakcijos iš ryžių išspaudų sąlygų optimizavimas baltymų gelių gamybai

Romantė Pažėraitė[1]*, Daiva Žadeikė[1], Joana Bendoraitienė[2], Žaneta Rukuižienė[3], Ramutė Maždžierienė[1], Gražina Juodeikienė[1], Valdas Jakštas[4]

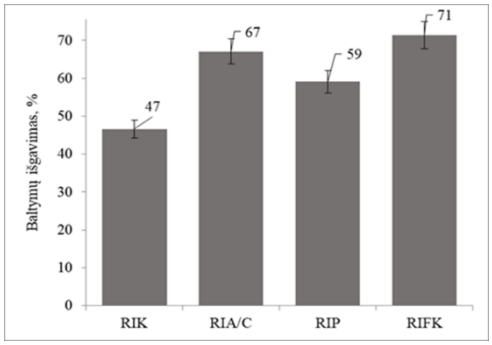
[1] Maisto mokslo ir technologijos katedra, Cheminės technologijos fakultetas, Kauno technologijos universitetas, Kaunas, Lietuva
[2]Polimerų chemijos ir technologijos katedra, Cheminės technologijos fakultetas, Kauno technologijos universitetas, Kaunas, Lietuva
[3] Laboratorijų centras, Mechanikos inžinerijos ir dizaino fakultetas, Kauno technologijos universitetas, Kaunas, Lietuva
[4] Farmacinių technologijų institutas, Lietuvos sveikatos mokslų universitetas, Kaunas, Lietuva

**el. paštas: romante.pazeraite@ktu.edu*

Darbe sprendžiama ryžių gėrimo gamybos procese susidarančių šalutinių produktų – ryžių išspaudų (RI) – racionalaus panaudojimo problema, kuriant ir diegiant valorizavimo į didesnės pridėtinės vertės maisto komponentus technologijas.

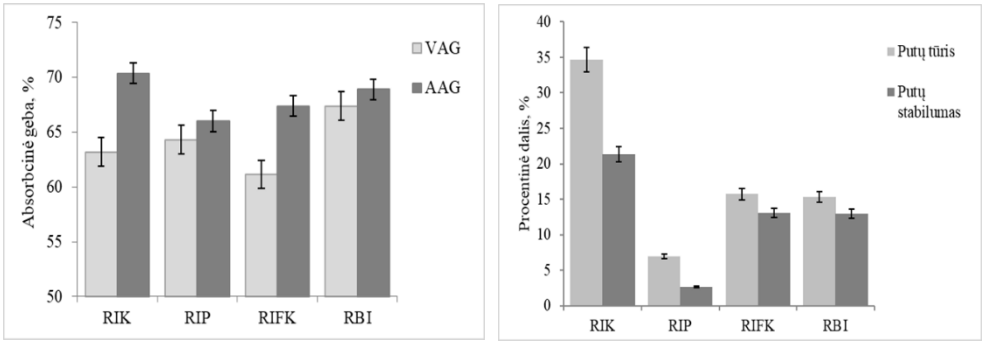
Darbe sudaryta multifermentinė kompozicija iš amilazės (AlphaStar Plus), hemiceliulazių (CeluStar XL) ir neutralios proteazės (SQzyme PS-NL) ir optimizuotos fermentinės hidrolizės sąlygos efektyviam baltymų išskyrimui iš RI. Vertinta išgautų baltymų vandens ir riebalų absorbcijos ir putų sudarymo pajėgumas, emulsijos ir putų stabilumas bei gelių sudarymo pajėgumas. Baltymų modifikavimui naudoti fermentai transgliutaminazė ir proteazė, baltymų komponentų pokyčiai fiksuoti, taikant elektroforezę poliakrilamido gelyje. Gelių tekstūra vertinta tekstūros analizatoriumi ir akustiniu klampos matuokliu, o gelių struktūra analizuota optiniu mikroskopu.

Rezultatai parodė, kad daugiausia baltymų iš RI galima išgauti, vykdant šarminę ekstraciją 60°C temperatūroje, esant terpės pH 10 ir s.m. ir vandens santykiui 1:4. Vertinant baltymų išgavimo iš RI galimybes, nustatyta, kad daugiausia baltymų iš RI išgauta, naudojant fermentų kompoziciją (71 %), mažesnis baltymų išgavimo efektyvumas nustatytas, hidrolizuojant tik proteaze (59 %) ar amilaze/ celiulaze (67 %) (1 pav.).



1 pav. Fermentinės hidrolizės įtaka baltymų išgavimo efektyvumui. RI_K – neapdorotos RI (kontrolė); $RI_{A/C}$ – RI apdorotas amilaze/ celiulaze; RI_P – RI apdorotos proteaze; RI_{FK} – apdorotos fermentų kompozicija.

Taikant fermentinę hidrolizę baltymų ekstrakcijai, galima modifikuoti baltymų funkcines savybės – tirpumą, emulsijų ir putų sudarymo gebą, vandens ir aliejaus absorbcinį pajėgumą, priklausomai nuo naudotų fermentų specifiškumo (2 pav.).



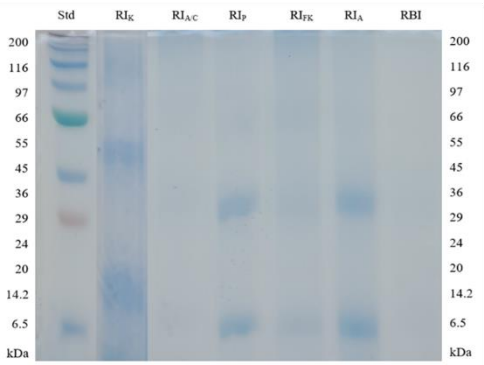
A B

2 pav. Baltymų mėginių vandens (VAG) ir aliejaus (AAG) absorbcinė geba (A) ir putų tūris ir putų stabilumas (B). Mėginiai: RI_K – neapdorotos RI (kontrolė); RI_P – RI apdorotos proteaze; RI_{FK} – RI apdorotos fermentų kompozicija; RBI – ryžių baltymų izoliatas.

Neapdorotų RI baltymai (RI_K) pasižymėjo didžiausia aliejaus absorbcine geba (AAG) (70,4 %), lyginant su baltymais, išgautais iš apdorotų proteaze (66 %) ir fermentų kompozicija (67,4 %) RI_{FK} (2 A pav.). Panašia AAG verte (68,9 %) pasižymėjo ryžių baltymų izoliatas (RBI). Didžiausia vandens abrorbcinė geba (VAG) nustatyta RBI (67,4 %), o neapdorotų RI_K baltymai ir apdorotų proteaze RI_P baltymai mažiau absorbavo vandenį (VAG atitinkamai 63,2 % ir 64,3 %). (2 A pav.) Mažiausia vandens absorbcinė geba nustatyta baltymų, išskirtų iš apdorotų fermentų kompozicija RI_{FK} (61,1 %). Baltymai išskirti iš neapdorotų RI_K pasižymėjo didžiausiu putų tūriu (34,7 %) ir putų stabilumu (21,3 %) (2 B pav.). RI_{FK} ir RBI mėginių putų tūrio ir stabilumo vertės nustatytos mažesnės, atitinkamai 2,5 ir 0,5 %, lyginant su neapdorotų RI_K baltymais. Mažiausias putų tūris (6,9 %) ir putų stabilumas (2,7 %) gautas apdorotų proteaze RI_P baltymų izoliato.

Pagal literatūrą [1], baltymo struktūros pakitimai, įvykę fermentinės hidrolizės metu, leidžia geriau sulaikyti aliejų ir vandenį. Hidrolizės metodo efektyvumas priklauso nuo fermento tipo, pH, temperatūros, reakcijos laiko ir fermento koncentracijos. Ryžių baltymų funkcinės savybės priklauso nuo pasirinkto modifikavimo metodo, proteolizės sąlygų ir ryžių tipo. Mokslinėje literatūroje teigiama, kad baltųjų ryžių baltymų putų sudarymo pajėgumas nustatytas 5 – 6 kartus didesnis nei rudųjų ryžių baltymų [2]. Baltymų izoliatai pagaminti fermentinės hidrolizės būdu pasižymi didesniu putų sudarymo pajėgumu. Baltųjų ryžių baltymų koncentratų putojimo pajėgumas artimas kiaušinių albumino putų sudarymo gebai. Taip pat putų tūriui ir stabilumui įtakos turi terpės pH, kai pH padidėja nuo rūgštinio (pH 3,0) iki šarminio (pH 9,0), ryžių baltymų putų tūris padidėja [2].

RI po apdorojimo fermentais elektroforezė poliakrilamido gelyje parodė baltymus sudarančių komponentų skirtumus (3 pav.). Kontroliniame mėginyje (RI_K), išskiriamos trys pagrindinės juostos ties 116 – 97 kDa, 55 kDa ir 20 – 14,2 kDa. RI apdorojus amilaze/ celiulaze ($RI_{A/C}$) ir ryžių baltymų izoliate (RBI) randama mažos 30 – 36 kDa ir 14,2 – 6.5 kDa molekulinės masės baltymų. RI apdorojus proteaze (RI_P), RI – amilaze (RI_A) ir fermentų kompizicija (RI_{FK}) išskiriamos dvi pagrindinės baltymų juostos nuo 30 – 36 kDa ir nuo 10,5 kDa – 14,2 kDa. Ryžių endosperme esantys globulinai skirstomi į keturias subfrakcijas, kurių molekulinė masės gali svyruoti nuo 16 iki 130 kDa. RI prolamino baltymų yra 3,24 – 11,6 %, jų molekulinė masė 23 kDa. Ryžių prolaminai sudaryti iš subvienetų, kurių molekulinės masės yra 10, 13 ir 16 kDa [3].



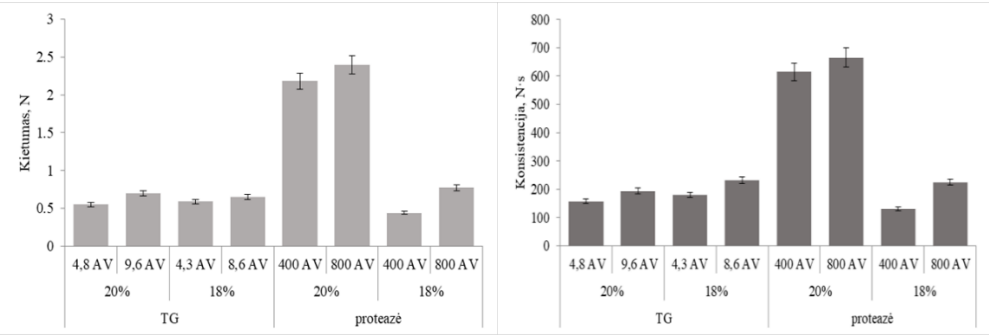
3 pav. Ryžių išspaudų baltymų elektroforetinis gelis. Mėginiai: Std – baltymų standartas; RI_K – neapdorotos RI (kontrolė); $RI_{A/C}$ – RI apdorotas amilaze/celiulaze; RI_P – RI apdorotas proteaze; RI_{FK} – RI apdorotas fermentų kompozicija; RI_A – RI apdorotos amilaze; RBI – ryžių baltymų izoliatas.

Rezultatai parodė, kad baltymų suspensijos koncentracija ir fermentų kiekis turi reikšmingą poveikį RBI gelių sudarymo pajėgumui. Tvirtas gelis susidarė, panaudojus 8,6 AV/100 g ir 9,6 AV/100g baltymo transgliutaminazės ir 800 AV/100 g proteazės, naudojant 18 ir 20 % koncentracijos RBI suspensijas (1 lentelė). Remiantis literatūra nustatyta, kad baltymų gelio susidarymo mechanizmas pagrįstas tuo, kad dalinai išsiskleidusiuose baltymuose išsivysto nesuvynioti polipeptido segmentai, kurie sąveikauja tarpusavyje ir sudaro trimatį tinklą. Dalinis baltymų išskyrimas su nedideliais antrinės struktūros pokyčiais yra reikalingas geliui sudaryti [4]. Geliai gali susidaryti, vykstant fiziškai (šiluma, slėgis) ar chemiškai (rūgštys, fermentai) sukeltoms gelinimo reakcijoms. Taip pat gelio sudarymas priklauso nuo temperatūros, slėgio, pH, fermento kiekio, tirpiklio kokybės, gelinimo agento koncentracijos, molinės masės/ polimerizacijos laipsnio [5].

1 lentelė. Transgliutaminazės ir proteazės įtaka RI baltymų gelio sudarymui (baltymo konc. 20 % ir 18 %)

Mėginys	**Fermento kiekis (AV/ 100 g)**		**Fermentai**			
			TG		**Proteaze**	
	TG	**Proteazė**	**Gelis**	**Išvaizda**	**Gelis**	**Išvaizda**
Baltymo mėginio koncentracija 20 %						
I	2,4	200	+	Silpnas gelis	+	Silpnas gelis
II	4,8	400	+	Tvirtas gelis	+	Tvirtas gelis
III	7,2	600	+	Tvirtas gelis	+	Tvirtas gelis
IV	9,6	800	+	Tvirtas gelis	+	Tvirtas gelis
Baltymo mėginio koncentracija 18 %						
V	2,2	200	+	Silpnas gelis	+	Silpnas gelis
VI	4,3	400	+	Tvirtas gelis	+	Tvirtas gelis
VII	6,5	600	+	Tvirtas gelis	+	Tvirtas gelis
VIII	8,6	800	+	Tvirtas gelis	+	Tvirtas gelis
Pastaba: (-) gelis nesusidarė; (+) gelis susidarė; TG – transgliutaminazė.						

Eksperimentas parodė, kad apdorojimas fermentais ir ultragarsu pagerina ryžių baltymų kietumo, konsistencijos, kohezijos ir klampumo indekso savybes, leidžia suformuoti stabilesnę ir tvirtesnę gelinę struktūrą. Gelių tekstūros tyrimai patvirtino vyraujančią tendenciją, kad fermento rūšis, kiekis ir baltymo suspensijos koncentracija turi reikšmingos įtakos RBI gelių susidarymui.



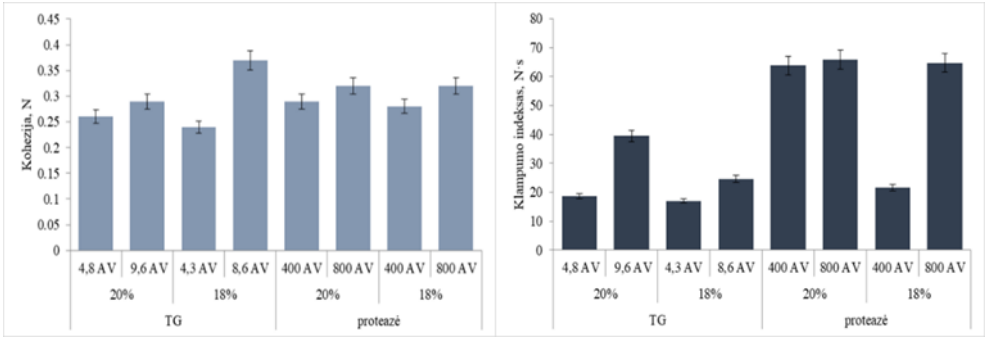
A B

4 pav. Ryžių baltymų izoliatų 18 % ir 20 % gelių, hidrolizuotų skirtingais transgliutaminazės (TG) ir proteazės kiekiais, kietumas (A), konsistencija (B).

Didžiausiu kietumu (2,4 N) pasižymėjo gelis, gautas 20 % suspensiją apdorojus neutralia proteaze (800 AV/100 g). Dvigubai mažesnis proteazės kiekis 9 % sumažino gelio kietumą. Naudojant 18 % koncentracijos baltymų suspensiją, nustatyta reikšminga proteazės įtaka gelio kietumui: padidinus fermento kiekį iki 800 AV/100 g, gautas 43 % didesnio kietumo gelis, lyginant su mėginiu, apdorotu mažesniu fermento kiekiu (0,44 N) (4 A pav.).

Didžiausia konsistencijos vertė (664,97 N·s) nustatyta gelio, gauto 20 % baltymų suspensiją apdorojus proteaze (800 AV/100 g), mažesnė (614,49 N·s) mėginyje, apdorotame mažesniu proteazės kiekiu (400 AV/100 g). 66 – 80 % gauta mažesnės konsistencijos vertės, lyginant nuo didžiausios vertės, 18 % baltymų geliuose (225,12 – 129,78 N·s). RBI geliai apdoroti trangsliutaminaze, pasižymėjo mažiausiomis (157,29 – 231,34 N·s) konsistencijos vertėmis (4 B pav).

Naudojant transgliutaminazę baltymų modifikavimui, reikšmingų skirtumų tarp skirtingų fermento kiekių paveiktų mėginių kietumo ir konsistencijos nenustatyta. Naudojant šį fermentą baltymai buvo mažiau suskaidyti ir surišti, todėl kietumo vertės gautos reikšmingai mažesnės, lyginant su proteaze paveiktais mėginiais (4 A, B pav.).



A B

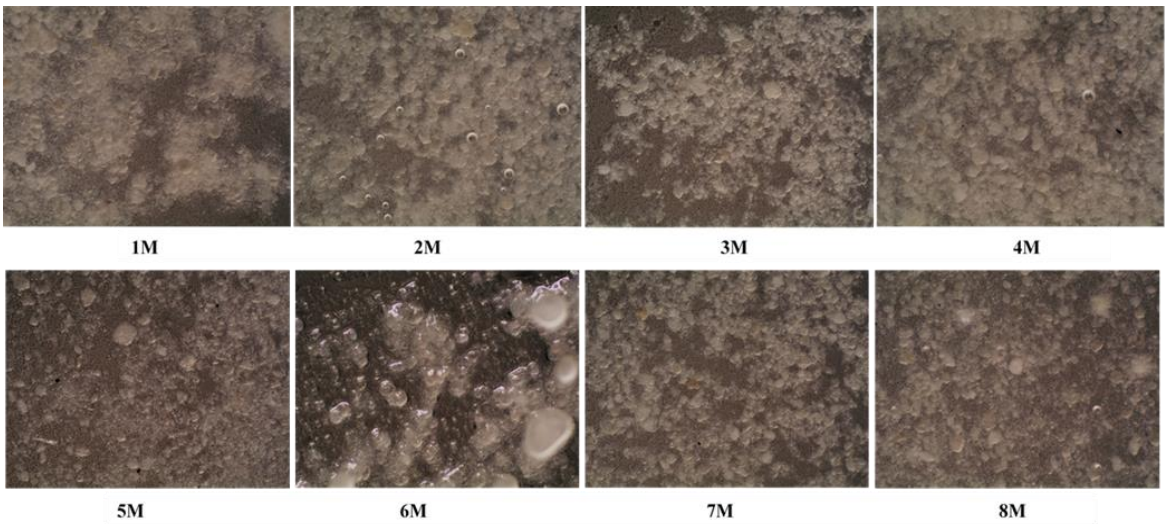
5 pav. Ryžių baltymų izoliatų 18 % ir 20 % gelių, hidrolizuotų skirtingais transgliutaminazės (TG) ir proteazės kiekiais, kohezija (A), klampumo indeksas (B).

Didžiausia kohezija (0,37 N) pasižymėjo gelis, gautas 18 % suspensiją apdorojus transgliutaminaze (8,6 AV/100 g). Panaudojant 50 % mažesnį fermento kiekį kohezija 0,24 N. Naudojant 20 % koncentracijos baltymų suspensiją, nustatyta reikšminga trangliutaminazės įtaka gelio kohezijai: padidinus fermento kiekį iki 9,6 AV/100 g, gautas 10 % didesnės kohezijos gelis, lyginant su mėginiu, apdorotu mažesniu fermento kiekiu (0,26 N) (5 A pav.). Naudojant proteazę baltymų modifikavimui, reikšmingų skirtumų tarp skirtingų fermento kiekių paveiktų mėginių kohezijai nenustatyta. Gelių, gautų, naudojant 20 % baltymų suspensiją, kohezijos vertės nustatytos, atitinkamai 0,29 – 0,32 N, o 18 % koncentracijos mėginiai sudarė 0,28 – 0,32 N kohezijos gelius.

Naudojant transgliutaminazę baltymų modifikavimui, didžiausias klampumo indeksas (39,51 N·s) nustatytas, naudojant 20 % baltymų suspensiją (9,6 AV/100 g). 50 % mažesnis fermento kiekis 53 % sumažino gelio klampumo indeksą (18,61 N·s). Gelių, gautų, naudojant 18 % baltymų suspensiją (4,3 AV/100 g), klampumo indeksas apdorojus transgliutaminaze – 17,05 N·s. 31 % didesnis klampumo indeksas (24,63 %) gautas transgliutaminazės kiekį padidinus iki 8,6 AV/100 g (5 B pav.).

RBI gelių struktūros vertinimo elektroniniu mikroskopu rezultatai (6 pav.) leido įvertinti mikrogelio dalelių dydžius ir išsidėstymą gelyje. Gautose gelių nuotraukose galima išskirti mikrogrūdelius (tankios baltos formos) ir serumą (juodos spalvos). Gelyje (6 M mėginys), gautame 20 % suspensiją apdorojus proteaze (800 AV/100 g), pastebėtos didžiausios baltymų globulės, šis gelis pasižymėjo heterogeniška struktūra, matomas didesnis baltymų tinklo nevienalytiškumas.

Mažiau heterogeniškesnė struktūra nustatyta 3M mėginyje, 18 % baltymų suspensijos apdorotos 50 % TG kiekiu (4,3 AV/100 g), tam įtakos turėjo mažesnė baltymų koncentracija ir fermento kiekis. Didesnius mikrogrūdelius galima pastebėti 20 % ir 18 % baltymų mėginiuose, apdorotuose proteaze (5M ir 8M mėginiai). Geliuose (1M ir 2M mėginiai) stebimas mikrogrūdelių struktūros homogeniškumas, tolygus išsidėstymas bei tinklo vienalytiškumas.



6 pav. RBI geliai: 1M - 20 % suspensija su TG II; 2M - 20 % suspensija su TG IV; 3M - 18 % suspensija su TG VI; 4M - 18 % suspensija su TG VIII; 5M - 20 % suspensija su proteaze II; 6M - 20 % suspensija su proteaze IV; 7M - 18 % suspensija su proteaze VI; 8M - 18 % suspensija su proteaze VIII.

Apibendrinant, galima teigti, kad taikant sudarytą multifermentinę kompoziciją galima efektyviai išgauti vertingus baltymus iš RI, o apdorojimas fermentais ir ultragarsu yra efektyvus būdas tokių antrinių maisto žaliavų funkcionalizavimui ir panaudojimui funkcionalių maisto produktų gamybai.

Tyrimai finansuoti Europos regioninės plėtros fondo lėšomis pagal priemonės Nr. 01.2.2-LMT-K-718 veiklą „Aukšto lygio tyrėjų grupių vykdomi moksliniai tyrimai“.

Literatūra:

1. P. Tajendra, A. Raashid ir kt. // Statistical optimization of enzymatic hydrolysis of rice bran protein concentrate for enhanced hydrolysate production by papain. Food science and technology. 77 - 83. 2019.
2. V.V. Kolpakova, L. V. Chumikina, ir kt. // Modification of functional properties of white and brown rice protein concentrates. Vestnik VGUIT (Processing of VSUET), 81 (1), 181 – 189. 2019.
3. S. Phongthai, W. Homthawornchoo, ir kt. // Preparation, properties and application of rice bran protein. International Food Research Journal 24(1): 25-34. 2017.
4. J. F. Zayas // Gelling properties of proteins. Functionality of Proteins in Food. 1997. 310 – 366.
5. S. Banerjee, S. Bhattacharya // Food gels: gelling process and new applications. Critical Reviews in Food Science and Nutrition. 2012, 334 – 346.

PRODUCTION AND CHARACTERIZATION OF RESISTANT STARCH FROM RICE BRAN BY HIGH POWER ULTRASOUND

Ruta Vaitkeviciene[1*], Daiva Zadeike[1,3], Elena Bartkiene[2,3], Vita Lele[2,3], Grazina Juodeikiene[1,3]

1 Department of Food Science and Technology, Kaunas University of Technology, Kaunas, Lithuania
2 Department Of Food Quality and Safety, Lithuanian University of Health Sciences, Kaunas, Lithuania
3 Faculty of Pharmacy, Lithuanian University of Health Sciences, Kaunas, Lithuania
* *ruta.vaitkeviciene@ktu.lt*

Rice bran (RB) is rice processing by-products enabling the industrialized production of functional ingredient for foods. RS is a part of starch, which are not accessible to digestive enzymes and has some of the same physiologic effects as dietary fiber. A treatment using a low-frequency high-power ultrasound was applied for production of resistant starch (RS) by the modification of rich-in-starch rice bran fraction under different temperature conditions (40–70ºC) and different time intervals (15–30 min). Digestion of RB was performed using pancreatic α-amylase and amyloglucosidase to simulate in vitro digestion conditions of the small intestine. The positive effect of the statistical model of ultrasound application was useful for the modification and functionalization of rice bran and enhanced production of RS. The results showed that the RS yield can be increased by 75% using ultrasound (37 kHz, 70W) treatment compared to its content in untreated RB material (9,20 g/100 g d.w.). The sonication temperature showed a higher significant effect compared to treatment time on RS formation. Also, the effect of temperature and treatment time on RS structure changes was analyzed by optical and scanning electron microscopy (SEM). SEM analysis showed the affect of US on morphology of native starch. Aqueous RB suspension exposed to ultrasonication for 30 min showed small depressions on the granule surface as visualized by SEM. The granular shape was also affected by temperature of the aqueous system during ultrasonication. At low temperature (40 ℃), starch exposed with high power ultrasound (100 % intensity) showed insignificant morphological changes but when exposed at a higher temperature (70 ℃), RS granules becomes of smaller size. Moreover, with increasing sonication time (15, 20 and 30 min), diameter of RS granules proportionately increased.

This research is funded by the European Social Fund under the measure No. 09.3.3-LMT-K-712 "Development of scientific competence of scientists, other researchers and students through practical scientific activities" of the European Funds Investment Operational Program for 2014-2020.

FERMENTINĖS HIDROLIZĖS PANAUDOJIMAS BRUKNIŲ IŠSPAUDŲ SKAIDULINIŲ MEDŽIAGŲ TIRPUMUI PADIDINTI IR TECHNOLOGINĖMS SAVYBĖMS PAGERINTI

Simona Šimkutė, Loreta Bašinskienė, Daiva Leskauskaitė

Cheminės technologijos fakultetas, Kauno technologijos universitetas, Kaunas, Lietuva

si.simkute@ktu.edu

Įvadas

Bruknių (lot. *Vaccinium vitis-idaea*) uogos, dėl jų antioksidacinio poveikio kitaip dar vadinamos „super vaisiumi“, turi didelį C, A ir E vitaminų bei polifenolių kiekį. Nors literatūroje teigiama, kad šios uogos taip pat pasižymi itin dideliu skaidulinių medžiagų (SM) kiekiu, tačiau iki šiol nėra detalių šią temą nagrinėjančių tyrimų [1]. Maisto pramonėje bruknės paprastai naudojamos džemams ir sultims, kurių gamybos metu susidaro labai dideli kiekiai atliekų, vadinamų išspaudomis [2, 3]. Ši pramoninė maistinė atlieka dažniausiai sunaudojama kaip gyvūninis pašaras ar transformuojama į biotrąšas. Atsižvelgiant į šių dienų tendencijas ir susirūpinimą tvarumu yra svarbu ieškoti naujų būdų kaip sumažinti pramoninių atliekų kiekį, jas paverčiant funkcionaliu produktu. Skaidulinės medžiagos, išgautos iš uogų išspaudų, gali būti naudojamos kaip mažai kalorijų turintis užpildas ar miltų pakaitalas bei funkcines savybes, tokias kaip vandens ir aliejaus sugėrimą, gerinantis natūralus ingredientas [4]. Siekiant pakeisti tirpių ir netirpių SM kiekį, taikomas fermentinis žaliavų apdorojimas [5]. Fermentinė hidrolizė padeda ne tik pagerinti žaliavos technologines savybes, bet yra perspektyvus prebiotinių substratų kūrimo būdas [6]. Hidrolizės metu susidarę produktai priklauso nuo fermentų gebėjimo katalizuoti specifines reakcijas [7]. Dėl sudėtingų sąveikų tarp augalų ląstelių sienelių sluoksnių reikalingi išsamūs tyrimai, parenkant tinkamiausius laipsniškam jų skaidymui fermentų derinius ir kiekius. Geresnis supratimas apie įvairių uogų ląstelių sienelių sluoksnius ir sudėtį leistų efektyviau pasirinkti optimalų fermentų derinį ir kiekį [8].

Šio darbo tikslas – įvertinti hidrolizės įvairiais fermentiniais preparatais įtaką bruknių uogų išspaudų skaidulinių medžiagų tirpumui ir technologinėms savybėms.

Tyrimo objektai ir metodai

Tyrimui naudotos bruknių uogų (toliau – bruknės) išspaudos, kurios po sulčių ekstrakcijos buvo išdžiovintos ir sumaltos iki 0,5 mm dydžio dalelių. Bruknių išspaudos buvo laikomos 4 – 6 °C temperatūroje hermetiškai uždarytoje taroje. Skaidulinių medžiagų hidrolizė buvo atliekama naudojant Novozyme A/S komercinius fermentinius preparatus: „Viscozyme L“, „Pectinex Yieldmash Plus“, „Pectinex Ultra Tropical“, „Celluclast 1.5 L“, „Pectinex Ultra Tropical“. Kiekvieno mėginio, kurį sudarė 2,5 g bruknių išspaudų, 38 ml H_2O dist., 0,25 ml fermento (išskyrus kontrolinį mėginį, į kurį fermento nebuvo dedama) hidrolizei buvo taikomos tokios pačios sąlygos: trukmė 1 val., esant 50 °C, vėliau kiekvienas mėginys perkeliamas iki 90 °C įkaitintą vandens vonią ir išlaikomas 20 min fermentų inaktyvavimui. Galiausiai mėginiai atvėsinami iki 30 °C temperatūros ir liofilizuojami. Cheminei bruknių išspaudų analizei buvo taikomi šie metodai: 1) džiovinimo – drėgmės kiekiui nustatyti; 2) Kjeldalio - baltymų kiekiui nustatyti; 3) Soksleto – riebalų kiekiui nustatyti; 4) deginimo – bendram mineralinių medžiagų kiekiui nustatyti; 5), AOAC

991.43 ir AACC 32-07.01 metodai – tirpių ir netirpių SM kiekiui nustatyti. Taip pat buvo nustatytos technologinės nefermentuotų ir fermentuotų bruknių išspaudų savybės: brinkimo ir vandens sulaikymo geba, tirpumas [9], aliejaus sulaikymo geba [10], putų sudarymo geba [11] bei emulsijų stabilumas [12]. Kiekvienam eksperimentui buvo atliekami 3 pakartojimai, gauti rezultatai įvertinti statistiniai metodais Excel programoje.

Rezultatai ir jų aptarimas

Norint išsiaiškinti kokią įtaką augalinei žaliavai daro fermentinė hidrolizė, visų pirma buvo atlikta bruknių išspaudų cheminių ir technologinių savybių analizė. Bruknių išspaudų cheminė sudėtis pateikta 1 lentelėje. Reißner su bendraautoriais tyrimų duomenimis, juodųjų serbentų, raudonųjų serbentų, agrastų, aronijų, šermukšnių uogų išspaudose netirpių SM kiekis svyravo nuo 50 iki 60 g/100 g s.m., tirpių SM – nuo 4 iki 7 g/100 g s.m. [13]. Lyginant su šiais duomenimis, bruknėse nustatytas didesnis netirpių SM (65,36±0,67 g/100 g s.m.) ir tirpių SM (8,49 g/100 g s.m.) kiekis.

1 lentelė. Bruknių išspaudų cheminė sudėtis

Sausosios medžiagos (s.m.), %	Baltymai, g/ 100 g	Riebalai, g/ 100 g	Tirpios SM, g/ 100 g	Netirpios SM, g/ 100 g	Redukuojantys sacharidai ir oligosaharidai*, g/ 100 g	Mineralinės medžiagos, g/ 100 g
96,59±0,04	8,30±0,27	12,24±0,37	7,90±0,05	60,78±0,54	6,23±0,06	1,14±0,01
* Redukuojančių sacharidų ir oligosacharidų kiekis apskaičiuotas iš bendro angliavandenių kiekio atėmus tirpių SM ir netirpių SM kiekius						

Siekiant parinkti tinkamiausią fermentą bruknių išspaudų hidrolizei ir tirpumui padidinti, buvo išbandyti įvairūs celiuliozę ir pektiną skaidntys fermentai: celiuliotinių fermentų (celiulazės, ksilanazės, hemiceliulazės) kompleksas iš *Aspergillus* sp. („Viscozyme L“), celiulazė iš iš *Trichoderma reesei* („Celluclast 1.5 L“), pektinmetilesterazė iš *Aspergillus oryzae* („Pectinex Yieldmash Plus“), pektinazė iš *Aspergillus aculeatus* („Pectinex Ultra Tropical“). Fermentų įtakos redukuojančių sacharidų, tirpių bei netirpių SM pokyčiams bruknių išspaudose pateikti 2 lentelėje. Iš lentelės duomenų matyta, kad naudoti fermentai hidrolizės metu 1,9-9,2 % sumažino netirpių SM kiekį. Efektyviausiai netirpias SM skaidė „Viscozyme L“ ir „Pectinex Yieldmash Plus“ preparatuose esantys fermentai. „Celluclast 1.5 L“ 11,3 % padidino tirpių SM kiekį bruknių išspaudose, tuo tarpų „Pectinex Ultra Tropical“ ir „Viscozyme L“, atitinkamai, 2,3 ir 2,2 karto sumažino šių medžiagų kiekį. Pastebėta, kad fermentai, kurie mažino tirpių SM kiekį, lėmė ženklų redukuojančių sacharidų ir oligosacharidų kiekio padidėjimą (atitinkamai, 2,5 ir 2,7 karto).

2 lentelė. Bruknių išspaudų angliavandenių pokyčiai po fermentinės hidrolizės

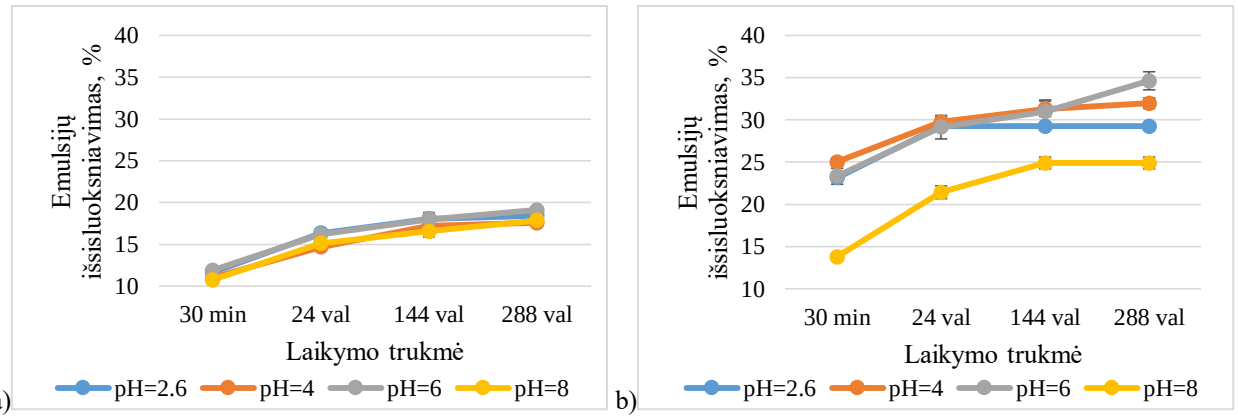
Parametras	**Fermentas, naudotas bruknių išspaudų hidrolizei**				
	Viscozyme L	**Pectinex Yieldmash Plus**	**Pectinex Ultra Tropical**	**Celluclast 1.5 L**	**Kontrolinis mėginys**
Tirpios SM, g/ 100 g	3,65±0,35	6,05±0,07	3,60±0,31	9,62±0,63	8,64±0,82
Netirpios SM, g/ 100 g	54,62±0,37	55,38±0,08	56,35±0,93	59,05±0,25	60,18±0,72
Redukuojantys sacharidai ir oligosacharidai*, g/ 100 g	16,64	13,48	14,96	6,34	6,09
* Redukuojančių sacharidų ir oligosacharidų kiekis apskaičiuotas iš bendro angliavandenių kiekio atėmus tirpių SM ir netirpių SM kiekius					

Bruknių išspaudų skaidulinių medžiagų pokyčiai fermentinės hidrolizės metu lėmė jų technologinių savybių pokyčius (3 lentelė). Visų fermentų poveikyje padidėjo bruknių išspaudų aliejaus ir vandens sulaikymo gebos, tirpumas, tačiau sumažėjo brinkimo ir putų sudarymo gebos. „Celluclast 1.5 L“ hidrolizuotos bruknių išspaudos pasižymėjo geriausia aliejaus sulaikymo geba, lyginant su nefermentuota žaliava šis rodiklis padidėjo 1,6 karto (3,70±0,11). Taip pat šis fermentas labiausiai padidino vandens sulaikymo gebą (6,12±0,01).

3 lentelė. Bruknių išspaudų produktų technologinės savybės

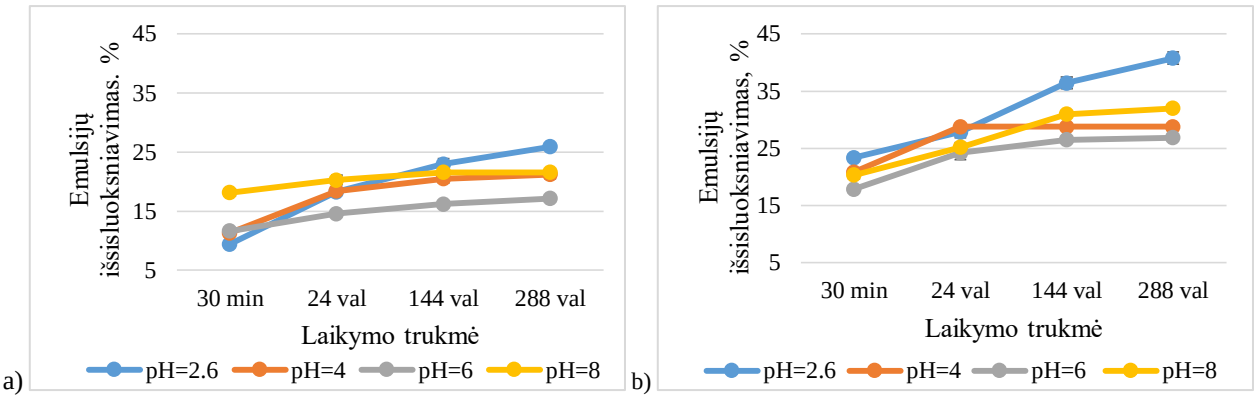
Parametras	Fermentas, naudotas bruknių išspaudų hidrolizei				
	Viscozyme L	Pectinex Yieldmash Plus	Pectinex Ultra Tropical	Celluclast 1.5 L	Kontrolinis mėginys
Aliejaus sulaikymo geba, g/g	3,67±0,05	2,97±0,04	3,21±0,07	3,70±0,11	2,31±0,07
Brinkimo geba, ml/g	0,50±0,00	1,13±0,17	0,87±0,17	0,50±0,00	1,30±0,0
Vandens sulaikymo geba, g/g	6,08±0,16	5,77±0,05	5,68±0,00	6,12±0,01	5,03±0,20
Tirpumas, %	22,20±1,1	21,50±0,0	24,69±0,3	20,95±0,1	18,94±0,3
Putojamumas, %	11,76±0,0	11,76±0,0	2,86±0,0	2,86±0,0	16,67±0,0

Vertinant bruknių išspaudų ir hidrolizės įtaką emulsijų statiniam ir terminiam (po terminio apdorojimo 80 °C temperatūroje 30 min) stabilumui, pastebėta, kad termiškai neapdorotoms emulsijoms buvo būdingas didesnis stabilumas (1-4 pav.). Įvertinus emulsijų išsisluoksniavimą, matyti, kad stabiliausios nehidrolizuotų bruknių išspaudų emulsijos susidarė, kai pH 4: laikymo statinėmis sąlygomis metu emulsijų išsisluoksniavimas padidėjo 6,57 % ir po 288 val. laikymo siekė 17,57 %. Tuo tarpu, nestabiliausios emulsijos susidarė po terminio apdorojimo, kai pH 6: išsisluoksniavimas padidėjo nuo 23,33 % iki 34,61 % (žr. 1 pav.).

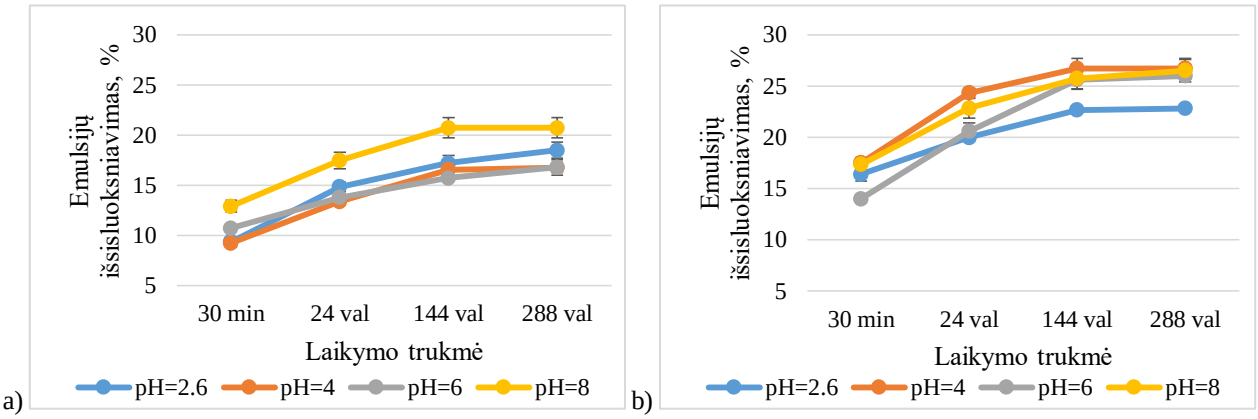


1 pav. Nehidrolizuotų bruknių išspaudų išsisluoksniavimas laikymo metu, vertinant: a) statinį stabilumą, b) terminį stabilumą

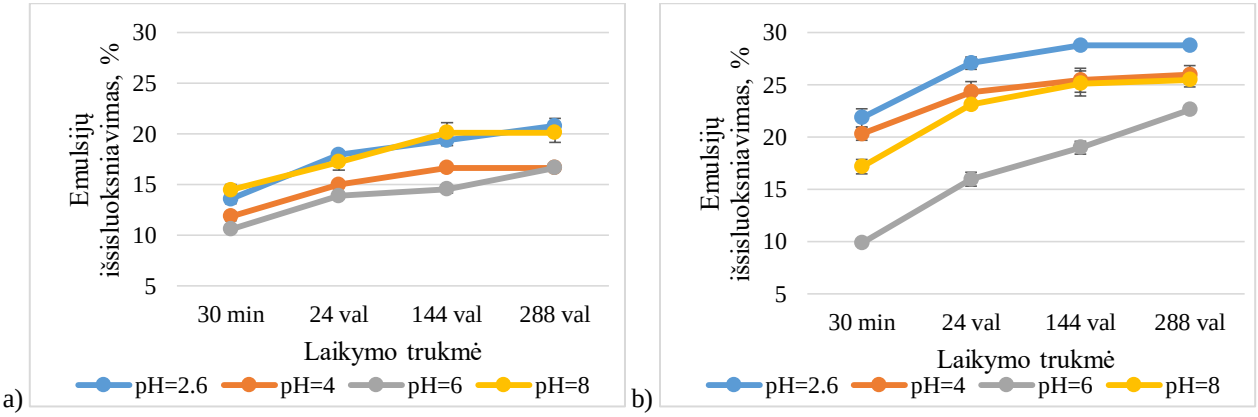
Bruknių išspaudų fermentinė hidrolizė neturėjo reikšmingos įtakos emulsijų statiniam stabilumui. Visais atvejais stabiliausios emulsijos susidarė esant pH 4 ir pH 6, jų išsisluoksniavimas po 288 val. laikymo siekė 16,7-17,2 % (žr. 2-4 pav.). Vertinant emulsijų terminį stabilumą, pastebėta nevienareikšmė fermentinio apdorojimo įtaka šiam rodikliui. Po hidrolizės celiuliozę skaidančiais fermentais („Viscozyme L“ ir „Celluclast 1.5 L“) mažiausias emulsijų stabilumas nustatytas rūgštinėje terpėje (pH 2,6), tuo tarpu po hidrolizės pektiną skaidančiais fermentais („Pectinex Yieldmash Plus“ ir „Pectinex Ultra Tropical“) – šarminėje terpėje (pH 8).



2 pav. „Viscozyme L“ fermentuotų bruknių išspaudų išsisluoksniavimas laikymo metu, vertinant: a) statinį stabilumą, b) terminį stabilumą



3 pav. „Pectinex Ultra Tropical“ fermentuotų bruknių išspaudų emulsijų išsisluoksniavimas laikymo metu, vertinant: a) statinį stabilumą, b) terminį stabilumą



4 pav. „Celluclast 1.5 L“ fermentuotų bruknių išspaudų emulsijų išsisluoksniavimas laikymo metu, vertinant: a) statinį stabilumą, b) terminį stabilumą

Išvados

1. Bruknių išspaudų hidrolizė celiuliozę ir pektiną skaidančiais fermentais turėjo įtakos jų skaidulinių medžiagų sudėčiai. Tirti fermentai, išskyrus celiulazę iš iš *Trichoderma reesei* („Celluclast 1.5 L“), mažino tiek netirpių, tiek tirpių skaidulinių medžiagų kiekį

bei didino redukuojančių sacharidų ir oligosacharidų kiekį. Tuo tarpu apdorojimas celiulaze padidino tirpių skaidulinių medžiagų kiekį.

2. Celiuliolitiniai fermentai („Celluclast 1.5 L“ ir „Viscozyme L“) turėjo didesnę įtaką aliejaus sulaikymo ir vandens sulaikymo geboms. Lyginant su nefermentuota žaliava, aliejaus sulaikymo geba padidėjo, atitinkamai, 60,2 ir 58,9 %, vandens sulaikymo geba – 21,7 ir 20,9 %. Tačiau tiek celiuliozę, tiek pektiną skaidantys fermentai sumažino brinkimo bei putų sudarymo gebas.
3. Bruknių išspaudų emulsijos pasižymėjo didesniu statiniu nei terminiu (išlaikius 80 °C temperatūroje 30 min) stabilumu. Didžiausiu statiniu stabilumu išsiskyrė emulsijos, kurių pH buvo 4 ir 6. Fermentinė hidrolizė neturėjo reikšmingos įtakos šiam rodikliui, o jos įtaka terminiam stabilumui buvo nevienareikšmė. Po hidrolizės celiuliozę skaidančiais fermentais mažiausias emulsijų stabilumas nustatytas rūgštinėje terpėje (pH 2,6), tuo tarpu po hidrolizės pektiną skaidančiais fermentais („Pectinex Yieldmash Plus“ ir „Pectinex Ultra Tropical“) – šarminėje terpėje (pH 8).. „Pectinex Ultra Tropical“ ir „Celluclast 1.5 L“ fermentais hidrolizuotos išspaudos sudarė stabiliausias emulsijas.
4. Efektyviausio bruknių skaidulinių medžiagų hidrolizei fermento parinkimui reikalingi papildomi tyrimai, optimizuojant fermento ar jų mišinio kiekį ir hidrolizės sąlygas.

Literatūros sąrašas

1. Mane, C., Loonis, M., Juhel, C., Dufour, C., Malien-Aubert, C. Food Grade Lingonberry Extract: Polyphenolic Composition and In Vivo Protective Effect against Oxidative Stress. Journal of Agricultural and Food Chemistry. 2011, Vol. 59, p. 3330–3339.
2. Marsol-Vall A., Kelanne N., Nuutinen A., Yang B., Laaksonen O. Influence of enzymatic treatment on the chemical composition of lingonberry (Vaccinium vitis-idaea) juice, Food Chemistry, 2021, Vol. 339.
3. Rodríguez-Werner M., Winterhalter P., Esatbeyoglu T. Phenolic Composition, Radical Scavenging Activity and an Approach for Authentication of Aronia melanocarpa Berries, Juice, and Pomace. Journal of Food Science. 2019, Vol. 84(7), p. 1791–1798.
4. Ben-Othman S., Jõudu I., Bhat R. Bioactives from agri-food wastes: Present insights and future challenges. Vol. 25, Molecules. 2020. 1–34 p.
5. Elleuch M., Bedigian D., Roiseux O., Besbes S., Blecker C., Attia H. Dietary fiber and fiber-rich by-products of food processing: Characterisation, technological functionality and commercial applications: A review. Food Chemistry. 2011, Vol. 124(2), p. 411–421.
6. Radenkovs V., Juhnevica-Radenkova K., Górnaś P., Seglina D. Non-waste technology through the enzymatic hydrolysis of agro-industrial by-products. Trends in Food Science and Technology. 2018, Vol. 77, p. 64–76.
7. Danalache F., Mata P., Alves V. D., Moldão-Martins M. Enzyme-Assisted Extraction of Fruit Juices. Fruit Juices: Extraction, Composition, Quality and Analysis. 2018, p. 183–200.
8. Zietsman A. J. J., Moore J. P., Fangel J. U., Willats W. G. T., Vivier M. A. Combining hydrothermal pretreatment with enzymes de-pectinates and exposes the innermost xyloglucan-rich hemicellulose layers of wine grape pomace. Food Chemistry. 2017, Vol. 232, p. 340–350.
9. Robertson, J. A., De Monredon, F. D., Dysseler, P., Guillon, F., Amadò, R., & Thibault, J. F. // 2000. LWT - Food Science and Technology, 33(2), 72–79.
10. Yu G., Bei J., Zhao J., Li Q., Cheng C. Food Chemistry. 2018, Vol. 15 (257), p. 333-340.
11. A. Cano-Medina et al. Food Research International 44. 2011, p. 684–692.
12. Lan G., Chen H., Chen S., Tian J. Chemical composition and physicochemical properties of dietary fiber from Polygonatum Odoratum as affected by different processing methods. Food Research International, 2012, Vol. 49 (1), p. 406–410.
13. Reißner A. M., Al-Hamimi S., Quiles A., Schmidt C., Struck S., Hernando I., et al. Composition and physicochemical properties of dried berry pomace. Journal of the Science of Food and Agriculture. 2019, Vol. 99 (3), p. 1284–1293.

ACTIVITY OF GLUCOSE OXIDASE IN ORGANIC SOLVENTS

Vygailė Dudkaitė*, Marius Butkevičius, Gintautas Bagdžiūnas

Institute of Biochemistry, Life Sciences Centre, Vilnius University, Saulėtekio av. 7, LT-10257, Vilnius, Lithuania
e-mail: vygaile.dudkaite@chgf.stud.vu.lt

Glucose oxidase (GOx) from *Aspergillus niger* is a flavin adenine dinucleotide-based oxidoreductase, which catalyzes an oxidation of glucose to gluconic acid and hydrogen peroxide. This enzyme has been used for biosensors, because GOx has excellent selectivity for glucose, and it is relatively cheap and stable [1-3]. On the other hand, biotechnological application of the enzyme can be enhanced greatly using them in organic solvents because the starting compounds and products are often insoluble in water [4].

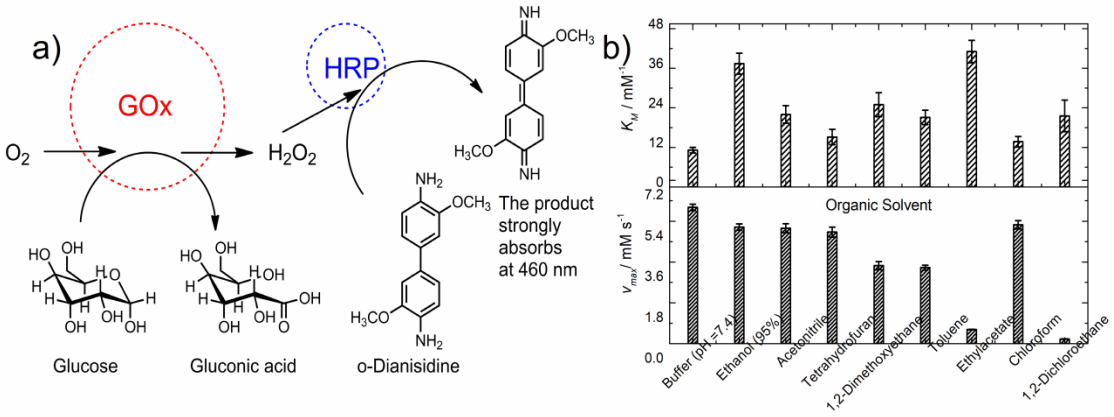


Figure 1. The GOx activities in the organic solvents: a) scheme of the activity determination; b) estimated v_{max} and K_M after the storage in the organic solvents at 25°C.

Therefore, the goal of our work was to find organic solvents in which the enzyme would not lose an activity. The enzyme (c= 1 mg mL^{-1}) was dissolved in the protic polar (ethanol), polar (tetrahydrofuran, dimethoxyethane, acetonitrile, and ethylacetate), nonpolar (toluene), and halogenated (chloroform and 1,2-dichloroethane) solvents and stored for 24 hours. After that, the solvents were evaporated and the enzyme activity was examined using a coupled enzyme assay, in which GOx oxidizes glucose resulting in the production of H_2O_2 that reacts by catalyzing horseradish peroxidase (HRP) with *o*-dianisidine as the colorimetric probe at 460 nm (Figure 1a), and compared with the GOx activity in a buffer (pH=7). The Michaelis-Menten's model was used to estimate the maximum velocities, V_{max}, achieved by these systems, and the Michaelis constants, K_M, as the substrate concentration, at which the reaction velocity is half of the V_{max} values (Figure 1b). Hence, the chloroform and tetrahydrofuran solvents are the excellent candidates towards the application of GOx in organic chemistry.

Acknowledgement
This work was supported by the Research Council of Lithuania (grant number: S-MIP-20-45).

References:

1. Bagdžiūnas, G., Palinauskas, D. *Biosensors*, **2020**, *10*(9), 104.
2. Bagdžiūnas, G., Ramanavičius A. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **2019**, *21*(6), 2968-2976.
3. Bagdžiūnas, G., Žukauskas, Š., Ramanavičius, A. *Biosensors and Bioelectronics*, **2019**, *102*, 449-455.
4. Klibanov, A. *Nature*, **2001**, *409*, 241–246.

INDOLO DARINIŲ, TURINČIŲ *S*-ALKILINTĄ OKSADIAZOLO FRAGMENTĄ, BIOLOGINIO AKTYVUMO TYRIMAI

Viktorija Kietytė[1*], Vytenis Markevičius[1] , Vilija Kederienė[1]

[1] Organinės chemijos katedra, Cheminės technologijos fakultetas, Kauno technologijos universitetas, Kaunas, Lietuva
viktorija.kietyte@ktu.edu

Indolo fragmentas yra itin patrauklus dėl savo farmakologinio bei medicininio potencialo. Indolo dariniai pasižymi plačiu biologinio aktyvumo spektru, pvz.: priešvėžinėmis, antimikrobinėmis, priešuždegiminėmis, citotoksinėmis, prieš-tuberkuliozinėmis ir kitomis savybėmis [1]. Be to, indolas stabilizuoja laisvuosius radikalus, o jo analogai pasižymi stipriu anti-oksidaciniu poveikiu [2].

Tarp heterociklinių junginių yra taip pat labai svarbi oksadiazolo junginių klasė. 1,3,4-Oksadiazolo fragmentą turintys junginiai plačiai taikomi medicininėje chemijoje ir farmacijos srityje [2], nes pasižyminti priešvėžiniu, hipoglikeminiu, priešgrybeliniu, antibakteriniu, prieš-tuberkulioziniu, antivirusiniu poveikiu [3]. Atsižvelgiant į minėtų junginių biologinį aktyvumą ir prisidedant prie naujų vaistų paieškos tyrimų, nuspręsta sintetinti naujus indolo darinius, turinčius *S*-alkilintą oksadiazolo fragmentą.

Šio darbo tikslas - atlikti indolo darinių, turinčių *S*-alkilintą oksadiazolo fragmentą, biologinius tyrimus, įvertinant antioksidacines ir antibakterines junginių savybes.

Antioksidaciniam aktyvumui nustatyti naudotos DPPH, ABTS, FRAP metodikos bei atliktas redukcinių savybių nustatymo metodas. Antibakterinis aktyvumas atliktas *in vitro* vertintas agaro difuziniu metodu prieš *Xanthomonas campestris, Bacillus subtilis, Escherichia Coli, Rhizobium radiobacter* bakterijų suspensijas.

12 pav. 5-(1*H*-indol-4-il)-1,3,4-oksadiazol-2-tiolio antibakterinis aktyvumas prieš *Xanthomonas campestris, Escherichia Coli, Rhizobium radiobacter* bakterijų rūšis

Nauji indolo dariniai, turintys *S*-alkilintą oksadiazolo fragmentą, parodė perspektyvų biologinį aktyvumą, kuris gali būti pritaikytas kuriant naujus medikamentus susijusius su laisvųjų radikalų slopinimu bei antibakteriniu poveikiu.

Literatūros sąrašas

1. N.C. Desai *et al.* // Synthesis, biological evaluation and molecular docking study of some novel indole and pyridine based 1,3,4-oxadiazole derivatives as potential antitubercular agents. *Bioorganic & Medicinal Chemistry Letters.* 2016, vol. 26, no. 7, pp. 1776–1783.
2. M. Nazir *et al.* // New indole based hybrid oxadiazole scaffolds with N-substituted acetamides: As potent anti-diabetic agents. *Bioorganic Chemistry*. 2018, vol. 81, pp. 253–263.
3. R. Gudipati, R. N. R. Anreddy, S. Manda // Synthesis, characterization and anticancer activity of certain 3-{4-(5-mercapto-1,3,4-oxadiazole-2-yl)phenylimino}indolin-2-one derivatives. *Saudi Pharmaceutical Journal*. 2011, vol. 19, no. 3, pp. 153–158.

MAISTO BANKO VEIKLOS ĮTAKA MAŽINANT NEIGIAMĄ POVEIKĮ APLINKAI

Viltė Žukauskaitė *, Daina Kliaugaitė

Mechanikos inžinerijos ir dizaino fakultetas, KTU, Kaunas, Lietuva
*vilte.zukauskaite@gmail.com

2019 metais Europos Sąjunga priėmė komunikatą „Žaliasis kursas“[1], kuriame numatyta, kad ekonomika bus vystoma taip, kad 2050 metais bus pasiektas nulinis šiltnamio efektą sukeliančių dujų grynasis kiekis. Viena iš žaliojo kurso vystymo krypčių yra aplinkai palankios maisto sistemos sukūrimas. Tokios sistemos vienas iš svarbesnių komponentų yra maisto iššvaistymo mažinimas, siekiant pasiekti tvaresnę maisto politiką. Taip bus reaguojama į klimato kaitą, saugoma aplinka ir biologinė įvairovė. Tikslams įgyvendinti buvo priimta strategija nuo „Nuo ūkio iki stalo“ [2], kuri numato įgyvendinti žiedinės ekonomikos tikslus maisto srityje, mažinti poveikį aplinkai, ypatingai maisto transportavimo, sandėliavimo, pakavimo ir maisto atliekų srityje. Vienas iš svarbiausiu šios strategijos tikslų yra klimato kaitos stabdymas. Iki 2030 m. bus siekiama perpus sumažinti vienam gyventojui tenkančių maisto atliekų kiekį mažmeninės prekybos ir vartotojų lygmenimis.

Maisto praradimai yra apibrėžiami, kaip valgomo maisto masės sumažėjimas visoje tiekimo grandinėje [3]. Maisto nuostoliai atsirandantys maisto grandinės pabaigoje (mažmeninis ir galutinis vartojimas) dažniau yra vadinami maisto švaistymu.

Dalijimasis maistu dažnai yra vertinamas, kaip potenciali, mažiau švaistanti maistą sistema [4]. Maisto perskirstymas taip yra įtrauktas į žiedinės ekonomikos veiksmų planą. Svarbų vaidmenį sprendžiant maisto švaistymo klausimus atlieka Maisto bankai. Kiekvienais metais Maisto bankas surenka 7710 (2016m.), 7466 (2017m.), 8174 (2018m.), 7970 (2019m.) ir 8383 (2020m.) tonų maisto. Išsaugoto maisto kiekis sudaro apie 70 procentų. Išsaugoto maisto didelę dalį sudaro vaisiai ir daržovės (27-32 proc.). Jeigu vaisiai ir daržovės yra nesuvartojami, tai kaip atliekos, patenka į sąvartyną arba yra kompostuojami, taip darydami neigiamą poveikį aplinkai. Maisto tiekimo grandinės yra labai nevienalytės. Jų poveikis aplinkai priklauso nuo šalies geografinės padėties, klimato ir daugelio kitų veiksnių. Paieška metodų, kaip įvertinti daromą poveikį aplinkai yra svarbus uždavinys. Maisto atliekos susijusios ir su svarbiu socialiniu aspektu, todėl reikia sudaryti palankesnes sąlygas aukoti vartoti dar tinkamą maistą, kuris dėl logistinių ar prekybinių priežasčių negali būti parduotas.

Literatūros sąrašas

1.Europos žaliasis kursas, ES komunikatas COM/2019/640. https://eur-lex.europa.eu/legal-content/LT/TXT/?qid=1596443911913&uri=CELEX:52019DC0640#document2

2.Communication from the Commission to the European Parliament, the Council, the European Economic and Social Committee and the Committee of the Regions: A Farm to Fork Strategy for a Fair, Healthy and Environmentally-Friendly Food System; COM(2020) 381 European Commission: Brussels, Belgium, 2020.

3. J.Parfitt, M. Barthel, M. & Macnaughton, S.. Food waste within food supply chains: quantification and potential for change to 2050, Phil. Trans. R. Soc., 2010, vol. 365, pp. 3065-3081.

4. K.Schanes, S. Stagl. Food waste fighters: What motivates people to engage in food sharing? Journal of Cleaner Production, 2019, vol. 211 pp.1491-1501.

Sekcija

„ANALIZINĖ, FIZIKINĖ IR APLINKOS CHEMIJA“

BERLYNO MĖLYNOJO SLUOKNIO TAIKYMAS BIOLOGINIO IMPEDIMETRINIO URĖJOS JUTIKLIO FORMAVIME

Gabija Kavaliauskaitė[1*], Aušra Valiūnienė[1]

[1]Chemijos ir geomoklų fakultetas, Fizikinės chemijos katedra, Vilniaus universitetas, Vilnius, Lietuva
*kav.gabija@gmail.com

Įvadas

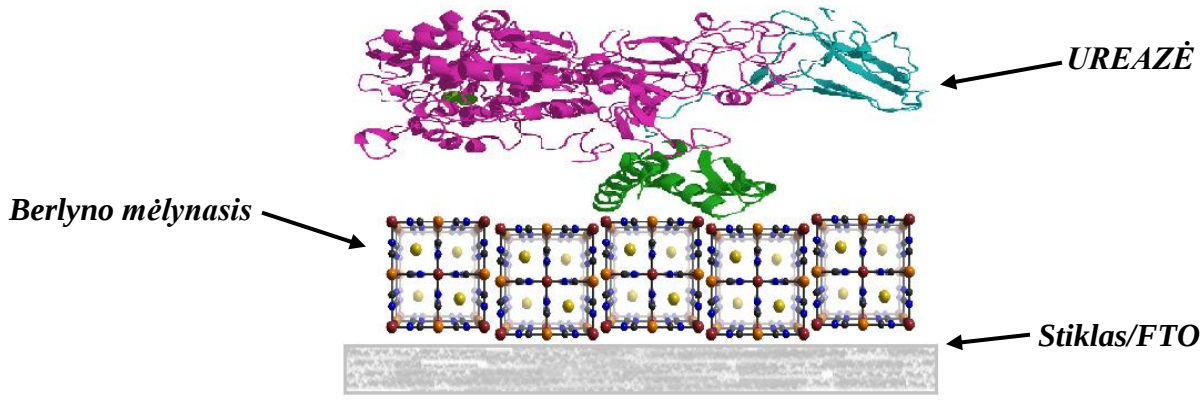
Urėja (karbamidas, šlapalas) tai organinis junginys, kuris yra galutinis baltymų skaidymo produktas. Urėja aptinkama žmogaus organizmo skysčiuose. Padidėjęs urėjos kiekis kraujyje gali būti inkstų nepakankamumo ar kepenų pažeidimo požymis [1]. Dėl šios medicininės priežasties, analizinės sistemos, skirtos urėjos aptikimui, yra svarbios ir reikalingos.

Šiame darbe pristatoma analizinė urėjos aptikimo sistema, kai analizinis signalas registruojamas naudojant greitosios Fourier transformacijos elektrocheminio impedanso spektroskopijos (EIS) metodą. Biologinis impedimetrinis jutiklis suformuotas ant stiklo plokštelės, padengtos laidžiuoju fluoru dopuoto alavo oksido (*angl.* FTO) sluoksniu. Jutiklio formavimas susideda iš šių pagrindinių etapų: 1) elektrochemiškai, naudojant ciklinės voltamperometrijos metodą, nusodinamas Berlyno mėlynojo (BM) sluoksnis; 2) ant stiklas/FTO/BM plokštelės užliejamas ištirpinto fermento ureazės sluoknis; 3) suformuotas stiklas/FTO/BM/ureazė elektrodas laikomas virš gliutaro aldehido garų, fermentas imobilizuojamas elektrodo paviršiuje. Principinė jutiklio schema pateikiama 1 paveiksle.

Suformuotas jutiklis paremtas ureazės ir urėjos fermentine reakcija (1) bei Berlyno mėlynojo selektyvumu NH_4^+ jonams [2], kurie yra minėtos fermentinės reakcijos (1) šalutinis produktas.

$$NH_2(CO)NH_2 + 2H_2O \rightleftharpoons NH_3 + NH_4^+ + HCOO^- \quad (1)$$

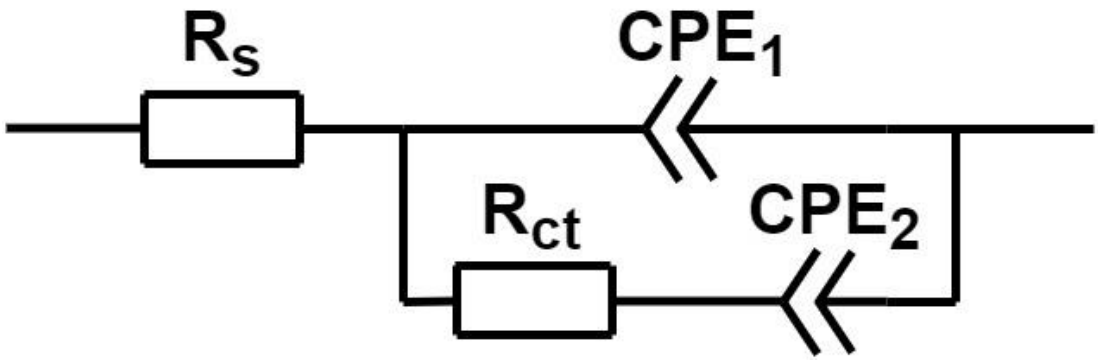
Darbo tikslas – ant Berlyno mėlynojo sluoksnio, nusodinto ant stiklo/FTO elektrodo, suformuoti biologinį impedimetrinį urėjos jutiklį, ištirti esminius tokios sistemos veikimo parametrus.



1 pav. Sukonstruoto biologinio impedimetrinio urėjos jutiklio principinė schema.

Rezultatai ir jų aptarimas

Visi elektrocheminiai matavimai atlikti trijų elektrodų sistemoje; darbinis elektrodas – stiklas/FTO/BM/urеazė, pagalbinis elektrodas – Pt viela, palyginamasis elektrodas – Ag| AgCl| KCl_{sotus}, celė užpildoma fosfatiniu buferiu (PBS, pH 7.1). Nustatyti elektrocheminio impedanso spektrai buvo analizuojami pagal 2 – ame paveiksle pateiktą ekvivalentinės schemos modelį. Naudojantis EIS duomenų apdorojimo programa *Zview*, buvo gautas geras eksperimentiškai nustatytų ir pagal modelinę schemą (Pav. 2) apskaičiuotų elektrocheminių parametrų atitikimas. Tokiu būdu nustatyti tiriamos sistemos elektrocheminiai parametrai yra pateikti 1 lentelėje.

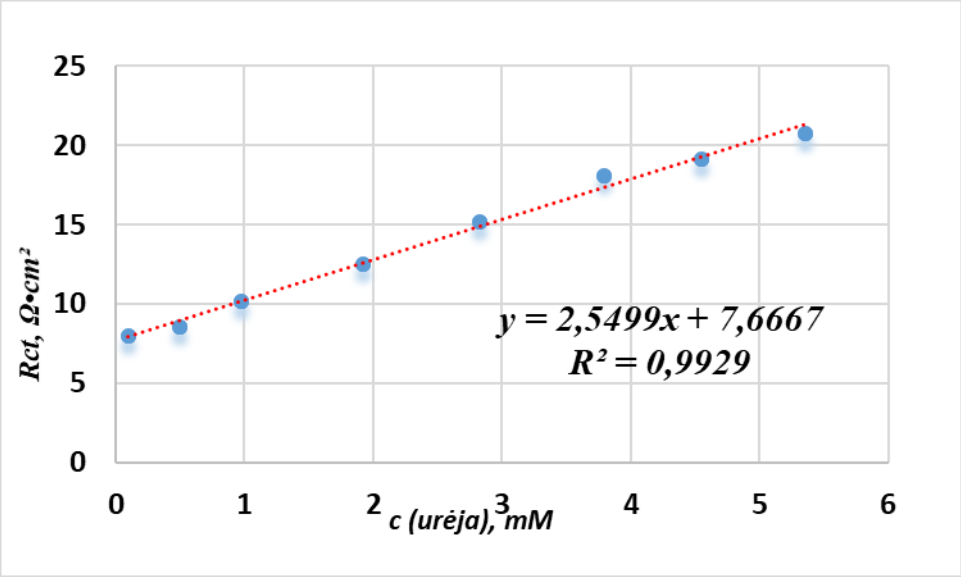


2 pav. Ekvivalentinė schema, naudota stiklas/FTO/BM/urеazė elektrodo elektrocheminio impedanso spektrų analizei. R_s – elektrolito varža, R_{ct} – krūvio pernašos varža, CPE_1 ir CPE_2 – pastovios fazės elementai.

c (urėja), mM	0	0,1	0,5	1,0	1,9	2,4	3,8	4,6	5,4
R_s, Ω cm^2	37,6	37,5	37,4	37,2	36,9	36,6	36,4	36,3	36,2
CPE_1, µF cm^{-2}	139,6	141,2	143,3	192,1	247,7	260,9	278,8	282,4	283,5
n_1	0,67	0,68	0,69	0,66	0,64	0,63	0,63	0,63	0,63
CPE_2, µF cm^{-2}	791,1	784,2	713,7	570,1	424,6	345,7	275,2	227,7	204,5
n_2	0,61	0,59	0,59	0,62	0,64	0,67	0,66	0,68	0,69
R_{ct}, Ω cm^2	7,61	7,98	8,51	10,14	12,52	15,21	18,11	19,16	20,76

1 lentelė. Duomenys gauti išanalizavus stiklas/FTO/BM/urеazė elektrodo elektrocheminio impedanso spektrus pagal ekvivalentinę schemą pateiktą 2 – ame paveiksle.

Išanalivazus rezultatus, sudaryta tiriamojo stiklas/FTO/BM/urеazė elektrodo krūvio pernašos varžos verčių priklausomybė nuo urėjos kiekio PBS tirpale, kuri pateikiama 3 paveiksle. Gautos tiesės koreliacijos koeficientas $R^2 = 0,9929$.



3 pav. Stiklas/FTO/BM/ureazė elektrodo krūvio pernašos varžos priklausomybė didinant urėjos kiekį sistemoje. Darbinio elektrodo plotas 1,0 cm^2, dažnių intervalas 763 mHz – 50 kHz, suteiktas potencialas E= 0,2V *vs* $Ag|AgCl|KCl_{sotus.}$

Apibendrinant stiklas/FTO/BM/ureazė elektrodo elektrocheminio impedanso spektroskopijos eksperimentinius duomenis, galima daryti išvadą, kad šiame darbe sukonstruotas urėjos biologinis jutiklis yra pakankamai jautrus ir veikia plačiame analitės koncentracijos intervale (nuo 0,1 mM iki 5,4 mM).

Išvados

1. Darbo metu ant BM pagrindo sukonstruotas biologinis impedimetrinis urėjos jutiklis, nusodinant BM sluoksnį ant FTO plokštelės elektrochemiškai;
2. Užregistravus elektrocheminio impedanso spektrus, nustatyta, kad urėjos aptikimo koncentracijų inertvalas yra nuo 0,1 mM iki 5,4 mM;
3. Gauta tiesinė krūvio pernašos varžos priklausomybė nuo urėjos koncentracijos analizinėje sistemoje, kurios koreliacijos koeficientas $R^2 = 0,9929$.

Literatūros sąrašas

1. C.S. Pundir, S. Jakhar, N. Vinay, Biosens. Bioelectron., 2019, 123, p. 36 – 50
2. A.A. Karyakin, E.E. Karyakina, L. Gorton, Electrochem. Commun., 1999, 1, p. 78 – 82

IMPEDIMETRIC UREA BIOSENSOR BASED ON PRUSSIAN BLUE COATING

This research work is based on Prussian Blue (PB) selectivity for NH_4^+ ions, when electrochemical methods are applied. Impedimetric urea biosensor was formed and then analyzed by using electrochemical impedance spectroscopy (EIS). Biosensor was formed on glass, coated with fluorine doped tin oxide layer (glass/FTO). PB coating was deposited on substrate by using cyclic voltammetry method. As a biological system – urease layer was poured on glass/FTO/PB electrode, then urease immobilized on surface when held above glutaric aldehyde vapors. A concentration range of urea detection is from 0.1 to 5.4 mM in analytical media of PBS pH 7.1.

BIOKATODO GLIUKOZĖS BIOLOGINIAM KURO ELEMENTUI KŪRIMAS IR TYRIMAS

Algimantas Kaminskas[1*], Asta Kaušaitė-Minkštimienė[1]

[1] 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*

Norint pakeisti energiją gaunamą iš iškastinio kuro ar branduolinės energijos, kurios gamyba yra viena iš pagrindinių aplinkos taršos ir klimato kaitos problemų, yra nepaprastai svarbu generuoti pakankamai energijos iš atsinaujinančių energijos šaltinių [1]. Vieni iš galimų būdų generuoti "švarią" energiją yra biologiniai kuro elementai (BKE). Šiuo metu plačiausiai mokslininkų yra nagrinėjami bei didžiausią potencialą turi fermentiniai BKE (FBKE), kurie geba cheminę energiją paversti elektrine energija naudojant organinį kurą (sacharidus, alkoholius ar organines rūgštis), susidariusį medžiagų apykaitos procesų metu, ir biologinį katalizatorių – fermentą [2]. Dėl didelio fermentų atrankumo substratui, galima konstruoti FBKE, kurių anodinės dalies nuo katodinės nereikia atskirti membrana, atveriant galimybes konstruoti itin mažus FBKE. Tai suteikia galimybę FBKE implantuoti į gyvus organizmus ir taikyti implantuojamosios medicinos srityje bei kaip save energija apsirūpinančius biologinius jutiklius, kurių pagrindinis privalumas yra supaprastinta dviejų elektrodų sistema, o veikimui nereikalingas išorinis srovės šaltinis. Ypatingas dėmesys pastaraisiais metais buvo sutelktas į FBKE, kurie kaip kuro šaltinį naudoja gliukozę [3] – gliukozės FBKE (GBKE). Gliukozė yra idealus kuro šaltinis, nes ją galima aptikti visuose gyvuose organizmuose, o jos kiekis, metabolizmo metu, gali būti nuolat papildomas [4]. Nors GBKE jau yra sukurti, tačiau jų efektyvumas, ilgaamžiškumas ir generuojami galios tankiai nėra pakankamai dideli, todėl tobulinant atskirus šių kuro elementų komponentus galima pagerinti norimas GBKE savybes.

Šio darbo tikslas buvo sukonstruoti GBKE biokatodą, kurio veikimas būtų pagrįstas H_2O_2, susidariusio imobilizuotos gliukozės oksidazės katalizuojamos gliukozės oksidacijos molekuliniu O_2 metu, redukcija. Siekiant sukonstruoti biokatadą, buvo panaudotas Berlyno mėlynasis (BM), pasižymintis "dirbtinės peroksidazės" savybėmis, bei dėka redoks grįžtamumo veikiantis kaip atsinaujinantis katalizatorius viso elektrocheminio proceso metu [5]. Tyrimų metu buvo nustatytos optimalios biokatodo paruošimo sąlygos, ištirta paviršiaus morfologija. Galiausiai optimizavus biokatodo paruošimo sąlygas ištirtas jo veikimas.

Finansavimą skyrė Lietuvos mokslo taryba (LMTLT), sutarties Nr. S-LU-20-11.

Literatūros sąrašas

[1] 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, doi: 10.1016/j.nanoen.2021.105853.
[2] A. Koushanpour, M. Gamella, N. Guz, E. Katz. A biofuel cell based on biocatalytic reactions of glucose on both anode and cathode electrodes, *Electroanalysis* 29 (2017) 950, doi: 10.1002/elan.201600706.
[3] G. Slaughter, T. Kulkarni. Enzymatic glucose biofuel cell and its application, *J. Biochips Tissue Chips* 05 (2015) 111, doi: 10.4172/2153-0777.1000110.
[4] C. E. Zhao, P. Gai, R. Song, Y. Chen, J. Zhang, J. J. Zhu. Nanostructured material-based biofuel cells: Recent advances and future prospects, *Chem. Soc. Rev.*, 46 (2017) 1545, doi: 10.1039/c6cs00044d.
[5] L. Li, J. Peng, Z. Chu, D. Jiang, W. Jin. Single layer of graphene/Prussian blue nano-grid as the low-potential biosensors with high electrocatalysis, *Electrochim. Acta* 217 (2016) 210, doi: 10.1016/j.electacta.2016.09.081.

METALŲ OKSIDINIŲ PAVIRŠIŲ PRITAIKYMAS FOSFOLIPIDINIŲ MEMBRANŲ FORMAVIMUI

Anastasija Aleksandrovič[1*], Inga Gabriūnaitė[1], Aušra Valiūnienė[1]

[1] Chemijos ir Geomokslų fakultetas, Vilniaus universitetas, Vilnius, Lietuva
el. paštas: anastasija.aleksandrovic@chgf.stud.vu.lt

Fosfolipidinės bisluoksnės membranos modeliai ant kieto paviršiaus yra pritaikomi skirtingų baltymų tyrimams. Tinkamas membranos sudėties ir struktūros parinkimas lemia kokie baltymai sąveikauja su membrana. Bisluoksnę membraną paprastai sudaro skirtingi fosfolipidai ir cholesterolis: keičiant lipidų ir cholesterolio santykį membranoje, galima įtakoti membranos sąveiką su nuo cholesterolio priklausančiais baltymais [1]. Membranos struktūra gali būti keičiama kietą paviršių funkcionalizuojant savitvarkiais monosluoksniais (SAM). Suformavus membraną ant hidrofobiško ir tankaus SAM, gaunama hibridinė membrana, kur vienas sluoksnis yra sudarytas iš SAM junginių, o kitas – iš fosfolipidų. Tokia membrana gali būti pritaikoma tik periferinių membranos baltymų tyrimams [2], nes membrana nepasižymi pakankamu fluidiškumu įsiterpti transmembraniniams baltymams. Todėl yra siekiama suformuoti mažiau hidrofobinį SAM, ant kurio suformavus membraną, galėtų pilnai įsiterpti baltymai [3].

Šiame darbe buvo panaudotas komerciškai prieinamas puslaidininkis fluoru legiruoto alavo oksido (FAO) pagrindas, kuris funkcionalizuojamas arba oktadeciltrichlorosilanu (OTS), arba OTS ir metiltrichlorosilano (MTS) mišiniu. Ant šių SAM, vezikulių liejimo metodu buvo formuojama fosfolipidinė membrana iš 1,2-dioleoil-3-fosfo-glycerocholino (DOFC) ir cholesterolio (Chol). Skirtingų SAM įtaka buvo ištirta keliais skirtingais baltymais: fosfolipaze A_2, melitinu ir α-hemolizinu.

Atlikus gautų rezultatų analizę buvo patvirtinta, kad FAO pagrindas yra tinkamas fosfolipidinių membranų formavimui. Taip pat buvo padaryta išvada, kad SAM sudėtis įtakoja membranų struktūrą. Suformuotos membranos ateityje gali būti pritaikomos biologinių jutiklių kūrime.

Literatūros sąrašas

1. R. Budvytyte, M. Pleckaityte, A. Zvirbliene, D. J. Vanderah, G. Valincius // PLOS ONE, 2013, **8,** e82536.
2. I. Gabriunaite, A. Valiuniene, G. Valincius // Electrochim. Acta. 2018, **283**, 1351.
3. I. Gabriunaite, A. Valiūnienė, T. Sabirovas, G. Valincius // Electroanalysis, 2021, **23.**

STUDY OF THE DECOMPOSITION OF POLYCYCLIC AROMATIC HYDROCARBONS USING NATURAL RESOURCES MODEL

Guoda Kolkatovaitė, Rūta Mickienė, Vilma Kaškonienė, Audrius Sigitas Maruška

[1]Faculty of Natural Sciences, Instrumental Analysis Open Access Centre, Vytautas Magnus University, Vileikos str. 8, LT44404, Kaunas, Lithuania
E-mail: guoda.kolkatovaite@stud.vdu.lt

Creosote has been widely used to protect wooden railway sleepers from microorganism, bacteria or fungi infections [4]. Creosote is in the natural environment and easily accumulate in soil and sediment due to its low solubility and high hydrophobicity [1]. The combustion of creosote treated wood (CTW) in highly protected plants is the main industrial treatment actually in use. However, phyto and mycoremediation is promising mechanism which is responsible for the ecological recovery of creosote contaminated soil for removing these recalcitrant compounds.

There are several species of fungi and plants in the literature that potentially can be used for decomposition of PAHs. One of the fungi which was used in the study is *Pleurotus ostreatus*. His mycelia was grown on wheat straw. Chemical analyses demonstrated an almost complete degradation of creosote oil components after 44 days, when there were 2 times more wheat straw than contaminated wood. The experiments were performed in a sterilized environment. Another study was different because mycoremediation experiments were performed on non – sterilized CTW samples. According to this study, phenols were completely degraded in all bioremediated samples. When it comes to PAH degradation, rates vary [2].

Another study was made using *Salix viminalis L*. clone 78 183. 9. *S. viminalis* had a positive effect on the degradation of most PAHs. Certainly there is a possibility that a proportion of the PAHs could also have been absorbed by the roots without actually being degraded. Nevertheless, phenanthrene could not be detected in the creosote soil with plants after 12 weeks. The degradation of phenanthrene was only 68% in the sample without *S. viminalis*. Pyrene degradation was higher as well when using plants (80%) in relation to the soil without *S. viminalis* (63%). Experiments with the nonionic detergent TritonR X-100 revealed, the bioavailability of the high molecular weight PAHs was crucial element for their degradation [3].

Literatūros sąrašas

[1] A. L. Juhasz, N. Waller, R. Stewart Predicting the Efficacy of Polycyclic Aromatic Hydrocarbon Bioremediation in Creosote-Contaminated Soil Using Bioavailability Assays // Bioremediation Journal, 2005, 9, 2, 99-114.
[2] C. M. Polcaro, E. Brancaleoni, E. Donati, M. Frattoni, E. Galli, L. Migliore, P. Rapana Fungal Bioremediation of Creosote-Treated Wood: A Laboratory Scale Study on Creosote Components Degradation by *Pleurotus ostreatus* Mycelium // Bull Environ Contam Toxicol, 2008, 81, 2, 180-184.
[3] J. Hultgren, L. Pizzul, M. del Pilar Castillo, U. Granhall Degradation of PAH in a creosote-contaminated soil. A comparison between the effects of willows (*Salix viminalis*), wheat straw and a nonionic surfactant // International Journal of Phytoremediation, 2010, 12, 1, 54-66.
[4] M. Stankevičius, A. Maruška, N. Tiso, J. Mikašauskaitė, V. Bartkuvienė, O. Kornyšova, R. Mickienė, K. Bimbiraitė-Survilienė, V. Kaškonienė, M. Kazlauskas, D. Levišauskas, T. Tekorius, C. Polcaro, E. Galli, E. Donati, M. Zacchini, O. Ragažinskienė, V. Snieškienė, A. Stankevičienė Gas chromatographic analysis of polycyclic aromatic hydrocarbons in the disposed creosote treated wooden railway sleepers collected from several storage sites in Lithuania // Chemija, 2015, 26, 3, 198-207.

Saulėgrąžų sėklų lukštų TG-GC/MS pirolizės tyrimas, panaudojant ZSM-5 katalizatorių

Ieva Kiminaitė[1*], Justas Eimontas[2]

[1] Cheminės technologijos fakultetas, Kauno Technologijos Universitetas, Kaunas, Lietuva
ieva.kiminaite@ktu.edu

Įvadas

2019 metų duomenimis vidutiniškai 85 % viso sunaudojamo kuro pasauliniu mastu yra iškastinis kuras [1]. Su tuo susijusios tokios aplinkosaugos problemos, kaip globalinis atšilimas bei oro tarša, kas lygiagrečiai sukelia žmonių sveikatos problemas, be to tai yra baigtinis energijos šaltinis, dėl to Europos sąjunga siekia kuo sparčiau pereiti prie atsinaujinančios energijos šaltinių [2].

Saulėgrąžų sėklų lukštai – tai lignoceliuliozinė atlieka, kurios dideli kiekiai susikaupia valgomojo aliejaus gamybos proceso metu, kadangi jie sudaro apie 50 % visos sėklos masės [3,4]. Tokia lignoceliuliozinė biomasė yra atsinaujinantis energijos šaltinis, kuris gali būti naudojamas skystojo biokuro gavimui termocheminės konversijos, pirolizės, būdu [5].

Trys pagrindinės produktų formos, susidarančios lignoceliuliozinės biomasės pirolizės metu yra dujiniai, skystieji ir kietieji produktai [6]. Dujiniams produktams priskiriamos nesikondensuojančios, mažesnės molekulinės masės dujos, kaip CO_2, CO, CH_4 ir kt. Skystoji frakcija vadinama bio-dervomis, turi aukštą energetinę vertę ir pagrinde yra sudaryta iš sudėtingų angliavandenilių, daugiausiai oksiduotos formos bei vidutiniškai 20 % vandens[7]. Ši frakcija gali būti tiesiogiai naudojama kaip biokuras šilumos bei elektros energijos generavimui katiluose, varikliuose ar turbinose [8]. Kietoji dalis, gaunama biomasės pirolizės metu yra bio-anglis [7]. Proceso metu beisoformuojančių produktų proporcijoms reikšmingą įtaką turi tiek biomasės sudėtis ir paruošimas, tiek proceso sąlygos, kaip temperatūros kėlimo greitis, karštų garų išbuvimo laikas sistemoje, pirolizės temperatūra ir kt. [9].

Yra įvertinta, kad bio-dervose deguonis sudaro apie 35 – 40 % [9]. Tai yra neigiamas aspektas dėl to, kad dideli deguonies kiekiai kure sumažina jo kalorifinę vertę ir dėl to yra apsunkinamas bio-dervų kaip kuro panaudojimas [10,11]. Dėl to, siekiant pagerinti gaunamo biokuro kokybę yra naudojami katalizatoriai, kaip ZSM-5 [11].

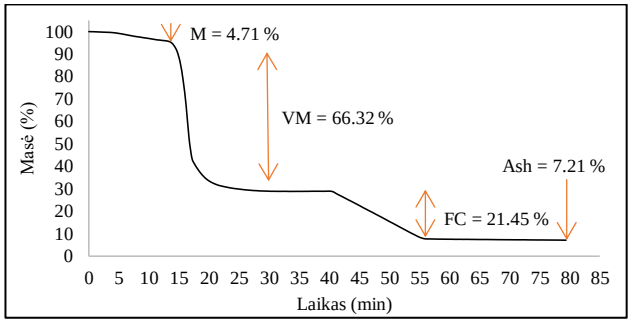
ZSM-5 yra ceolitas, aliuminio silikatas, susidedantis iš silicio (Si^{4+}) ir aliuminio jonų (Al^{3+}), apsuptų keturiais deguonies anijonais (O^{2-}) [10,12]. Šis katalizatorius yra vertinamas, kaip ypač gerai tinkantis biomasės konversijai, kadangi turi mezoporinę struktūrą su 5.5 – 5.6 Å dydžio poromis, kurios yra atrankios aromatiniams angliavandeniliams bei didelį paviršiaus plotą [13,14]. Siekiant iš biomasės gauti didelius kiekius bio-dervų yra taikoma greitoji katalitinė pirolizė, naudojant ceolitą, kurios metu vyksta keletas pagrindinių reakcijų: deoksigenacija, krekingas, angliavandenilių susitelkimo mechanizmas, aromatizacija, ketonizacija bei aldolinė kondensacija [11,15]. Du rūgštiniai centrai ZSM-5 katalizatoriaus paviršiuje: Bronstedo ir Liuiso ir yra atsakingi už šių cheminių reakcijų vykimą. Bronstedo centras turi ypatingą reikšmę geresnės kokybės bio-dervų gavime, kadangi šis centras katalizuoja dehidratacijos reakciją atiduodamas protonus hidroksilo grupei oksiduotuose junginiuose, formuodamas vandenį [9].

Darbo tikslas – Ištirti, kaip nuo ZSM-5 katalizatoriaus kiekio priklauso saulėgrąžų sėklų lukštų biomasės katalitinės pirolizės produktų sudėtis.

Rezultatai ir jų aptarimas

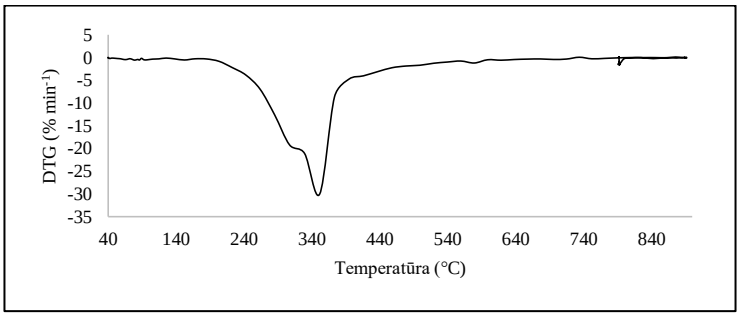
Termogravimetrinė analizė

Atlikus tiesioginę žaliavos analizę buvo gauta termogravimetrinė kreivė (1 pav.) iš kurios nustatyta saulėgrąžų sėklų lukštų (SSL) granulių sudėtis: drėgmės (M), lakiųjų junginių (VM), anglies (FC) ir pelenų (Ash) procentinės dalys. Temperatūrą keliat pastoviu 35 °C min^{-1} greičiu nuo 40 °C iki 185 °C, iš bandinio išgaravo vanduo, kuris sudarė 4,93 % bandinio masės. Terminis žaliavos skilimas prasidėjo esant 185 °C temperatūrai ir tęsėsi iki 828,8 °C, bandinio masė sumažėjo dar 66,37 % – dėl terminės bandinio dekompozicijos išsiskyrė lakieji junginiai. Toliau temperatūra buvo sumažinta iki 792,7 °C, susidarė anglis, kuri sudarė 20,87 % bandinio masės. 55 bandymo minutę, atsukus orą, anglis buvo oksiduojama ir susidarė pelenai, kurie sudarė viso 7,83 % bandinio masės.



1 pav. Termogravimetrinė SSL kreivė

Gautoje SSL diferencinės terminės analizės kreivėje (2 pav.) matoma, kad greičiausiai – 30 % min^{-1} terminė dekompozicija vyko prie 351,56 °C temperatūros. Ši smailė atitinka celiuliozės skilimą, kuri sudaro didžiausią SSL biomasės dalį – 39 %, dėl to terminė biomasės dekompozicija vyko greičiausiai prie šios temperatūros [3].



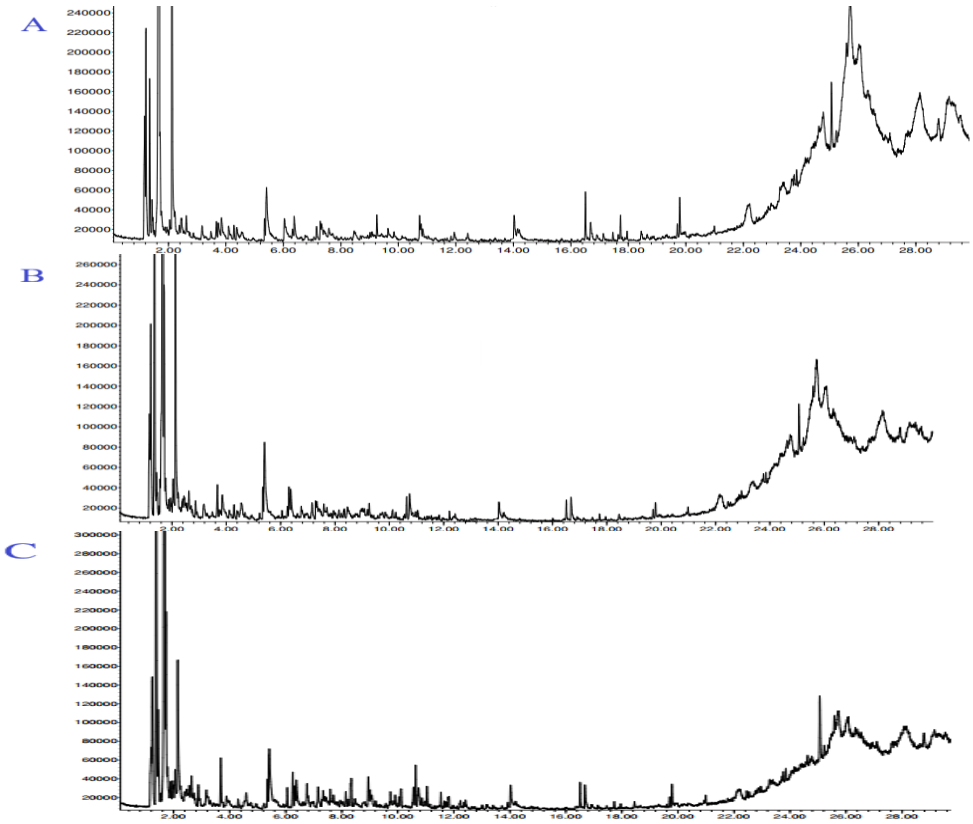
2 pav. Diferencinė SSL termogravimetrijos kreivė (DTG)

18 % SSL biomasės sudaro hemiceliuliozė, šio polisacharido dekompozicija taip pat aiškiai išreikšta termogramoje prie 307,3 °C temperatūros, su vidutiniškai 19 % min^{-1} masės kritimo greičiu. Hemiceliuliozė skyla žemesnėje temperatūroje dėl to, kad šio polisacharido terminis atsparumas yra mažesnis, lyginant su celiuliozės ir lignino terminiu atsparumu [3]. Ligninas, sudarantis 20 % SSL masės, yra mechaniškai stipriausias bei atspariausias terminiam poveikiui biomasės komponentas, tad skyla aukštesnėje temperatūroje ir, kadangi šis polimeras yra kompleksinis ir nevienalytis, jo terminė dekompozicija gali vykti net iki 900 °C [16,17]. Tačiau,

yra įvertinta, kad pagrindinė lignino dekompozicija vyksta 180 – 500 °C temperatūros intervale [18].

TG-GC/MS

3 paveiksle pateiktos terminio SSL skilimo metu gautos chromatogramos. Iš grafikų matoma, jog taikant skirtingas biomasės ir katalizatoriaus proporcijas, gautų produktų sudėtis bei kiekis, sprendžiant pagal absorbcijos dydį, skiriasi pastebimai.



3 pav. A – chromatograma, gauta naudojant 1:0 biomasės ir katalizatoriaus santykį; B – su 1:1 biomasės ir katalizatoriaus santykiu; C – su 1:2 biomasės ir katalizatoriaus santykiu

Gausiausias produktas, nustatytas TG-GC/MS metodu, SSL biomasę pirolizuojant be katalizatoriaus buvo acto rūgštis, kitas gausus produktas – acetonas, šiek tiek mažiau susidarė acetaldehido, taip pat nereikšmingi kiekiai aromatinių junginių. Didinant ZSM-5 katalizatoriaus proporciją bandinyje, pastebėta, kad susidarančių acto rūgšties bei acetono kiekis mažėjo, o aromatinių junginių, kaip 4-Metoksi-1,2-difenilbenzeno kiekis didėjo, taip pat nežymiai paintensyvėjo furfurolo susidarymas. Tiriant 1:2 biomasės ir katalizatoriaus santykį, jau buvo nustatyti ir tokie aromatiniai junginiai, kaip toluenas ir benzenas, padidėjo ir susidarančio 4-Metoksi-1,2-difenilbenzeno kiekis.

Panašiame tyrime su pjuvenomis, taikant 20 °C min^{-1} temperatūros kėlimo greitį bei skirtingus biomasės ir ZSM-5 katalizatoriaus santykius, buvo gauti atitinkami rezultatai. Oksiduotų rūgščių susidarantis kiekis didinant katalizatoriaus koncentraciją bandinyje mažėjo, o aromatinių junginių susidarymas intensyvėjo. Didžiausia aromatinių junginių susidarymo koncentracija

nustatyta bandinyje, kuriame buvo naudotas mažiausias biomasės ir ZSM-5 santykis, kuris buvo 1:10 [13].

Išvados

1. Katalizatoriaus ZSM-5 naudojimas saulėgrąžų sėklų lukštų biomasės pirolizės metu daro reikšmingą įtaką susidarančių produktų sudėčiai, paskatindamas aromatinių junginių generaciją.

2. Siekiant biomasės pirolizės metu gauti geresnės kokybės skystąjį kurą (bio-dervas) ZSM-5 katalizatoriaus kiekis turi stipriai viršyti biomasės kiekį ir šis tyrimas įrodo, kad kuo biomasės ir katalizatoriaus santykis yra mažesnis, tuo aromatinių junginių pirolizės metu susidaro daugiau.

Literatūros sąrašas

1. B. Sundén, // Hydrogen, Batteries and Fuel Cells, Sweden, 2019
2. .F. Martins, C. Felgueiras, M. Smitkova, N. Caetano // Energies, 2019, 12, 6, 964-975.
3. A. I. Casoni, V. S. Gutierrez, M. A. Volpe // Journal of Environmental Chemical Engineering, 2019, 7, 1, 102893-102900.
4. A. I. Casoni, M. Bidegain, M. A. Cubitto, N. Curvetto, M. A. Volpe // Bioresource technology, 2015, 177, 406-409.
5. X. Liu, W. Hua, S. Wu // BioResources, 2016, 11, 4, 8806-8819.
6. A. Demirbas // Energy Sources, 2009, Part A, 31, 13, 1186-1193.
7. P. Basu // Biomass Gasification, Pyrolysis and Torrefaction, 2013.
8. A. Pattiya // Direct Thermochemical Liquefaction for Energy Applications, 2018.
9. S. W. Banks, A .V Bridgwater // Handbook of biofuels production, 2016, 391-429
10. R. Liu, M. M. Rahman, M. Sarker, M. Chai, C. Li, et al. // Fuel Processing Technology, 2020, 199, 106301-106316.
11. M. M. Rahman, R. Liu, J. Cai // Fuel Processing Technology, 2018, 180, 32-46.
12. K. Iwakai, T. Tago, H. Konno, Y. Nakasaka, T. Masuda // Microporous and Mesoporous Materials, 2011, 141, 1, 167-174.
13. W. H. Chen, C. L. Cheng, K. T. Lee, S. S. Lam, H. C. Ong, Y. S. Ok, et al. // Chemosphere, 2021, 271, 129510-129526.
14. M. M. Rahman, M. Chai, M. Sarker, R. Liu // Journal of the Energy Institute, 2020, 93, 1, 425-435.
15. A. J. Foster, J. Jae, Y. T. Cheng, G. W. Huber, R. F. Lobo // Applied Catalysis A: General, 2012, 423, 154-161.
16. O. Fasina, B. Littlefield // Fuel Processing Technology, 2012, 102, 61-66.
17. S. A. E. Amro, A. E. E. H Noseir // Journal of the Brazilian Society of Mechanical Sciences and Engineering, 2018, 40, 9, 1-18.
18. M. Poletto // Maderas. Ciencia y tecnología, 2017, 19, 1, 63-74.

SYNTHESIS OF POLIVINYL ALCOHOL GEL BEADS AND APPLICATION FOR WASTEWATER TREATMENT

Judita Švaikauskaitė*, Inga Urniežaitė, Vytautas Abromaitis

Department of Environmental Engineering, Chemical Faculty of Technology, Kaunas University of Technology, Kaunas, Lithuania
* *e-mail: judita.svaikauskaite@ktu.edu*

Introduction

The world's water resources are being polluted due to the discharge of a large number of pollutants such as heavy metals, surfactants, pharmaceuticals, pesticides, etc. As a result, this becomes an issue, requiring urgent attention. [1] Hydrogels are three-dimensional hydrophilic, insoluble cross-linked polymer networks with characteristically very high swelling capacity. The high-water content and elastic characteristics of hydrogels allow them to absorb a large volume of aqueous solution inside its three-dimensional reticulates networks better than any other class of synthetic biomaterials. [2] Due to the effective sorption of the broad class of organic and inorganic aqueous pollutants, hydrogels have been considered for a wide range of applications, particularly in wastewater treatment. [3] This research aims to clarify the synthesis mechanism of polyvinyl alcohol/chitosan (PVA/CS) and polyvinyl alcohol/boric acid (PVA/BA) beads and evaluate their feasibility in wastewater treatment.

Materials and methods

The base materials are cross-linked through different chemical or physical routes that impart a three-dimensional gel network. [2] The synthesis mechanism of the PVA/BA gel beads consists of two steps: (1) unlocking of the intrinsic cross-linking hydrogen bonds in the PVA chains by sodium hydroxide (2) forming of cross-link networks when the alkali PVA is dropped in the boric acid solution. [3] During PVA/CS gel beads synthesis, chitosan, a natural chelating agent rich in active amino groups, protonic enough to carry positive charges, is attracted to hydroxyl groups in PVA molecules to achieve hybrid cross-linking. [5] The sorption capacity of PVA/CS and PVA/BA gel beads was investigated using sulfamethoxazole, tetracycline, and methylene blue. The UV-VIS spectroscopy was used to monitor the sorption process.

Results and discussion

PVA/CS and PVA/BA gel beads with diameters of 2-4 mm were successfully synthesized using a cross-linking method. PVA/BA gel beads had better mechanical strength. The study confirmed the efficiency of the PVA/CS and PVA/BA gel beads as the sorption agents. The removal efficiency of tetracycline using PVA / CS gel beads is 74.0%. Similar efficiency was found for adsorption using PVA / BA gel beads, which was about 65.8%. The highest efficiency was found in removing methylene blue, the concentration of which in the solution was reduced by 78.2% using PVA / CS gel beads and 97.9% using PVA / BA gel beads.

References

1. SIYAL, A.A., SHAMSUDDIN, M.R., LOW, A. and RABAT, N.E. A Review on Recent Developments in the Adsorption of Surfactants from Wastewater. Journal of Environmental Management, 2020, vol. 254. pp. 109797
2. SINHA, V. and CHAKMA, S. Advances in the Preparation of Hydrogel for Wastewater Treatment: A Concise Review. Journal of Environmental Chemical Engineering, 2019, vol. 7, no. 5. pp. 103295
3. WANG, J., et al. Granule-Based Immobilization and Activity Enhancement of Anammox Biomass Via PVA/CS and PVA/CS/Fe Gel Beads. Bioresource Technology, 2020, vol. 309. pp. 123448
4. Sun, L., Wang, J., Liang, J. et al. Boric Acid Cross-linked 3D Polyvinyl Alcohol Gel Beads by NaOH-Titration Method as a Suitable Biomass Immobilization Matrix. J Polym Environ28, 532–541 (2020).
5. Li Jin, Renbi Bai. Mechanisms of Lead Adsorption on Chitosan/PVA Hydrogel Beads.Langmuir 2002 18 (25), 9765-9770

BERLYNO MĖLYNOJO TAIKYMAS pH POKYČIŲ REGISTRAVIME

Narvydas Dėnas[1*], Povilas Virbickas[1], Gabija Kavaliauskaitė[1], Aušra Valiūnienė[1]

[1] Chemijos ir geomokslų fakultetas, Vilniaus universitetas, Vilnius, Lietuva
**narvydas.denas@chgf.stud.vu.lt*

pH matavimai turi didelę svarbą kuriant biologinius jutiklius, kadangi fermentinės reakcijos (pvz.: gliukozės oksidazės katalizuojama gliukozės oksidacija ir ureazės katalizuojama urėjos hidrolizė) dažnai sukelia lokalius terpės pH pokyčius [1, 2]. Berlyno mėlynasis (BM) yra neorganinis pigmentas, kuris pasižymi optiniu [3] ir elektrocheminiu [4, 5] jautrumu terpės pH pokyčiams. Šio darbo esmė yra apžvelgti galimybes panaudoti BM biologiniuose jutikliuose, kuriuose substrato koncentracija yra įvertinama iš pH pokyčio, atsirandančio fermentinės reakcijos metu.

Optinio signalo pokyčių, atsirandančių dėl terpės pH pasikeitimo, registravimui naudojama „netirpi“ BM forma ($Fe^{3+}{}_4$ $[Fe^{2+}(CN)_6]_3$) [3]. Kai fermentinės reakcijos metu keičiasi terpės pH, pvz.: stebimas pH didėjimas ureazės katalizuojamos urėjos hidrolizės metu, keičiasi BM spalvos intensyvumas. Šis spalvos intesnyvumo pokytis atsiranda dėl to, nes, didėjant terpės pH, BM dalinai hidrolizuojasi, t. y. „blunka“. Šį BM spalvos blukimą galima matuoti optinių tyrimų metu bei panaudoti kuriant biologinius jutiklius [3]. Vis dėlto optinis pH pokyčių jutimas su BM turi tam tikrų apribojimų - kai tirpalo pH vertė yra didesnė nei 9, „netirpi“ BM forma degraduoja, todėl BM galima naudoti biologiniuose jutikliuose tuomet, kai fermentinės reakcijos metu terpės pH neperkopia 9.

Elektrocheminis BM jautrumas pH remiasi vandenilio jonų vaidmeniu BM redukcijos reakcijoje – kai BM redukuojasi į redukuotą bespalvę formą, dar vadinamą Berlyno baltuoju (BB), vandenilio jonai dalyvauja krūvio pernašoje per BM sluoksnį [4, 5]. Dėl šios priežasties, atliekant elektrocheminio impedanso spektroskopijos matavimus, kai didėja vandenilio jonų koncentracija tirpale (tuo pačiu mažėja terpės pH), stebimas krūvio pernašos varžos sumažėjimas. Ši krūvio pernašos varžos priklausomybė nuo pH potencialiai leistų panaudoti BM kuriant elektrocheminius biologinius jutiklius, kuriuose substrato koncentracija yra nustatoma dėka pH pokyčio, įvykstančio fermentinės reakcijos metu. Be to, elektrocheminiam pH pokyčių jutimui su BM galima naudoti taip vadinamą „tirpiąją“ BM formą ($K^+Fe^{3+}[Fe^{2+}(CN)_6]$), kuri pasižymi didesniu elektrocheminiu stabilumu nei „netirpus“ BM, t. y. pervedant „tirpųjį“ BM tarp redukuoto (BB) ir neutralaus (BM) būvio ilgiau stebimos nesumažėjusios oksidacijos ir redukcijos srovių vertės, nei „netirpaus“ BM atveju. Taip pat verta paminėti, kad „tirpusis“ BM yra atsparesnis didelio šarmingo aplinkai, nei „netirpus“ BM – neseniai nustatyta, kad „tirpusis“ BM nedegraduoja tol, kol terpės pH neviršija 11 [1].

Literatūros sąrašas

1. A. Valiūnienė, P. Virbickas, G. Medvikytė, A. Ramanavičius. Urea Biosensor Based on Electrochromic Properties of Prussian Blue. Electroanalysis 2020, **32**, 503–509.
2. A. A. Karyakin, O. A. Bobrova, L. V. Lukachova, E. E. Karyakina. Potentiometric biosensors based on polyaniline semiconductor films. Sensors and Actuators B 1996, **33**, 34–38.
3. R. Koncki, T. Lenarczuk, A. Radomska, S. Glab. Optical biosensors based on Prussian Blue films. Analyst 2001, **126**, 1080–1085.
4. J. J.García-Jareño, J.Navarro-Laboulais, F.Vicente. Charge transport in prussian blue films deposited on ITO electrodes. Electrochimica Acta 1996, **41**, 835–841.
5. J. J. García-Jareño, A. Sanmatías, J. Navarro-Laboulais, F. Vicente. The role of potassium and hydrogen ions in the Prussian Blue ⇆ Everitt‘s Salt process. Electrochimica Acta 1998, **44**, 395–405.

Sekcija

„NEORGANINĖS MEDŽIAGOS IR JŲ TECHNOLOGIJA“

$SrAl_4O_7$: Tb SINTEZĖ KIETŲ FAZIŲ METODŲ IR LIUMINESCENCIJOS TYRIMAS

Artūras Harnik

Chemijos ir Geomokslų Fakultetas, Vilniaus Universitetas, Vilnius, Lietuva

artur.harnik@chgf.stud.vu.lt

Įvadas

Vystantis mokslui ir tobulėjant jame naudojamoms technologijoms sintetinama ir tiriama vis daugiau naujų cheminių junginių kurie vėliau yra naudojami įvairiose srityse. Būtent viena iš gana seniai atrastų ir išaiškintų junginių klasių – liuminescenciniai junginiai, įgauna vis daugiau populiarumo, nes šie junginiai yra vis dažniau naudojami: kaip šviestuvai, termometruose, lempose, televizoriuose, itt. Liuminescencinės medžiagos yra įdomios todėl, kad išspinduliuoja šviesą. Tai gali vykti dėl cheminės reakcijos, elektrinės energijos, atominių judesių arba kristalinės struktūros įtempimo. Yra įvairių liuminescencijos tipų: chemiliuminescencija, elektroliuminescencija, radioliuminescencija, itt., bet svarbiausia iš jų yra fotoliuminescencija, nes yra perspektyviausia ir daugiausia naudojama. Fotoliuminescencija - tai medžiagos absorbuotų fotonų emisija. Sužadinus medžiaga 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 aukštynvertis ar žemynvertis.

Tam, kad junginys liuminescuotų jo sudėtyje turi būti aktyvatorius. Aktyvatoriumi dažnai yra naudojami pereinamosios grupės metalai ir lantanoidai. Didelį susidomėjimą moksle kelia būtent lantanoidai, nes jie pasižymi tokiomis unikaliomis savybėmis, kaip: siauros ir ryškios emisijos smailės, gali ilgai išlikti sužadintoje būsenoje ir priklausomai nuo lantanoido galima lengvai keisti emisijos smailių bangos ilgius. Tam, kad būtų didesnis liuminescencijos intensyvumas ir sintetinamas junginys būtu pigesnis yra naudojamos matricos, kurios legiruojamos arba į kurias įterpiama aktyvatoriaus jonų.

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

Darbo tikslas: Ištirti terbio jonų liuminescencija $SrAl_4O_7$ matricoje.

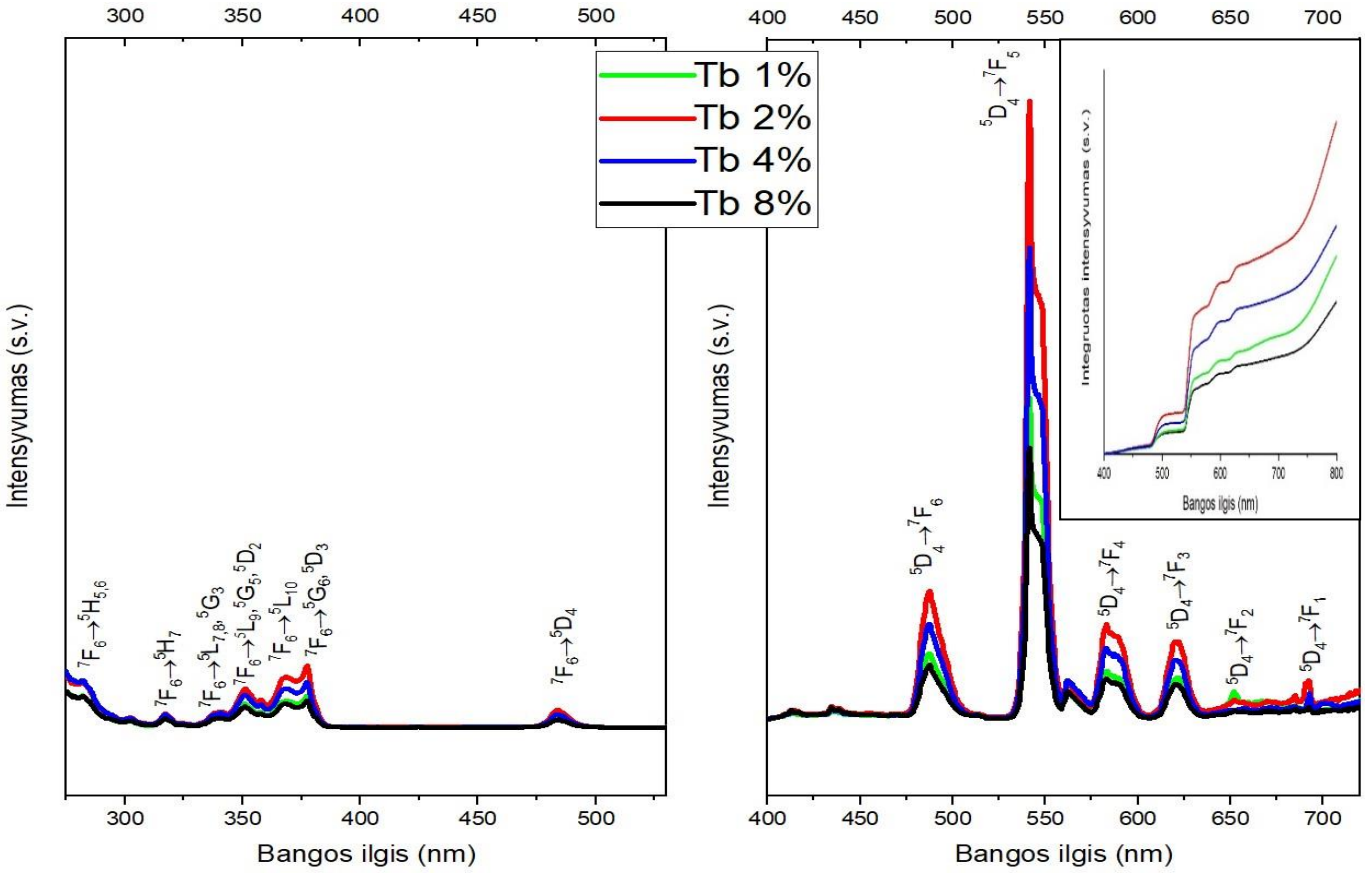
Rezultatai ir jų aptarimas

1.1 Susintetintų $SrAl_4O_7$:Tb miltelių struktūros tyrimas

Naudojant rentgeno spindulių difrakcijos (XRD) analizės metodą buvo nustatyti SrAl4O7:Tb miltelių grynumai. Visos difraktogramoje matomos smailės sutampa su duomenų bazėje pateiktomis standartinėmis $SrAl_4O_7$ smailėmis (PDF#96-900-7446). Papildomų smailių difraktogramose nėra stebima, taigi galime teigti, kad priemaišų junginiuose nėra.

1.2 Susintetintų $SrAl_4O_7$:Tb miltelių sužadinimo ir emisijos tyrimas

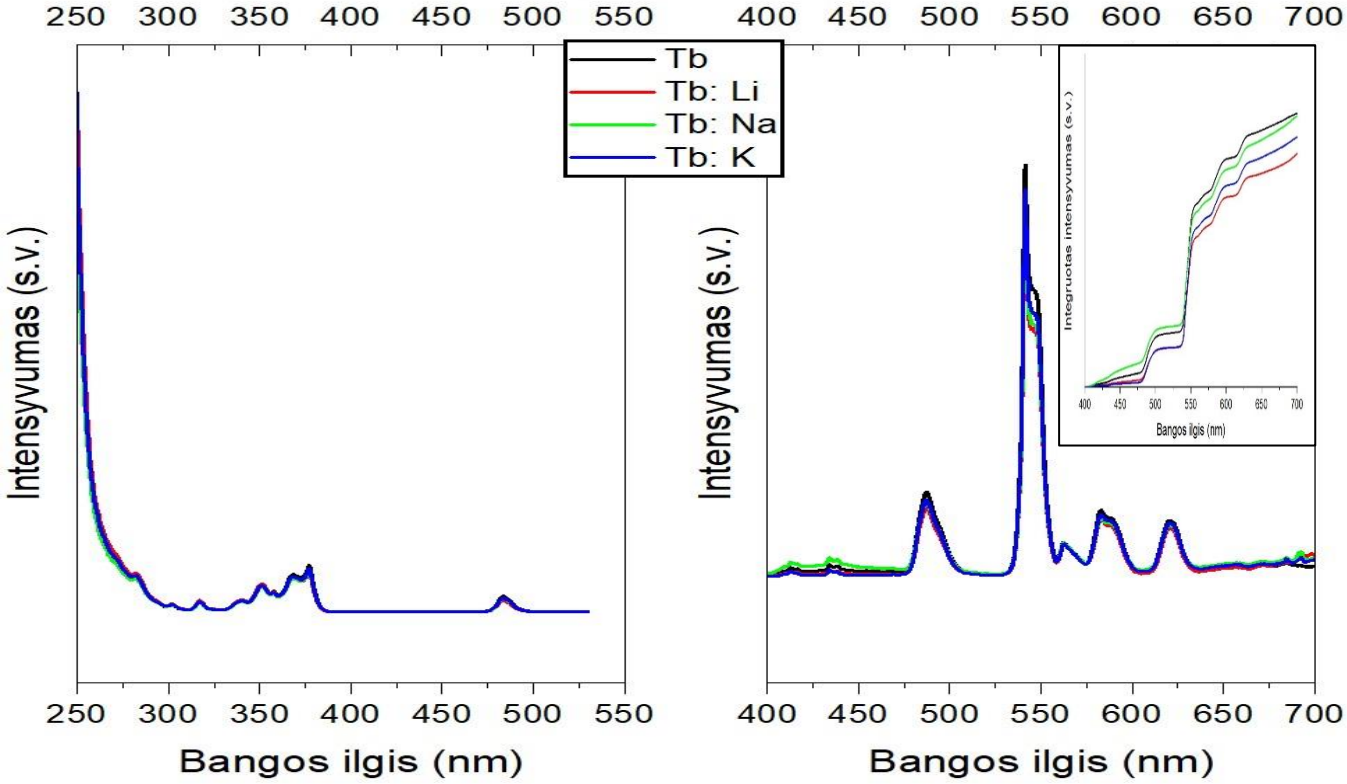
Buvo atlikti mėginių liuminescencijos sužadinimo ir emisijos tyrimai, kurių rezultatai pateikti 1 ir 2 paveiksluose. 1 pav., kaip ir matoma iš rezultatų, didžiausi sužadinimo ir emisijos intensyvumai nustatyti $SrAl_4O_7$:Tb 2% mėginyje. Toliau didinant aktyvatoriaus koncentraciją intensyvumai mažėja dėl pasireiškiančio koncentracinio gesinimo. 2 pav. matome, kad intensyviausia emisija pasižymi Tb 2% mėginys be IA grupės metalų. Tai parodo, kad IA grupės metalai emisijos intensyvumą sumažina.



1 pav. Kairėje – sužadinimo (λ_{em} = 542 nm) ir dešinėje – emisijos (λ_{ex} = 377 nm) spektras $SrAl_4O_7$:Tb. Dešinio grafiko kampe yra pavaizduotas integruotas emisijos intensyvumo spektras.

Intensyviausi perėjimai sužadinimo (kairiame) spektre yra $^7F_6\rightarrow{}^5L_{10}$ ir $^7F_6\rightarrow{}^5G_6$,$^5D_3$, o emisijos (dešiniame) spektre yra $^5D_4\rightarrow{}^7F_5$ perėjimas. Kadangi terbio atomo elektroninė konfigūracija yra [Xe] $4f^9\ 6s^2$, tai jo trivalenčio jono Tb (III) konfigūracija yra [Xe] $4f^8$. 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 Tb^{3+} $4f^{n-1}d^1$ perėjimo energija yra didesnė už 4f lygmenų energiją, todėl $4f^{n-1}d^1$ perėjimas sąveikauja su 4f lygmenimis privedant prie f→f emisijos. Yra duomenų, kad $^5D_4\rightarrow{}^7F_5$ Tb^{3+} perėjimas yra intensyviausias beveik visose matricose. Taip yra dėl to, kad šis perėjimas turi didžiausia tikimybę elektrinio ir magnetinio dipolio inicijuotuose perėjimuose. Sužadinimo spektras yra platus dėl kilusių iš $4f^8\rightarrow4f^7d^1$ perėjimų. Emisijos spektre nėra stebima jokių perėjimų iš $^5D_3$ lygmens, kurie yra būdingi

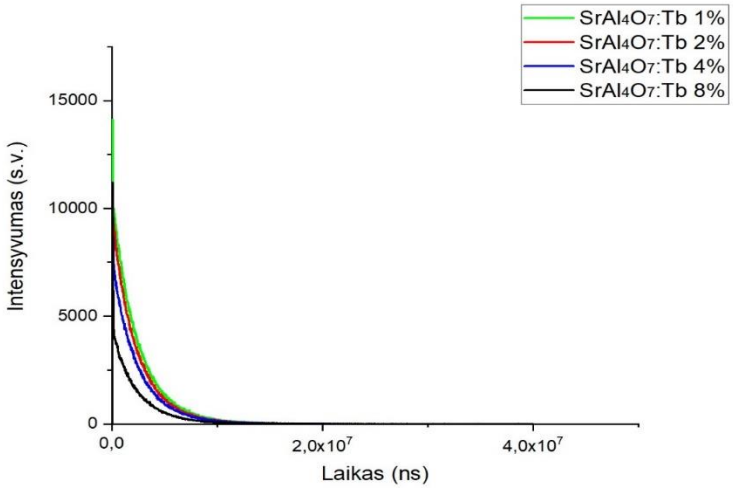
didesnėms Tb^{3+} koncentracijoms ir/arba panaudojant tam tikrų junginių matricas. $^5D_3$ perėjimų trūkumas paverčia junginio emisiją į intensyvesnę ir labiau pasislinkusią į dešinę (prie 550nm) [1].



2 pav. Kairėje – sužadinimo (λ_{em} = 542 nm) ir dešinėje – emisijos (λ_{ex} = 377 nm) spektras $SrAl_4O_7$:Tb,X (X- IA grupės metalo jonas). Dešinio grafiko kampe yra pavaizduotas integruotas emisijos intensyvumo spektras.

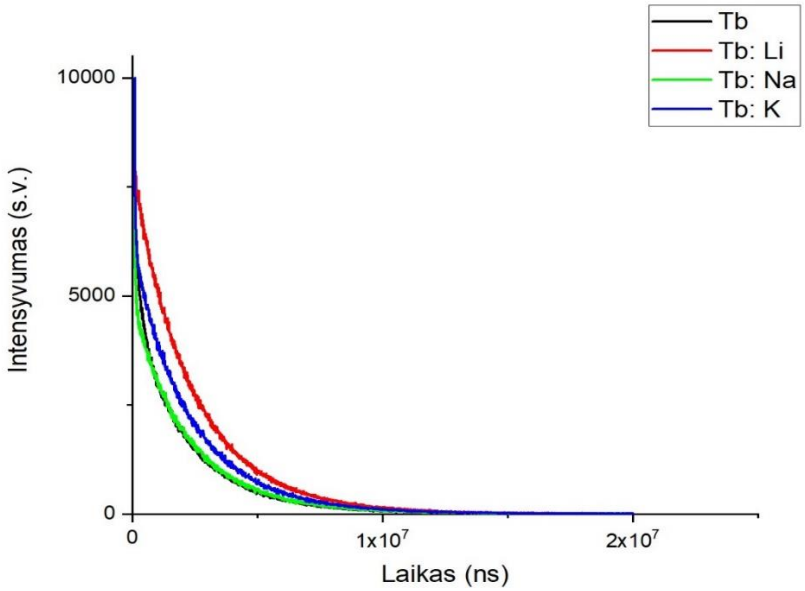
1.3 Susintetintų $SrAl_4O_7$:Tb miltelių liuminescencijos gesinimo trukmių tyrimas

Iš 3 pav. matome kaip skiriasi liuminescencijos gyvavimo trukmės priklausomai nuo Tb % kiekio junginyje. Liuminescencijos gyvavimo trūkmės mažėja didėjant Tb koncentracijai junginyje, taigi $SrAl_4O_7$:Tb 1% turi ilgiausia liuminescencijos gesimo trukmę.



3 pav $SrAl_4O_7$:Tb liuminescencijos gyvavimo trukmių matavimai

Iš 4 pav. matome, kad liuminescencijos gyvavimo trukmę ne tik įtakoja Tb % kiekis mėginyje, bet ir jame esantis IA grupės elementai. Esant mėginyje IA grupės elementams liuminescencijos gyvavimo trukmė padidėja.



4 pav. $SrAl_4O_7$:Tb,X liuminescencijos gyvavimo trukmių matavimai

Naudojant „Origin“ programinėje įrangoje esančią eksponentinio skilimo funkciją pavyko apskaičiuoti apytikres liuminescencijos gyvavimo trukmes $SrAl_4O_7$:Tb 1%, $SrAl_4O_7$:Tb 2%, $SrAl_4O_7$:Tb 4%, $SrAl_4O_7$:Tb, 8% $SrAl_4O_7$: Tb,Li, $SrAl_4O_7$: Tb,Na ir $SrAl_4O_7$: Tb,K. Skaičiavimų duomenys pateikti 1 ir 2 lentelėse.

Programa skaičiavo pagal Marquardt-Levenberg eksponentinės degradacijos lygtį:

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

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

1 lentelė. Liuminescencijos $SrAl_4O_7$:Tb gyvavimo trukmės

$SrAl_4O_7$:Tb	
Tb kiekis junginyje, %	gyvavimo trukmė, ms
1	2,41
2	2,29
4	2,28
8	1,98

2 lentelė. Liuminescencijos $SrAl_4O_7$:Tb,X gyvavimo trukmės

$SrAl_4O_7$:Tb,X	
IA metalo jonai esantys mėginyje	Gyvavimo trukmė, ms
N/A	1,74
Li	2,34
Na	2,08
K	2,19

Apskaičiuotos $SrAl_4O_7$:Tb liuminescencijos gyvavimo trukmių vertės parodo tą patį ką 3 ir 4 pav. - ilgiausia liuminescencija pasižymi $SrAl_4O_7$:Tb 1%, o trumpiausia $SrAl_4O_7$:Tb 8%. Naudojant IA grupės elementus, ilgiausia liuminescencija pasižymi $SrAl_4O_7$:Tb,Li, o trumpiausia $SrAl_4O_7$:Tb.

1.4 Susintetintų $SrAl_4O_7$:Tb miltelių kvantinių našumų tyrimas

Buvo atlikti mėginių liuminescencijos kvantinių našumų tyrimai, kurių rezultatai pateikti 3 ir 4 lentelėse.

3 lentelė. $SrAl_4O_7$:Tb kvantinių našumų nustatymas

$SrAl_4O_7$:Tb	
Tb kiekis junginyje, %	kvantinis našumas, %
1	1,15
2	2,98
4	2,02
8	0,90

4 lentelė. $SrAl_4O_7$:Tb,X kvantinių našumų nustatymas

$SrAl_4O_7$:Tb,X	
IA metalo jonai esantys mėginyje	kvantinis našumas,%
N/A	9,74
Li	19,45
Na	17,29
K	21,41

Šie matavimų rezultatai parodo kokio Tb % kiekio $SrAl_4O_7$:Tb junginys turi didžiausia išspinduliuotų elektronų ir absorbuotų fotonų santykį, kas iš esmės parodo junginio liuminescencijos efektyvumą. Didžiausią kvantinį našumą turi $SrAl_4O_7$:Tb 2%, o mažiausią 8%. Naudojant IA grupės, didžiausia kvantiniu našumu pasižymi SrAl4O7:Tb,K mėginys, o mažiausiu SrAl4O7:Tb mėginys. Tai parodo, jog esant mėginyje IA grupės metalo jonams- kvantinis našumas didėja.

Išvados

1. Panaudojus kietų fazių sintezės metodą susintetinti vienfaziai $SrAl_4O_7$:Tb mėginiai su 1, 2, 4 ir 8 % Tb ir su 2% Li, Na ir K (kartu su 2% Tb), o jų fazinis grynumas patvirtintas rentgeno difrakcine analize.
2. Ištyrus $SrAl_4O_7$:Tb mėginių liuminescencines savybes nustatyta, kad didžiausiu sužadinimo ir emisijos intensyvumu pasižymi $SrAl_4O_7$:Tb 2%, o toliau didinant aktyvatoriaus kiekį liuminescencijos intensyvumas mažėja, dėl pasireiškiančio koncentracinio gesinimo. IA grupės metalų jonai mažina sužadinimo ir emisijos intensyvumus.
3. Atlikus liuminescencijos kinetikos tyrimus nustatyta, kad ilgiausia liuminescencijos gesimo trukme (2,41 ms) pasižymi $SrAl_4O_7$:Tb 1% mėginys, o didinant terbio koncentraciją, gesimo trukmės mažėja. Naudojant IA grupės elementus liuminescencijos gyvavimo trukmė padidėja ir ilgiausia liuminescencija pasižymi $SrAl_4O_7$:Tb,Li (2,34 ms).
4. Didžiausias kvantinis našumas nustatytas $SrAl_4O_7$:Tb 2% mėginyje ir jis siekė 2,98 %, o naudojant IA grupės metalus didžiausias kvantinis našumas pastebėtas SrAl4O7:Tb,K mėginyje ir siekia 21,41%.

Literatūros sąrašas

[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

FLUORIDO JONŲ ĮTAKA KALCIO FOSFATŲ KRISTALIZACIJAI HIDROTERMINĖS SINTEZĖS METU

Eglė Bobinaitė*, Tadas Dambrauskas

Silikatų technologijos katedra, Kauno technologijos universitetas, Kaunas, Lietuva
egle.bobinaite@ktu.edu

Įvadas

Kalcio fosfatai (CP) – cheminiai junginiai, sudaryti iš kalcio katijonų ir fosfato anijonų. Kalcio fosfatai yra universalios, baltos, kietos medžiagos, randamos gyvuose organizmuose bei pritaikomas įvairiose srityse. CP randami gyvų organizmų kietuosiuose audiniuose, pavyzdžiui, kaulų mineraluose ir dantų emalyje, todėl jie plačiai naudojami sintetinių biomedžiagų srityje. Be to į jų struktūrą galima įterpti įvairius pakaitalus, o tai leidžia praplėsti jų taikymo kaulų ir dantų taisymo procese galimybes. Biomedžiagos pagamintos naudojant įvairius kalcio fosfatus pasižymi šiomis nepakeičiamomis savybėmis: biologiniu skaidumu; akytumu; mechaniniu stabilumu; osteokonduktyvumu bei kitomis. Dėl šių savybių, kaulų pakaitalai, kurie pagaminti naudojant CP, leidžia kaulų ląstelėms prisijungti, daugintis ir migruoti, o tai lemia kaulo ir implanto suaugimą. Kalcio fosfatai geba formuoti molekulinę sąveiką su aplinkiniais audiniais, todėl ant jų paviršiaus susidaro apatito sluoksnis [1]; [2].

Kalcio fosfatai laboratorijoje gali būti sintetinami įvairiais būdais, pagrindiniai metodai yra šie: sausieji metodai; šlapieji metodai; mikrobangų (MW), rutulinio frezavimo arba ultragarso metodai, bei kiti. Naudojant šlapiuosius metodus galima kontroliuoti gamybos procedūrą, todėl gaunama didelė produktų išeiga. Sintezė atliekama vandenyje arba organiniuose tirpikliuose. Šlapiesiems sintezės metodams priskiriamas hidroterminė sintezė. Šis būdas apima chemines reakcijas tarp kalcio ir fosfato komponentus turinčių žaliavų, mišinyje esant: 1) vandeniui ar organiniam tirpikliui; 2) vandens ir organinio tirpiklio mišiniui. Hidroterminis procesas vykdomas uždarame autoklave arba kitame slėginiame inde, kur yra palaikoma aukšta temperatūra ir slėgis. Dėl skystosios terpės garavimo ir kondensacijos padidėja medžiagų reakcingumas, o šiuo būdu sintetinamas hidroksiapatitas pasižymi dideliu grynumu ir kristalų struktūros tvarkingumu. Pažymėtina, kad sintezės metu, keičiant slėgį ir temperatūrą, galima kontroliuoti susidarančių junginių morfologiją ir poringumą [3].

Kalcio fosfatai pasižymi unikaliomis savybėmis ir yra puikus pasirinkimas kuriant biomedžiagas. Dažniausia biomedžiagų gamyboje naudojamas hidroksiapatitas, kuri be teigiamų savybių pasižymi keletu savybių, kurios siaurina jo pritaikomumą, tai yra, optimalus kristališkumo laipsnis, fazių grynumas, didelis tirpumas in vitro ir menkos mechaninės savybės. Neorganinė kaulinio audinio fazė yra nestechiometrinis apatitas, o tai skatina mokslininkus vykdyti intensyvius tyrimus, siekiant susintetinti hidroksiapatito ir metalų kompozitus arba jonais modifikuotą hidroksiaptitą. Remiantis gautais mokslinių tyrimų rezultatais yra įrodyta, kad jonų pakaitalais keičiant chemines, struktūrines ir morfologines hidroksiapatito savybes, gerinamas biologinis apatito veikimas [4]. Deja dažniausiai mokslinėje literatūroje pateikiami duomenys apie jonų įterpimą į hidorksiapatito struktūrą adsorbcijos metu, o duomenų apie jų įtaką apatito kristalizacijai pasigendama. Todėl šio darbo tikslas – ištirti fluorido jonų įtaką kalcio fosfatų kristalizacijai hidroterminės sintezės 100–200 °C temperatūroje metu.

Naudotos žaliavos ir tyrimų metodika

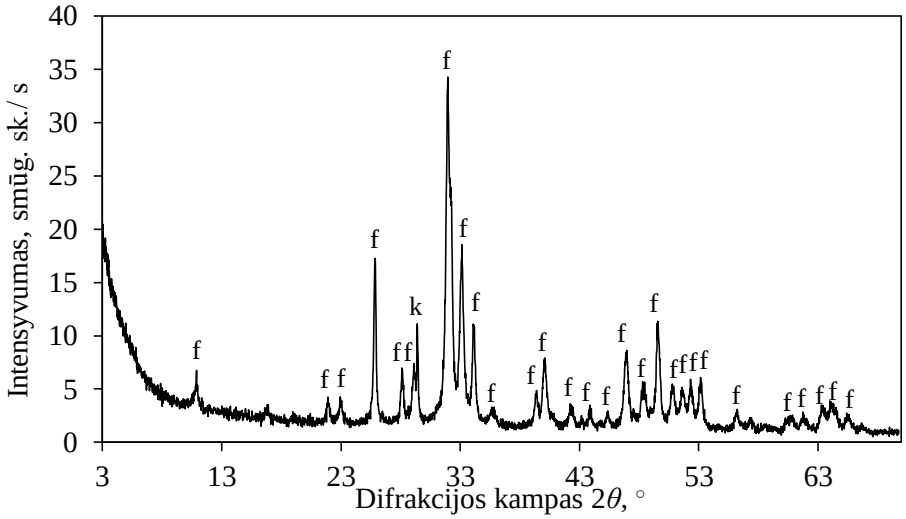
Naudotos žaliavos:

- Kalcio karbonatas – $CaCO_3$ („EUROCHEMICALS“, Lietuva), grynumas 98,9 % papildomai sumaltas diskiniame vibraciniame malūne 2 min 850 aps/min greičiu. Nustatyta, kad kalcio karbonato dalelių dydis iki 10 µm.
- Fosforo rūgštis – H_3PO_4 („EUROCHEMICALS“, Lietuva), grynumas 85 %.
- Amonio hidrofosfatas – $(NH_4)_2HPO_4$, („EUROCHEMICALS“, Lietuva), grynumas 99 %.
- Amonio fluoridas („EUROCHEMICALS“, Lietuva), grynumas 99 %.

Pradinių mišinių sudėtis pasirinkta, kad atitiktų fluorapatito molinį santykį: 10 mol Ca, 6 mol P ir 2 mol F. Ruošiant mišinius pasverti reikiami sausųjų komponentų kiekiai (bendra masė 4 gr), kurie supilti į 50 ml PTFE indus ir kruopščiai homogenizuoti. Vėliau į paruoštą mišinį iš leto supilamas reikiamas kiekis distiliuoto vandens ar 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 °C, 100 °C, 120 °C, 140 °C, 160 °C, 180 °C ar 200 °C temperatūrose, kai izoterminio išlaikymo trukmė lygi 8. Hidroterminio apdorojimo temperatūra pasiekta per 2 h. Sintezės metu suspensija nemaišoma. Gauti sintezės produktai filtruojami bei praplaunami distiliuotu vandeniu. Paruošta medžiaga džiovinama 50 °C temperatūros aplinkoje 24 h ir persijojama per 80 µm akučių dydžio sietą.

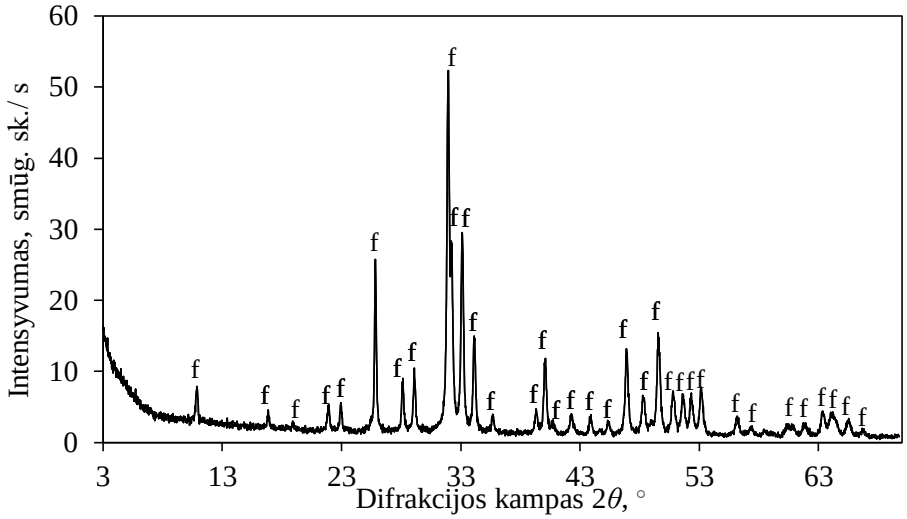
Rezultatai ir jų aptarimas

Pirmajame tyrimų etape ištirta kalcio fosfatų kristalizacija $CaCO_3$–H_3PO_4–NH_4F–H_2O sistemoje. Nustatyta, kad kalcio fosfatų sintezei naudojant aktyvų fosfato komponentą turintį junginį – fosforo rūgštį, jau 80 °C temperatūroje vyksta intensyvi sąveika tarp pradinių žaliavų, nes RSDA kreivėje identifikuojamos tik mažo intensyvumo smailės būdingos kalcio karbonatui (PDF Nr. 04-023-8700) (1 pav.). Ištirta, kad šiomis sintezės sąlygomis susidaro vienintelis kalcio fosfatas – fluorapatitas (PDF Nr. 01-080-8486).



1 pav. $CaCO_3$–H_3PO_4–NH_4F–H_2O sistemoje gautų produktų RSDA kreivė, kai izoterminio išlaikymo trukmė 80 °C temperatūroje yra 8 h. Čia: f – fluorapatitas; k- kalcitas

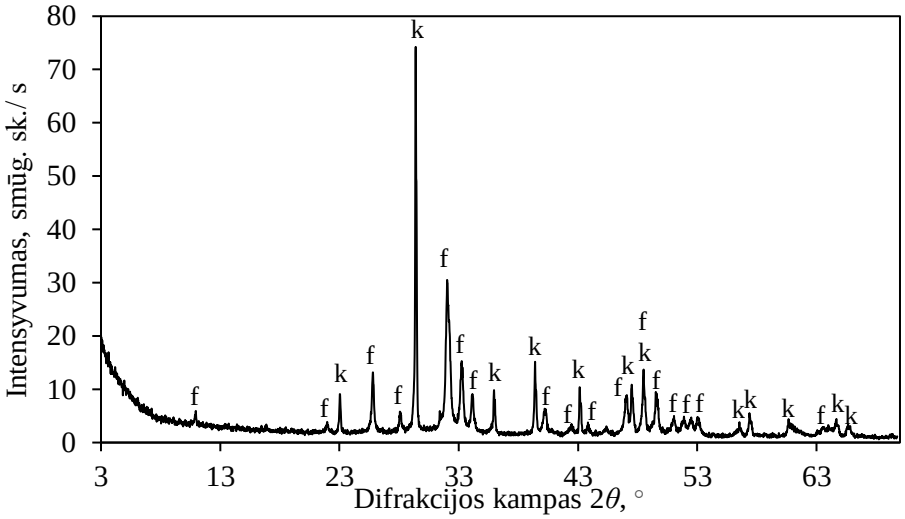
Padidinus sintezės temperatūrą iki 100 °C sureaguoja kalcio karbonatas, o sintezės produktuose identifikuotas vienintelis junginys – fluorapatitas. Pastarasis junginys išlieka stabilus visomis eksperimentinėmis sąlygomis, o jam būdingų difrakcinių maksimumų intensyvumai nuosekliai didėja didinant sintezės temperatūrą: nuo 34 smūg. sk./s (1 pav.) iki nuo 51 smūg. sk./s (2 pav.).



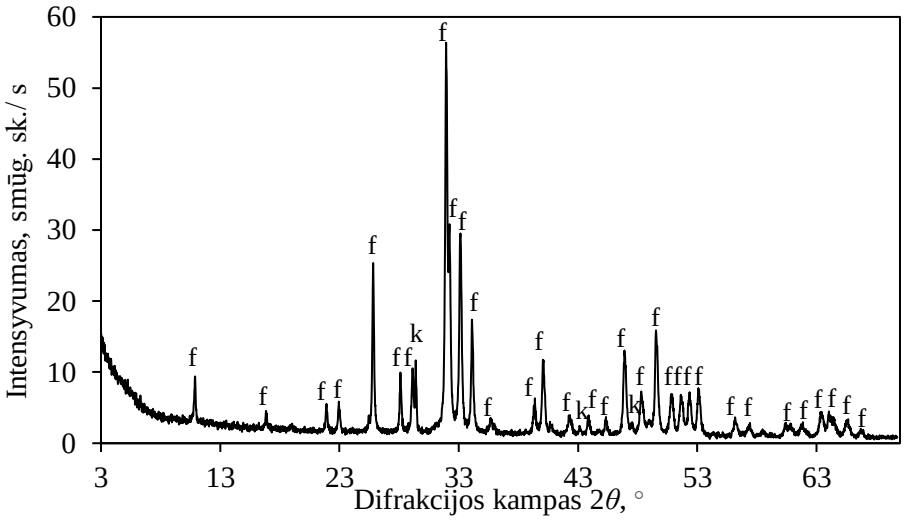
2 pav. $CaCO_3$–H_3PO_4–NH_4F–H_2O sistemoje gautų produktų RSDA kreivė, kai izoterminio išlaikymo trukmė 200 °C temperatūroje yra 8 h. Čia: f – fluorapatitas

Siekiant nustatyti fosforo komponentą turinčios žaliavos įtaką kalcio fosfatų kristalizacijai, hidroterminės sintezės eksperimentai atlikti naudojant amonio hidrofosfatą. Nustatyta, kad sąveika tarp kalcio karbonato ir amonio fosfato vyksta sunkiai, nes 80 °C temperatūroje identfikuotos intensyvios difrakcinės smailės būdingos karbonatui (3 pav.). Pažymėtina, kad pagrindinio difrakcinio maksimumo intensyvumas būdingas nesureagavusiam kalcio karbonatui yra net 5 kartus didesnis lyginant su sintezės produktais gautais $CaCO_3$–H_3PO_4–NH_4F–H_2O sistemoje. Ištirta, kad temperatūros didinimas turi teigiamos įtakos amonio fosfato ir kalcio karbonato sąveikai, tačiau pastarasis junginys nesureaguoja net ir 200 °C temperatūroje (4 pav.).

Nustatyta, kad $CaCO_3$–$(NH_4)_2HPO_4$–NH_4F–H_2O sistemoje susidaro vienintelis kalcio fosfatas – fluorapatitas, kurio difrakcinių maksimumų intensyvumai didėja didinant sintezės temperatūrą (3 ir 4 pav.). Išmatuota, kad šiam junginiui būdingo pagrindinio difrakcinio maksimumo intensyvumas yra neženkliai didesnis (53 smūg. sk./s) lyginant su fluorapatitu susintetintu $CaCO_3$–H_3PO_4–NH_4F–H_2O sistemoje (51 smūg. sk./s).



3 pav. $CaCO_3$–$(NH_4)_2HPO_4$–NH_4F–H_2O sistemoje gautų produktų RSDA kreivė, kai izoterminio išlaikymo trukmė 80 °C temperatūroje yra 8 h. Čia: f – fluorapatitas; k- kalcitas



4 pav. $CaCO_3$–$(NH_4)_2HPO_4$–NH_4F–H_2O sistemoje gautų produktų RSDA kreivė, kai izoterminio išlaikymo trukmė 80 °C temperatūroje yra 8 h. Čia: f – fluorapatitas; k- kalcitas

Išvados

Nustatyta, kad hidroterminės sintezėms metu apdorojant kalcio karbonato, amonio fosfato ir amonio fosfato ar fosforo rūgšties mišinį galima susintetinti fluorapatitą, kuris išlieka stabilus iki 200 °C temperatūros. Pažymėtina, kad norint gauti gryną sintezės produktą, reikia naudoti fosforo rūgštį.

Literatūros sąrašas

1. S. Mondal, S. V. Dorozhkin, U. Pal, // Recent progress on fabrication and drug delivery applications of nanostructured hydroxyapatite, JAV, 2018.

2. I. Lodoso-Torrecilla, J.J.J.P. van den Beucken, J.A. Jansen,, // Calcium phosphate cements: Optimization toward biodegradability, Acta Biomaterialia, 2021, 119 tomas, 1-12 puslapiai.

3. M. Johansson, // Progress in Organic Coatings, 2020, 147 tomas, 105858.

4. M. Mucalo , // Hydroxyapatite (HAp) for Biomedical Applications, Woodhead Publishing, 2015.

HIDROKSIAPATITO SINTEZĖ $CaCO_3$–$(NH_4)_2HPO_4$–H_2O SISTEMOJE ŠILDANT MIKROBANGOMIS

Evelina Veiverytė*, Tadas Dambrauskas

Cheminės technologijos fakultetas, Kauno Technologijos Universitetas, Kaunas, Lietuva
**evelina.veiveryte@ktu.edu*

Įvadas

Kosmetika daugeliui yra kasdienio gyvenimo dalis, todėl sparčiai plečiantis jos pramonei, didėja ir naudojamų ingredientų įvairovė. Nors didžiąją dalį kosmetikos ingredientų sudaro organiniai junginiai, tačiau šiuolaikinėje kosmetikoje nemažai funkcijų atlieka neorganiniai junginiai. Jie pasižymi unikaliomis fizikinėmis ir cheminėmis savybėmis. Neorganiniai junginiai cheminiu požiūriu gali būti skirstomi į natūralius ir sintetinius. Gamtiniai mineralai pasižymi geromis savybėmis bei yra sąlyginai pigūs, tačiau juose visada yra pašalinių jonų, kurie gali būti toksiški ir draudžiami kosmetikos gamyboje. Todėl, siekiant užtikrinti cheminės sudėties ir savybių pastovumą, didžioji dalis neorganinių junginių naudojamų kosmetikos gamybai yra sintetinami [1].

Vieni tokių junginių – kalcio fosfatai. Kalcio fosfatai tai neorganinės druskos, sudarytos iš kalcio katijono ir fosforo rūgšties liekanos. Pastaruoju metu kalcio fosfatai kosmetikos pramonėje sulaukia didelio susidomėjimo dėl jų puikaus biologinio suderinamumo ir cheminio panašumo į dantų sudedamąsias dalis. Įprasti žmogaus kasdienybės įpročiai sutrikdo natūralų dantų biomineralizacijos procesą, todėl gali atsirasti dantų kariesas. Paprasčiausias būdas to išvengti yra dantų valymas su dantų pasta, kuri gali atstatyti burnos ertmės pH vertes ir aprūpinti emalį papildomais kalcio ir fosfato jonais. Tai labai svarbu siekiant skatinanti dantų emalio remineralizaciją, todėl dantų priežiūros priemonėse vis dažniau naudojami kalcio fosfatai (1 lentelė) [1].

2 lentelė. Kalcio fosfatai naudojami dantų pastose

Kalcio fosfatas	**Cheminė formulė**
Hidroksiapatitas	$Ca_5(PO_4)_3(OH)$
β-trikalcio fosfatas	β-$Ca_3(PO_4)_2$
Amorfinis kalcio fosfatas	$Ca_x(PO_4)_y \cdot n\ H_2O$
Kalcio fosfosilikatas	45 % SiO_2, 24,5 % CaO, 24,5 % Na_2O, 6 % P_2O_5

Kosmetikoje dažniausiai naudojamas hidroksiapatitas, kuris chemine sudėtimi yra panašiausias į dantų emalį, tačiau lyginant su kitais kalcio fosfatais jis pasižymi mažiausiu tirpumu [1]. Bendra hidroksiapatito formulė yra $Ca_5(PO_4)_3OH$, o elementariojo narvelio – $Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2$. Gryno hidroksiapatito molinis Ca/P santykis lygus 1,67. Dažniausiai pasitaikanti jo kristalinė forma yra heksagoninė, tačiau gali būti monoklininė [2]. Hidroksiapatitas yra gamtinis mineralas, tačiau jis dažnai turi įvairių nepageidaujamų metalų jonų priemaišų, todėl kosmetikoje naudojamas tik grynintas arba dažniausiai sintetinis. Jį galima gauti įvairias sintezės metodais. Dažniausiai naudojami yra cheminio nusodinimo, zolių-gelių, kietafazio sukepimo ir hidroterminės sintezės metodai [3]. Nors hidroterminė sintezė yra gana dažnai taikoma, tačiau konvekcinį medžiagų šildymą sunku kontroliuoti, reikalingas ilgas reakcijos laikas. Todėl jis dažnai keičiamas šildymu mikrobangomis. Mikrobangos gali suaktyvinti kalcio ir fosfato jonų reakciją reikalingą

hidroksiapatito susidarymui, be to sutrumpėja proceso laikas ir jį galima lengviau kontroliuoti. Taikant šį sintezės metodą mikrobangų energija naudojama stabiliam ir monotoniškam kalcio ir fosfato jonų mišinio kaitinimui [4].

Darbo tikslas – ištirti hidroksiapatito kristalizaciją $CaCO_3$–$(NH_4)_2HPO_4$–H_2O sistemoje 100–200 °C temperatūroje šildant mikrobangomis.

Naudotos žaliavos ir tyrimų metodika

Naudotos žaliavos:

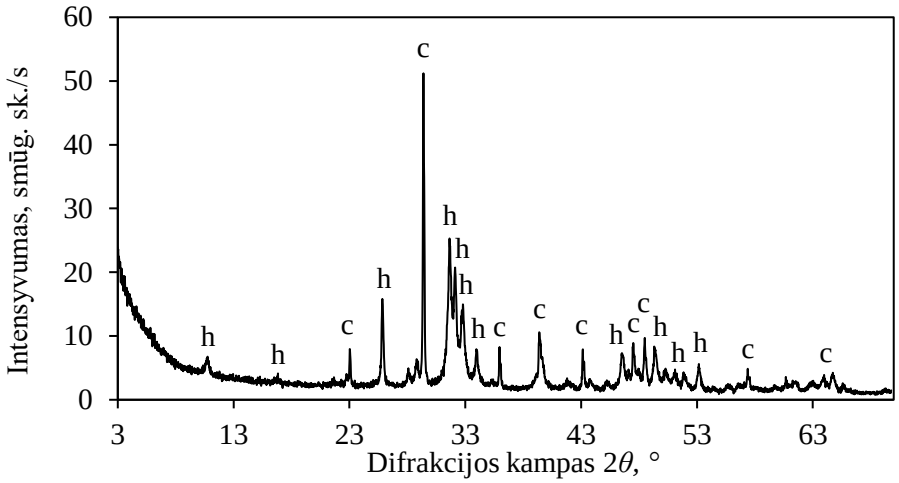
- Kalcio karbonatas – $CaCO_3$ (UAB „Eksparas“). Grynumas 98,13 %. Maltas planetariniu malūnu 5 min, 900 rpm. Dalelių dydis mažesnis nei 10 µm.
- Amonio hidrofosfatas – $(NH_4)_2HPO_4$ (UAB „EUROCHEMICALS“). Grynumas 99 %.

Sintezės sąlygos:

2 g pradinio mišinio, kuriame kalcio ir fosforo molinis santykis lygus 1,67, supilti į 30 ml reakcijos indus ir užpilta distiliuotu vandeniu, kad suspensijos skystos ir kietos fazių santykis (V/K) būtų lygus 10. Gautas mišinys homogenizuojamas intensyviai maišant ~2 minutes. Sintezė vykdoma mikrobangų reaktoriuje „Monowave 300“ (Anton Paar), keičiant sintezės temperatūrą nuo 100 °C iki 200 °C, išlaikymo trukmė 2 h, galia 850 W, maišymas 200 rpm. Sintezės produktai nufiltruoti, praplauti distiliuotu vandeniu, džiovinti 50 °C temperatūros aplinkoje 24 h ir persijoti per sietą, kurio akučių dydis 80 µm.

Rezultatai ir jų aptarimas

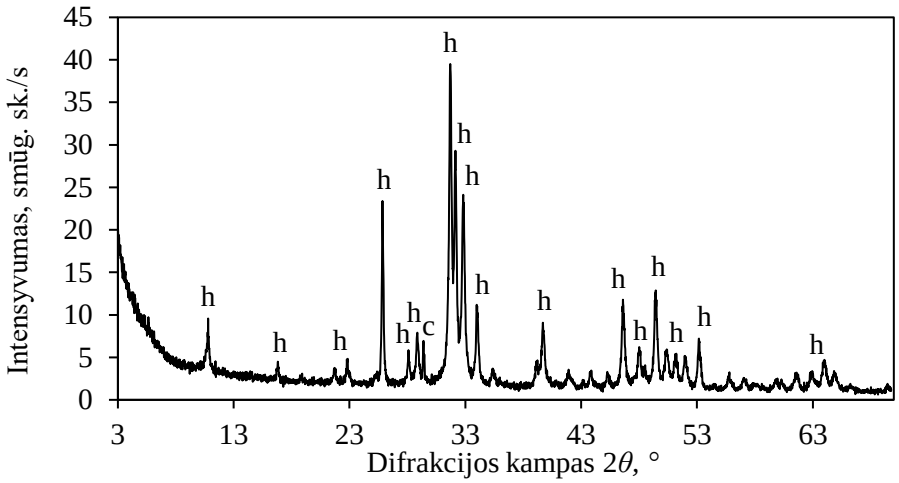
Nustatyta, kad $CaCO_3$–$(NH_4)_2PO_4$–H_2O sistemoje jau 100 °C temperatūroje susidaro tikslinis sintezės produktas hidroksiapatitas, nes produktų RSDA kreivėje identifikuoti jam būdingi difrakciniai maksimumai (*d* – 0,344, 0,282, 0,278, 0,272 nm, PDF Nr. 01-075-3727) (1 pav.). Pažymėtina, kad šiomis sintezės sąlygomis intensyvios difrakcinės smailės būdingos nesureagavusiam kalcio karbonatui (PDF Nr. 00-066-0867) (1 pav.).



13 pav. $CaCO_3$-$(NH_4)_2PO_4$-H_2O sistemoje 100 °C temperatūroje gautų produktų RSDA kreivė. Čia: c – $CaCO_3$, h – hidroksiapatitas

Temperatūros didinimas turi teigiamos įtakos hidroksiapatito susidarymui, nes jam būdingų difrakcinių maksimumų intensyvumai nuosekliai didėja. Nustatyta, kad 180 °C temperatūroje

gauto hidroksiapatito difrakcinių maksimumų intensyvumai yra 1,6 karto didesni (2 pav.) lyginant su sintezės produktais gautais 100 °C temperatūroje (1 pav.). Tuo tarpu kalcio karbonatui būdingų difrakcinių maksimumų intensyvumai sumažėjo net 10 kartų (1 ir 2 pav.). Tolimesnis temperatūros didinimas iki 200 °C neturi įtakos hidroksiapatito stabilumui, bei kalcio karbonato sureagavimui.



14 pav. $CaCO_3$-$(NH_4)_2PO_4$-H_2O sistemoje 180 °C temperatūroje gautų produktų RSDA kreivė. Čia: c – $CaCO_3$, h – hidroksiapatitas

Išvados

Nustatyta, kad $CaCO_3$–$(NH_4)_2HPO_4$–H_2O sistemą šildant mikrobangomis 100 °C temperatūroje susidaro tikslinis produktas – hidroksiapatitas, kuris išlieka stabilus visomis eksperimentinėmis sąlygomis. Pažymėtina, kad kalcio karbonatas nesureaguoja net 200 °C temperatūroje.

Literatūros sąrašas

1. Meyer, F., Amaechi, B. T., Fabritius, H. O., & Enax, J. (2018). Overview of Calcium Phosphates used in Biomimetic Oral Care. The open dentistry journal, 12, 406–423. https://doi.org/10.2174/1874210601812010406
2. Lin, K. & Chang, Jiang. Hydroxyapatite (HAp) for Biomedical Applications, 2015. *Structure and properties of hydroxyapatite for biomedical applications*. 10.1016/B978-1-78242-033-0.00001-8.
3. Avashnee Chetty, Ilse Wepener, Mona K. Marei, Yasser El Kamary, Rania M. Moussa. Synthesis, Properties, and Applications of Hydroxyapatite, Hydroxyapatite: Synthesis, Properties and Applications, Chapter II, psl. 91-123, ISBN: 978-1-62081-934-0
4. Shavandi, A., Bekhit, A.E.-D.A., Sun, Z.F., Ali, A., 2015. A Review of Synthesis Methods, Properties and Use of Hydroxyapatite as a Substitute of Bone. JBBBE 25, 98–117. https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/jbbbe.25.98

NAUJOS KARTOS GELINĖS BORO TRĄŠOS IR JŲ SAVYBĖS

Goda Gudinskaitė, Rasa Šlinkšienė, Rasa Paleckienė

Fizikinės ir neorganinės chemijos katedra, Kauno technologijos universitetas, Kaunas, Lietuva
goda.gudinskaite@ktu.edu

Mikroelementų gyvūnų ir augalų organizmams reikia labai mažai, tačiau be jų organizmai negali normaliai funkcionuoti. Boro augalams reikia per visą vegetaciją ir jis negali būti pakeistas kitu elementu. Trūkstant boro augalas gali augti, bet neformuoja vaisių ir sėklų. Augaluose boras yra nepaslankus, todėl augalų būklę lemia ir tai, ar jie nuolat gauna šio mikroelemento [1].

Boro turinčios trąšos – vienos iš pirmųjų pasaulyje pradėtų gaminti mikroelementinių trąšų, ir yra skirtos pagrindiniam tręšimui. Mineralinės trąšos, kuriose yra pagrindinių maisto medžiagų ir boro, gaminamos keliais būdais: pridedant boro komponentą trąšų gamybos metu; sumaišant jau pagamintas trąšų granules su boro komponentu; ištirpinant boro komponentą gaminant skystąsias kompleksines trąšas.

Pastaruoju metu ypač populiarios tampa specialiosios (gaminamos etanolamino pagrindu) skystosios boro trąšos, kuriose boro koncentracija priklauso nuo H_3BO_3 ir C_2H_7NO molinio santykio sintezės metu. Boro rūgšties ir etanolamino molinis santykis junginiuose nėra griežtai apibrėžiamas, nes poliboratai susidaro, esant įvairiems santykiams, tačiau susidarę junginiai turi būti tirpale [2]. Todėl šio darbo tikslas buvo parinkus tinkamą molinį reaguojančių medžiagų santykį susintetinti poliboratus ir ištirti šio tręšiamojo produkto savybes [3], t. y. kristalizacijos temperatūrą, kuri priklauso nuo sistemos sudėties ir tirpalo koncentracijos, klampą, tankį, ir pH ir kt. Gauti tyrimų rezultatai pateikti lentelėje.

1 lentelė. Eksperimentinių boro trąšų savybės

Bandinio nr.	Tankis, g/cm^3	Klampa, mm^2/s^2	pH	Kristalizacijos temperatūra, °C		Boro koncentracija bandinyje, %
				Kristalų atsiradimo	Kristalų ištirpimo	
1	1,339	69,05	7,90	-0,2	+2,0	10,78
2	1,335	67,18	7,80	-0,1	+2,0	9,26
3	1,327	61,05	7,90	+0,2	+3,5	9,08
4	1,337	78,64	7,95	+0,3	+4,0	9,35
5	1,337	84,51	7,90	+0,2	+4,0	9,90

Iš lentelėje pateiktų duomenų matyti, kad pagal pasirinktą molinį santykį buvo pagamintos skystosios gelinės boro trąšos, kurios buvo stabilios (laikant ilgą laiką nesusidaro nuosėdos), o jų kristalizacijos temperatūra yra artima 0 °C temperatūrai (svyruoja mažame temperatūrų intervale). Kitos skystųjų trąšų savybės, tokios kaip pH, klampa atitinka skystosioms trąšoms keliamus reikalavimus, o pasiekta boro koncentracija yra panaši kaip ir kitur gaminamų šios rūšies skystųjų gelinių boro trąšų.

Literatūros sąrašas

1. S. Davarpanah, A. Tehranifar, G. Davarynejad, J. Abadía, R. Khorasani // Effects of foliar applications of zinc and boron nano-fertilizers onpomegranate (Punica granatum cv. Ardestani) fruit yield and quality, Scientia horticulturae, 2016, 210, 57-64.
2. Patentas Nr. 4,332,609, Jungtinės Amerikos Valstijos, 1982.
3. R. Šlinkšienė, R.Paleckienė // Trąšos. Gavimas ir analizė, Kaunas 2018.

DOLOMITO ATSIJŲ ĮTAKA DVIBAZIŲ KALCIO HIDROSILIKATŲ SUSIDARYMUI $CaO\text{-}SiO_2\text{-}H_2O$ SISTEMOJE

Greta Kazlauskaitė, T. Dambrauskas

Silikatų technologijos katedra, Kauno Technologijos Universitetas, Kaunas, 2021

Įvadas

Siekiant užtikrinti augančius žmonijos poreikius ir pramonės vystymąsi, kiekvienais metais suvartojami vis didesni medžiagų kiekiai statybų sektoriuje. Betonas yra populiariausia statybinė medžiaga visame pasaulyje, o jo gamybai sunaudojama daugiau nei 4 milijardų tonų cemento. Pažymėtina, kad betono gamybos metu sunaudojami didžiuliai kiekiai ir kitų medžiagų: apie 10 milijardų tonų užpildų ir 16.6 km^3 vandens [1]. Betono gamyba yra susijusi ne tik su didžiuliu ribotų gamtos išteklių naudojimu, bet ir didžiule CO_2 emisija bei energijos suvartojimu. Gaminant 1 toną portlandcemenčio į atmosferą išskiriama apie 900 kg CO_2 (bendra CO_2 emisija sudaro 5–7 % visos pasaulinės CO_2 emisijos) ir sunaudojama apie 4,7–6,3 GJ/t energijos (bendras energijos suvartojimas sudaro apie 3 % viso pasaulyje pagaminamo energijos kiekio) [2]. Didžiausias CO_2 kiekis išskiriamas kalkakmenio skilimo metu (~50 %), bei kuro deginimo metu (~40 %) aukštai klinkerio degimo temperatūrai palaikyti (1450 °C).

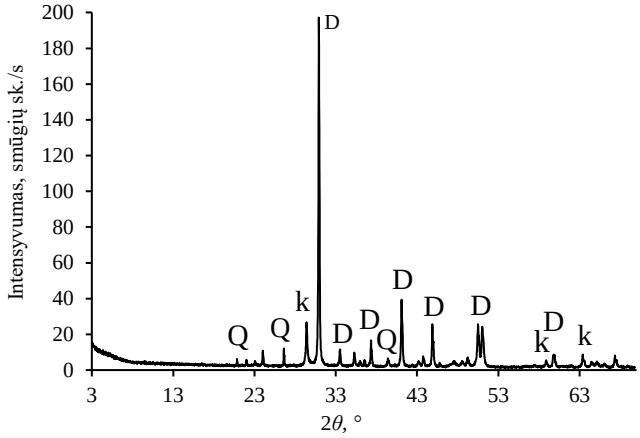
Dėl šių priežasčių cemento pramonei keliami vis didesni reikalavimai mažinti „šiltnamio dujų“ emisiją ir energijos suvartojimą, bei plėtoti tvarią, aplinkai draugišką gamybą. Vienas iš būdų mažinti neigiamą poveikį aplinkai yra portlandcemenčio gamybos tobulinimas naudojant biokurą, priedus, klinkerio sudėties keitimas kvarciniu smėliu, lakiaisiais pelenais, perdirbto stiklo milteliais, moliu ar kitomis pramoninėmis atliekomis [3]. Kitas plačiai tiriamas būdas yra naujų aplinkai draugiškų rišamųjų medžiagų gamyba: Sulfoaliuminatiniai cementai, belitiniai cementai, CO_2 aplinkoje kietėjantys cementai („Solidia“), „Celitement“ ir kt. Pastarieji dveji cementai yra gaminami iš kalcio hidrosilikatų ar kalcio silikatų trijų stadijų būdu: 1) kalcio hidrosilikatų arba kalcio silikatų hidroterminės sintezė; 2) gautų produktų mechanocheminio ir/arba terminio aktyvinimo; 3) gautos rišamosios medžiagos kietinimo vandens arba CO_2 terpėje. Žinoma, kad šių rišamųjų medžiagų stipruminės bei eksploatacinės savybės priklauso nuo hidroterminės sintezės metu gautų produktų mineralinės sudėties [4]. Tačiau mokslinėje literatūroje pateikiami duomenys apie priedų įtaką šių junginių kristalizacijai bei jų savybėms yra neišsamūs, o dažnai ir prieštaringi. Todėl šio darbo tikslas – dolomito atsijų įtaką kalcio hidrosilikatų susidarymui hidroterminės sintezės 175 °C temperatūroje metu.

Naudotos medžiagos ir tyrimų metodika

Darbe naudotos šios medžiagos:

1) kalcio karbonatas $CaCO_3$ (AB „Eksparas“), papildomai maltas 5 min 900 aps/min greičiu vibraciniame diskiniame „Pulverisette 9“ malūne ir degtas 900 °C temperatūros aplinkoje 1 h. Gauto kalcio oksido aktyvumas 99,7%.
2) kvarcinis smėlis (Anykščiai), grynumas >98,4 %. Kvarcinis smėlis maltas 25 min 900 aps/min.
3) dolomito atsijos (UAB „Milsa“). Nustatyta, kad dolomito atsijose vyrauja dolomitas ($CaMg(CO_3)_2$), silicio dioksidas (SiO_2), kalcio karbonatas ($CaCO_3$) (1 pav.). Cheminės ir terminės analizės duomenys parodė, kad dolomito atsijas sudaro: $CaCO_3$ – 61,6 %, $MgCO_3$ – 31,2 %, SiO_2 – 2,85 %, Fe_2O_3 – 0,89 %, Al_2O_3 – 0,65 %, K – 0,21 %, S – 0,18

%. Žinoma, kad kalcio karbonatas hidroterminės sintezės metu reaguoja sunkiai, todėl dolomito atsijos papildomai maltos 5 min 900 aps/min greičiu vibraciniame diskiniame „Pulverisette 9“ malūne ir degtos 900 °C temperatūros aplinkoje 1 h.



15 pav. Rentgeno spinduliuotės difrakcinės analizės kreivė. Čia: Q – silicio dioksidas, D – dolomitas, k – kalcio karbonatas.

Norint nustatyti dolomito atsijų įtaką kalcio hidrosilikatų kristalizacijai, buvo paruošti du mišiniai, kurių sudėtis pateikta 1 lentelėje. Pradiniuose mišiniuose molinis kalcio oksido ir silicio dioksido santykis lygus 1,5. Ruošiant mišinius (20 gr), pasverti reikiami komponentų kiekiai buvo supilti į sandarius plastmasinius indus ir į juos įdėta po 2 malimo kūnus (homogenizavimo kokybei užtikrinti). Mišiniai homogenizuoti 60 min (30 aps/min greičiu) medžiagų homogenizavimo įrenginiu „TURBULA TYPE T 2 F“.

3 lentelė. Sintezei naudotų mišinių sudėtis

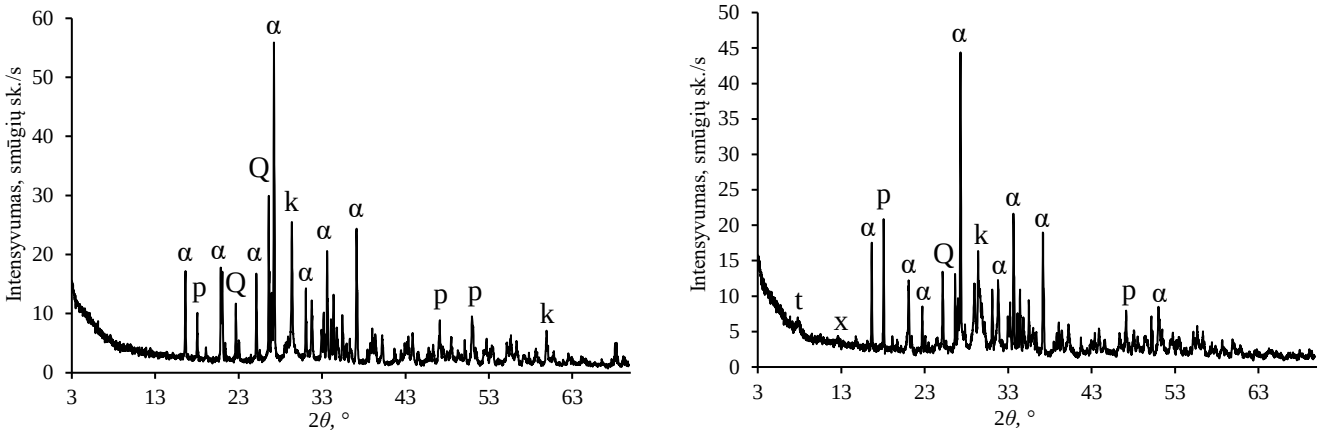
Žaliava	Pirmojo mišinio sudėtis, %	Antrojo mišinio sudėtis, %
SiO_2	41,91	41,23
CaO	58,09	54,29
Dolomito atsijos	0	4,48
Viso:	100	100

Hidroterminės sintezės eksperimentai atlikti sekančiai: analitinėmis svarstyklėmis pasverta po 2 g sausųjų mišinių ir kruopščiai sumaišyta su 20 ml distiliuoto vandens 25 ml talpos PTFE indeliuose. Sintezė vykdyta nemaišant suspensijos autoklave „Parr instruments“ (Vokietija), kai sočiųjų vandens garų temperatūra 175 °C, o izoterminio išlaikymo trukmė – 16 h ar 72 h. Sočiųjų vandens garų temperatūra buvo pasiekta per 2 h. Sintezės produktai praplauti etilo alkoholiu, kad mažiau karbonizuotųsi, džiovinti 50 °C temperatūros aplinkoje 24 h ir persijoti per sietą, kurio akučių dydis 80 μm.

Rezultatai ir jų aptarimas

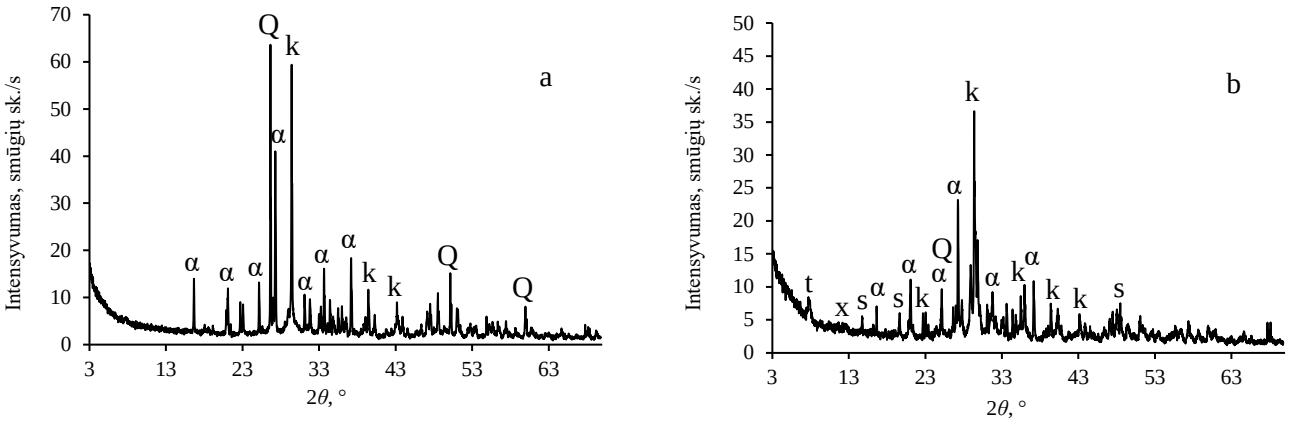
Ištirta, kad grynuose mišiniuose (pirmajame mišinyje), po 16 hidroterminio išlaikymo valandų susidaro dvibazis kalcio hidrosilikatas – α-C_2SH ($Ca_2SiO_4 \cdot H_2O$), kuriam būdingi pagrindiniai atstumai tarp atominių plokštumų *d* – 4,218; 3,272; 2,871; 2,814; 2,419 Å, a). Nustatyta, kad šiomis sintezės sąlygomis nesureaguoja pradinės žaliavos, nes identifikuoti difrakciniai maksimumai būdingi kvarcui (*d* – 3,346; 4,250 Å) ir kalcio hidroksidui susidariusiam reaguojant kalcio oksidui ir vandeniui mišinių paruošimo metu (*d* – 4,911; 1,786; 1,480 Å).

Nustatyta, kad džiovinimo metu vyksta sintezės produktų karbonizacija, nes sintezės produktuose identifikuotas kalcio karbonatas (*d* – 3,038; 1,604 Å).



2 pav. Sintezės produktų susidariusių 1 mišinyje RSDA kreivės, kai izoterminio išlaikymo trukmė lygi 16 h (a) arba 72 h (b). Žymenys: α– kalcio silikato hidratas, Q – silicio dioksidas, k – kalcio karbonatas, p – kalcio hidroksidas, t – tobermoritas, x - ksonotlitas.

Hidroterminio išlaikymo trukmės didinimas iki 72 h turi įtakos susidariusių junginių mineralinei sudėčiai, b). Nustatyta, kad šiomis sintezės sąlygomis sumažėja difrakcinių maksimumų būdingų nesureagavusioms medžiagoms ir kalcio karbonatui intensyvumai. Pastebėta, kad pagrindinis sintezės produktas – α-C_2SH tampa nestabiliu, nes sumažėja būdingų difrakcinių maksimumų intensyvumai (2 pav., b). Įdomu tai, kad sintezės produktų mišinyje identifikuoti mažesnio bazingumo junginiai nei pradinio mišinio molinis santykis (CaO/SiO_2 = 1,5): tobermoritas ($Ca_{4,5}(Si_6O_{16})(OH)_2 \cdot 8H_2O$, d – 11,340; 3,079 Å) ir ksonotlitas ($Ca_6(Si_6O_{17})(OH)_2$, d – 6,980; 3,079 Å).



16 pav. Sintezės produktų susidariusių 2 mišinyje RSDA kreivės, kai izoterminio išlaikymo trukmė lygi 16 h (a) arba 72 h (b). Žymenys: α– kalcio silikato hidratas, Q – silicio dioksidas, k – kalcio karbonatas, p – kalcio hidroksidas, t – tobermoritas, x – ksonotlitas, s – skoitas.

Nustatyta, kad dolomito atsijų priedas turi neigiamos įtakos kvarco sureagavimui ir kalcio hidrosilikatų susidarymui. RSDA kreivės rezultatai parodė, kad po 16 hidroterminio išlaikymo valandų, sintezės produktuose vyrauja kvarcas ir kalcio karbonatas, o difrakcinių maksimumų

būdingų dvibaziui kalcio hidrosilikatui – α-C_2SH intensyvumai yra apie 1,5 karto mažesni lyginant su gryna sistema (2 pav., a ir 3 pav., a).

Hidroterminio išlaikymo trukmės ilginimas iki 72 h, b), turi teigiamos įtakos kvarco sureagavimui, nes jam būdingų difrakcinių maksimumų intensyvumai sumažėjo apie 2,5 karto. Pažymėtina, kad šiomis sintezės sąlygomis α-C_2SH yra mestastabilus, nes jam būdingo pagrindinio difrakcinio maksimumo intensyvumas sumažėjo nuo 40 smūg. sk./s iki 20 smūg. sk./s. (3 pav.). Sintezės produktuose kartu su minėtu junginiu susidarė mažabaziai kalcio hidroslikatai: tobermoritas, ksonotlitas ir skoititas ($Ca_7(Si_6O_{18})(CO_3)\cdot 2H_2O$, *d* – 3,019; 2,993 Å).

Išvados

Nustatyta, kad kalcio hidrosilikatų susidarymas $CaO\text{-}SiO_2\text{-}H_2O$ sistemoje 175 °C temperatūroje vyksta sunkiai, nes pradinės žaliavos nesureaguoja net ir po 72 hidroterminio išlaikymo valandų. Ištirta, kad sintezės produktuose vyrauja dvibazis kalcio hidrosilikatas – α-C_2SH su tobermorito ir ksonotlito priemaišomis. Dolomito atsijų priedas turi neigiamos įtakos dvibazių kalcio hidrosilikatų kristalizacijai, nes visomis eksperimentinėmis sąlygomis α-C_2SH būdingų difrakcinių maksimumų intensyvumai yra mažesni.

Literatūros sąrašas

1. S. N. Chinnu, S. N. Minnu, A. Bahurudeen, ir R. Senthilkumar, „Recycling of industrial and agricultural wastes as alternative coarse aggregates: A step towards cleaner production of concrete“, Construction and Building Materials, 2021, https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2021.123056
2. C. Y. Ching, M. J. K. Bashir, N. Choon Aun, ir M. A. A. Aldahdooh, „Sustainable production of concrete with treated alum sludge“, Construction and Building Materials, 2021, https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2021.122703
3. P. Stemmermann, K. Garbev, B. Gasharova, G. Beuchle, M. Haist, ir T. Divoux, „Chemo-mechanical characterization of hydrated calcium-hydrosilicates with coupled Raman- and nanoindentation measurements“, Applied Geochemistry, 2020, https://doi.org/10.1016/j.apgeochem.2020.104582
4. E. Gartner ir T. Sui, „Alternative cement clinkers“, Cement and Concrete Research, 2018, https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2017.02.002

SYNTHESIS AND CHARACTERIZATION OF MAGNESIUM WHITLOKITE POWDER SYNTHESIZED BY DISSOLUTION-PRECIPITATION TECHNIQUE

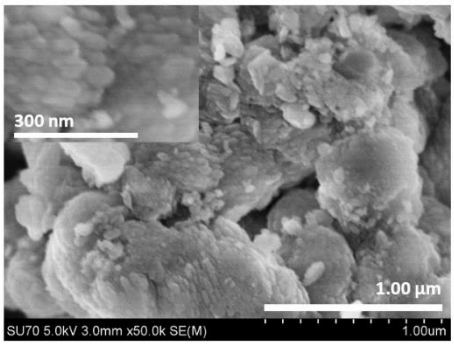
Greta Linkaitė[1*], Anastasija Afonina[1], Inga Grigoravičiūtė-Puronienė[1]

[1]Institute of Chemistry, Faculty of Chemistry and Geosciences, Vilnius University, LT- 03225 Vilnius, Lithuania
**greta.linkauite@chgf.stud.vu.lt*

Numerous kinds of synthetic calcium phosphates (CaPs) have been studied on application to biocompatible materials to replace autologous bone graft implants [1]. Recently magnesium whitlockite (WH: $Ca_{18}Mg_2(HPO_4)_2(PO_4)_{12}$) was recognized as the second most abundant mineral of bone in the human body [2]. However, the synthesis of pure WH remains a challenge due to formation of various thermodynamically stable intermediate phases.

CaPs samples obtained by traditional synthesis methods have a much higher degree of crystallinity than natural bone [3]. The aim of this study was to develop an effective low temperature dissolution-precipitation technique for the fabrication of monophasic WH powder with a low degree of crystallinity.

Morphological characteristics and composition of the synthesized material were investigated by thermal (TG-DSC) analysis, powder X-ray diffraction (XRD) analysis, Fourier transform infrared (FT-IR) spectroscopy, scanning electron microscopy (SEM) and inductively coupled plasma optical emission spectrometry (ICP-OES). The SEM micrographs of WH powder prepared by the dissolution-precipitation method are depicted in Figure 1.



1 Fig. SEM micrograph of whitlockite powder synthesized by dissolution-precipitation technique. The left edge of the figure shows a magnified image of the sample.

Literature

1. W. Habraken; P. Habibovic; M. Epple; M. Bohner // *Mater. Today,* 2016, **19**, 2, 69-87.
2. H. Cheng; R. Chabok; X. Guan; A. Chawla; Y. Li; A. Khademhosseini; H.L. Jang // *Acta Biomater.,* 2018, **69**, 342-351.
3. K. Ishikawa; S. Matsuya; X. Lin; Z. Lei; T. Yuasa; Y. Miyamoto // *J. Ceram. Soc. Jpn.,* 2010, **118**, 1377, 341-344.

SELENO IR SELENIDŲ SLUOKSNIŲ POLIAMIDO 6 PAVIRŠIUJE SUDARYMAS IR TYRIMAS

Henrieta Markevičiūtė*, Valentina Krylova

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

Įvadas

Pastaraisiais metais didelis dėmesys yra skiriamas nanotechnologijoms ir nanokompozitų formavimui į polimerų matricas įterpiant nanodaleles [1]. Puslaidininkiniai metalų chalkogenidų sluoksniai ant polimerinių paviršių labiausiai domina dėl galimybės juos panaudoti saulės elementams [2]. Kadmio selenidas (CdSe) yra n-tipo puslaidininkis, kurio tiesioginės draudžiamosios juostos plotis yra lygus 1,74 eV [3]. Sidabro selenidas (Ag_2Se) – tai superjoninis laidininkas. Jo žemos temperatūros polimorfas yra n-tipo puslaidininkis, kurio draudžiamosios juostos plotis yra nuo 0,07 iki 0,15 eV ir kuris pasižymi mažu šilumos laidumu, dideliu elektros laidumu bei dideliu Seebeck koeficientu [4-6].

Iki šiol labiausiai ištirtos matricos yra įvairūs dirbtiniai bei naturalūs poliamidai. Kaip matricos, seleno junginių turinčių nanokompozitų sintezei, naudojami didelės molekulinės masės junginiai [1]. Poliamidas 6 (PA6) yra vienas iš labiausiai paplitusių alifatinių, pusiau kristalinės struktūros termoplastikų [7]. Tai – dielektrikas, turintis aukštą lydymosi temperatūrą 215-228 °C [8]. Šio polimero naudojimas organinių-neorganinių kompozitų gamybai, domina dėl mažos kainos, puikių mechaninių savybių, atsparumo dilimui, karščiui bei chemikalams [9, 10].

Darbo tikslas – seleno ir selenidų sluoksnių cheminis nusodinimas PA6 paviršiuje ir gautų nanokompozitų morfologijos bei cheminės sudėties tyrimas.

Tyrimo objektas ir metodika

Selenas ir jo junginiai buvo nusodinti poliamido 6 matricoje. Eksperimentams naudoti 2×6 cm dydžio, 500 µm storio PA6 bandiniai. Pirmiausiai PA6 bandiniai buvo nuplauti $NaHCO_3$ ir kaitinti verdančiame distiliuotame vandenyje 2 h. Po to jie išdžiovinti ir laikyti eksikatoriuje. Tirpalams ruošti naudotas distiliuotas vanduo bei analizinio grynumo reagentai.

PA6/Se nanokompozitams gauti PA6 bandiniai įmerkti į reakcijos indą, užpildytą 0,1 M H_2SeO_3 ir 0,15 M Na_2SO_3 tirpalais. Tirpalo temperatūra 20±1 °C, seleno nusodinimo trukmė 24 h.

PA6/Se-CdSe nanokompozitams gauti buvo naudoti PA6/Se bandiniai. Kadmiavimui naudotas 0,1 M $Cd(CH_3COO)_2$ tirpalas, kurio temperatūra 80±1 °C. Reakcijos trukmė 3 h.

PA6/Se-CdSe-Ag_2Se nanokompozitai gauti iš PA6/Se-CdSe. Tuo tikslu PA6/Se-CdSe bandiniai įmerkti į reakcijos indą, užpildytą 0,04 M $AgNO_3$ tirpalu. Tirpalo temperatūra 20±1 °C, sidabravimo trukmė 10 min.

Gauti kompozitai pirmiausia buvo nuplaunami vandentiekio vandeniu, po to distiliuotu vandeniu, išdžiovinami ore, laikomi eksikatoriuje virš $CaCl_2$ ne mažiau 24 h, o po to analizuojami.

PA6 ir gautų kompozitų optinė mikroskopija buvo atlikta optiniu mikroskopu „Olympus CX31“ (Olympus, Japonija), vaizdų registravimui naudota „Olympus C-5050“ vaizdo kamera (Olympus, Japonija).

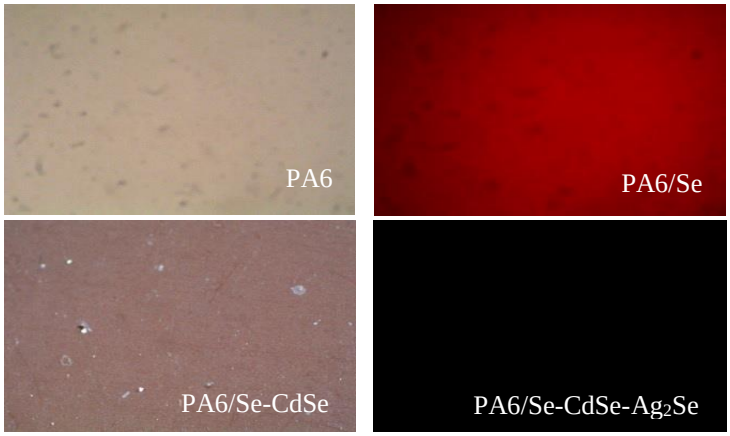
Nanokompozitų paviršiaus topografijos vaizdinimas buvo atliktas naudojant atominės jėgos mikroskopiją (AJM). AJM matavimai buvo atlikti kambario temperatūroje naudojant „NanoWizard®3 NanoScience” mikroskopą (JPK Instruments, Bruker Nano GmbH, Berlynas, Vokietija), o duomenys analizuoti naudojant JPKSPM duomenų apdorojimo programinę įrangą

(versija spm-4.3.13, JPK Instruments, Bruker Nano GmbH, Berlynas, Vokietija). AJM vaizdai (skenavimo plotas 5x5 µm) buvo surinkti naudojant „AppNano“ gamybos piramidės formos i-tipo silicio svirtelę (0,01-0,025 ohm/cm, tamprumo konstanta 2 N/m), veikiančią kontakto režimu.

Kompozitų elementinė analizė atlikta atominiu absorbciniu spektrofotometru (AAS) „Perkin Elmer Analyst 400“. Prieš analizę PA6 ir gautų kompozitų bandiniai ištirpinti karštoje koncentruotoje HNO_3. AAS duomenys pateikti 1 lentelėje.

Rezultatai ir jų aptarimas

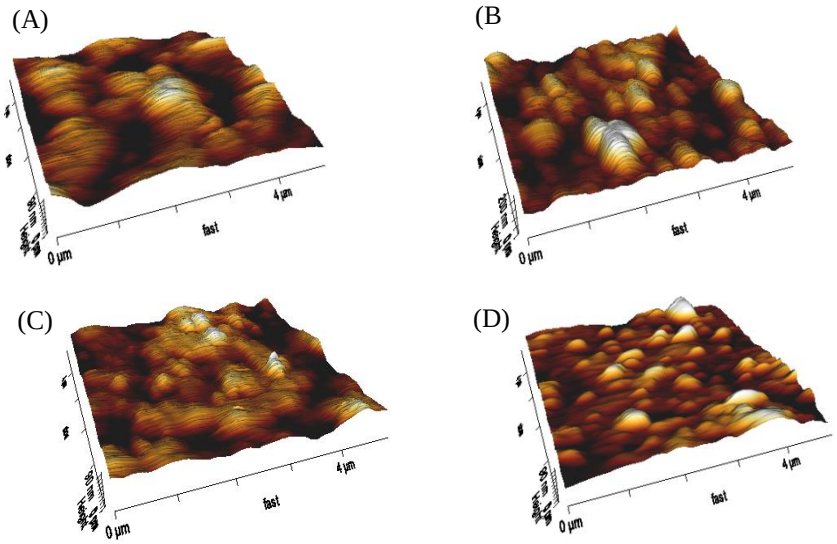
Gautų kompozitų mikroskopiniai vaizdai pateikti 1 paveiksle.



1 pav. PA6 ir gautų kompozitų mikroskopiniai vaizdai, didinimas 100 kartų

Atominės jėgos mikroskopija leidžia kiekybiškai apibūdinti nanometrinių matmenų paviršius įvertinant jų vidutinį aukštį Z_{mean}, vidutinį šiurkštumą R_a, vidutinį kvadratinį šiurkštumą R_q ir „iškilumo į įdubą“ šiurkštumą R_t bei vizualizuoti nanokompozitų paviršiaus struktūrą. 2 paveiksle parodyti PA6 ir gautų nanokompozitų 3D topografiniai vaizdai, o išmatuoti topografiniai parametrai pateikti 1 lentelėje.

Iš AJM vaizdų matyti, kad PA6 ir PA6/Se paviršiai pasižymi skirtinga morfologine struktūra. PA6/Se kompozito morfologijos parametrų vertės aiškiai skiriasi nuo nepaveikto PA6.



2 pav. 3D bandinių topografiniai vaizdai: (A) – PA6, (B) – PA6/Se, (C) – PA6/Se-CdSe, (D) – PA6/Se-CdSe-Ag_2Se

1 lentelė. Gautų kompozitų sudėtis ir paviršiaus morfologijos parametrai

Bandinys	Sudėtis, %	Z_{mean}, nm	R_a, nm	R_q, nm	R_t, nm
PA6	–	60,4	10,78	13,73	94,61
PA6/Se	Se – 100	156,9	27,61	35,66	225,9
PA6/Se-CdSe	Se – 73,2 Cd – 26,8	53,57	9,82	12,17	96,75
PA6/Se-CdSe-Ag_2Se	Se – 38,96 Cd – 1,18 Ag – 59,86	50,81	8,36	11,55	97,15

PA6/Se bandinius paveikus Cd^{2+} jonų vandeniniais tirpalais, PA6/Se paviršiuje susiformavo netirpios CdSe nanodalelės ir susidarė PA6/Se-CdSe nanokompozitas. 2 pav. (C) matyti keli piramidės formos Se ir/arba CdSe vienkristalai. PA6/Se-CdSe kompozito Z_{mean} ir R_a vertės žymiai sumažėjo, palyginti su PA6/Se. Po PA6/Se-CdSe reakcijos su vandeniniu $AgNO_3$ tirpalu, gauto kompozito paviršiuje susidarė Ag_2Se nanodalelės. Dėl to sumažėjo kiekybiniai paviršių parametrai. Be to, PA6/Se-CdSe ir PA6/Se-CdSe-Ag_2Se kompozitų paviršiaus šiurkštumo parametras R_t beveik nepakito. Nusodintų plėvelių R_q sumažėjo formuojantis CdSe bei Ag_2Se nanodalelėms, lyginant su R_q šiurkštumo parametru nusėdusių amorfinių Se sluoksnių ant PA6 paviršiaus.

Išvados

1. AJM metodu nustatyta, kad PA6/Se nanokompozitų paviršiaus šiurkštumo parametrai, lyginant su nepaveiktu PA6, padidėjo. PA6/Se-CdSe bei PA6/Se-CdSe-Ag_2Se kompozitų šiurkštumo parametrai sumažėjo, lyginant su PA6/Se.

2. AAS duomenys rodo, kad Ag_2Se nanodalelės susidaro ne tik Ag^+ jonams reaguojant su Se, bet ir keičia Cd^{2+} jonus CdSe.

Literatūros sąrašas

1. L. M. Sosedova et al. // Synthesis of chalcogen-containing nanocomposites of selenium and tellurium with arabinogalactan and a study of their toxic and antimicrobial properties, Nanotechnologies in Russia, 2018, 13, 290-294.
2. Y. Park and R. C. Advincula // Hybrid semiconductor nanoparticles: π-conjugated ligands and nanostructured films, Chem. Mater., 2011, 23 (19), 4273-4294.
3. S. Rani et al. // Review on the materials properties and photoelectrochemical (PEC) solar cells of CdSe, $Cd_{1-x}Zn_xSe$, $Cd_{1-x}In_xSe$, thin films, Materials Science Forum, 2015, 832, 1-27.
4. B. H. An et al. // Phase changeable silver selenide thin films fabricated by pulse electrodeposition, Current Applied Physics, 2009, 9, 1338-1340.
5. N. A. Okereke and A. J. Ekpunobi // Structural and electrical characteristics of silver selenide thin films, Journal of Optoelectronics and Biomedical Materias, 2011, 3 (2), 51-55.
6. M. Ferhat and J. Nagao // Thermoelectric and transport properties of β-Ag_2Se compounds, Journal of Applied Physics, 2000, 88 (2), 813-816.
7. C. Bakkali-Hassani et al. // Synthesis of polyamide 6 with aramid units by combination of anionic ring-opening and condensation reactions, European Polymer Journal, 2018, 102, 231-237.
8. B. L. Deopura et al. // Polyesters and polyamides, Woodhead Publishing Series in Textiles: Number 71, 2008, 44-53.
9. C. N. Huang et al. // Synthesis and physical properties of non-crystalline nylon 6 containing dimer acid, Polymers, 2019, 11, 386.
10. H. Luo et al. // Preparation and performance of long carbon fiber reinforced polyamide 6 composites injection-molded from core/shell structured pellets, Materials & Design, 2014, 64, 294-300.

FORMATION AND INVESTIGATION OF SELENIUM AND SELENIDE LAYERS ON POLYAMIDE 6 SURFACE

Summary

In recent years, nanotechnology and the potential of forming nanocomposites by incorporation of nanosized particles in polymer matrices have drawn increased attention. So far, the most studied matrices for the nanocomposites synthesis are various artificial and natural polyamides. The application of high molecular compounds as matrix for the synthesis of selenium compounds-containing nanocomposites is of particular interest. The present work aims to characterize the chemical composition and surface morphology of PA6/selenium compounds-containing nanocomposites.

CERIO, NEODIMIO IR GADOLINIO ORTOFERITŲ SINTEZĖ ZOLIŲ-GELIŲ METODU

Ieva Čėsnaitė[1*], Justinas Januškevičius[1], Živilė Stankevičiūtė[1]

[1] Chemijos ir Geomokslų Fakultetas, Vilniaus Universitetas, Vilnius, Lietuva
ieva.cesnaite@chgf.stud.vu.lt

Pastaruoju metu kuriant naujas funkcines medžiagas ypač didelio susidomėjimo sulaukia perovskitų klasės (ABX_3, kur A ir B katijonai, X – anijonas) medžiagos [1]. Jos pasižymi ypač didele kristalinės gardelės tolerancija pakaitams, kuriuos įterpus gardelė deformuojasi, keičiasi jos simetrija. Vien galimybė į struktūrą įterpti norimus jonus labai plačiame diapazone daro perovskitus įdomius įvairiems pritaikymams. Bet dar įdomesnis yra paslankus ir tolygus simetrijos pokytis priklausantis nuo gardelę sudarančių jonų dydžių, kurių santykis dar žinomas kaip Goldschmidt santykis, ir kuris numato kokia bus gardelės simetrijos klasė vien pagal jonų dydžių santykį [2]. Tokia simetrijos bei pakaitų kontrolė ir struktūros-savybių sąsaja turi daug pritaikymų saulės elementų, elektronikos, multiferoikos bei kitose srityse [3, 4].

Ortoferitai, tuo tarpu, yra perovskitų klasė, kurių bendrą formulę galima užrašyti kaip RFO_3, kur R – dažniausiai vienas ar daugiau retųjų žemių elementų. Jie įdomūs dėl savo magnetinių savybių, ir turi daug potencialo multiferoikos bei spintronikos srityse [5, 6]. Vis dėlto, grynų ortoferitų sintezė išlieka problematiška – reikalingi paprasti, lengvai gamybai pritaikomi metodai.

Šio darbo metu buvo siekiama gauti cerio, neodimio bei gadolinio ortoferitus vandeniniu zolių-gelių metodu. Metodas naudingas ne vien dėl savo sąlyginio paprastumo, nebrangių, netoksiškų pradinių medžiagų, bet ir pritaikomumo tolimesniam apdirbimui – potencialiai dangų, aerogelių ar nanomedžiagų gamybai [7]. Pirmiausiai susintetinti vienfaziai keramikos milteliai. Tam buvo paruošti vandeniniai tirpalai iš cerio, gadolinio arba neodimio nitrato bei geležies nitrato stecheometriniu santykiu. Į šiuos tirpalus buvo pridėta etilenglikolio santykiu 1:1 su bendrais metalo jonais tirpale, tirpalai maišomi 60°C temperatūroje 2 valandas. Po to susidaręs zolis paliktas garintis; garinimo metu prasideda geliacijos procesas. Susidaręs gelis paliekamas džiūti 120°C temperatūroje 24 h. Gauti visų junginių geliai susmulkinti, tada iškaitinti du kartus - 800°C bei 1000°C temperatūroje, gaunant keramikos miltelius. Geliams atlikta terminė analizė, milteliams – rentgeno struktūrinė analizė bei tyrimai skenuojančiu elektroniniu mikroskopu. Rezultatai visoms trims medžiagoms gauti labai skirtingi – neodimio atveju gautas vienfazis junginys, gadolino – su nedideliu kiekiu priemaišinės fazės, o cerio atveju perovskitinė struktūra nesusidarė.

Literatūros sąrašas

1. E.A.R. Assirey // Saudi Pharmaceutical Journal, 2019, 27, 6, 817–829.
2. C. Li et al. // Journal of Alloys and Compounds, 2004, 372, 1-2, 40–48.
3. P. Szuromi et al. // Science, 2017, 358, 6364, 732–733.
4. H. Liu et al. // Ferroelectrics, 2017, 507, 1, 69–85.
5. D. G. Oh et al. // Scientific Reports, 2020, 10, 11825.
6. S. Fukami et al. // Journal of Applied Physics, 2020, 128, 070401.
7. S. Sakka // Handbook of Advanced Ceramics, 2nd ed.: Chapter 11.1.2 Sol-Gel Process and Applications, Academic Press, 2013

Vienbazių kalcio hidrosilikatų sintezė ir karščiui atsparios medžiagos iš jų

Justas Skirbutas, Raimundas Šiaučiūnas

Silikatų technologijos katedra, Kauno technologijos universitetas, Kaunas, Lietuva
*justas.skirbutas@ktu.edu

Pagrindinė priemonė energijos nuostoliams mažinti – izoliacinės medžiagos. Viena iš efektyvių energiją taupančių gaminių rūšių, kurių darbo temperatūra siekia 1050 °C, yra kalcio silikatiniai dirbiniai. Jų pagrindinė sudedamoji dalis yra 1,13 nm tobermoritas arba ksonotlitas. Tačiau jų sintezės procesai yra sudėtingi ir labai priklauso nuo žaliavų savybių, priemaišų kiekio bei hidroterminio režimo parametrų.

Šio darbo tikslas buvo ištirti kalkių–trepelio mišinių sudėties (CaO/SiO_2 = 0,83 arba 1,0) ir hidroterminės sintezės temperatūros (200 ir 220 °C) bei trukmės (4–72 val.) įtaką 1,13 nm tobermorito bei ksonotlito susidarymo procesui bei iš jų pagaminti karščiui atsparios medžiagas.

Nustatyta, kad trepelis yra tinkama medžiaga 1,13 nm tobermorito sintezei. Šio junginio smailių intensyvumas RSDA kreivėse nuosekliai auga, 200 °C temperatūroje sintezės trukmę didinant nuo 4 iki 72 val. Izoterminio išlaikymo temperatūrą padidinus iki 220 °C, 1,13 nm tobermorito susidarymo procesai vyksta gerokai sparčiau ir jis vyraujančiu junginiu tampa jau po 4 val. Iš šios žaliavos sintetinti ksonotlitą nerekomenduojama.

Įvertinus sintezės rezultatus, pasirinktos optimalios technologinės sąlygos karščiui atspariems bandiniams gaminti: mišinio CaO/SiO_2 = 0,83, vienalaikis vakuumavimas (0,25 bar) ir presavimas (1 bar), 16 val. trukmės hidroteminė sintezė 200 °C temperatūroje. Suformuoti bandiniai išdžiovinti 40–400 °C temperatūroje. Duomenys pateikti 1 lentelėje.

1 lentelė. 24 valandas džiovintų bandinių tikrųjų ir realiųjų savybių priklausomybė nuo temperatūros

Temperatūra, °C	Masė, g	Tūris, cm^3		Tankis, kg/m^3		Porėtumas, %	Stipris gniuždant, MPa
		Be porų	Su porom	Be porų	Su porom		
40	7,76	3,02	19,52	2563,5	397,6	84,48	0,86
60	7,84	3,02	19,46	2595,8	402,8	84,48	0,94
80	5,57	2,13	19,26	2615,4	289,5	88,92	0,77
140	7,85	3,24	19,04	2418,8	412,4	82,94	0,82
180	7,19	3,05	19,64	2358,8	366,4	84,46	0,72
200	7,28	2,89	19,50	2515,3	373,8	85,13	0,62
300	5,83	2,22	16,81	2622,1	346,9	86,76	1,25
400	5,70	2,26	16,78	2523,7	339,9	86,53	1,39

Šie duomenys leidžia teigti, kad trepelis yra tinkama žaliava karščiui atspariems dirbiniams, kurių sudėtyje vyrauja 1,13 nm tobermoritas, gaminti. Bandinių vidutinis tankis – ~350 kg/m^3, stipris gniuždant – 0,92 MPa, darbinė temperatūra – 650 °C.

STUDY OF FORMATION OF COBALT SULFIDE LAYERS ON POLYAMIDE 6 FILMS

Klaudija Vaičiukynaitė[1*], Skirma Žalenkienė[1]

[1] Department of Physical and Inorganic Chemistry of Kaunas University of Technology, Lithuania
* *klaudija.vaiciukynaite@ktu.edu*

Nowadays metal sulfides, including cobalt sulfide, are being included in more and more studies due to their high theorical capacities [1]. Studies have shown, that transition metal sulfides can be adapted in electronic, optical and optoelectronic devices [2]. Because of these properties, CoS is considered as perspective electrode for supercapacitors. [3] Moreover, cobalt sulfide is used in investigations, in which scientists demonstrate its application for Li-S batteries and its catalysts has interest in CNT synthesis [4-5].

Polyamide 6 films used in this research were obtained from Ensinger (Germany). The thickness of PA 6 film was 500 μm with the density of 1.13 g/cm^3. Before the experiments, PA film 15×70 mm in sizes were boiled in distilled water for 2 h (S1). Other samples were kept in concentrated acetic acid at 20 ° C for 0.5 h (S2). After holding in acid they were dried using a filter paper and left in a desiccator over anhydrous $CaCl_2$. The salts of potassium pentathionate ($K_2S_5O_6 \cdot 1.5H_2O$), were prepared and chemically analyzed according to published procedure created by Kurtenacker A. and Fluss W. At the beginning, the PA 6 films were chalcogenized from 1.0 to 5 h at 24 ºC, using a continually stirred acidified (0.1 mol·dm^{-3} HCl) 0.1 mol·dm^{-3} solution of $K_2S_5O_6$. In the second stage, the samples of chalcogenized PA were treated with the 0.16 mol·dm^{-3} solution of cobalt sulphate ($CoSO_4 \cdot 7H_2O$), for 10 min at the temperature 80 ºC.

Table 1. Experimental conditions

Sample preparation			**Sample**	**First step**			**Second step**		
	T, ºC	Duration, min.		Solution	T, °C	Duration, min.	Solution	T, °C	Duration, min.
H_2O	100	120	S1	0.1 M $K_2S_5O_6$ (in 0.1 M HCl)	24±1	60-300	0.16 M $CoSO_4$ 0,12 M $(NH_2OH)_2 \cdot H_2SO_4$	80	10
CH_3COOH (conc.)	20±1	30	S2			60-300			

The structural composition of the obtained thin films was investigated by X-ray diffraction (XRD) analysis using the Bruker D8 Advance diffractometer. PA 6 films were scanned over the range 2θ = 3–70° at a scanning speed of 1° min^{-1} using a combined two theta/theta scan type.

Bibliography

1. X. Zhang, Y. Zhao, C. Zhang et al., // Electrochimica Acta, 2021, **366**, 137351.
2. L. Shen, L. Yu, H. Wu, et al., // Nature Communications, 2015, **6**, 6694.
3. H. Liu, Z. Yao, Y. Liu et al., // Journal of Colloid and Interface Science, 2021, **585**, 30-42.
4. H. Lu, Q. Guo, Q. Fan et al., // Journal of Alloys and Compounds, 2021, **870**, 159341.
5. H. Wang, G. Gu, Q. Chen et al., // Diamond and Related Materials, 2021, **114**, 108288.

INVESTIGATION OF CADMIUM SULFIDE–CADMIUM TELLURIDE LAYERS ON POLYAMIDE 6 USING X-RAY DIFRACTION ANALYSIS

Miglė Liudžiūtė[1*], Skirma Žalenkienė

[1] Department of Physical and Inorganic Chemistry of Kaunas University of Technology, Kaunas, Lithuania
**migle.liudziute@ktu.edu*

Cadmium telluride (CdTe) is a leading candidate in the global photovoltaics market due to its optimum bandgap, high absorption coefficient, ability to exist in both n - type and p – type conductivity [1]. It is known that cadmium telluride is frequently used with cadmium sulfide which is an important direct interim bandgap. Furthermore, CdS is a semiconductor which has an excellent chemical and optical properties such as direct band gap, high optical absorption [2]. Due to high efficiency, stability and low cost both compounds are increasingly applied in optoelectronic semiconductor devices production [3].

Polyamide 6 films used in this study were received from Ensinger (Germany). Prior to the experiments, PA films were boiled in distilled water for 2 h. Then they were dried using a filter paper and kept in a desiccator over anhydrous $CaCl_2$. According to published procedure [4] the salts of potassium telluropentathionate ($K_2TeS_4O_6 \cdot 1.5H_2O$) were prepared and chemically analysed. Preparing the samples requires two steps. First the PA 6 films are chalcogenized from 1 up to 5 hours at a constant temperature of 20 °C, this is achieved by continually stirring 0.1 mol·dm^{-3} solution of $K_2TeS_4O_6$ that is acidified using 0.2 mol·dm^{-3} HCl acid. The second step is treating the chalcogenized PA samples in 0.1 mol·dm^{-3} solution of cadmium acetate ($Cd(CH_3COO)_2 \cdot 2H_2O$) for 10 min at a constant temperature of 70 ºC.

After preparation, all samples were analysed by XRD technique on the Bruker D8 Advance diffractometer. This test determined structural characterization of the obtained materials. PA 6 films were scanned over the range $2\theta = 3–70°$ at a scanning speed of 1° min^{-1} using a coupled two theta/theta scan type. Afterwards Search Match and Excel computer programs were used to analyse X-ray diffraction data.

Researching the CdS-CdTe deposited layer structure is limited because of the PA film polycrystallinity and crystallinity properties. Maximum intensity of the PA is reached at $2\theta < 28^o$ which is higher than the intensity of cadmium chalcogenides maximum: the reflection was observed at about $2\theta = 26.1^o$. Due to the obtained reflex the radius of $2\theta \geq 25.0^o$ was analysed in detail. Cadmium chalcogenide layers are composed of three different phases: hexagonal cadmium telluride (CdTe (JCPDS: 80–88)), orthorhombic (CdS (JCPDS: 47-1179)) and monoclinic sulphur (S_{13} (JCPDS: 78-793)). It has been established that increasing the duration of chalcogenization also increases the concentration of the three previously mentioned phases in cadmium chalcogenide layers.

Bibliography

1. K. Punitha, R. Sivakumar, C. Sanjeeviraja, V. Ganesan // Applied Surface Science, 2015, Vol. 344, p. 89-100.
2. R. Olvera-Rivas, F. DE. Moure Flores, S. A. Mayen-Hernandez, J. Quinones-Galvan, A. Centeno, A. Sosa-Dominguez, J. Santos Cruz // Chalcogenide letters, 2020, Vol. 17, No. 7, p. 329-336
3. P. K. Tawalare, P. D. Belsare, S.V. Moharil // Journal of Alloys and Compounds, 2020, Vol. 825. 154007
Foss O. Salts of Monotelluropentathionic Acid // Acta Chemica Scandinavica, 1949, Vol. 3, p. 708–716

MAGNIO FOSFATŲ KRISTALIZACIJA 25–200 °C TEMPERATŪROJE ŠILDANT MIKROBANGOMIS

Monika Tiškutė*, Tadas Dambrauskas

Kauno technologijos universitetas, Cheminės technologijos fakultetas, Silikatų technologijos katedra, Kaunas, Lietuva
*monika.tiskute@ktu.edu

Įvadas

Magnio fosfatai – tai neorganinės druskos kuriose molinis magnio katijono ir fosforo rūgšties anijono santykis kinta nuo 0,5 iki 1,5. Šie junginiai randami gyvuosiuose organizmuose, o reaguodami su vandeniu sudaro cementinį akmenį. Magnio fosfatų panaudojimo galimybės ir savybės (kristalinė struktūra, sudėtis, mikrostruktūra, katalizinis ir biologinis aktyvumas ir kt.) priklauso nuo naudojamo sintezės metodo [1, 2]. Pavyzdžiui, magnio fosfatus sintetinant zolių-gelių būdu naudojami brangūs, vandenyje tirpūs ir didelio grynumo komponentai. Šiuo metodo gaunami kalcio fosfatai pasižymi didele išeiga bei paviršiaus plotu, tačiau mažu kristalų struktūros tvarkumu. Tuo tarpu magnio fosfatus sintetinant aukštatemperatūrės sintezės būdu gauti produktai pasižymi dideliu kristališkumu, bet mažu savituoju paviršiaus plotu bei sudėtinga kontroliuoti produktų sudėtį. Kitas magnio fosfatų sintezės būdas – šildymas mikrobangomis, kurio pranašumai, lyginant su kitais konvekciniais kaitinimo metodais, yra tai, kad vykstančios reakcijos pasižymi dideliu greičiu, o gaunami produktai dideliu grynumu ir išeiga. Deja mikrobangų reaktoriai yra brangesni už konvekcinio kaitinimo įrenginius [3, 4].

Žinoma, kad magnio fosfatų susidarymui įtakos turi ne tik naudojamas sintezės būdas, bet ir pradinio mišinio sudėtis, pradinių komponentų tirpumas ir dispersiškumas, priedai, skystosios terpės pH vertės, vandens/kietųjų medžiagų santykis, ir kt. [1]. Magnio fosfatų sintezei gali būti naudojami įvairūs magnio ir fosforo komponentus turinčios žaliavos ir jų mišiniai: magnio nitratas, magnio citratas, magnio karbonatas, fosforo rūgštis, amonio fosfatas ir kt. Naudojamų žaliavų cheminė sudėtis priklauso nuo sintezės būdo.

Darbo tikslas – nustatyti magnio fosfatų susidarymo seką bazinio magnio karbonato, fosforo rūgšties ir vandens mišinyje 25–200 °C temperatūros intervale.

Tyrimo objektas ir metodika

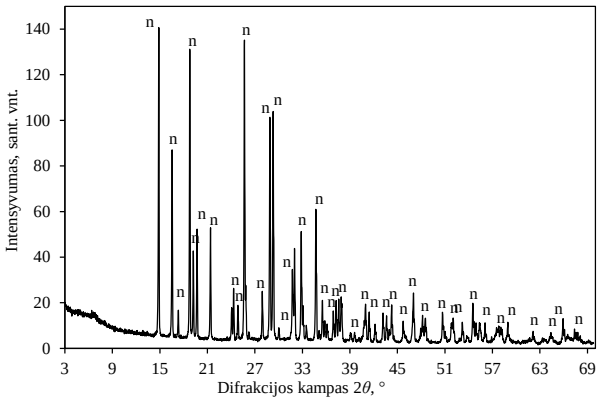
Darbe naudotos medžiagos: bazinis magnio karbonatas $4MgCO_3 \cdot Mg(OH)_2 \cdot 5H_2O$ (UAB „Eurochemicals“), kurio oksidinė sudėtis MgO – 38,80 %, CaO – 2,25 %, SiO_2 – 0,17 % ir kiti; 85 % fosforo rūgštis H_3PO_4 (UAB „Eurochemicals“); distiliuotas vanduo H_2O.

Ruošiant mėginius, analitinėmis svarstyklėmis pasvertas 1 g bazinio magnio karbonato ir supiltas į reakcijos indą. Vėliau paruošiamas 10 ml fosforo rūgšties ir vandens tirpalas, kuris iš lėto pilamas į mėgintuvėlį su magnio karbonatu. Gautas mišinys paliekamas 30 min kambario temperatūroje, kad pasišalintų CO_2 susidaręs neutralizacijos reakcijos metu. Gautame mišinyje molinis magnio ir fosforo santykis lygus 1,67. Paruoštas mišinys patalpintas į mikrobangų reaktorių „Monowave 300“ („Anton-Paar“), kur vykdomas apdorojimas 40–200 °C temperatūros intervale. Reakcijos temperatūra pasiekta per 3 min, o reakcijos metu mišinys maišomas 200

aps./min greičiu. Sintezės produktai nufiltruoti, praplauti distiliuotu vandeniu, džiovinti 50 °C temperatūros aplinkoje 24 h ir persijoti per sietą, kurio akučių dydis 80 μm.

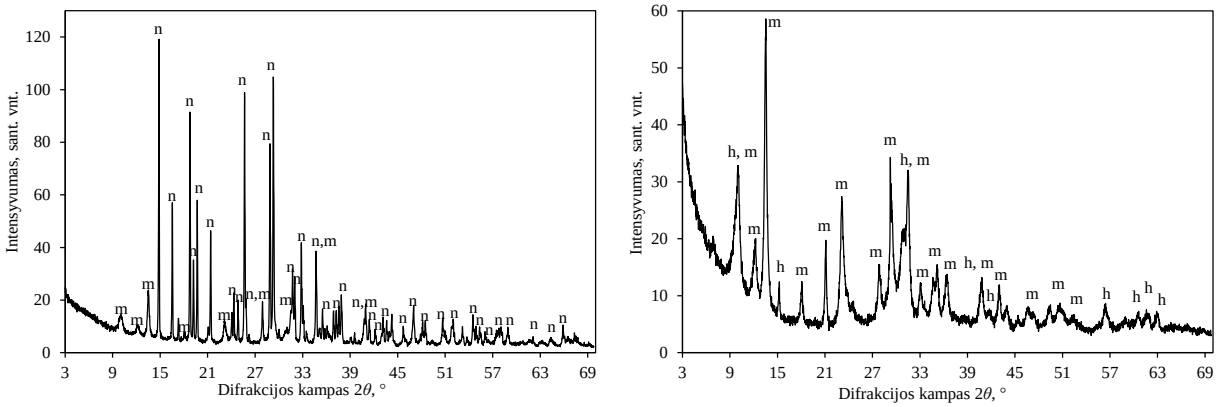
Rezultatai ir jų aptarimas

Nustatyta, kad jau kambario temperatūroje (25 °C) vyksta intensyvi sąveika tarp pradinių komponentų, nes pradinį mišinį išlaikius 2 h susidaro kristalinis magnio fosfatas – nevberitas (Angliškai „newberyite“, $MgH(PO_4)\cdot 3H_2O)_3$, PDF Nr. 04–010–2902), kurio molinis Mg ir P santykis (1) yra mažesnis nei pradinio mišinio (1,67) (1 pav.). Pažymėtina, kad šiomis sintezės sąlygomis sureaguoja pradinis magnio komponentą turintis junginys – hidromagnezitas, nes rentgenogramoje neidentifikuoti šiam junginiui būdingi difrakciniai maksimumai.



1 pav. Kambario temperatūroje gautų produktų RSDA kreivė. Žymenys: n – nevberitas

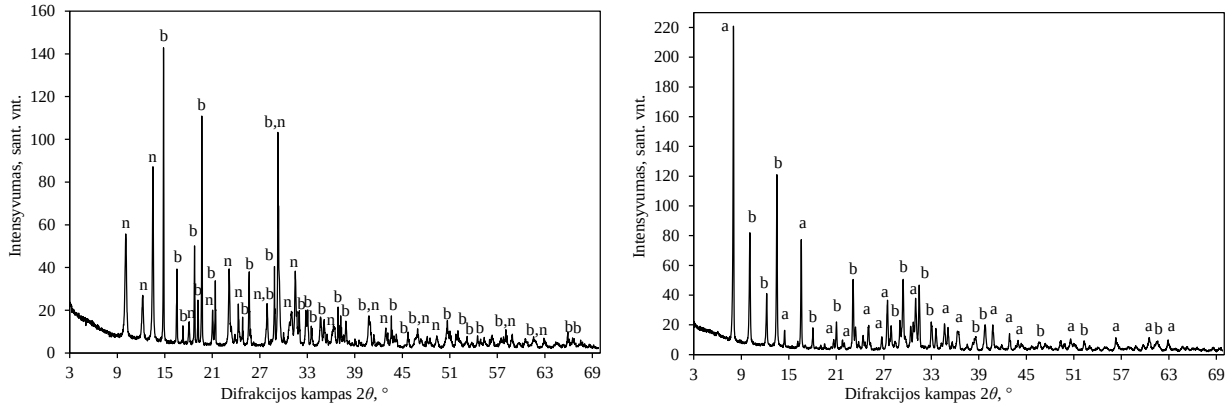
Ištirta, kad sintezę vykdant mikrobangų reaktoriuje 40 °C ir 60 °C temperatūrose, sintezės produktuose vyrauja nevberitas. Įdomu tai, kad šiomis sintezės sąlygomis identifikuotos mažo intensyvumo difrakcinės smailės būdingos hidromagnezitui. Didinant apdorojimo temperatūra iki 80 °C, kartu su nevberitu identifikuotas didesnio baziškumo magnio fosfatas – trimagnio fosfato pentahidratas ($Mg_3(PO_4)_2\cdot 5H_2O$, PDF Nr. 00–035–0329) (2 pav., a). Nustatyta, kad aukštesnėje temperatūroje (100 °C) sintezės produktuose susidaro tik trimagnio fosfato pentahidratas ir lieka nesureagavusio hidromagnezito (2 pav., b).



a b

2 pav. Sintezės produktų gautų 80 °C (a) ir 100 °C (b) temperatūrose RSDA kreivės. Žymenys: n – nevberitas; h – hidromagnezitas, m – trimagnio fosfato pentahidratas

Netikėti rezultatai gauti sintezę vykdant 120 °C ir 140 °C temperatūrose, nes sintezės produktuose kartu su trimagnio fosfato tetrahidratu ($Mg_3(PO_4)_2(H_2O)_4$, PDF Nr. 04–017–5609) identifikuotas nevberitas (3 pav., a). Nustatyta, kad šiomis sąlygomis gauto trimagnio fosfato difrakcinių maksimumų plotis yra ženkliai mažesnis, o intensyvumas 2,4 karto didesnis lyginant su sintezės produktais gautais 100 °C temperatūroje, todėl galima teigti, kad aukštesnėje temperatūroje gautas trimagnio fosfatas pasižymi didesniu kristalų struktūros tvarkumu.



a b

3 pav. Sintezės produktų gautų 140 °C (a) ir 180 °C (b) temperatūrose RSDA kreivės. Žymenys: n – nevberitas; a – dimagnio fosfato 3,5 hidratas, b – trimagnio fosfato tetrahidratas

Nustatyta, kad sintezės 160 °C ir 180 °C temperatūroje metu, kartu su trimagnio fosfato tetrahidratu susidaro ir dimagnio fosfatas su 3,5 molekulės vandens ($Mg_2(P_2O_7)(H_2O)_{3,5}$, PDF Nr. 04–012–6989) (3 pav., b). Padidinus sintezės temperatūrą iki 200 °C kartu su minėtais junginiais identifikuotas ir $H_4Mg_7(PO_4)_6$ (PDF Nr. 04–017–8288).

Išvados

1. Baziniam magnio karbonatui reaguojant su fosforo rūgštimi kambario temperatūroje susidaro monomagnio fostatas – nevberitas, kuris aukštesnėje temperatūroje persikristalizuoja į trimagnio fosfato pentahidratą.
2. Nustatyta, kad bazinį magnio karbonato ir fosforo rūgšties mišinį šildant mikrobangomis aukštesnėje nei 100 °C temperatūroje gaunamas magnio fosfatų mišinys, kurio mineralinė sudėtis priklauso nuo apdorojimo temperatūros.

Literatūros sąrašas

1. Europos Sąjungos oficialus leidinys. Europos parlamento ir Tarybos reglamentas (EB) Nr. 1223/2009.
2. N. Kitikova, A. Ivanets, I. Shashkova, A. Shareiko. Modeling of the synthesis conditions impact on the structure of calcium magnesium phosphates. Materials Chemistry ant Physics. Volume 267, 15 July 2021, 124627
3. C. Qi, Y. Zhu, C. Wu., T. Sun, F. Chen, J. Wu. Magnesium phosphate pentahydrate nanosheets: Microwave-hydrothermal rapid synthesis using creatine phosphate as an organic phosphorus source and application in protein adsorption. Journal of Colloid and Interferace Science. Volume 462, 15 January 2016, Pages 297-306.
4. P. Sikder, Y. Ren, S. B. Bhaduri. Microwave processing of calcium phosphate and magnesium phosphate based orthopedic bioceramics: A state-of-the-art review. Acta Biomaterialia. Volume 111, 15 July 2020, Pages 29-53

SINTETINIŲ KALCIO HIDROSILIKATŲ (CaO/SiO_2=2,1) SU ĮSITERPUSIAIS KALIO IR ALIUMINIO JONAIS TERMINIS STABILUMAS

Rūta Glušinskaitė[1*], Kęstutis Baltakys[1]

[1] Cheminės technologijos fakultetas, Kauno technologijos universitetas, Radvilėnų pl. 19, LT-50254 Kaunas, Lietuva
ruta.glusinskaite@ktu.edu

Įvadas

Kalcio hidrosilikatai (KHS) yra vieni pagrindinių rišamųjų ir statybinių medžiagų (RM) komponentų. Bendra KHS formulė išreiškiama kalcio oksido, silicio dioksido ir vandens moliniu santykiu: xCaO · $y$$SiO_2$ · $p$$H_2O$; čia x, y ir p – molių kiekis. Šiuo metu žinoma daugiau nei keturiasdešimt KHS, kurių C/S santykis kinta nuo 0,44 iki 3,00. Jie nesunkiai sintetinami hidroterminėmis sąlygomis autoklave – dažniausiai susidaro vienbaziai KHS, kurių CaO/SiO_2 = 0,6–1,5 ir dvibaziai KHS (CaO/SiO_2 = 1,5–2) [1], [2].

Šiuo metu vis didesnę reikšmę įgyja dvibaziai KHS, nes jų pagrindu sukurtos ir nuolat tobulinamos naujos aplinkai draugiškos RM. Pastarosios yra labai svarbios XXI a. cemento pramonei, kuri, eksponentiškai didėjant cemento paklausai (2020 m. produkcijos kiekis siekė 4,1 mlrd. t [3]), susiduria su daugybe iššūkių, o didžiausias jų – milžiniškas gamybos metu į atmosferą išmetamų, šiltnamio efektą skatinančių, CO_2 dujų kiekis, sudarantis 5–8 % visos pasaulinės CO_2 emisijos [4], [5]. Šiuo atveju, didžiausias cemento trūkumas yra jo cheminė sudėtis: ~70 % populiariausios RM pasaulyje – portlandcemenčio (OPC) sudaro CaO, kuris gaunamas klinties ($CaCO_3$) dekarbonizacijos metu. Šis procesas yra didžiausias CO_2 šaltinis, nes jo metu išsiskiria ~60 % viso anglies dvideginio [6]. Didelis CaO kiekis reikalingas pagrindiniam OPC komponentui trikalcio silikatui – $3CaO{\cdot}SiO_2$ (C_3S – alitui) susidaryti. Kadangi šis mineralas sudaro net 55–65 % klinkerio, siekiant sumažinti išsiskiriantį CO_2 kiekį, efektyvu yra keisti cemento cheminę sudėtį. Viena iš alternatyvų – belitinis cementas, kurio pagrindą (40–90 %) sudaro mažesnio baziškumo dikalcio silikatas – belitas ($2CaO{\cdot}SiO_2$ – β-C_2S) [7]. Svarbiausia, kol šis mineralas įprastame OPC sudaro tik 15–25 % masės, belitiniuose cementuose jo naudojimas nulemia ~70 % mažesnes CO_2 emisijas [4] Jau yra ištirta, kad belitas gali būti gaunamas iš dvibazio KHS – α-C_2S hidrato [8]. Mokslinėje literatūroje išanalizuota α-C_2S hidrato sintezė iš mišinių, kurių CaO ir SiO_2 santykis artimas / lygus 2,0, [6], bet svarbiausias tyrimų objektas – terminis jo stabilumas. Apdorojant α-C_2S hidratą 500–1000 °C temperatūros intervale jis skyla ir persikristalizuoja į bevandenius dikalcio silikatus, kuriems būdingas polimorfizmas – aptinkamos penkios skirtingose temperatūrose stabilios modifikacijos: γ-C_2S, β-C_2S, α‘$_L$-C_2S, α‘$_H$-C_2S ir α-C_2S [9]. Be to, skirtinguose šaltiniuose [10], [11] minima dar viena tarpinė atmaina – x-C_2S.

Siekiant geriau ištirti α-C_2S hidrato savybes bei išplėsti jo panaudojimo galimybes, mokslininkai daug dėmesio skiria pastarojo junginio sintezei, išbandydami skirtingus priedus. Ne vieno tyrėjo ištirtas teigiamas šarminio NaOH priedo poveikis dvibazių KHS kristalizacijos procesams [12], be to, pateikiama nemažai informacijos apie Al_2O_3 priedo naudojimą ir jo įtaką šių junginių susidarymo mechanizmui [13]. Literatūroje yra aprašytas ir kompleksinis šių priedų poveikis [14], o kartu nustatyta, kad Na^+ ir Al^{3+} jonai terpiasi į susidariusių KHS kristalų gardelę. Tuo tarpu vis dar trūksta duomenų apie į α-C_2S hidratą sintezės metu įsiterpusių jonų įtaką šio junginio terminiam stabilumui ir alternatyvių RM gamyboje svarbių kalcio silikatų (C_2S) susidarymui.

Darbo tikslas – ištirti dvibazių kalcio hidrosilikatų su įsiterpusiais K^+ ir (K^+ + Al^{3+}) jonais terminį stabilumą.

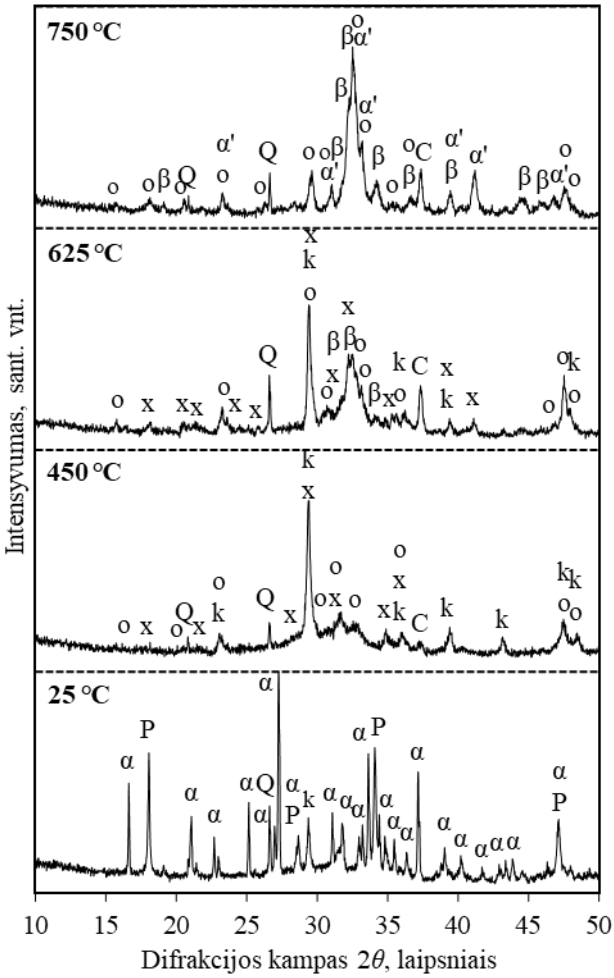
Tyrimo objektas ir metodika

Terminio stabilumo tyrime naudoti kalcio hidrosilikatai su įsiterpusiais K^+ arba (K^+ ir Al^{3+}) jonais buvo susintetinti autoklave „Parr instruments“, hidrotermiškai apdorojant iš homogenizuoto žaliavų mišinio ((C/(S+A))=2,1, kai (A/(S+A))=0 arba 0,025 (C – CaO; S – SiO_2; A – Al_2O_3)) ir distiliuoto vandens arba 5–7 % KOH tirpalo paruoštas suspensijas (sausos ir kietos terpių santykis V/K=10). Hidroterminės sintezės sąlygos: 200 °C sočiųjų vandens garų ir 10 atm argono dujų viršslėgio aplinka, optimali – 8 valandų izoterminio išlaikymo trukmė. Produktai praplauti acetonu, 24 valandas džiovinti 55 °C temperatūroje ir persijoti per 80 μm sietą.

Tiriant sintetinių junginių terminį stabilumą, bandiniai 1 valandą degti aukštatemperatūrėje krosnyje „Nobertherm Model L5/11“ 450–750 °C temperatūroje. Parametrai: temperatūros intervalas – 25–1200 °C, temperatūros didinimo greitis – 8,3 °C/min, atmosfera krosnyje – oras. Mineralinė degtų bandinių sudėtis ištirta rentgeno spinduliuotės difrakcine analize (RSDA), kuri atlikta difraktometru „Bruker AXS“. Naudota spinduliuotė – CuK_α, filtras – Ni; detektotoriaus judėjimo žingsnis – 6°/min, antodinė įtampa – U_a = 40 kV, srovės stipris I = 40 mA, skenavimo tipas – $2\theta/\theta$, skenavimo intervalas – 2θ = 3–70°.

Rezultatai ir jų aptarimas

Hidroterminės sintezės metu grynoje $CaO\text{-}SiO_2\text{-}H_2O$ sistemoje (C/S=2,1) susintetintas dvibazis kalcio hidrosilikatas – $\alpha\text{-}C_2S$ hidratas ($2CaO\cdot SiO_2\cdot H_2O$; PDF Nr. 04–009–6343). RSDA kreivėje (žr. 1 pav., 25 °C) identifikuoti jam būdingi difrakciniai atspindžiai, kurių atstumai tarp atominių plokštumų d – 0,326; 0,241; 0,421 nm. Termiškai apdorojus sintezės produktus 450 °C temperatūroje nustatyta, kad $\alpha\text{-}C_2S$ hidratas pilnai dehidratavo ir persikristalizavo į bevandenius kalcio silikatus ($2CaO\cdot SiO_2$): identifikuoti skirtingų atmainų $x\text{-}C_2S$ (PDF Nr. 00–055–0591; d – 0,303; 0,326; 0,345 nm) bei hidrauliniu aktyvumu nepasižymintis kalcio olivinas – $\gamma\text{-}C_2S$ (PDF Nr. 04–006–8894; d – 0,272; 0,301; 0,275 nm). Pažymėtina, kad žemoje temperatūroje susidarę silikatų kristalai yra nanomatmenų, todėl rentgenogramoje užfiksuotos smailės nedidelio intensyvumo. Tarp degimo produktų nustatytas hidroterminės sintezės metu nesureagavęs kvarcas (PDF Nr. 00–046–1045; d – 0,334; 0,426; 0,182 nm) (išliko stabilus 450 °C temperatūroje), veikiant aplinkoje esančiam CO_2 susidaręs $CaCO_3$ (PDF Nr. 04–012–0489; d – 0,303; 0,187; 0,228 nm) bei suskilus portlanditui ($Ca(OH)_2$) (~400 °C) susidaręs CaO (PDF Nr. 04–002–6758; d – 0,240; 0,170; 0,277 nm). Degimo temperatūrą padidinus iki 625 °C, išaugo $x\text{-}C_2S$ ir $\gamma\text{-}C_2S$ difrakcinių maksimumų intensyvumas, be to, identifikuotos kito kalcio silikato – belito (larnito – $\beta\text{-}C_2S$; PDF Nr. 00–033–0302; d – 0,278; 0,279; 0,274 nm) užuomazgos. Tuo tarpu 750 °C temperatūroje toliau vyko polimorfiniai silikatų virsmai: šiomis sąlygomis nebeidentifikuotas $x\text{-}C_2S$, tačiau išaugo anksčiau nustatytų $\beta\text{-}C_2S$ ir $\gamma\text{-}C_2S$ smailių intensyvumai, be to, identifikuotas dar vienas, aukštoje temperatūroje stabilios modifikacijos junginys – $\alpha'_L\text{-}C_2S$ (PDF Nr. 00–036–0642; d – 0,275; 0,274; 0,269 nm). Pažymėtina, kad aukštesnių ~625–750 °C temperatūrų intervale suskilus $CaCO_3$ identifikuotos intensyvios CaO smailės, be to, visomis terminio apdorojimo sąlygomis patvirtintas kvarco stabilumas (žr. 1 pav).

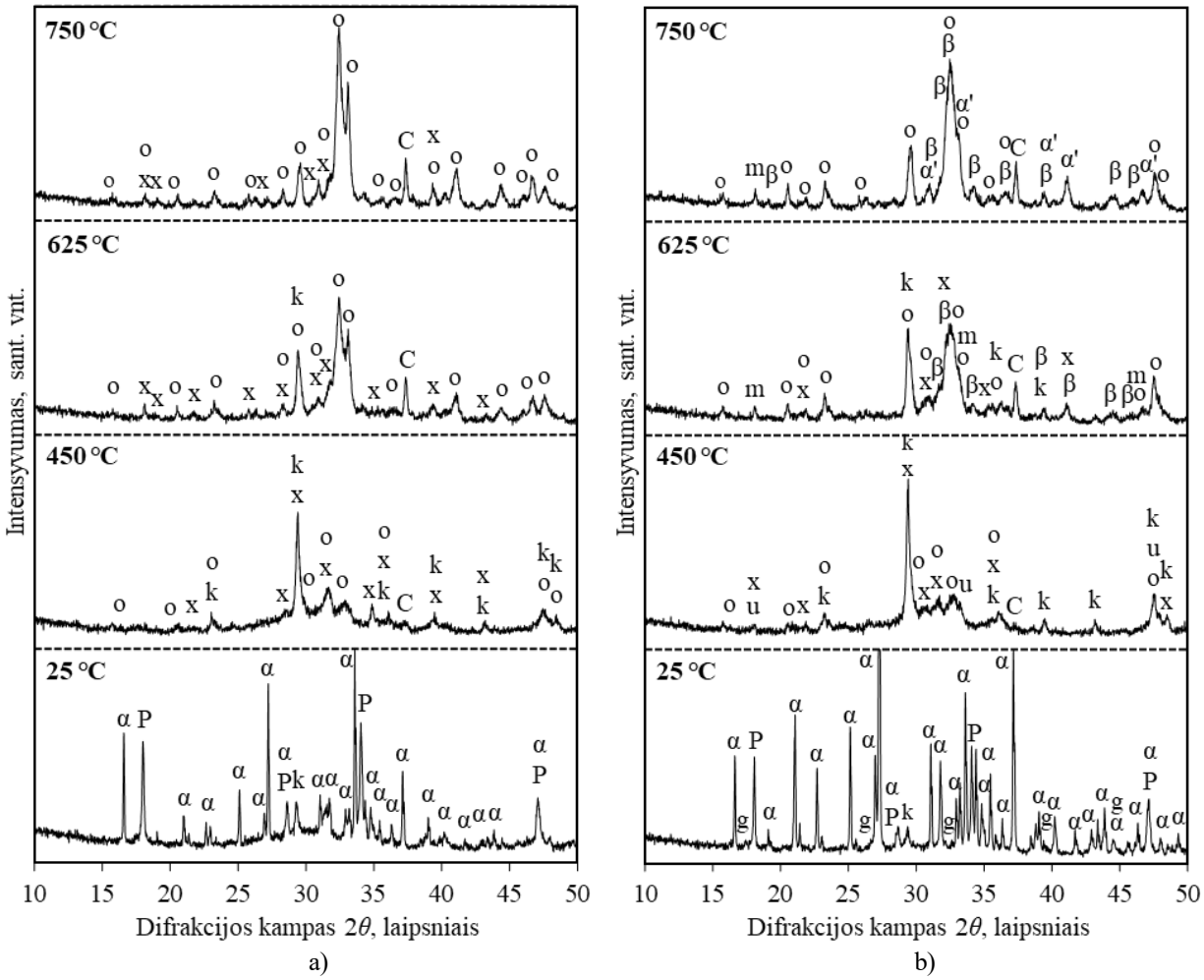


1 pav. Hidroterminės sintezės metu CaO-SiO_2-H_2O sistemoje susidariusių ir terminio apdorojimo metu gautų produktų RSDA kreivės. Čia: α – α-C_2S hidratas; Q – SiO_2; k – $CaCO_3$; P – $Ca(OH)_2$; o – γ-C_2S; x – x-C_2S; α‘ – α‘$_L$-C_2S; β – β-C_2S; C – CaO

Naudojant KOH priedą CaO–SiO_2–K_2O–H_2O sistemoje susintetintas α-C_2S hidratas su įsiterpusiais K^+ jonais (žr. 2 pav. a, 25 °C). Tiriant terminį stabilumą nustatyta, kad šarminis priedas neturi įtakos degimo produktų mineralinei sudėčiai 450 °C temperatūroje – identifikuoti mažo intensyvumo x- ir γ-C_2S priklausantys difrakciniai maksimumai. Tuo tarpu 625 °C temperatūroje įvyko C_2S atmainų persikristalizavimas, kuris nebuvo identifikuotas grynoje sistemoje. Šiuo atveju nustatyta, kad degimo produktuose susidarė dar viena nauja γ-C_2S atmaina (PDF Nr. 04–012–6734; *d* – 0,275; 0,270; 0,194 nm). Pastarieji kalcio silikatai išliko stabilūs ir 750 °C temperatūroje, o jiems priklausančių smailių intensyvumai išaugo. Mokslinėje literatūroje teigiama, kad įvairūs jonai įsiterpdami į C_2S kristalų gardelę ją stabilizuoja [15], todėl tikėtina, kad tai apsunkino tolimesnę aktyvių α‘$_L$-C_2S ir β-C_2S atmainų kristalizaciją aukštesnių temperatūrų intervale.

Remiantis RSDA nustatyta, kad CaO–SiO_2–K_2O–Al_2O_3–H_2O sistemoje, naudojant KOH ir Al_2O_3 priedą, gautas α-C_2S hidratas su įsiterpusiais K^+ ir Al^{3+} jonais (žr. 2 pav. b, 25 °C) 450–750 °C temperatūrų intervale į kalcio silikatus skyla analogiška seka. Termiškai apdorojant 450 °C temperatūroje sudarė x-C_2S bei γ-C_2S, 625 °C temperatūroje degimo produktų mišinyje išaugo γ-C_2S kiekis, be to, identifikuotas bepradedantis kristalizuotis β-C_2S. Pakėlus degimo temperatūrą iki 750 °C, rentgenogramoje užfiksuota dar daugiau β-C_2S smailių, o jų intensyvumas taip pat

išaugo. Be to, degimo produktų mišinyje kartu identifikuotos α‘$_L$-C_2S priklausančios smailės, o iš anksčiau nustatytų junginių stabilus išliko tik γ-C_2S. Pažymėtina, kad sintetiniuose produktuose šalia α-C_2S hidrato, veikiant Al_2O_3 priedui, susidarė nedidelis kiekis kalcio hidroaliuminatų / hidroaliumosilikatų, bendrai vadinamų hidrogrosuliarais ($Ca_3Al_2(SiO_4)_{3-x}(OH)_{4x}$) (žr. 2 pav. b, 25 °C). Remiantis literatūra [16], šie junginiai skyla ~350 °C, todėl 450–750 °C RSDA kreivėse identifikuoti susidarę dehidratuoti kalcio aliuminatai / aliumosilikatai (CA/CAS), tarp jų – majenitas ($Ca_6Al_7O_{16,5}$, PDF Nr. 04–014–8824; *d* – 0,489; 0,267; 0,244 nm). Be to, kaip ir anksčiau, visomis degimo sąlygomis, skylant $Ca(OH)_2$ ir $CaCO_3$, susidarė CaO.



2 pav. Hidroterminės sintezės metu CaO-SiO_2-K_2O-H_2O (a) ir CaO-SiO_2-K_2O-A_2O_3-H_2O (b) sistemose susidariusių ir terminio apdorojimo metu gautų produktų RSDA kreivės. Čia: α – α-C_2S hidratas; k – $CaCO_3$; P – $Ca(OH)_2$; g – $Ca_3Al_2(SiO_4)_{3-x}(OH)_{4x}$; o – γ-$C_2S$; x – x-$C_2S$; α‘ – α‘$_L$-$C_2S$; β – β-$C_2S$; C – CaO; u – CA/CAS; m – $Ca_6Al_7O_{16.5}$

Išvados

1. Nustatyta, kad į α-C_2S hidratą įsiterpę K^+ jonai apsunkino jo persikristalizavimą iš neaktyvios γ-C_2S formos į hidrauliškai aktyvias β- ir α‘$_L$-C_2S atmainas aukštesnių (iki 750 °C) temperatūrų intervale.

2. Ištirta, kad maža įsiterpusių K^+ ir Al^{3+} jonų koncentracija neturėjo reikšmingos įtakos α-C_2S hidrato terminiam stabilumui – keičiantis apdorojimo temperatūrai, 450–750°C intervale identifikuoti būdingi x-, γ-, β-, α‘$_L$-C_2S modifikacijų virsmai.

Tyrimai finansuoti Europos socialinio fondo lėšomis pagal priemonės Nr. 09.3.3-LMT-K-712 veiklą „Mokslininkų, kitų tyrėjų, studentų mokslinės kompetencijos ugdymas per praktinę mokslinę veiklą“.

Literatūros sąrašas

1. K. Baltakys ir R. Šiaučiūnas // Kalcio hidrosilikatai (elektroninis išteklius): filosilikatų grupės junginių sintezė, savybės ir naudojimas: Mokslo monografija, Kaunas, 2011.
2. M. Martusevičius, R. Kaminskas ir kt. // Rišamųjų medžiagų cheminė technologija (elektroninis išteklius): vadovėlis (1-a laida. ed.), Kaunas, 2012.
3. Cement Statistics and Information, 2021. // https://www.usgs.gov/centers/nmic/cement-statistics-and-information.
4. A. Naqi and J. G. Jang, // Recent progress in green cement technology utilizing low-carbon emission fuels and raw materials: A review, 2019, Sustainability (Switzerland), vol. 11, no. 2.
5. K. L. Scrivener and R. J. Kirkpatrick, // Innovation in use and research on cementitious material, Cement and Concrete Research, vol. 38, no. 2, pp. 128–136.
6. R. Maddalena, J. J. Roberts, and A. Hamilton, // Can Portland cement be replaced by low-carbon alternative materials? A study on the thermal properties and carbon emissions of innovative cements, Journal of Cleaner Production, vol. 186, pp. 933–942, Jun. 2018.
7. International Energy Agency // Technology Roadmap - Low-Carbon Transition in the Cement Industry, 2018.
8. Stemmermann P, Beuchle G, Garbev K, and Schweike U, // Celitement®-A new sustainable hydraulic binder based on calcium hydrosilicates, 2011.
9. R. Shahsavari, L. Chen, and L. Tao, // Edge dislocations in dicalcium silicates: Experimental observations and atomistic analysis, Cement and Concrete Research, vol. 90, pp. 80–88, Dec. 2016.
10. H. Ishida, S. Yamazaki, K. Sasaki, Y. Okada, and T. Mitsuda, // alpha-Dicalcium Silicate Hydrate: Preparation, Decomposed Phase, and Its Hydration, Journal of the American Ceramic Society, vol. 76, no. 7, pp. 1707–1712, Jul. 1993.
11. T. Link, F. Bellmann, H. M. Ludwig, and M. ben Haha, // Reactivity and phase composition of Ca2SiO4 binders made by annealing of alpha-dicalcium silicate hydrate, Cement and Concrete Research, vol. 67, pp. 131–137, 2015.
12. R. Siauciunas, A. Bankauskaite, K. Baltakys, and M. Stankeviciute, // The impact of Na2O on the synthesis of α-C2SH with different mineral composition and the stability of intermediate and final products, Ceramics International, vol. 45, no. 2, pp. 2846–2851, Feb. 2019.
13. T. Dambrauskas, K. Baltakys, J. Škamat, and A. Kudžma, // Hydration peculiarities of high basicity calcium silicate hydrate samples, Journal of Thermal Analysis and Calorimetry, vol. 131, no. 1, pp. 491–499, Jan. 2018.
14. K. Baltakys and R. Siauciunas, // The influence of γ-Al2O3 and Na2O on the formation of calcium silicate hydrates in the CaO–quartz–H2O system, Materials Science-Poland, vol. 25, 2007.
15. Y. M. Kim and S. H. Hong, // Influence of minor ions on the stability and hydration rates of β-dicalcium silicate, Journal of the American Ceramic Society, vol. 87, no. 5, 2004.
16. C. Rios, C. Williams, and M. Fullen // Hydrothermal synthesis of hydrogarnet and tobermorite at 175 °C from kaolinite and metakaolinite in the CaO–Al2O3–SiO2–H2O system: A comparative study, Applied Clay Science, vol. 43, no. 2, pp. 228–237, Feb. 2009.

Antibakterinio muilo sintezė ir apibūdinimas

Rūta Stankevičiūtė, Aivaras Kareiva

Chemijos ir geomokslų fakultetas, Vilniaus universitetas, Vilnius, Lietuva

el. p. *ruta.stankeviciute@chgf.stud.vu.lt*

Rankų higienos strategija turi didelę reikšmę kontroliuojant infekcijų plitimą. FDA (Food and Drug Administration) yra paskelbusi, jog antiseptiniai rankų plovimo produktai geba mažinti bakterines infekcijas lyginant su ne antibakteriniais. Tokie muilai nuo žmogaus odos gali pašalinti nuo 65 iki 85% bakterijų. Pasaulio rinkoje antibakterinių muilų įvairovė yra labai plati ir vis auga, jų sudėtyje randama didelis kiekis skirtingų aktyviųjų ingredientų, kurie taip pat gali turėti ir šalutinių poveikių [1]. Todėl labai svarbu yra gerinti antibakterinių muilų efektyvumą, kurti saugesnius antiseptinius aktyviuosius ingredientus, mažinti mikroorganizmų atsparumą šioms medžiagoms. Spręsti šioms problemoms kaip potencialūs sudedamieji komponentai gali būti metalų jonai, kurie pasižymi antibakterinio aktyvumo savybėmis, kas leidžia juos efektyviai naudoti antibakterinio muilo sintezei. Kaip aktyvieji tokio muilo komponentai tyrimui buvo pasirinkti skirtingais sintezės metodais Fe ir Zn legiruotų β-$Ca_3(PO_4)_2$ (TCP), $Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2$ (CHA) ir $Ca_{10}(HPO_4)(PO_4)_6$ (WT) junginiai, kurie dėl metalų jonų integracijos į kristalinės formos kalcio fosfatus (Ca-P) keičia ir junginių tirpumą, stabilumą bei kristališkumą, tokie Ca-P jau geba pasižymėti antimikrobinėmis ir baktericidinėmis savybėmis [2].

Tyrimo metu buvo susintetinti Fe ir Zn legiruoti Ca-P: bendrojo nusodinimo metodu TCP, zolių-gelių metodu CHA bei tirpinimo-nusodinimo metodu WT junginiai, kurie skirtingomis koncentracijomis (0,1-5%) buvo dedami į muilą.

XRD, FT-IR bei Raman analizės pagalba nustatyti susintetinti vienfaziai Ca-P junginiai, po muilinimo reakcijos kietojo muilo mišinio sudėtyje identifikuoti ($CH_3(CH_2)_7CH=CH(CH_2)_7COONa$), ($Na_2CO_3·H_2O$), ($Na_2CO_3·7H_2O$) ir ($NaHCO_3·Na_2CO_3·2H_2O$) junginiai. Mažesnių koncentracijų (0,1-0,5%) Ca-P antibakteriniuose muiluose randami maži jų pėdsakai arba jų išvis nėra, o didesnių koncentracijų (1-5%) muiluose vyrauja didesni Ca-P kiekiai.

SEM analizė atskleidė, jog 0,1%-5% TCP bei CHA kompozitų paviršiaus morfologijos skiriasi nuo paprasto kietojo muilo, tačiau jų paviršiaus morfologija beveik nepriklauso nuo įvedamo TCP ir CHA kiekio, tuo tarpu 0,1%-5% (WT) kompozitų paviršiaus morfologija nežymiai priklauso nuo įvedamo WT kiekio. 0,5% ir 1% WT susintetintuose junginiuose randama vitlokitui charakteringos sferinės dalelės, kurių dydis 0,5-2 μm.

Literatūros sąrašas

1. C. Akaolisa. *Investigation of the Antibacterial Activity of three types of medicated soaps on Staphylococcus aureus*. University of Buea. 2018.

2. Z. Nazemi, et al., *The Antibacterial Activity Evaluation of Sol–Gel Prepared Zn-Doped Biphasic Calcium Phosphate Nanopowders*. Advanced Science, Engineering and Medicine. 2015. 7. 995-1002.

ZnO DANGOS POLIAMIDO PAVIRŠIUJE FORMAVIMAS IR ANTIBAKTERINIS TYRIMAS

Vytautas Bunevičius*, Ilona Jonuškienė, Neringa Petrašauskienė

Cheminės technologijos fakultetas, Kauno technologijos universitetas, Kaunas, Lietuva

*vytautas.bunevicius@ktu.edu

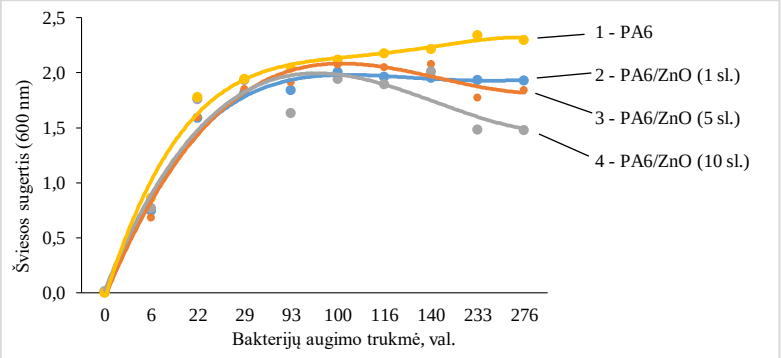
Cinko oksido nanodalelės pasižymi puslaidininkinėmis, antimikrobinėmis bei fotokatalitinėmis savybėmis, todėl jos naudojamos saulės elementų, biosensorių, fotodetektorių gamyboje [1]. Dėl gebos sugerti UV spindulius, cinko oksido nanodalelės plačiai naudojamos kremuose nuo saulės, dažuose, įvairiose antibakterinėse dangose [2].

Antibakteriniai paviršiai pasižymi savybėmis, lėtinančiomis mikroorganizmų augimo ar dauginimosi procesus ant medžiagos paviršiaus. Taikant tinkamus metodus galima suformuoti antibakterines dangas ant įvairių paviršių.

Šio darbo tikslas – padengti poliamidinę plėvelę komercinėmis cinko oksido nanodalelėmis ir ištirti antibakterinį poveikį.

Cinko oksido danga (1-10 sluoksnių) buvo formuojama besisukančio padėklo metodu (angl. *spin coating*) ant poliamido 6 (PA6) paviršiaus. Padengta plėvelė buvo analizuojama skenuojančios elektronų mikroskopijos (SEM), energijos dispersinės spektroskopijos (EDS), rentgeno spindulių difrakcinės analizės (RSDA) metodais, taip pat buvo atlikti antibakteriniai tyrimai skystoje terpėje Luria-Bertani (LB).

SEM bei EDS rezultatų analizė parodė, kad tolygi ZnO danga PA6 paviršiuje susidaro dengiant polimerą 10 cinko oksido sluoksnių. Danga sudaryta iš įvairaus dydžio (nuo 40 iki 400 nm) cinko oksido plokštelių. RSDA rezultatų analizė patvirtino cinko oksidui būdingą kristalinę viurcito struktūrą (PDF Nr. 79-208).



1 pav. Terpės, kurioje auginamos *Xanthomonas campestris* bakterijos, šviesos sugerties priklausomybė nuo trukmės

Antibakteriniai PA6, padengto ZnO sluoksniu, tyrimai parodė antibakterinį poveikį prieš tirtas *Bacillus subtilis*, *Rhizobium radiobacter* ir *Xanthomonas campestris* bakterijas. Bakterijų augimas yra žymiai didesnis aplinkoje, kurioje nėra suformuoto antibakterinio paviršiaus.

Literatūros sąrašas

6. E. A. S. Dimapilis, C. S. Hsu, R. M. O. Mendoza, M. C. Lu // Sustain. Environ. Res., 2017, **28**, 1–10.
7. N. P. Shetti, S. D. Bukkitgar, K. R. Reddy, C. V Reddy, T. M. Aminabhavi // Biosens. Bioelectron., 2019, **141**, 1–12.

RIŠAMOSIOS MEDŽIAGOS IŠ KILCHOANITO SINTEZĖ IR KIETĖJIMAS CO_2 APLINKOJE

Žilvinas Takulinskas*, Laurynas Mažukna , Raimundas Šiaučiūnas

Silikatų technologijos katedra, Kauno technologijos universitetas, Kaunas, Lietuva
zilvinas.takulinskas@ktu.edu

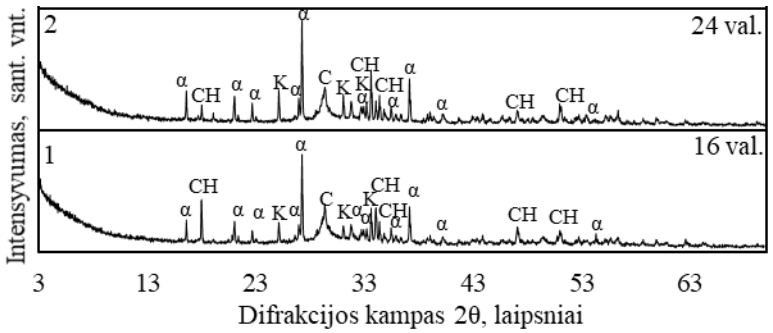
Įvadas

Portlandcementis yra pagrindinis komponentas gaminant daugelį statybinių dirbinių. Deja, jo gamyba yra susijusi su milžiniškomis energijos sąnaudomis (apie 3 % viso pasaulyje pagaminamo energijos kiekio) ir didžiule CO_2 emisija (apie 0,87 t/t klinkerio, t. y. 5 % pasaulinės šių dujų emisijos). Manoma, jog dėl didėjančios miestų, valstybių plėtros, dėl augančios ekonomikos, cemento poreikis tik didės ir 2050 m. jis pasieks 3,69–4,40 milijardų tonų per metus [1–2]. Vienas iš šios problemos sprendimo būdų – sukurti ir plačiai pradėti gaminti cementus su mažu CaO kiekiu, t.y. žaliavų mišinyje gerokai sumažinti molinį CaO/SiO_2 santykį. Vienas iš tokių junginių – kalcio hidrosilikatų grupės mineralas kilchoanitas $Ca_3Si_2O_7$, kurio sintezės temperatūra analogiška kaip ir α-C_2SH [$Ca_2(HSiO_4)(OH)$], tačiau žaliavų mišinyje yra 25 % mažiau CaO (molinis CaO ir SiO_2 santykis – 1,5). Tai reiškia, kad mišiniui paruošti reikia mažiau karbonatinių uolienų, kurių terminio skilimo metu išsiskiria CO_2 dujos.

Darbo tikslas – CO_2 aplinkoje kietėjantį betoną gaminti ne iš aukštoje degimo temperatūroje, o hidroterminėje aplinkoje gautų hidratuotų kalcio silikatų. Jame ištirta hidroterminės sintezės sąlygų įtaka kontroliuojamos struktūros ir savybių kilchoanito susidarymui iš gamtinių žaliavų, nustatyti jo stabilaus egzistavimo temperatūros ir trukmės intervalai.

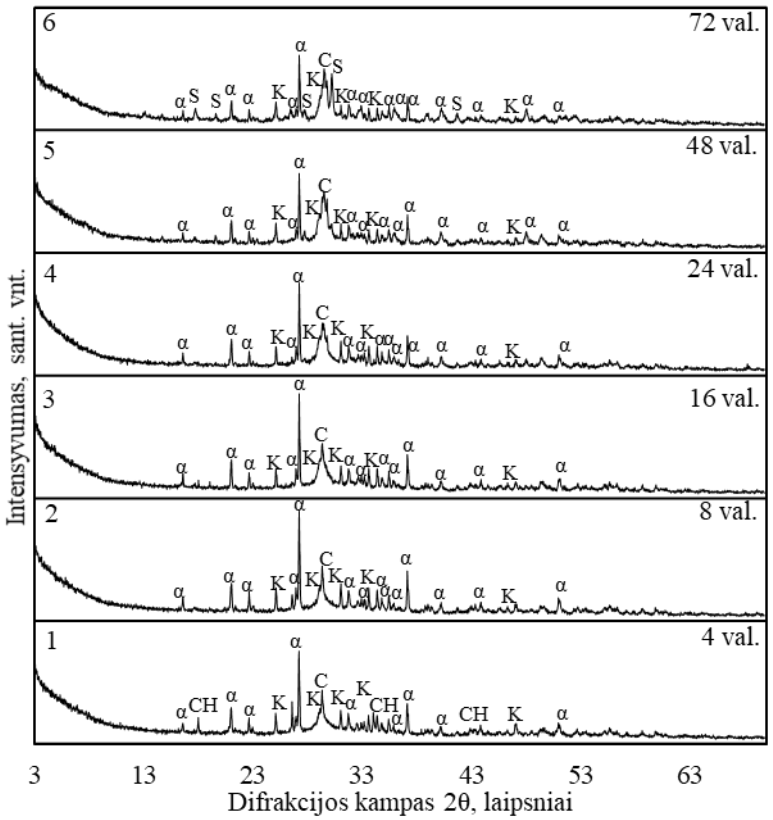
Rezultatai ir jų aptarimas

Junginių sintezė 200 °C temperatūroje vykdyta suspensijų (V/K = 10) nemaišant iš kalkių (CaO = 99,18 %) ir trepelio (SiO_2 = 77,03 %) mišinių, kurių moliniai santykiai CaO/SiO_2 = 1,5 ir 1,75. Didesnio baziškumo mišiniuose, nepriklausomai nuo izoterminio išlaikymo trukmės (8, 16, 24, 48 ir 72 val.), rentgeno spinduliuotės difrakcinės analizės (RSDA) metodu buvo identifikuoti tie patys junginiai: kilchoanitas, α-C_2SH, portlanditas $Ca(OH)_2$ ir kalcitas $CaCO_3$, tik rentgeno spinduliuotės difrakcinės analizės kreivėse skyrėsi jiems būdingų smailių intensyvumas (1 pav). Geriausi rezultatai gauti sintezę vykdant 24 val. (1 pav., 2 kreivė): kilchoanito ir α-C_2SH smailių intensyvumas yra didžiausias, o portlandito, priešingai – mažiausias.



1 pav. Hidroterminės sintezės 200 °C temperatūroje produktų, kai pradinio mišinio molinis santykis C/S = 1,75, RSDA kreivės po 16 ir 24 val. izoterminio išlaikymo. Žymenys: K – kilchoanitas, α-C_2SH, CH – portlanditas, C – kalcitas

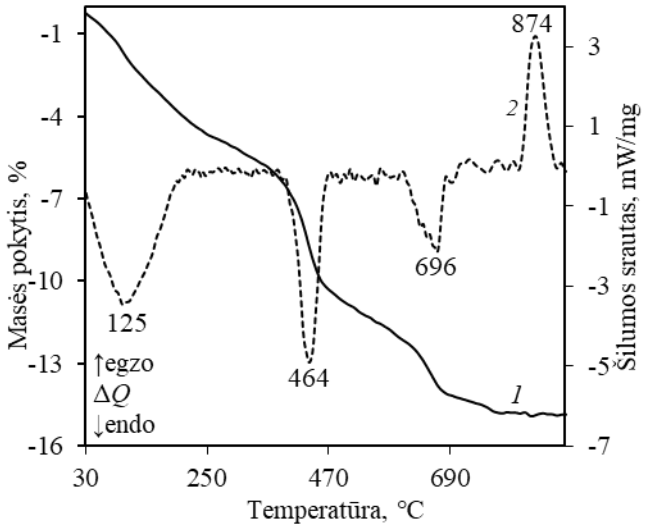
Deja, ši trukmė pramoninio produkto savikainos požiūriu yra per ilga. Sumažinus CaO kiekį mišinyje iki molinio santykio C/S = 1,5, jau po 4 val. izoterminio išlaikymo (2 pav., 1 kreivė) vyrauja α-C_2SH ir kilchoanitas, nors dar aptinkami kalcito bei portlandinto pėdsakai. Sintezę vykdant 8 val., kilchoanito ir α-C_2SH smailių intensyvumas gerokai išauga, o portlanditas visiškai sureaguoja (2 pav., 2 kreivė). Nustatyta, kad toliau didinti hidroterminio apdorojimo trukmę netikslinga, nes nevyksta jokie esminiai pokyčiai: nežymiai sumažėja α-C_2SH smailių intensyvumas, o kilchoanito smailės išlieka stabilios (2 pav., 3–5 kreivės). Po labai ilgos sintezės trukmės (72 val.; 2 pav., 6 kreivė) susidaro naujas junginys, skautitas $Ca_7(Si_3O_9)_2CO_3 \cdot 2H_2O$, tuo pačiu metu sumažėjant kalcio hidrosilikatų difrakcinių smailių intensyvumui.



2 pav. Hidroterminės sintezės 200 °C temperatūroje produktų, kai pradinio mišinio molinis santykis C/S = 1,5, RSDA kreivės po 4–72 val. izoterminio išlaikymo. Žymenys: CH – portlanditas, C – kalcitas, K – kilchoanitas, α-C_2SH, S – skautitas

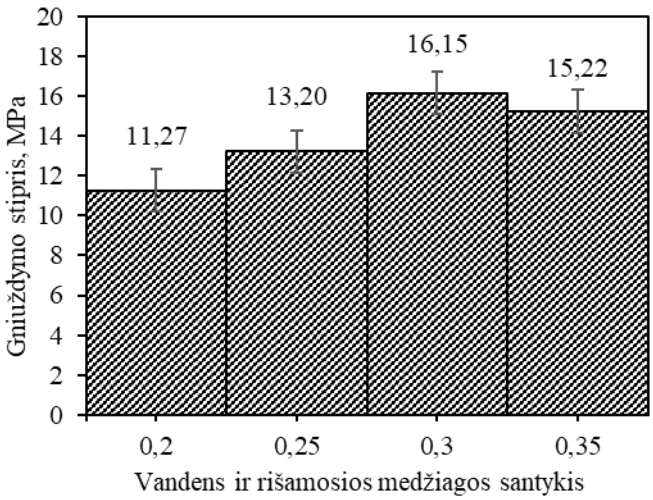
Kadangi suspensijų nemaišant nepavyko gauti produktų, kuriuose vyrautų kilchoanitas, nuspręsta ištirti maišymo (100 aps./min) įtaką šio tikslinio junginio susidarymui. Gautuose prekursoriuose taip pat dominavo α-C_2SH ir kilchoanito mišinys, nors jų pagrindinių smailių intensyvumas RSDA kreivėse ir buvo šiek tiek didesnis. Taigi, galima teigti, kad iš kalkių–trepelio mišinio 200 °C temperatūros sočių vandens garų aplinkoje gryno kilchoanito susintetinti negalima. Tačiau tai, kad šis junginys susidaro kartu su α-C_2SH, turi ir privalumą – pastarojo mineralo baziškumas yra didesnis, o tai reiškia, kad jis gali sujungti didesnį šių dujų kiekį. Įvertinant ekonomines ir technologines aplinkybes, nuspręsta, kad optimalios CO_2 aplinkoje kietėjančios rišamosios medžiagos hidroterminės sintezės sąlygos yra šios: 200 °C temperatūra, izoterminio išlaikymo trukmė – 8 val., nemaišant suspensijos.

RSDA duomenis patvirtino vienalaikės terminės analizės (VTA) rezultatai. Diferencinės skenuojamosios kalorimetrijos (DSK) kreivėje ~464 °C temperatūroje stebimas endoterminis efektas, kuris yra būdingas α-C_2SH dehidratacijai (3 pav., 2 kreivė). Endoterminį efektą ~696 °C temperatūroje iššaukia $CaCO_3$ skilimas į CaO ir CO_2. Aukšta volastonito susidarymo temperatūra (~874 °C) byloja apie tai, kad į jį persikristalina pakankamai didelio baziškumo (molinis santykis C/S = 1,5–2,0) kalcio hidrosilikatai.



3 pav. Nemaišant suspensijos gauto produkto VTA (TGA – 1 kr. ir DSK – 2 kr.) kreivės, kai sintezės trukmė 200 °C temperatūroje – 8 val.

Ištirta, ar kilchoanitas, analogiškai kaip ir α-C_2SH, ką mes parodėme anksčiau [3], kietėja CO_2 aplinkoje. Siekiant įvertinti sintezės produkto tinkamumą rišamosioms medžiagoms gaminti ir jo mechanines savybes, buvo nustatytas suformuotų bandinių stipris gniuždant.



4 pav. Bandinių, suformuotų iš rišamosios medžiagos–smėlio mišinio (masės santykis –1:3) stiprio gniuždant priklausomybė nuo V/K santykio, kai karbonizacijos 25 °C temperatūroje trukmė – 24 val.

Matavimai atlikti su 100 % CO_2 25 °C temperatūros aplinkoje 24 val. apdorotais bandiniais (ø36×36 mm, presavimo slėgis – 15 bar), kurių pradiniuose mišiniuose vandens ir rišamosios

medžiagos kiekis V/K kito nuo 0,2 iki 0,35 (4 pav.). Optimalus mišinio drėgnis nusakomas santykiu V/K = 0,3 – bandinių stipris gniuždant pasiekia 16,15 MPa vertę ir atitinka vidutinio stiprumo betonams keliamus reikalavimus.

Išvados

1. Ištirtas kalcio hidrosilikatų susidarymo hidroterminėje aplinkoje procesas, kai kalkių ir trepelio mišinių molinis santykis CaO/SiO_2 = 1,5 ir 1,75. Nustatyta, kad mišiniuose su C/S = 1,75 naujų junginių susidarymo procesas 200 °C temperatūroje nesibaigia net per 72 hidroterminės sintezės valandas, nes produktuose lieka nesureagavusio portlandito.
2. Optimalios CO_2 aplinkoje kietėjančios rišamosios medžiagos hidroterminės sintezės sąlygos yra šios: mišinio molinis santykis CaO/SiO_2 = 1,5, 200 °C temperatūra, izoterminio išlaikymo trukmė – 8 val., nemaišant suspensijos. Produkte vyrauja kilchoanitas ir α-C_2SH.
3. Nustatyta, kad CO_2 aplinkoje kietėjančių betonų optimalus mišinio drėgnis atitinka vandens/rišamosios medžiagos santykį V/K = 0,3 ir gaunami didesnio kaip 15 MPa stiprio gniuždant bandiniai. Taigi, tokiems dirbiniams gaminti tinka ne tik bevandeniai kalcio silikatai, kaip manyta anksčiau, bet ir hidratuoti jų dariniai.

Tyrimai finansuoti 2014–2020 metų Europos Sąjungos fondų investicijų veiksmų programos priemonės Nr. 09.3.3-LMT-K-712 poveiklės „Studentų gebėjimų ugdymas vykdant tyrimus semestrų metu“ lėšomis.

Literatūros sąrašas

1. M.B Ali, R. Saidur, M.S. Hossain // A review on emission analysis in cement industries, Renew. Sustain. Energy Rev, 2011, 15, 2252–2261
2. E. Benhelal, G. Zahedi, E. Shamsaei, A. Bahadori // Global strategies and potentials to curb CO2 emissions in cement industry, 2013 J. Clean. Prod. 51, 142–161
3. R. Siauciunas, H. Hilbig, E. Prichockiene, A. Smigelskyte, ir Z. Takulinskas //Accelerated carbonation of C2SH based dense concrete 2020, Ceram. Int., 46, 29436-29442

Sekcija

„ORGANINĖ, POLIMERŲ IR NAFTOS CHEMIJA“

Naujų 2-fenil-2,5-dihidropirazolo[4',3':5,6]pirano[4,3-*b*]chinolino darinių sintezė

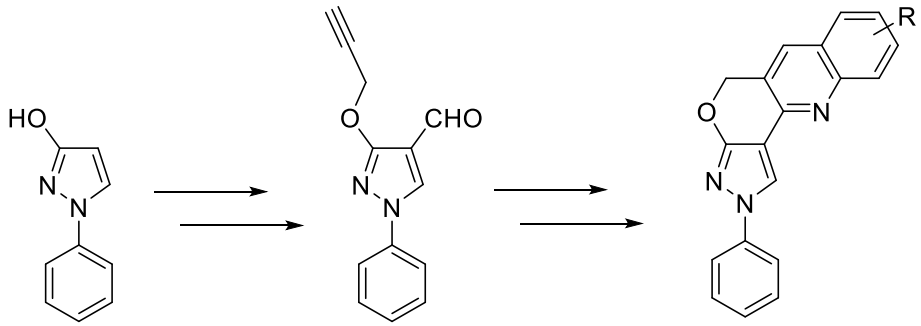
Agnė Lisauskaitė[1*], Beatričė Razmienė, Eglė Arbačiauskienė

[1] Cheminės technologijos fakultetas, Kauno Technologijos universitetas, Kaunas, Lietuva
**agne.lisauskaite@ktu.edu*

Pirazolo fragmentą turintys dariniai pasižymi įvairiu biologiniu aktyvumu: antimikrobinėmis, priešuždegiminėmis, antibakterinėmis, priešvėžinėmis bei kitomis savybėmis. Dėl šių savybių, pirazolo dariniai yra plačiai naudojami medicininėje chemijoje. [1]

Aza-Diels-Alder vyksta tarp dieno ir dienofilo, susidarant heterociklui su azoto atomu. Šio tipo reakcijos yra laikomos pagrindinėmis formuojant optiškai aktyvius šešianarius heterociklus, taip pat plačiai taikomos natūralių bei sintetinių junginių, pasižyminčių plačiu biologiniu aktyvumu, sintezėje. [2]

Šiame darbe pateikta naujų 2-fenil-2,5-dihidropirazolo[4',3':5,6]pirano[4,3-*b*]chinolino junginių sintezė pasitelkiant aza-Diels-Alder reakciją. Pirmiausia, iš 1-fenil-3-hidroksi-1*H*-pirazolo pagal jau žinomą metodiką [3], susintetinamas 3-aliloksi-1-fenil-1*H*-pirazol-4-karbaldehidas. Toliau optimizuojamos intramolekulinės aza-Diels-Alder cikloprisijungimo reakcijos sąlygos, kad gauti tikslinę 2-fenil-2,5-dihidropirazolo[4',3':5,6]pirano[4,3-*b*]chinolino sistemą. Optimaliomis sąlygomis susintetinti pakeisti 2-fenil-2,5-dihidropirazolo[4',3':5,6]pirano[4,3-*b*]chinolinai. (1 schema).



1 schema. 2-Fenil-2,5-dihidropirazolo[4',3':5,6]pirano[4,3-*b*]chinolino darinių sintezė

Susintetintų junginių struktūros buvo patvirtintos pasitelkiant branduolių magnetinio rezonanso spektroskopijos, infraraudonosios spektroskopijos ir masių spektrometrijos metodus.

Literatūros sąrašas

1. A. Ansari, et al. New Journal of Chemistry, 2017, vol. 41, iss.1, p. 16–41.
2. Min-Hui Cao, et al. Organic & Biomolecular Chemistry, 2017, vol. 15, iss. 15, p. 3105–3129.
3. E. Arbačiauskienė, et al. European Journal of Organic Chemistry, 2015, vol. 2015, iss. 25, p. 5663-5670.
4. X. Yu, et al. Organic Letters, 2016, vol. 18, iss. 10, p. 2491-2494.

KARBAZOLO FRAGMENTĄ TURINTYS MONOSLUOKSNIAI PEROVSKITINIAMS SAULĖS ELEMENTAMS

Aida Drevilkauskaitė[1*], Amran Al-Ashouri[2], Steve Albrecht[2], Vytautas Getautis[1], Artiom Magomedov[1]

[1]Organinės chemijos katedra, Kauno Technologijos Universitetas, Lietuva

[2]Young Investigator Group Perovskite Tandem Solar Cells, Helmholtz-Zentrum Berlin, 12489 Berlynas, Vokietija

aida.drevilkauskaite@ktu.edu

Per pastarąjį dešimtmetį perovskitinių saulės elementų technologijos sparčiai vystėsi ir pasiekė konkurencingus našumo rezultatus. Šiuo metu plačiai naudojami silicio saulės elementai, kuriuose silicis naudojamas kaip šviesa sugerianti medžiaga, tačiau ieškoma naujų technologijų, kurios palengvintų saulės energijos gavimą ir prisidėtų prie atsinaujinančios energetikos plėtros.

Saulės elemento efektyvumo užtikrinimui svarbi ne tik šviesą sugerianti medžiaga, tačiau ir kiti, energetiniais lygmenimis suderinti, sluoksniai, užtikrinantys nenutrūkstamą krūvininkų judėjimą. Su šviesą absorbuojančiu perovskito sluoksniu iš skirtingų pusių ribojasi skyles ir elektronus pernešančios medžiagos. Jos užtikrina aukštą atrankumą transportuojamiems krūvininkams. Teigiamus krūvininkus atrankiai pernešanti medžiaga dažnai apibūdinama kaip saulės elemento silpnoji vieta [1]. Skyles transportuojančios medžiagos (STM) turi ne tik praleisti atitinkamus krūvininkus, bet ir būti pakankamai laidžios. Dažnai medžiagų laidumui pagerinti naudojami priedai, kurie lemia prastesnį viso saulės elemento veikimą.

Neseniai savitvarkiai monosluoksniai buvo pradėti naudoti kaip STM [2]. Vienas iš monosluoksnių privalumų yra gebėjimas be priedų užtikrinti gerą krūvininkų laidumą ir krūvininkų atrankumą. Dar vienas privalumas yra lengvas sluoksnių formavimas įmerkiant norimą padegti paviršių į tirpalą. Taip užtikrinamas taupus medžiagos vartojimas, lengvesnis nelygių paviršių padengimas, mažesnė technologijos kaina.

Šiame darbe buvo tiriamos naujų susintetintų fosfono rūgščių savybės ir jų kitimas priklausomai nuo alifatinės grandinėlės ilgio. Šiam tikslui pasiekti 9*H*-karbazolas buvo alkilintas naudojant skirtingus dibromalkanus. Gauti junginiai veikiami trietilfosfitu, jo virimo temperatūroje, ir gauti fosfono rūgšties etilo esteriai. Paskutinės sintezės stadijos metu vykdoma esterių hidrolizė naudojant bromotrimetilsilaną, dioksaną ir metanolį. Gautų galutinių junginių struktūros patvirtintos ^{1}H ir ^{13}C branduolių magnetinio rezonanso spektroskopijos metodu. Siekiant apibrėžti gautų junginių elektrines savybes, atlikti matavimai fotovoltiniuose prietaisuose. Preliminariais rezultatų duomenimis ilgėjant alifatinei grandinėlei mažėja saulės elemento efektyvumas. Šiuo metu vykdomi tolimesni optinių ir terminių savybių tyrimai.

Literatūros sąrašas

1. A.K. Jena, A. Kulkarni, T. Miyasaka Halide Perovskite Photovoltaics: Background, Status, and Future Prospects. Chemical Reviews,, ACS 2019, 119(5), 3036–3103.
2. A. Al-Ashouri, A. Magomedov, M. Roß, et al. Conformal monolayer contacts with lossless interfaces for perovskite single junction and monolithic tandem solar cells. Energy & Environmental Science, 2019, 12(11), 3356–3369.

Popieriaus atliekų panaudojimas celiuliozės aerogelių – naftos teršalų sorbentų gamybai

A.Teresiūtė[1*], vad. prof. dr. T. Paulauskienė[2*]
[1] Jūros technologijų ir gamtos mokslų fakultetas, Inžinerijos katedra, Klaipėdos universitetas, Klaipėda, Lietuva
*audrone.teresiute@ku.lt
[1] Jūros technologijų ir gamtos mokslų fakultetas, Inžinerijos katedra, Klaipėdos universitetas, Klaipėda, Lietuva
*tatjana.paulauskiene@ku.lt

Įvadas

Vandens užterštumas yra viena iš didžiausių žmonijos problemų, tiesiogiai susijusi su naftos gavyba ir padidėjusiu naftos transportavimu. Naftos išsiliejimai padaro milžiniškos žalos visai ekosistemai, o pasekmes sunku panaikinti, jos jaučiamos dar daugelį metų. Dėl šių priežasčių yra labai svarbu naudoti, kuo efektyvesnius ir aplinkai draugiškus naftos teršalų valymo metodus. Šio tyrimo metu iš popieriaus atliekų pagaminti aerogeliai gali būti naudojami kaip draugiški aplinkai sorbentai naftos išsiliejimui likviduoti [1].

Darbo tikslas – sukurti celiuliozės aerogelių gamybos principus, juos pagaminti ir ištirti naudojimo, naftos išsiliejimo likvidavimo tikslams, galimybę.

Tyrimo objektas ir metodika

Celiuliozės aerogelio gamyba. Popieriaus atliekos, šiuo atveju kartonas, yra susmulkinamas į mažus kvadratėlius (apie 1 cm^2) ir santykiu 1:100 su vandeniu homogenizuojamas greitaeige maišykle dvidešimt minučių. Į homogenizuotą mišinį įdedama 1,1 masės dalies Motip poliesterio poliolio ir homogenizuojama apie penkias minutes. Mišinys po trisdešimt mililitrų supilstomas į šaldymo formas. Paruošti mėginiai užšaldomi ir liofilizuojami minus105°C temperatūroje ir 0.015 hPa vakuume tol, kol pilnai išdžius. Iš liofilizatoriaus išimti mėginiai išimami iš formelių.

Celiuliozės aerogelių impregnavimas. Celiuliozės aerogeliai pasveriami ir apipurškiami trimetoksimetilsilanu (MTMS), (1 g aerogelio sunaudojama apie 1 g MTMS). Mėginiai sudedami į didelį stiklinį indą, kuris yra uždengiamas su folija ir patalpinamas į džiovinimo spintą dvylikai valandų 70°C temperatūroje.

Celiuliozės aerogelių savybių tyrimai. Aerogelio hidrofobiškumas nustatomas matuojant vandens lašo paviršiaus kampą. Užlašinamas lašas vandens ant aerogelio paviršiaus, jo sąlyčio vietoje padaroma aukštos rezoliucijos nuotrauka. Naudojantis kampo matavimo programa, nuotraukoje išmatuojamas kampas ir nustatomas aerogelių hidrofobiškumas.

Celiuliozės aerogelių tankio skaičiavimai atliekami išmatuojant mėginio aukštį ir skersmenį bei pamatuojant svorį:

$$\rho = \frac{m}{V} \quad (1)$$

Aerogelių poringumas apskaičiuojamas pagal formulę (2) [3]:

$$Poringumas(\%) = (1 - (\rho_s \div \rho_{SM}) \cdot 100) \quad (2)$$

čia: ρ_s – išmatuotas ir apskaičiuotas tankis, g/cm^3; ρ_{SM} – teoriškai apskaičiuotas mėginio tankis, g/cm^3, pagal lygtį (3):

$$\rho_{SM} = \frac{1}{\frac{w_{celiuliozė}}{\rho_{celiuliozė}}} \quad (3)$$

čia: $w_{celiuliozė}$ – celiuliozės dalis mėginyje; $\rho_{celiuliozė}$ – celiuliozės tankis, g/cm3,

Aerogelių maksimalios sorbcinės gebos tyrimas. Tyrimas atliekamas žinomo svorio mėginį įdedant į stiklinę, kurioje įpilama šimtas mililitrų žaliavinės naftos (ρ = 879 kg/m^3 (40°C); μ = 9,7 mPa (40°C)). Po 5 minučių mėginys išimamas, paliekamas nuvarvėti ant perforuotos plokštelės ir pasveriamas. Maksimali sorbcinė geba (Q) apskaičiuojamas pagal formulę (4) [3]:

$$Q = \frac{m_1 - m_0}{m_0} \quad (4)$$

čia: m_1 – mėginio masė, g, po naftos sugerties; m_0 – pradinė mėginio masė, g.

Aerogelių sorbcinės gebos vandens paviršiuje tyrimas atliekamas žinomo svorio mėginį įdedant į stiklinę, kurioje įpilama šeši šimtai mililitrų vandens ir suformuota plėvelė iš 2,5 gramų naftos. Po 5 minučių mėginys išimamas, paliekamas nuvarvėti ant perforuotos plokštelės ir pasveriamas. Mėginių sorbcijos efektyvumas (R) apskaičiuojamas pagal formulę (5) [1]:

$$R = \frac{m_p}{m_1 - m_0} \cdot 100\% \quad (5)$$

čia m_0 – pradinis mėginio svoris, g; m_1 – išbrinkusio mėginio svoris, g; m_p – naftos masė, iš kurios suformuota plėvelė.

Rezultatai ir jų aptarimas

Natūralios medžiagos, tokios kaip celiuliozė, yra gausios, nebrangios, biologiškai skaidomos ir netoksiškos medžiagos, todėl idealiai tinka kaip žaliava naftos teršalų sorbcijai. Siekiant pagerinti šių medžiagų savybes, tokias kaip hidrofobiškumas ir sorbcinė geba yra atliekamos modifikacijos. Vandens lašo paviršiaus kampo matavimas ant aerogelio paviršiaus, leidžia nustatyti ar jis pasižymi hidrofobiškumu. Jei vandens lašelio kontakto kampas ant lygaus paviršiaus yra mažesnis nei 90°, jis apibūdinamas kaip hidrofilinis, jei kontakto kampas yra nuo 90° iki 150°, jis apibūdinamas kaip hidrofobinis, o jei kontakto kampas yra didesnis nei 150°, jis apibūdinamas kaip superhidrofobinis [4].

1 pav. Užfiksuoto vandens kontakto kampo ant aerogelio vaizdas: mažiausia reikšmė (iš kairės), didžiausia (iš dešinės).

Hidrofobiškumo suteikimui naudojant MTMS, vandens kontakto kampas gautas ribose 118°-129°, o vidutinė reikšmė siekia 122.1° (1 pav.). Tai reiškia, kad tyrimo metu pagaminti aerogeliai yra hidrofobiški.

Atlikus pagamintų aerogelių tankio matavimus nustatyta mažiausia reikšmė 0.0194 g/cm^3 ir didžiausia reikšmė 0.0311 g/cm^3. Rezultatai atitinka aerogelių tankio reikalavimus, kurie yra ribose nuo 0,003 iki 0,500 g/cm^3 [2].

Poringumas yra svarbus parametras, kuris nusako kietoje medžiagoje esantį porų kiekį. Šio tyrimo metu vidutinis pagamintų aerogelių poringumas buvo pakankamai aukštas ir siekė 99,985 %. Rezultatai atitinka aerogelių poringumo reikalavimus, kurie yra ribose nuo 84 iki 99,98 % [5].

Maksimali sorbcinė geba nurodo, kiek gramų sorbuojamos medžiagos gali sugerti vienas gramas aerogelio [6]. Atlikus pagamintų aerogelių maksimalios sorbcinės gebos matavimus (2 pav.), sorbuojant žaliavinę naftą nustatyta, kad sorbcinė geba vienam gramui aerogelio atitinka 27,116 g/g.

2 pav. Užfiksuotas pagaminto aerogelio vaizdas: prieš maksimalios sorbcinės gebos tyrimą (iš kairės), po maksimalios sorbcinės gebos tyrimo (iš dešinės).

Aerogelių sorbcinės gebos vandens paviršiuje tyrimo metu gauti rezultatai parodo, kaip natūraliomis sąlygomis aerogelis geba sorbuoti naftą, išsiliejusią vandens paviršiuje. Sudarant plėvelę vandens paviršiuje buvo naudojama 2,5 g. žaliavinės naftos. Tyrimo metu mažiausias efektyvumas siekė 62,96%, o didžiausias 87,57 %.

Išvados

Tyrimo metu iš popieriaus atliekų buvo pagaminti hidrofobiški aerogeliai, kurie pasižymi mažu tankiu, dideliu poringumu ir naftos sorbcine geba.

Literatūros sąrašas

1. T. Paulauskiene, J. Uebe, A.U. Karasu, et al.// Investigation of Cellulose-Based Aerogels for Oil Spill Removal. 2020. Water Air Soil Pollut 231, 424.
2. J. Uebe, T. Paulauskiene, K. Boikovych// Cost-effective and recyclable aerogels from cellulose acetate for oil spills clean-up. 2021. Environ Sci Pollut Res.
3. S. K. Padmanabhan, C. Protopapa, A. Licciulli//Stiff and tough hydrophobic cellulose-silica aerogels from bacterial cellulose and fumed silica, 2021, Process Biochemistry, Volume 103, Pages 31-38.
4. B. Doshi, M. Sillanpää, S. Kalliola// A review of bio-based materials for oil spill treatment,2018, Water Research, Volume 135,Pages 262-277.
5. T. Budtova//Cellulose II aerogels, 2019, Cellulose, p. 81-121.
6. D. Jozwiak-Niedzwiedzka and A. P. Fantilli//Wool-Reinforced cement based composites, Materials, 2020, 13, 3590, p 13.

UNEXPLORED POTENTIAL OF DIKETOPYRROLOPYRROLES FOR UPCONVERTING ORGANIC FILMS – NEW SYNTHESIS PATHWAYS AND OPTICAL PROPERTIES

Barbara Chatinovska[1], Augustina Jozeliūnaitė[1], Edvinas Radiunas[2], Lukas Naimovičius[2], Karolis Kazlauskas[2], Edvinas Orentas[1]

[1] Department of Organic Chemistry, Faculty of Chemistry and Geosciences, Vilnius University, Lithuania
[2] Institute of Photonics and Nanotechnology, Faculty of Physics, Vilnius University, Lithuania
barbara.chatinovska@chgf.stud.vu.lt

Triplet fusion (TF) upconversion is a process allowing the conversion of two or more low – energy photons to one high – energy photon. Light upconverting systems have great implications in many fields, e.g. photovoltaics [1-2]. TF upconversion requires two types of molecules, a sensitizer and an annihilator, the latter often being the limiting component. To extend the collection of possible emitters our team sought to develop new derivatives of diketopyrrolopyrrole (DPP), a commonly used dye in organic optoelectronics.

DPP has been widely explored in the field of organic photovoltaics because of its excellent optical properties, such as strong absorption in the visible range and high fluorescence quantum yield [3]. In order to apply DPPs in upconversion devices, their high aggregation propensity, detrimental to fluorescence, has to be attenuated by structural design. To this end we have designed, synthesized and evaluated new alkyl chain strapped sterically hindered DPP derivatives **1, 2** (Fig. 1). To further optimize the aggregation properties, we have estabilished sythesis pathways for **3, 4, 5** (Fig. 1).

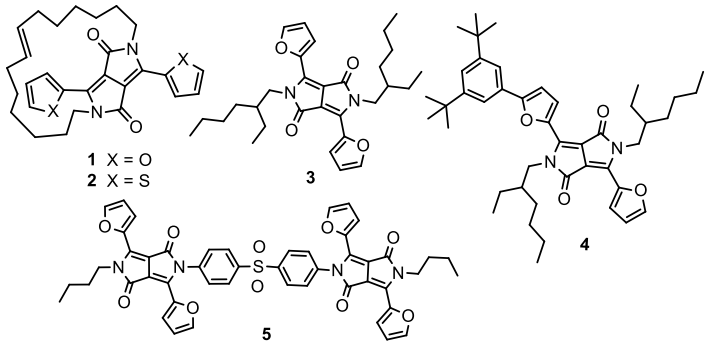


Figure 1. Newly synthesised DPP compounds.

The recently synthesized compounds have extended the scarce scope of thin-film-applicable DPP derivatives and showed promising optical properties. In addition, the optimised synthesis pathways ensure a more effective future exploration of DPP derivative synthesis.

This project has received funding from the European Regional Development Fund (Project No. 09.3.3-LMT-K712-22-0191) under grant agreement with the Research Council of Lithuania (LMTLT)

References

[1] J. Zhou, Q. Liu, W. Feng et al., Upconversion luminescent materials: advances and applications, Chemical Reviews 115, 395-465 (2015).

[2] S. Wen, J. Zhou, J. Schuck et al., Future and challenges for hybrid upconversion nanosystems, Nature Photonics 13, 828-838 (2019).

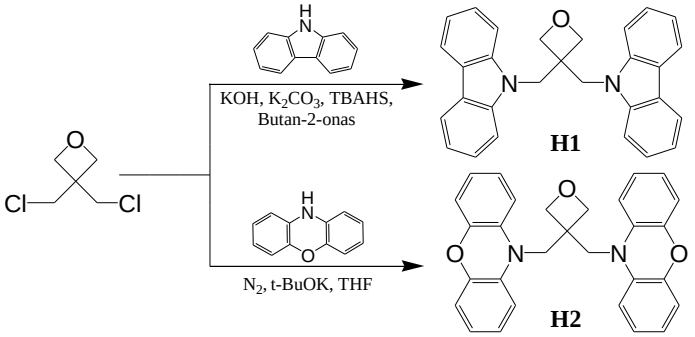
[3] A. B. Pun, L. M. Campos, D. N. Congreve., Tunable Emission from Triplet Fusion Upconversion in Diketopyrrolopyrroles, J. Am. Chem. Soc. 141, 9, 3777-3781 (2019).

VIENOS STADIJOS KARBAZOLO IR FENOKSAZINO DARINIŲ SINTEZĖ EFEKTYVIŲ OLED PRIETAISŲ MATRICOMS

Dovydas Blaževičius[1*], Gintarė Kručaitė[1], Daiva Tavgeniene[1], Saulius Grigalevicius[1], Shahnawaz Shahnawaz[2], Sujith Sudheendran Swayamprabha[2], Jwo-Huei Jou[2], Aivars Vembris[3]

[1] Polimerų chemijos ir technologijos katedra, Kauno technologijos universitetas, Kaunas, Lietuva.
[2] Medžiagų mokslo ir inžinerijos katedra, Tsing-Hua universitetas, Hsin-Chu, Taivanas.
[3] Organinių medžiagų laboratorija, Kietųjų kūnų fizikos institutas, Latvijos universitetas, Ryga, Latvija.
**dovydas.blazevicius@ktu.lt*

Organiniai šviestukai (OLED) yra plačiai tyrinėjami dėl didelio jų potencialo kuriant energiją taupančius apšvietimo įrenginius ir naujos kartos plokščiaekranius vaizduoklius [1, 2, 3]. Geltonai fosforecuojantys emiteriai yra ypač svarbūs kuriant baltą šviesą skleidžiančius OLED apšvietimo prietaisus. Taip pat tokių šviestukų komponentai yra naudojami efektyviai energiją naudojančiuose spalvotuose ekranuose [4]. Norint išgauti aukštą efektyvumą, emisiniame sluoksnyje be emiterio privalu naudoti ir matricą [5]. Šio darbo metu buvo sukurtos naujos medžiagos minėtų geltonai fosforescuojančių OLED prietaisų matricos, kurios buvo susintetintos pigios, vienos stadijos procedūros, pavaizduotos 1 paveiksle, metu.



1 pav. Medžiagų matricoms karbazolo (H1) ar fenoksazino (H2) pagrindu.

Susintetintieji dariniai geba sudaryti homogeninius amorfinius sluoksnius su 66 - 75 ºC siekiančiomis stiklėjimo temperatūromis**.** Naujos medžiagos buvo išbandytos kaip matricos geltoną šviesą skleidžiančiuose organiniuose šviestukuose pasitelkiant tripletinį fosforescuojantį emiterį iridžio (III) di(4-feniltieno[3,2-c]piridinato-N,C2')acetil-acetonatą (**PO-01**). Visapusiškai geriausias charakteristikas demonstravo prietaisas, kuriame panaudota 3,3-di(10-fenoksazinilmetil)oksetano (**H2**) matrica. Prototipas pasižymėjo žema, 3,5 V siekiančia įsijungimo įtampa, o energinis, srovės ir išorinis kvantinis efektyvumas atitinkamai siekė 32,2 lm/W, 35,8 cd/A ir 10.9 %. Be to, įrengino skleidžiamas maksimalus skaistis viršijo 23100 cd/m^2.

Finansinė parama projektui TAPLLT4/12 buvo suteikta Lietuvos mokslo tarybos. Tyrimai taip pat buvo paremti grantais MOST 107-2218-E-007-057- ir MOST 108-2622-8-007-006-TM. Autoriai už paramą norėtų padėkoti energetikos fondui, įsteigto Taivano ekonomikos ministerijos.

Literatūros sąrašas

1. A. Pazini, L. Maqueira, H.C. Avila, et al // Tetrahedron Letters, 2018, 59, 2994-2999.
2. D.M. Sun, Z.J. Ren, S.K. Yan // Journal of Materials Chemistry. C, 2018, 6, 4800-4806.
3. T.T. Yang, H.X. Xu, K.X. Wang, et al. // Dyes and Pigments, 2018, 153, 67-73.
4. B.-Y. Ren, R.-D. Guo, D.-K. Zhong, et al. // Inorganic Chemistry, 2017, 56, 8397-8407.
5. C. Adachi, M.A. Baldo, M.E. Thompson, et al. // Journal of Applied Physics, 2001, 90, 5048-5051.

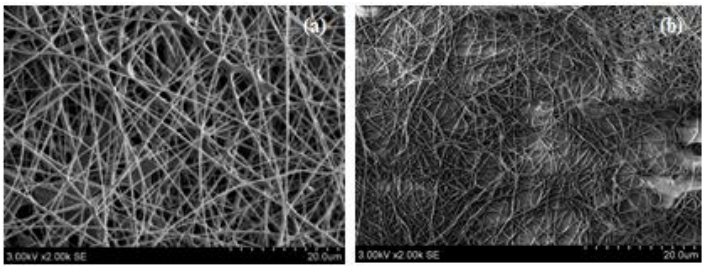
POLIMERINĖS MEMBRANOS KOSMETIKAI

Eglė Meištininkaitė*, Evelina Griciūtė, Odeta Baniukaitienė, Edvinas Krugly

Cheminės technologijos fakultetas, Kauno technologijos universitetas, Kaunas, Lietuva
*egle.meistininkaite@ktu.edu

Pasaulyje intensyviai kuriamos polimerinės membranos veido odos priežiūrai. Priklausomai nuo imobilizuotų aktyvių junginių, membranos gali odą šviesinti, drėkinti, mažinti paburkimą ir raukšles. Jos taip pat gali pašalinti nešvarumus, negyvas epidermio odos ląsteles, sumažinti odos šiurkštumą, normalizuoti riebalų sekreciją, stimuliuoti kraujotaką, skatinti odos regeneraciją.

Šio projekto tikslas – suformuoti pluoštinės struktūros polimerines membranas ir ištirti jų panaudojimo galimybes kosmetikai. Polimerinės membranos buvo formuojamos iš pektino, taikant elektrinį verpimą. Tai vienas žinomiausių ir plačiausiai naudojamų metodų pluoštinėms struktūroms gauti [1]. Pektino verpimui atrinktos optimalios sąlygos: įtampa – 28 kV, atstumas iki kolektoriaus – 15 cm, tirpalo tekėjimo debitas – 3 ml/h, temperatūra kameroje – 30 °C, drėgmė – 32 %. Siekiant padidinti suformuoto pluošto stabilumą vandeniniuose tirpaluose, pektinas buvo tinklinamas dvivalenčiais katijonais. Gautų membranų morfologija tirta aukštos skiriamosios gebos skenuojančiu elektroniniu mikroskopu *S-3400N* (Hitachi, Japonija). Nustatyta, kad po tinklinimo reakcijos ir džiovinimo pluoštinė struktūra išlieka (žr. 1 pav.).



1 pav. Pektino membrana: a) prieš tinklinimą, b) po tinklinimo

2 pav. Tinklinto pluošto gijų storio pasiskirstymas

s kompozicijos ir pagal jas pagamintos priemonės, kurios mažina odos sudirgimą, raukšlių gylį, naikina bakterijas ir slopina riebalinių liaukų veiklą, balina odą bei drėkina. Nustatyta, kad pagamintose priemonėse pektino membrana išlieka stabili 24 val.

Literatūros sąrašas

1. R. Jain, S. Shetty, K. S. Yadav // Unfolding the electrospinning potential of biopolymers for preparation of nanofibers, 2020, **57**, 101604.

TRIFENILAMINO DARINIŲ SU AMIDINĖMIS IR REAKTINGOMIS FUNKCINĖMIS GRUPĖMIS SINTEZĖ IR TYRIMAS

Elžbieta Počobut*, Tadas Malinauskas

Cheminės technologijos fakultetas, Kauno technologijos universitetas, Kaunas, Lietuva
*elzbieta.pocobut@ktu.edu

Pastaruosius šimtmečius iškastinis kuras lieka labiausiai naudojamas energijos šaltinis, tačiau jo neigiama įtaka gamtai ir žmonių sveikatai, o taip pat ir senkančios atsargos, skatina ieškoti atsinaujinančių energijos šaltinių. Saulės energija turi didžiausią potencialą ir dėka fotovoltinės konversijos saulės elementuose ji yra paverčiama vartotojams prieinama elektros energija [1]. Šiuo metu rinkoje dominuoja silicio saulės elementai, kurie pasižymi ilgaamžiškumu bei patikima energijos konversija, o jų veikimo mechanizmas yra gerai žinomas. Dabartinių plonasluoksnių silicio saulės elementų efektyvumas gali siekti 26%, tačiau tam reikalingas labai grynas silicis ir sudėtingi aukštatemperatūriniai technologiniai procesai [2]. Dėl šių priežasčių tokių įrenginių gamybos kaštai viršija iškastinio kuro kainą.

Kaip alternatyva silicio saulės elementams gali būti perovskitiniai saulės elementai (PSE). Šie fotovoltiniai įrenginiai sulaukė daug dėmesio dėl paprastos gamybos, nebrangių pradinių medžiagų ir didelio energijos konvertavimo efektyvumo (PCE). Per pastaruosius metus PSE ypač sparčiai tobulėjo, o jų PCE išaugo nuo pradinių 3,8% iki 25,5% [3]. Svarbus vaidmuo PSE efektyvumui ir stabilumui tenka skyles pernešančioms medžiagoms (SPM) ir jų sluoksniams [4]. Vis dėlto, didžiausias SPM trūkumas yra jų laidumas, kuris gali būti padidintas naudojant legirantus. Tačiau jie neretai pakenkia pačio perovskitinio saulės elemento stabilumui, todėl atliekama daug tyrimų ieškant būdų kaip atsisakyti jų naudojimo.

Legiravimo galima išvengti naudojant puslaidininkius junginius, gebančius sudaryti aukštu laidumu pasižyminčias savitvarkes struktūras. Apšviestos regimąja šviesa molekulės su amidinėmis funkcinėmis grupės gali savaime susipakuoti į tvarkingas struktūras. Šias struktūras gali stabilizuoti diacetileno funkcinės grupės, kurios ultravioletinių spindulių inicijuotos fotopolimerizacijos metu sudaro skersinius kovalentinius ryšius [5].

Šiame darbe buvo susintetinti keli trifenilamino centrinį fragmentą turintys organiniai puslaidininkai su amidinėmis ir reaktingomis funkcinėmis grupėmis. Tirtos jų fotofizikinės, optinės ir terminės savybės.

Šis tyrimas finansuotas Europos socialinio fondo lėšomis pagal Europos Sąjungos fondų investicijų veiksmų programos priemonę Nr. 09.3.3-LMT-K-712-22-0026 „Mokslininkų, kitų tyrėjų, studentų mokslinės kompetencijos ugdymas per praktinę mokslinę veiklą“.

Literatūros sąrašas

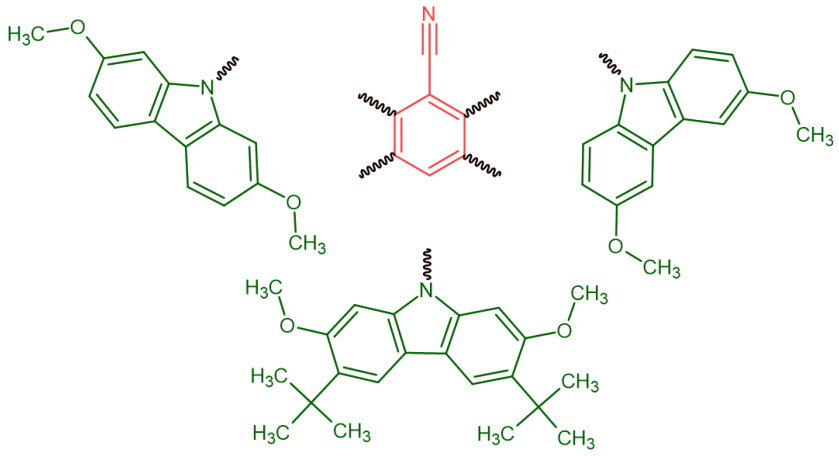
1. A. Bozzola, P. Kowalczewski, M. Liscidini, L. Redorici. Silicon Solar Cells: Towards the Efficiency Limits. Advances in Physics: X. 2019, 4, 1, 1548305.
2. Bhattacharya, S., John, S. Beyond 30% Conversion Efficiency in Silicon Solar Cells: A Numerical Demonstration. Sci Rep 9, 12482 (2019).
3. Li, Z., Dong, J., Liu, C. et al. Surface passivation of Perovskite Solar Cells Toward Improved Efficiency and Stability. Nano-Micro Lett. 11, 50 (2019).
4. R. Wang, M. Mujahid, Y. Duan, Z. K. Wang, J. Xue, Y. Yang. A Review of Perovskites Solar Cell stability. Adv. Funct. Mater. 2019, 29, 47, 1808843.
5. Moulin E, Niess F, Maaloum M, Buhler E, Nyrkova I, Giuseppone N. The hierarchical self-assembly of charge nanocarriers: a highly cooperative process promoted by visible light. Angew Chem Int Ed Engl. 2010 Sep 17;49(39):6974-8

NAUJŲ BENZONITRILO DARINIŲ, TURINČIŲ KETURIS METOKSIKARBAZOLO CHROMOFORUS, SINTEZĖ IR SAVYBIŲ TYRIMAS

Emilija Zdanavičiūtė[1*], Audrius Bučinskas[2], Jūratė Simokaitienė[3], Juozas Vidas Gražulevičius[4]

[1] Polimerų chemijos ir technologijų katedra, Kauno Technologijos Universitetas, Kaunas, Lietuva
**emilija.zdanaviciute@ktu.edu*

Pastaruoju metu organiniai puslaidininkiai sulaukė didelio susidomėjimo dėl galimo jų panaudojimo optoelektronikoje. Viena iš sparčiai vystomų technologijų kur naudojami organiniai puslaidininkiai yra organiniai šviesos diodai. Nors yra pasiekta didelė pažanga, gerinant organinių junginių pagrindu sukurtų prietaisų parametrus, tačiau organinių elektroaktyvių medžiagų kūrimas bei jų tyrimo darbai yra aktualūs, siekiant optimizuoti morfologines, elektrochemines junginių savybes bei didinti prietaisų efektyvumą ir ilgaamžiškumą.



1 pav. Sintezėje panaudoti elektrondonoriniai ir elektronakceptorinis fragmentai

Šiame darbe buvo susintetinti trys nauji benzonitrilo dariniai, kaip donorus panaudojant skirtingus metoksikarbazolo fragmentus. (1 pav.) Keičiant karbazolo C-3, C-6 ar C-2, C-7 padėtyse esančius vandenilius kita pasirinkta (metoksi-, tertbutil-) grupe galima reguliuoti sintetinamų junginių terminį stabilumą, elektroninius HOMO/ LUMO lygmenis. Pakaitai padidina vandenilinių jungčių kiekį tarp molekulių ir dėl susidariusios didesnės tarpmolekulinės sąveikos junginiai turėtų pasižymėti optimizuotomis morfologinėmis savybėmis ir subalansuota skylių-elektronų pernaša. [1][2]

Literatūros sąrašas

1. J. Keruckas ir kt. // Methoxy- and tert-butyl-substituted meta-bis(N-carbazolyl)phenylenes as hosts for organic light-emitting diodes, 2019, 73, 317-326
2. G. Grybauskaitė – Kaminskienė ir kt. // Aggregation-EnhancedEmission and Thermally Activated Delayed Fluorescence of Derivatives of 9-Phenyl-9H-Carbazole: Effects of Methoxy and tert-Butyl Substituents, 2018, 24, 9581 - 9591

PO VANDENIU KIETĖJANČIŲ EPOKSIDINIŲ KOMPOZICIJŲ REOLOGIJOS VALDYMAS

Erikas Kubričenko, Liepa Pastarnokienė, Ričardas Makuška

Chemijos institutas, Chemijos ir geomokslų fakultetas, Vilniaus universitetas, Vilnius, Lietuva
erikas.kubricenko@chgf.stud.vu.lt

Metalų korozija kelia daugybę ekonominių ir technologinių problemų. Siekiant sumažinti korozijos žalą, metalinės konstrukcijos padengiamos organinėmis ir neorganinėmis dangomis [1]. Vienos populiariausių organinių (polimerinių) dangų yra epoksidinės. Šios dangos pasižymi geromis mechaninėmis savybėmis, tvirta adhezija prie substrato bei puikiu cheminiu atsparumu, todėl ypač dažnai pritaikomos kaip apsauginės [2]. Po vandeniu kietėjančios antikorozinės epoksidinės dangos paprastai naudojamos jūroje esantiems objektams apsaugoti [3].

Šio darbo tikslas – išsiaiškinti, kaip ir kokiose ribose galima keisti po vandeniu kietinamų kompozicijų reologiją, taip sudarant galimybę dažus užnešti beorio purškimo metodu ir gauti storas dangas be patakų. Viena vertus, dažai turi būti pakankamai klampūs ir pasižymėti tiksotropinėmis savybėmis esant mažai šlyties jėgai, kita vertus, dažai turi ženkliai suskystėti beorio išpurškimo sąlygomis (esant didelei šlyties jėgai).

Dažų reologinės savybės buvo tiriamos, naudojant reometrą *Anton Paar MCR 302*. Osciliacinės ir rotacinės reologijos tyrimams naudota dviejų plokštelių geometrinė sistema, viršutinės plokštelės skersmuo 50 mm, plyšys 1 mm. Atliekant tiksotropinį dažų kompozicijos vertinimą rotacinės reologijos režimu, šlyties įtempis palaipsniui didinamas, po to tokiu pat režimu mažinamas. Atliekant trijų stadijų testą, pirmosios stadijos metu dažai 50 s veikiami esant 0,1 s^{-1} šlyties greičiui, antrosios stadijos metu – 5 s veikiami esant 1000 s^{-1} šlyties greičiui (suardoma dažų vidinė struktūra), ir trečiosios stadijos metu dažai 200 s veikiami esant 0,1 s^{-1} šlyties greičiui (sudaromos sąlygos atsistatyti dažų vidinei struktūrai).

Buvo ištirta, kaip kinta epoksidinių kompozicijų reologija, parenkant skirtingo reaktingumo epoksidines dervas, įvedant reaktyvaus skiediklio, keičiant organinio tirpiklio kiekį, o taip pat keičiant reologinius priedus ir dispergavimo agentus bei jų koncentraciją. Nustatyta, kad mažinant į kompoziciją įeinančių dervų reaktingumą, reikia mažiau kietiklio, todėl kietinamos kompozicijos klampa padidėja. Didinant reaktyvaus skiediklio koncentraciją, kompozicijų klampa mažėja, tačiau blogėja dangų mechaninės savybės. Mažinant organinių tirpiklių kiekį, didėja tiek pradinė, tiek darbinė (esant dideliam šlyties greičiui) kompozicijų klampa. Į kompoziciją įvedus reologinio priedo modifikuoto silicio dioksido, galima gauti storą dangą be patakų, tačiau tokią kompoziciją sunku išpurkšti. Įvedus kito reologinio priedo organinio molio, kompozicijos klampa ženkliai (keletą kartų) mažesnė, todėl galima gauti tik vidutinio storumo dangas be patakų. Didinant dispergavimo agento koncentraciją, pradinė kompozicijos klampa sumažėja, tačiau kartu padidėja darbinė klampa.

Taigi, norint gauti epoksidines kompozicijas su norimomis reologinėmis savybėmis, reikia tinkamai derinti daug komponentų, įskaitant epoksidines dervas, reaktyvius skiediklius, reologinius priedus ir dispersantus.

Literatūros sąrašas

1. P.A. Sørensen, S. Kiil, K. Dam-Johansen, C.E. Weinell // J. Coat. Technol. Res., 2009, **6**, 2, 135-176.
2. T.H. Wu, A. Foyet, A. Kodentsov, L.G.J. van der Ven, R.A.T.M. van Benthem, G. de With // Mat. Chem. Phys., 2014, **145**, 3, 342-349.
3. S. Verma, S. Mohanty, S.K. Nayak // J. Coat. Technol. Res., 2019, **16**, 2, 307-338.

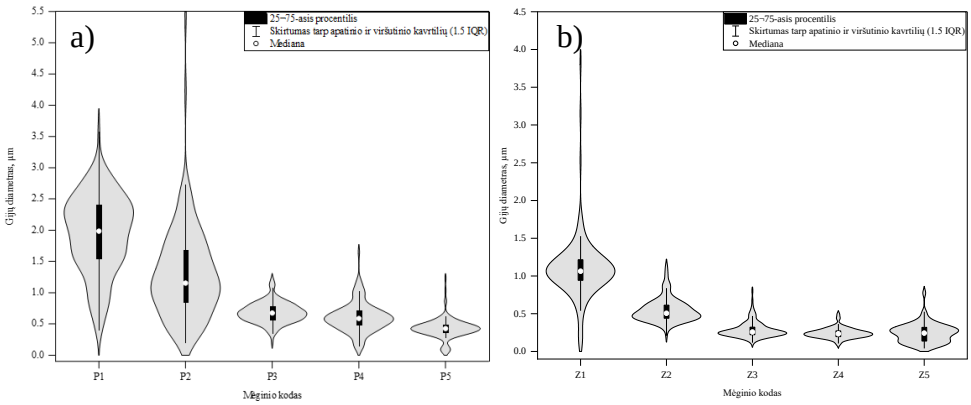
KRAUJAGYSLIŲ REGENERAVIMO KONSTRUKTO GAMYBOS TECHNOLOGIJA

Evelina Griciūtė*, Edvinas Krugly, Lauryna Dabašinskaitė

Cheminės technologijos fakultetas, Kauno technologijos universitetas, Kaunas, Lietuva
**evelina.griciute9@gmail.com*

Širdies ir kraujagyslių audinių inžinerijoje didelis dėmesys skiriamas konstruktų, galinčių imituoti natūralią tarpląstelinę matricą, projektavimui ir gamybos optimizavimui [1]. Tinkamos medžiagos parinkimas – vienas iš pagrindinių iššūkių, susijusių su polimeriniais konstruktais, gautais elektrinio verpimo metu. Siekiant pagerinti chemines, biologines ir fizines savybes, vis daugiau dėmesio skiriama skirtingų polimerų derinimui, kurių mišiniai naudojami kaip alternatyvi medžiaga kraujagyslių regeneravimo konstruktų gamybai [2]. Projektuojant konstruktus turi būti atsižvelgta ne tik į naudojamų polimerų tirpalų savybes, bet ir į proceso technologinius ir aplinkos parametrus, siekiant gauti aukštos kokybės neaustinius pluoštus [3].

Tyrimų metu naudotas elektrinio verpimo įrenginys yra Kauno technologijos universitete, Cheminės technologijos fakultete. Neaustinės medžiagos suformuotos iš polikaprolaktono (PCL) ir dvikomponenčių PCL / polivinilpirolidono (PVP) bei PCL / želatinos gijų. Pagrindiniu kintamuoju laikytas polimero tirpalų sumaišymo santykis.



1 pav. Pluošto gijų skersmens priklausomybė nuo polikaprolaktono / polivinilpirolidono (a) ir polikaprolaktono / želatinos (b) polimerų sumaišymo santykio

Nustatyta polimerų sumaišymo santykio įtaka suformuotų pluoštų morfologijai, struktūrai, paviršiaus ir mechaninėms savybėms. Suformuotos tankesnės pluošto struktūros su mažesnio skersmens gijomis, kai buvo didinamas PVP arba želatinos kiekis elektrinio verpimo mišinyje su PCL. Pluošto, sudaryto iš PCL / PVP mišinio, gijų skersmuo svyravo nuo 0,058 µm iki 5,439 µm ir pluošto, sudaryto iš PCL / želatinos mišinio, gijų skersmuo svyravo nuo 0,042 µm iki 3,840 µm. Ateityje planuojama optimizuoti gamybos procesą ir naudojamų polimerų santykius.

Literatūros sąrašas

1. K. Pyung-Hwan, C. Je-Yoel. Myocardial tissue engineering using electrospun nanofiber composites, 2016, **49**, 1, 26–36.
2. A. P. Tiwari, M. K. Joshi et al. Nano-Nets Covered Composite Nanofibers with Enhanced Biocompatibility and Mechanical Properties for Bone Tissue Engineering. J. Nanosci. Nanotechnol, 2018, 18, 529–537.
3. V. R. Hokmabad, S. Davaran et al. Design and fabrication of porous biodegradable scaffolds: a strategy for tissue engineering, Journal of Biomaterials Science, Polymer Edition, 2017, **28**, 16, 1797–1825.

POLIMERINIŲ TVARSČIŲ GAVIMAS IR TYRIMAS

Gabrielė Kaminskienė[1*], Dovydas Gečys[2], Deimantė Narauskaitė[2], Odeta Baniukaitienė[1]

[1] Cheminės Technologijos fakultetas, Kauno Technologijos Universitetas, Kaunas, Lietuva
[2] Farmacijos Fakultetas, Lietuvos Sveikatos Mokslų Universitetas, Kaunas, Lietuva
**gabriele.kaminskiene@ktu.edu*

Bioaktyvūs polimeriniai tvarsčiai – viena perspektyviausių priemonių žaizdoms gydyti. Tvarsčiai formuojami tiek iš gamtinių, tiek iš sintetinių polimerų, o jų funkcionalizavimui imobilizuojami bioaktyvūs komponentai, kurie pasižymi priešuždegiminėmis, antibakterinėmis, skausmą malšinančiomis ar audinių regeneraciją skatinančiomis savybėmis [1-2].

Šio projekto tikslas – sukurti bioaktyvius plėvelės pavidalo tvarsčius žaizdoms gydyti. Tvarsčių funkcionalizavimui pasirinkti aktyvūs komponentai: lidokaino hidrochloridas, oktenidino dihidrochloridas ir saldymedžio šaknų ekstraktas. Sukurta 18 tirpalų kompozicijų plėvelės pavidalo tvarsčiams gauti. Nustatyta, kad tirpalų kompozicijose turi būti: 0,05–0,1 % hialurono rūgšties, 0,1–0,3 % pektino, 0,2–0,4 % hidroksietilceliuliozės, 0,3 % D-pantenolio ir vandens iki 100 %, kitu atveju – plėvelės pavidalo tvarsčiai nesiformuoja. Nustatyta, kad pektino ir hidroksietilceliuliozės procentinė sudėtis kompozicijose turi įtakos tvarsčių storiui, drėgmės kiekiui, skaidrumui ir mechaninėms savybėms. Gautų tvarsčių storis yra intervale nuo 0,04 ± 0,01 mm iki 0,12 ± 0,02 mm. Didėjant tvarsčių storiui, didėja drėgmės kiekis, susiformavę tvarsčiai yra elastingesni, tačiau mažiau pralaidūs šviesai. Suformuoti polimeriniai plėvelių pavidalo tvarsčiai su aktyviais komponentais: lidokaino hidrochloridu, oktenidino dihidrochloridu ir saldymedžio šaknų ekstraktu. Nustatyta, kad tirpalo tvarsčiams gauti sudėtyje turi būti 0,05–0,1 % hialurono rūgšties, 0,2 % pektino, 0,2 % hidroksietilceliuliozės, 0,3 % D-pantenolio, 0,025–0,5 % aktyvių komponentų ir vandens iki 100 %. Pagaminti tvarsčiai su bioaktyviais komponentais yra pakankamai ploni, jų storis siekia 0,12 ± 0,01 mm. Siekiant įvertinti polimerinių tvarsčių antibakterines savybes buvo atlikti mikrobiologiniai tyrimai (žr. 1 lentelę).

1 lentelė. *Funkcionalizuotų tvarsčių antibakterinis aktyvumas*

Tvarstis	Gramneigiamos bakterijos *Escherichia coli*
	Inhibicijos zona, mm
Kontrolė	-
Tvarstis su lidokaino hidrochloridu	-
Tvarstis su oktenidino dihidrochloridu	14,1 ± 1,3
Tvarstis su saldymedžio šaknų ekstraktu	3,2 ± 1,3

Antibakterinis tvarsčių aktyvumas buvo tiriamas prieš gramneigiamas (*Escherichia coli*) bakterijas. Nustatyta, kad polimerinių tvarsčių su oktenidino dihidrochloridu inhibicinė zona prieš *Escherichia coli* bakterijas yra didžiausia ir siekia 14,1 ± 1,3 mm.

Literatūros sąrašas

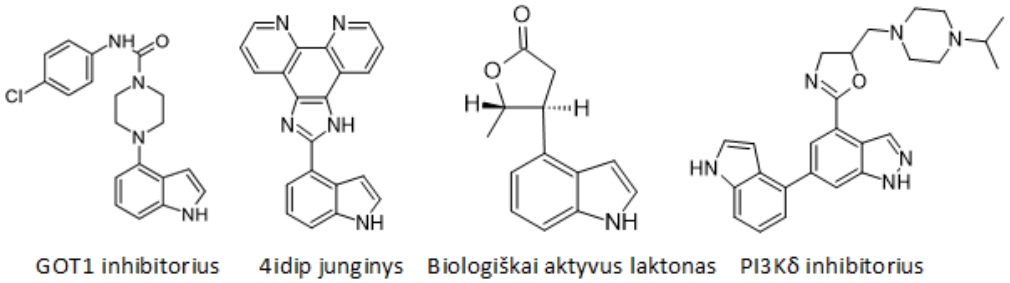
1. WELLER, C.D. ir kt. First-Line Interactive Wound Dressing Update: A Comprehensive Review of the Evidence. *In Frontiers in Pharmacology*. 2020. Vol. 11. ISSN 1743-8977.
2. ANTONY, K.M. ir kt. Lidocaine patches for postcesarean pain control in obese women: a pilot randomized controlled trial. *In American Journal of Obstetrics & Gynecology* MFM. 2021. Vol. 3, no. 1, p. 100281. ISSN 2589-9333.

5-(1*H*-indol-4-il)-1,3,4-oksadiazol-2-tiolio sintezė ir *S*-alkilinimo reakcijos

Gintarė Garlaitė*, Vida Malinauskienė

Organinės chemijos katedra, KTU, Kaunas, Lietuva
*gintare.garlaite@ktu.edu

Indolo heterociklą mokslininkai dažniausiai naudoja biologiškai aktyvių junginių sintezėje, nes junginiai, turintys šį fragmentą, pasižymi antimikrobinėmis, priešuždegiminėmis bei priešvėžinėmis savybėmis [1]. Galima įžvelgti tendecija, kad didelis dėmesys skirtas indolo modifikacijoms antroje, trečioje ar penktoje žiedo padėtyje [2]. Pastaruoju metu vis labiau mokslininkus domina galimybės tirti ir indolo darinius turinčius pakaitus ketvirtoje žiedo padėtyje. Atlikta nemažai mokslinių tyrimų, kuriais patvirtintas 1*H*-indol-4-ilo fragmentą turinčių junginių biologinis aktyvumas [3] (1 pav.). Oksadiazolas, kaip ir indolas, yra svarbus atstovas heterociklinių junginių klasėje, kuris pasižymi įvairiu biologiniu aktyvumu. Junginiai, turintys šį fragmentą, taip pat yra gan dažnai tyrinėjami medicininėje chemijoje [4].



1 pav. Biologinį aktyvumą turinčių junginių pavyzdžiai

Šiuo darbo metu iš metilo 1*H*-indol-4-ilkarboksilato buvo susintetintas 5-(1*H*-indol-4-il)-1,3,4-oksadiazol-2-tiolis ir atliktos *S*-alkilinimo reakcijos. Visų junginių struktūros įrodytos ^{1}H, ^{13}C BMR, IR spektroskopijos ir masių spektrometrijos duomenimis.

Literatūros sąrašas

1. N. K. Kaushik, N. Kaushik, P. Attri, N. Kumar, C. H. Kim, A. K. Verma, E. H. Choi// Molecules 2013, 18, 6620-6662.
2. P. V. Thanikachalam, R. K. Maurya, V. Garg, V. Monga// European Journal of Medicinal Chemistry, 2019, 180, 562-612;
3. B. Zhang, Y. Li, Z. Zhang, Y. An, Y. Wen, X. Gou, S. Quan, X. Wang, Y. Liang//J. Am. Chem. Soc. 2019, 141, 24, 9731–973.
4. K. A. Milinkevich , C. L. Yoo, T. C. Sparks, B. A. Lorsbach, M. J. Kurth//Bioorganic & Medicinal Chemistry Letters. 2009, 19, 5796–5798.

Aukštesnės pridėtinės vertės komponentų išskyrimas iš balzaminių tuopų (*Populus balsamifera* L.) pumpurų: ekstrakcijos aukšto slėgio tirpikliais proceso optimizavimas ir ekstraktų charakterizavimas

Greta Kvietkutė, Michail Syrpas, Petras Rimantas Venskutonis, Vaida Kitrytė*

Cheminės technologijos fakultetas, Kauno technologijos universitetas, Kaunas, Lietuva
**vaida.kitryte@ktu.edu*

Balzaminių tuopų (*P. balsamifera* L.) pumpurai tradicinėje medicinoje yra vertinami dėl plataus terapeutinio poveikio [1]. Tuopų pumpurai bei jų produktai (ekstraktai, ištraukos ir kt.) gali būti naudojami kaip antibakteriniai, priešgrybeliniai, priešuždegiminiai, karščiavimą mažinantys ir greitinantys žaizdų gijimą preparatai [2]. Taip pat ši augalinė žaliava pasižymi dideliu antioksidaciniu aktyvumu bei tirozinazės aktyvumo ir melanino sintezės slopinimo geba. Dėl vertingų bioakyvių junginių (pvz., pinocembrinas, pinostrobinas, kavos ir ferulio rūgštis bei balzakonai ir kt.) gausos įvairūs tuopų pumpurų ekstraktai gali būti pritaikyti maisto papildų, kosmetikos ir farmacijos pramonėje [3]. Dėl šių priežasčių efektyvių ekstrakcijos bei frakcionavimo procesų, skirtų bioaktyviems tuopų junginiams išskirti, kūrimas ir taikymas yra vienas svarbiausių uždavinių siekiant racionaliai perdirbti šią augalinę žaliavą į aukštesnės pridėtinės vertės komponentus.

Šio darbo tikslas – balzaminių tuopų (*P. balsamifera*) pumpurų ekstrakcijos aukšto slėgio netoksiškais, aplinkai ir žmogui draugiškais tirpikliais (EtOH ir H_2O) proceso optimizavimas bei gautų ekstraktų fitocheminės sudėties ir funkcinių savybių charakterizavimas. Šiam tikslui pasiekti ekstrakcijos padidintame slėgyje (EPS-EtOH) parametrai (temperatūra ir laikas) buvo optimizuoti taikant atsako-paviršiaus metodologiją. Nustatyta, jog vykdant EPS-EtOH 78 °C temperatūroje 18 min galima išgauti didžiausią bendrą ekstrakto (53,5 g/100 g) ir *in vitro* antioksidacine geba pasižyminčių junginių kiekį (BFKJ – 79,74 mg GRE/g, $TEAG_{ORAC}$ – 1460 mg TE/g, $TEAG_{ABTS}$ – 530,93 mg TE/g). Optimaliomis ekstrakcijos sąlygomis buvo pasiekta didžiausia karotinoidų išeiga (107,43 µg/g) bei sumažintas nepageidaujamą žalią spalvą ekstraktams suteikiančių chlorofilų kiekis. Tuopų pumpurų liekana po optimizuoto EPS-EtOH buvo toliau ekstrahuojama subkriziniu vandeniu (EPS-H_2O) išskiriant papildomai 6,87–7,94 g/100 g polinių komponentų. Šių ekstraktų *in vitro* antioksidacinis aktyvumas siekė 71,19–77,89 mg TE/g. Nustatyta, jog EPS-EtOH ekstraktas buvo efektyvus prieš gramteigiamas *Staphylococcus aureus* bakterijas bei slopino *Candida albicans* mielių augimą, o EPS-H_2O ekstraktas pasižymėjo antimikobiniu poveikiu tik prieš *Staphylococcus aureus* gramteigiamas bakterijas. EPS-EtOH ekstrakte buvo sukoncentuoti didžiausi pinostrobino ir pinocembrino kiekiai, o angliavandeniliniai seskviterpenai α-murolenas (8,61 %), γ-kurkumenas (7,34 %), β-kurkumenas (4,36 %) ir *trans*-α-bergamotenas (3,62 %) buvo pagrindiniai identifikuoti lakieji junginiai, suteikiantys etanoliniam ekstraktui medienos tipo aromatą.

Literatūros sąrašas

1. S. Dudonné et al., “Phenolic composition and antioxidant properties of poplar bud (Populus nigra) extract: Individual antioxidant contribution of phenolics and transcriptional effect on skin aging,” *J. Agric. Food Chem.*, 2011, vol. 59, no. 9, pp. 4527–4536
2. P. M. Ku, P. Oki, and M. Jakovljevi, “Development of supercritical CO2 extraction of bioactive phytochemicals from black poplar (Populus nigra L .) buds followed by GC – MS and UHPLC-DAD-QqTOF-MS,” *Journal of Pharmaceutical and Biomedical Analysis*, 2018, vol. 158, pp. 15–27
3. A. Maack and A. Pegard, “Populus nigra (Salicaceae) absolute rich in phenolic acids, phenylpropanoïds and flavonoids as a new potent tyrosinase inhibitor,” *Fitoterapia*, 2016, vol. 111, pp. 95–101

VANILINO DIGLICIDILETERIO IR ĮVAIRIŲ AKRILATŲ DVIGUBASIS FOTOKIETINIMAS

Greta Motiekaitytė[1*], Auksė Navaruckienė[1], Jolita Ostrauskaitė[1]

[1] Polimerų chemijos ir technologijos katedra, Kauno technologijos universitetas, Kaunas, Lietuva
greta.motiekaityte@ktu.edu

Fotokietinimas – tai UV/RŠ spinduliuote inicijuotas polimerizacijos procesas, kurio metu skystas pradinių medžiagų mišinys virsta kietu produktu. Šis procesas pasižyminti dideliu reakcijos greičiu, mažu energijos sunaudojimu, dideliu efektyvumu, maža lakiųjų organinių junginių emisija ir galimybe pritaikyti ne tik įprastose srityse, tokiose kaip dangų, dažų ir klijų kietinimas, bet ir aukštųjų technologijų srityse, tokiose kaip mikroelektronika, optoelektronika, stereolitografija ir nanotechnologijos [1]. Dvigubojo kietinimo metu vienalaikiai arba nuosekliai vyksta dvi kietinimo reakcijos. Gaunamas produktas yra tinklinis polimeras, sudarytas iš dviejų skirtingų polimerų persipynusių makromolekulių grandinių, kuris pasižymi geresnėmis savybėmis nei atskirų jį sudarančių polimerų savybės [2]. Šiame darbe buvo tiriami ir palyginti dviejų vienu metu ir nuosekliai vykstančių radikalinio ir katijoninio fotosusiuvimo procesų deriniai.

Vanilino diglicidiletrio ir komonomerų, turinčių akrilgrupes, mišinio dvigubojo fotokietinimo proceso kinetika buvo tiriama realaus laiko fotoreometrijos metodu, naudojant Anton Paar reometrą MRC302 su švitinimo sistema OmniCure S2000, Lumen Dynamics Group Inc. Fotoreometrijos metodas suteikia informaciją apie tipinių reologinių charakteristikų, tokių kaip kaupimo modulio *G*‘, nuostolių modulio *G*“, nuostolių faktoriaus tanδ ir kompleksinės klampos η*, kitimą realiu laiku, kai medžiaga yra švitinama UV/RŠ spinduliuote, be to, galima stebėti struktūrinius medžiagos pasikeitimus, pavyzdžiui, nustatyti gelio tašką ar bandinio susitraukimą. Vanilino diglicidileterio ir komonomerų mišinio dvigubajam kietinimui buvo naudojamas radikalinis fotoiniciatorius fenilbis(2,4,6-trimetilbenzoil)fosfino oksidas ir katijoninis fotoiniciatorius triarilsulfonio heksafluoro fosfatų mišinys.

Nustatyta, kad didžiausios kaupimo modulio *G*‘ vertės ir didžiausias standumas buvo pasiektas, naudojant nuoseklaus dvigubojo fotokietinimo procesą. Dvigubojo fotokietinimo sistemų gelio taškas buvo didesnis nei grynų akrilatų, bet žemesnis nei gryno diglicidileterio gelio taškas. Dvigubų fotokietinimo sistemų bandinių susitraukimas buvo mažesnis nei grynų akrilatų bandinių, bet didesnis nei gryno diglicidileterio susitraukimas.

Tyrimai finansuoti Lietuvos mokslo tarybos, sutarties Nr. 09.3.3-LMT-K-712-22-0011, lėšomis.

Literatūros sąrašas

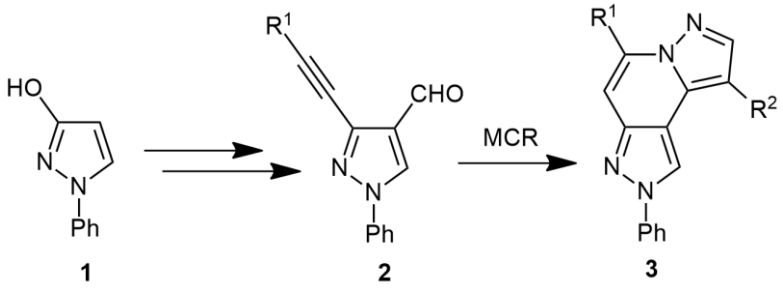
1. Y. Yagci, S. Jockusch, N.J. Turro // Macromolecules 2010, **43**, 6245-6260.
2. O. Konuray, X. Fernandez-Francos, X. Ramis, A. Serra // Polymers 2018, **10(2)**, 178.

2*H*-Dipirazolo[1,5-*a*:4',3'-*c*]piridinų sintezės ir savybių tyrimas

Inesa Zagorskytė, Beatričė Razmienė, Eglė Arbačiauskienė, Algirdas Šačkus

Organinės chemijos katedra, Cheminės technogijos fakultetas, Kauno technologijos universitetas, Kaunas, Lietuva
inesa.zagorskyte@ktu.edu

Kondensuoti pirazolo dariniai pasižymi plačiu biologinių ir farmakologinių savybių spektru, pavyzdžiui, antimikrobinėmis, antigrybelinėmis, antivėžinėmis, priešuždegiminėmis, antivirusinėmis, prieštraukulinėmis, angiotenziną konvertuojančio fermento (AKF) slopinimu ir daugeliu kitų [1]. Tam tikri pirazolo junginiai gali pasižymėti ir geromis fotofizikinėmis savybėmis dėl konjuguotos π-ryšių sistemos ir struktūros planariškumo. Fluorescuojantys organiniai junginiai gali būti pritaikomi kaip biologiniai žymekliai [2], kurių pagalba galima identifikuoti ir kiekybiškai įvertinti specifines ląstelių rūšis, jų paviršių receptorius arba viduląstelinius taikinius.



1 schema. 2*H*-dipirazolo[1,5-*a*:4',3'-*c*]piridino struktūrą turinčių junginių sintezė

Tęsiant pirazolo struktūrą turinčių heteroriciklų junginius sintezės ir savybių tyrimus, atlikome naujos 2*H*-dipirazolo[1,5-*a*:4'3'-*c*]piridino sistemos sintezę (1 schema).

Iš pradinio junginio – 1-fenil-1*H*-pirazol-3-onas (**1**) – per eilę anksčiau jau aprašytų reakcijų [3] buvo gauti 3-alkinil-1-fenil-1*H*-pirazolai **2**. Toliau buvo vykdoma multikomponentinė reakcija ir gauti nauji policikliniai 2*H*-dipirazolo[1,5-*a*:4'3'-*c*]piridino junginiai **3**.
Gautų junginių struktūros buvo patvirtintos BMR, LC/MS ir IR spektroskopijos metodais.

Tyrimai finansuoti Lietuvos mokslo tarybos (projekto nr. S-MIP-20-60) lėšomis.

Literatūros sąrašas

1. M. J. Naim, et al. // Current status of pyrazole and its biological activities. Journal of pharmacy & bioallied sciences, 2016, Volume 8.1, 2.
2. H. K. Maurya et al. // Photophysical and electrochemical studies of highly fluorescent pyrazole and imidazole containing heterocycles. Dyes and Pigments, 2017, Volume 136, 686-696.
3. V. Milišiūnaitė, et al. // Synthesis and anti-mitotic activity of 2,4- or 2,6-disubstituted and 2,4,6- trisubstituted-2H-pyrazolo[4,3-c]pyridines. Eur J Med Chem, 2018, Volume 150, 918-919.

2-Aminopiridino fragmentą turinčių 1,2,4-triazolo darinių sintezė

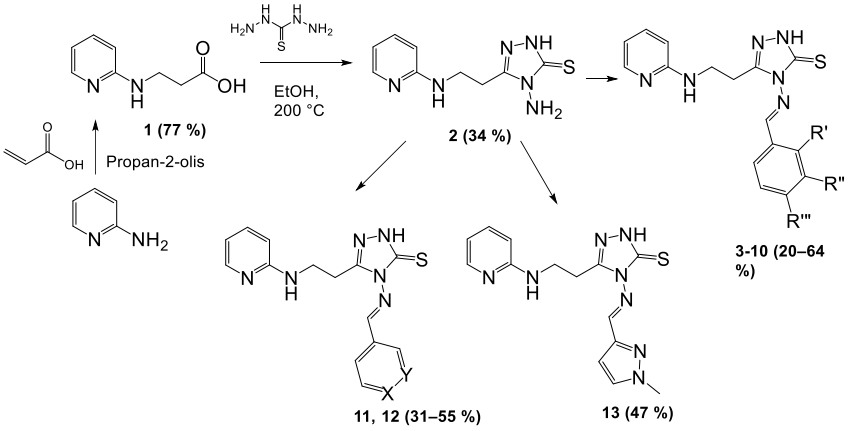
Iveta Žukaitė[1*], Ingrida Tumosienė[1], Kristina Kantminienė[2], Zigmuntas Jonas Beresnevičius[1]

[1] Organinės chemijos katedra, Kauno technologijos universitetas, Kaunas, Lietuva
[2] Fizikinės ir neorganinės chemijos katedra, Kauno technologijos universitetas, Kaunas, Lietuva

*iveta.zukaite@ktu.edu

Heterociklinių junginių chemija yra viena sparčiausiai besivystančių organinės chemijos šakų, kuri ypatingai svarbi naujų biologiškai aktyvių junginių kūrimui. Piridino žiedas yra vitaminų (vitaminų B3 ir B6), kofermentų (nikotinamido adenino dinukleotido (NAD)) ir alkaloidų (trigonelino) sudėtyje [1]. Piridino fragmentas aptinkamas daugelio vaistų, tokių kaip izoniazidas, ftivazidas, etionamidas ir kt., sudėtyje [2]. Triazolo dariniai sudaro kitą labai svarbią heterociklinių junginių klasę ir yra tiriami medicininėje chemijoje dėl plataus biologinio aktyvumo, pvz. antivėžinio, priešgrybelinio, priešuždegiminio, antibakterinio ir kt. [3].

Šio darbo tikslas – biologiškai aktyvių heterociklinių junginių, turinčių 2-aminopiridino ir 1,2,4-triazol-5(4*H*)-tiono fragmentus, sintezė (*žr. 1 schemą*).



	R’	R”	R”’
3	H	H	H
4	H	H	CH_3
5	NO_2	H	H
6	H	H	$N(CH_3)_2$
7	H	H	COOH
8	OCH_3	OCH_3	H
9	OCH_3	H	H
10	OH	H	H
11	X = N; Y = H		
12	X = H; Y = N		

1 schema. Junginių **2–13** sintezės schema

Pradinis junginys 4-amino-3-(2-(piridin-2-ilamino)etil)-*1H*-1,2,4-triazol-5(*4H*)-tionas (**2**) susintetintas, lydant karboksirūgštį **1** su tiokarbohidrazidu [4]. Junginiui **2** reaguojant su įvairiais aldehidais susintetinti nauji 1,2,4-triazolo junginiai **3–13**.

Literatūros sąrašas

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.

Fluoreno darinių, pasižyminčių skylių ir elektronų pernaša, sintezė bei savybių tyrimas

Julius Petrulevičius*, Vytautas Getautis

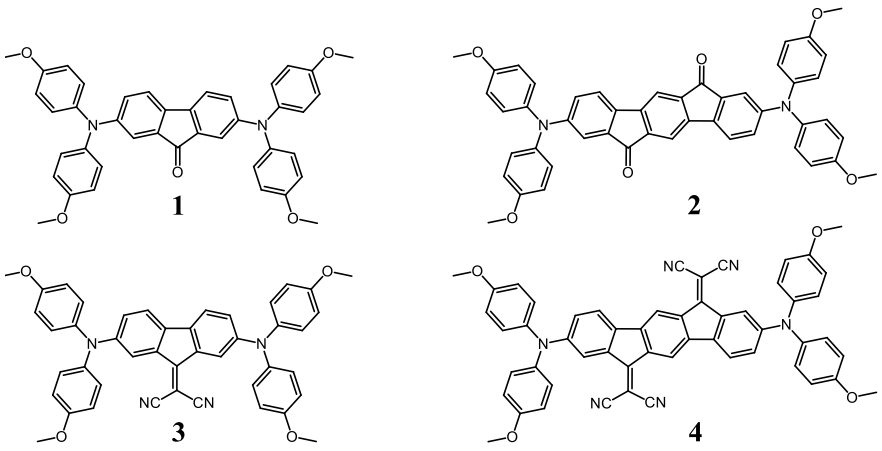
Kauno technologijos universitetas, Organinės chemijos katedra, Kaunas, Lietuva
*julius.petrulevicius@ktu.lt

Svarbiausias atsinaujinančios energijos šaltinis – neišsenkanti saulės energija, kuriai išgauti naudojami saulės elementai (SE). Šiuo metu labiausiai komerciškai paplitę silicio SE. Šių saulės elementų gamyba komplikuota bei brangi. Perspektyvi alternatyva jiems yra perovskitiniai saulės elementai (PSE), kurių era prasidėjo 2009 metais, pasiekus 3,8 % efektyvumą [1].

Skyles transportuojanti medžiaga (HTM) yra viena iš pagrindinių PSE sudedamųjų dalių, nulemianti prietaiso kainą, energijos konversijos efektyvumą ir ilgaamžiškumą [2]. Pagrindinis daugumos organinių HTM trūkumas yra mažas skylių mobilumas. Norint pašalinti šį trūkumą dažnai naudojami HTM priedai, kurie mažina PSE stabilumą. Dėl šios priežasties vis didesnio dėmesio susilaukia organiniai puslaidininkiai, kuriems nereikia priedų. Vieni iš tokių yra bipoliniai organiniai puslaidininkiai [3].

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

Prie 2,7-dibromfluorenono arba 2,8-dibromindeno[2,1-b]fluoren-6,12-diono Buchwald‘o reakcijos [4] metu, prijungus difenilamino fragmentus, gaunami tarpiniai junginiai **1** ir **2**. Knoevenagel‘io kondensacijos reakcijos [5] metu, naudojant malonodinitrilą, karbonilinė fluorenono grupė pakeista CN grupėmis ir išskirti junginiai **3** ir **4** (**1 pav.**).



1 pav. Bipoliniai fluoreno dariniai

Susintetintų naujų bipolinių organinių puslaidininkių struktūra patvirtinta ^{1}H BMR, ^{13}C BMR, IR ir elementinės analizės duomenimis. Naujų junginių elektrinės savybės bus išmatuotos Vilniaus universitete Fizikos fakultete cheminės fizikos institute.

Literatūros sąrašas

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

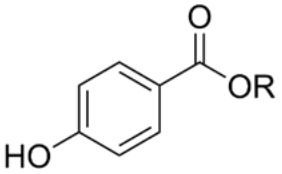
PARABENŲ ADSORBCIJA ACETILKRAKMOLO MIKROGRANULĖMIS

Karolina Aleknaitė*, Ramunė Rutkaitė, Deimantė Rosliuk

Polimerų chemijos ir technologijos katedra, Kauno technologijos universitetas, Kaunas, Lietuva
karolina.aleknaite@ktu.edu

Įvadas

Pastaruoju metu vis didesnis dėmesys yra skiriamas vandens kokybės gerinimui mikrotaršos lygmenyje [1]. Atsiradus labai tiksliems analizės metodams, tapo įmanoma nustatyti itin mažus teršalų vandenyje kiekius, todėl tuo pačiu metu pastebėta paviršinių ir požeminių vandenų tarša pavojingais organiniais mikroteršalais, esančiais jau išvalytose miestų nuotekose. Vieni iš mikroteršalų, kuriuos sunku pilnai pašalinti įprastais vandenvaloje naudojamais metodais yra parabenai (1 pav.). Jie plačiai yra naudojami kosmetikoje, kaip konservantai, pavyzdžiui, šampūnuose, kremuose, ir pan. Kadangi kosmetikos vartojimas vis didėja, kartu auga ir parabenų likučių koncentracija dirvožemyje, paviršiniuose, gruntiniuose vandenyse. Tai kelia grėsmę žmonių sveikatai ir kitiems gyviems organizmams.

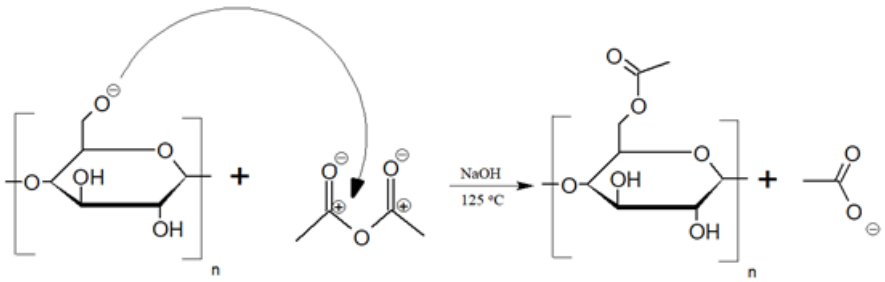


17 pav. Parabenų struktūrinė formulė

Darbo tikslas – susintetinti acetilgrupių turinčio krakmolo mikrogranules bei ištirti jų sorbcines savybes, surišant alkilparabenus vandenyje.

Rezultatai ir jų aptarimas

Acetilkrakmolas (AK) gautas gamtinio bulvių krakmolo mikrogranules veikiant acto rūgšties anhidridu šarminėje terpėje (žr. 2 pav.). Modifikavimo reakcijos metu acetilgrupės prie krakmolo molekulių yra prijungiamos kaip šoninės grandys. Nustatytas acetilgrupių pakeitimo laipsnis (PL) buvo lygus 0,41.

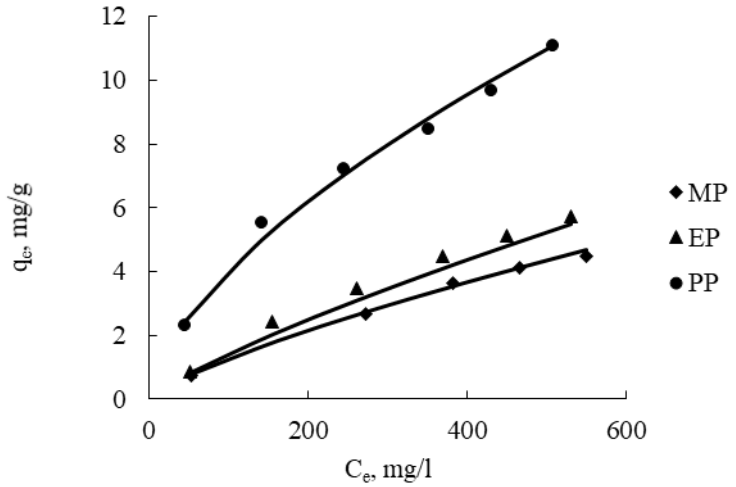


18 pav. Acetilkrakmolo sintezės schema

Tiriant pusiausvyrąją metil-, etil- ir propilparabenų adsorbciją AK mikrogranulėmis pirmiausia buvo įvertinta trukmė, per kurią nusistovi pusiausvyra tarp alkilparabenų, adsorbuotų AK mikrogranulėmis ir parabenų likusių tirpale, kiekių. Nustatyta, kad ši pusiausvyra praktiškai

pasiekiama po 7 min. nuo adsorbcijos pradžios. Tam, kad pusiausvyra būtų visiškai pasiekta, adsorbcijos procesas buvo vykdytas 30 min.

Ištirta pusiausvyroji metilparabeno (MP), etilparabeno (EP) ir propilparabeno (PP) adsorbcija modifikuoto krakmolo granulėmis (3 pav.). Gauti rezultatai rodo, jog adsorbuotas alkilparabenų kiekis (q_e) priklauso nuo jų struktūros ir didėja ilgėjant alkilinei grandinėlei parabeno molekulėje.



19 pav. MP, EP ir PP adsorbcijos AK mikrogranulėmis izotermės 20 °C temperatūroje. Taškai atitinka eksperimentinius duomenis, kreivės nubraižytos naudojant Freundlich adsorbcijos modelio rodiklius

Adsorbcijos izotermėms (3 pav.) aprašyti, taikyti dviejų kintamųjų Langmuir, Freundlich ir Dubinin-Radushkevich adsorbcijos modeliai. Iš 1 lentelėje pateiktų duomenų matyti, kad tiesės lygties pasikliovimo lygio R^2 > 0,99 vertės rodo, kad parabenų adsorbciją gerai aprašo visi adsorbcijos modeliai. Kiek mažesnės R^2 vertės (R^2 > 0,96) nustatytos MP adsorbcijos atveju, taikant Langmuir adsorbcijos modelį.

1 lentelė. MP, EP ir PP adsorbcijos AK mikrogranulėmis izotermių Langmuir, Freundlich ir Dubinin-Radushkevich adsorbcijos modelių rodikliai

Parabenas	**Langmuir modelis**			**Freundlich modelis**		**Dubinin–Radushkevich modelis**	
	Q_L (mg/g)	EF	R^2	n_F	R^2	E_{DR} (kJ/mol)	R^2
MP	10,19	0,037	0,965	1,30	0,9939	7,2	0,997
EP	13,64	0,045	0,992	1,25	0,9944	7,1	0,999
PP	16,50	0,050	0,969	1,61	0,9903	8,2	0,995

Įvertinus Langmuir sorbcinės gebos Q_L vertes, buvo apskaičiuotos AK acetilgrupių efektyvumo (*EF*), sujungiant parabenus vertės, išreikštos parabenų molių skaičiumi, tenkančiu vienai AK acetilgrupei. 1 lentelėje pateiktos *EF* vertės rodo, kad labai maža dalis AK acetilgrupių (*EF* lygus 0,037–0,050) dalyvauja sąveikoje su MP, EP ar PP.

Kaip matyti iš 1 lentelėje pateiktų duomenų, Freundlich konstantos n_F vertės yra 1,30–1,61, o Dubinin-Radushkevich adsorbcijos energijos E_{DR} vertės varijuoja tarp 7,1 kJ/mol ir 8,2 kJ/mol. Tai rodo, kad MP, EP ir PP adsorbcija acetilgrupių turinčio krakmolo mikrogranulėmis vyksta

sunkiai ir adsorbcija vyksta dėl fizikinės sąveikos jėgų. Galima daryti prielaidą, kad alkilparabenų adsorbcija vyksta, sąveikaujant hidrofobinėms parabenų alkilgrupėms ir AK acetilgrupėms.

Vertinant adsorbcijos modelių rodiklius pastebėta, kad Langmuir sorbcinės gebos Q_L vertės didėja, ilgėjant parabeno molekulėje esančiai alkilinei grandinėlei, tokia tvarka: propilparabenas > etilparabenas > metilparabenas.

Išvados

1. Modifikuojant krakmolą acto rūgšties anhidridu, gautas acetilkrakmolas su acetilgrupių pakeitimo laipsniu 0,41.
2. Ištirta pusiausvyroji metilparabeno, etilparabeno ir propilparabeno adsorbcija acetilkrakmolo mikrogranulėmis. Su pakankamu pasikliovimo lygmeniu adsorbcijos izotermės aprašytos pritaikius Langmuir, Freundlich ir Dubinin-Radushkevich adsorbcijos modelius.
3. Adsorbcijos modelių rodiklių verčių analizė parodė, kad:
   3.1. Langmuir sorbcinės gebos Q_L vertės didėja, ilgėjant parabeno molekulėje esančiai alkilinei grandinėlei, t. y. tokia tvarka: propilparabenas > etilparabenas > metilparabenas;
   3.2. Freundlich konstantos n_F bei Dubinin-Radushkevich adsorbcijos energijos E_{DR} vertės parodė, kad alkilparabenų adsorbcija acetilkrakmolo mikrogranulėmis vyksta sunkiai ir aliklparabenai yra adsorbuojami dėl hidrofobinės sąveikos.

Literatūros sąrašas

1. T. Alvarino, J. Lema, F. Omil, S. Suárez // Trends in organic micropollutants removal in secondary treatment of sewage, Reviews in Environmental Science and Bio/Technology, 2018, **17**, 3, 447-469.

POLIVINILO ALKOHOLIO IR KARBOKSIMETILCELIULIOZĖS NATRIO DRUSKOS MIŠINIO PLĖVELIŲ SU LIDOKAINO HIDROCHLORIDU MECHANINIŲ IR BIOFARMACINIŲ SAVYBIŲ ĮVERTINIMAS

Lauryna Ragauskaitė*, Modestas Žilius

Lietuvos sveikatos mokslų universitetas, Farmacijos fakultetas, Sukilėlių pr. 13, LT-50166, Kaunas, Lietuva
el. paštas: lauryna.ragauskaite@stud.lsmu.lt

Įvadas. Polimerinės plėvelės – tai vaistinės medžiagos nešiklio forma, kuri gali būti naudojama kaip alternatyva kitoms vaisto nešiklio formoms [1]. Siekiant paciento gerovės polimerinės plėvelės yra puiki alternatyva adatų sukeltam skausmui. Plėvelės gali būti naudojamos vietoj transderminių pleistrų taip sumažinant odos dirginamą, ar vietoj puskiečių formų (tepalų, pastų, gelių, kremų) norint žinoti tikslią vaistinės medžiagos dozę. Į polimerinę matricą įterpus modelinį anestetiką lidokaino hidrochloridą plėveles būtų galima naudoti anestezijos procedūroms. [2,3]

Darbo tikslas. Įvertinti polivinilo alkoholio ir karboksimetilceliuliozės natrio druskos mišinio plėvelių su lidokaino hidrochloridu mechanines ir biofarmacines savybes.

Metodika. Plėvelių gamybai buvo naudotas polimerų mišinys (kiekis 0,5 g) karboksimetilceliuliozės natrio druska ir polivinilo alkoholis, plastifikatorius 1,2-propandiolis (kiekis 2 g arba 2,5 g) ir kaip modelinė vaistinė medžiaga – lidokaino hidrochloridas. Plėvelės gaminamos tirpiklio liejimo metodu. Buvo vertinamos pagamintų plėvelių mechaninės savybės (plyšimo jėga ir lipnumas). Lidokaino hidrochlorido atpalaidavimas atliekamas naudojant *Franz* tipo vertikalias difuzines celes ir gautus mėginius analizuojant ultra efektyvios skysčių chromatografijos metodu.

Rezultatai. Plėvelių be lidokaino hidrochlorido lipnumas buvo 0,494–0,517 N. O pridėjus vaistinę medžiagą lipnumas sumažėjo nuo 1,1 iki 1,6 karto ir šis skirtumas yra statistiškai reikšmingas ($p<0,05$). Nustačius kontrolinių plėvelių plyšimo jėgą pastebėta, kad vaistinės medžiagos pridėjimas sumažino plyšimo jėgą 1,2 karto, tačiau šis skirtumas nėra statistiškai reikšmingas ($p>0,05$). *In vitro* atpalaidavimo rezultatai parodė, kad didžiausias lidokaino hidrochlorido srautas (311–390 $\mu g/cm^2$) buvo po 15 min. Toliau atpalaidavimo srautas lėtėjo, o po 120 min abiejų plėvelių formuluotės atpalaidavo 1260–1327 $\mu g/cm^2$. Statistiškai reikšmingo skirtumo tarp dviejų skirtingų plėvelės formuluočių nebuvo nustatyta ($p>0,05$).

Išvados. Pasirinktos plėvelių formuluotės pasižymėjo tinkamomis mechaninėmis savybėmis ir leido efektyviai atpalaiduoti lidokaino hidrochloridą iš polimerinės plėvelės. Plėvelės yra tinkamos naudoti neilgoms anestezijos procedūroms.

Literatūros sąrašas

1. S. Karki ir kiti // Thin Films as an Emerging Platform for Drug Delivery, Asian Journal of Pharmceutical Sciences, 2016, 11, 559-574.
2. M. Pleguezuelos ir kiti // A Novel Lidocaine Hydrochloride Mucoadhesive Films for Periodontal Diseases, *Journal of* Materials Science: Materials in Medicine, 2019, 30, 957-4530.
3. T.S. Gaaz ir kiti // Properties and Applications of Polyvinyl Alcohol, Halloysite Nanotubes and their Nanocomposites, Molecules (Basel, Switzerland), 2015, 20(12), 22833-22847.

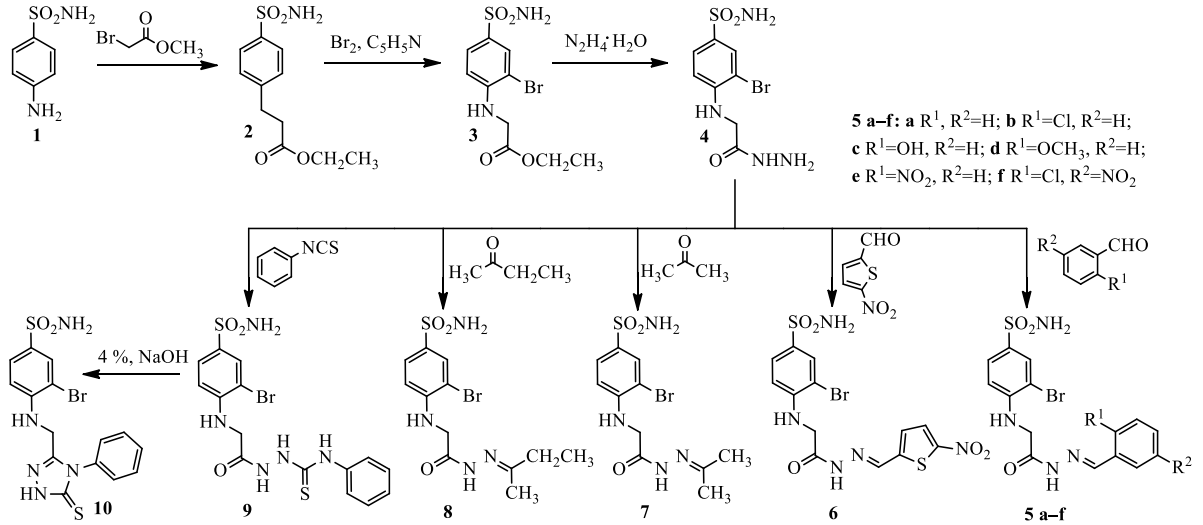
NAUJŲ 2-[(2-BROM-4-SULFAMOILFENIL)]AMINO]ACTO RŪGŠTIES DARINIŲ SINTEZĖ IR TYRIMAS

Liucija Urbelytė*, Birutė Grybaitė, Vytautas Mickevičius

Organinės Chemijos Katedra, Kauno Technologijų Universitetas, Kaunas, Lietuva
*liucija.urbelyte@ktu.edu

Vis tobulėjančios technologijos didina žmonių ilgaamžiškumą, dėl to kiekvienais metais susiduriama su vis daugiau vėžiu sergančių žmonių. Biologiškai aktyvių junginių paieška tampa neišvengiama kovojant su žmonių mirtingumu. Būtent benzensulfonamidai ir jų darinai pasižymi plačiu veikimo spektru bei efektyviai slopina *in vivo* ir *in vitro* vėžinių ląstelių dalijimąsi [1]. Šio darbo tikslas – susintetinti naujus benzensulfonamidus, turinčius aminoacto rūgšties darinių pakaitus bei ištirti gautų junginių savybes.

Esteris **2** buvo susintetintas sulfanilamidą (**1**) alkilinant metil-2-bromacetatu etanolyje. Šios reakcijos metu taip pat vyksta ir metilesterio peresterinimas etanoliu. Junginys **3** buvo gautas esterį **2** brominant bromu, ledinėje acto rūgštyje, mišinyje esant piridino vandenilio bromidui surišti. Gautasis esteris **3** hidrazinolizės metu šildant jį su hidrazino monohidratu sudarė 3-brom-4[(2-hidrazinil-2-oksoetil)amino]benzensulfonamidą (**4**), kuris buvo panaudotas įvairių hidrazonų ir triazoltiono sintezei. Hidrazonai **5 a–f, 6** susintetinti hidrazidą **4** virinant etanolyje su atitinkamais aldehidais, o hidrazonai **7, 8** – šildant hidrazidą **4** acetone ar metiletilketone. ^{1}H BMR spektrų analizė parodė, kad hidrazonai **5 a–f**, **6** DMSO-d_6 tirpaluose egzistuoja *E/E* ir *Z/E* mišinių, kuriuose vyrauja *E/E* izomeras, pavidalu [2]. Hidrazidui **4** reaguojant su fenilizocianatu metanolyje susidarė hidazinokarbotioamidas **9**, kuris šarminėje terpėje ciklizuotas į triazoltioną **10.**



1 pav. Bendroji aciklinių ir heterociklinių benzensulfonamidų junginių sintezės schema

Gautų junginių struktūra patvirtinta remiantis ^{1}H BMR, ^{13}C BMR, IR spektrų duomenimis.

Literatūros sąrašas

1. P. A. Colinas // Novel sulfonamide compounds for inhibition of metastatic tumor growth, 2013, 23, 761–763.
2. R. R. Samal, V. M. Khedkar, R. R. S. Pissurlenkar at el. // Design, synthesis, structural characterization by IR, ^{1}H, ^{13}C ^{15}N, 2D-NMR, X-Ray diffraction and evaluation of a new class of phenylaminoacetic acid benzylidene hydrazines as pfENR inhibitors, 2013, 81, 715–729.

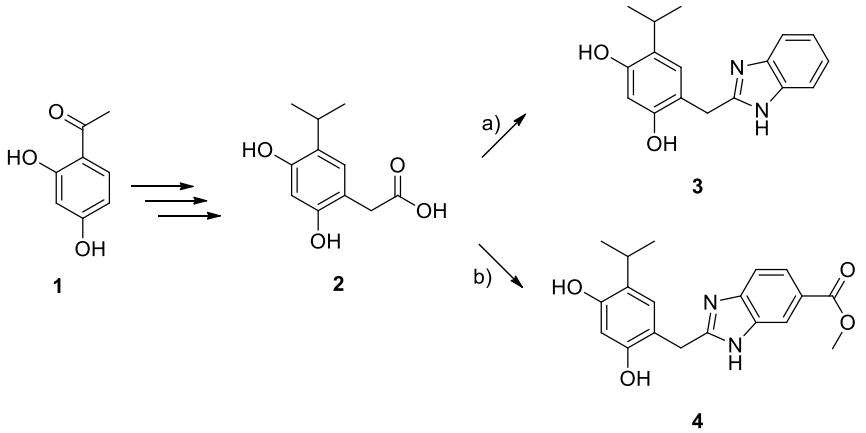
BENZIMIDAZOLŲ DARINIŲ SINTEZĖ HSP90 SLOPIKLIŲ PAIEŠKAI

Lukas Neverdauskas[1*], Paulina Kaziukonytė[1], Algirdas Brukštus[1]

[1] Chemijos ir geomokslų fakultetas, Organinės chemijos katedra, Vilniaus Universitetas, Vilnius, Lietuva
*lukas.neverdauskas@chgf.stud.vu.lt

Terminio šoko baltymai Hsp (*angl. heat shock proteins*) yra atsakingi už baltymų stabilizaciją ląstelėje [1]. Vienas ryškiausių Hsp atstovų – Hsp90, kuris yra atsakingas už ~2% visų ląstelės baltymų stabilizaciją, kuomet ląstelė yra veikiama šiluma, šalčiu, UV spinduliuote [2]. Šio baltymo veikimo principas priklauso nuo jo gebėjimo surišti ir hidrolizuoti ATP, taip pakeičiant baltymo aktyvųjį centrą ir jį supakuojant. Tačiau Hsp90 navikinės ląstelės šio baltymo sintetina per daug, kas gali sukelti nevaldomą mutavusių ląstelių reprodukciją, todėl šio baltymo slopinimas gali būti panaudotas kaip efektyvi strategija vėžio gydymui [1]. Remiantis 2019 metų duomenimis, 18 Hsp90 slopiklių yra klinikinių bandymų stadijoje, iš jų bent trečdalis turi rezorcinolio fragmentą [3]. Tad savo darbe siekiame susintetinti keletą benzimidazolų darinių, turinčių rezorcinolio fragmentą kaip potencialius Hsp90 slopiklius.

Sintezė pradėta iš komerciškai prieinamo 1-(2,4-dihidroksifenil)etenono (**1**) (1 pav.). 2-(2,4-dihidroksi-5-izopropilfenil)acto rūgštis (**2**), nuo kurios sintetinti benzimidazolų dariniai, gauta per 10 stadijų sintezės kelią. Junginio **2** sintezei naudotos benzilgrupės, skirtos apsaugoti hidroksigrupes, taip pat Wittig'o bei Vilsmejerio-Hako reakcijos. Tiksliniai junginiai **3** ir **4** buvo gauti atitinkamus benzen-1,2-diaminus sulydant su fenilacto rūgštimi **2** Vudo lydinio vonelėje.



1 pav. Benzimidazolų darinių sintezės iš 1-(2,4-dihidroksifenil)etenono (**1**) schema. Reagentai ir sąlygos: a) benzen-1,2-diaminas, 3 val 145 °C; b) metil 3,4-diaminobenzenkarboksilatas, 3 val 145 °C.

Tikslinių junginių **3** ir **4** HSP90 slopinimo savybės šiuo metu tiriamos.

Literatūros sąrašas

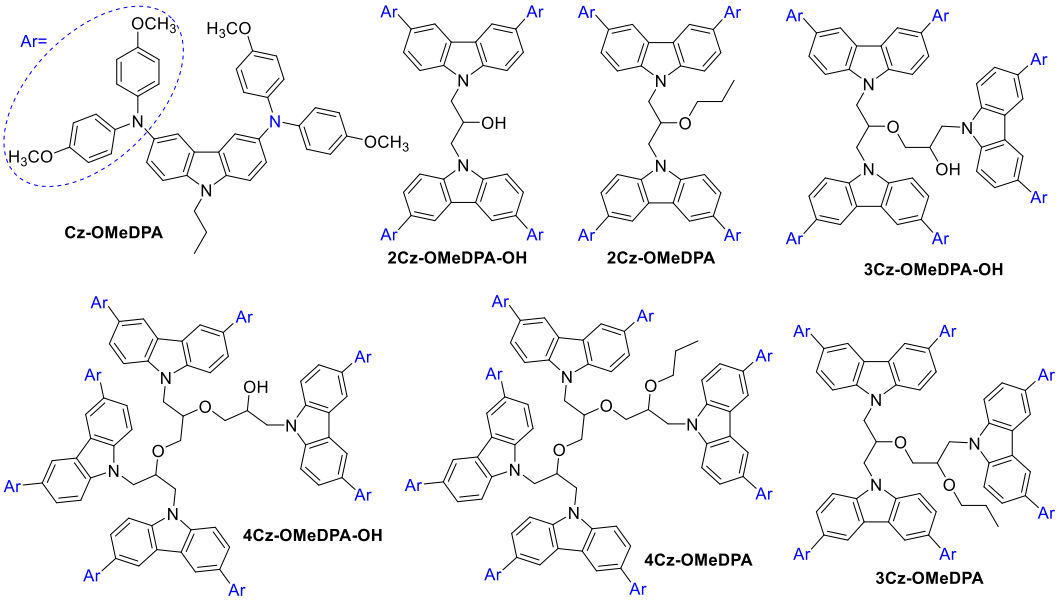
[1] M. Abbasi, H. Sadeghi-Aliabadi, M. Amanlou. Prediction of new Hsp90 inhibitors based on 3,4-isoxazolediamide scaffold using QSAR study, molecular docking and molecular dynamic simulation. *DARU, J. Pharm. Sci.* **2017**, 25 (1), 1–16.
[2] K. Sidera, E. Patsavoudi. HSP90 Inhibitors: Current Development and Potential in Cancer Therapy. *Recent Pat. Anticancer. Drug Discov.* **2013**, 9 (1), 1–20.
[3] Y. Liu, X. Liu, L. Li, R. Dai, M. Shi, H. Xue, Y. Liu, H. Wang. Identification and Structure-Activity Studies of 1,3-Dibenzyl-2-aryl imidazolidines as Novel Hsp90 Inhibitors. *Molecules* **2019**, 24 (11), 1–11.

NAUJŲ ORGANINIŲ PUSLAIDININKIų SU KARBAZOLILO CHROMOFORAIS SINTEZĖ IR SAVYBĖS

Povilas Luižys[1*], Marytė Daškevičienė[1], Vygintas Jankauskas[2], Egidijus Kamarauskas[2]

[1] Organinės chemijos katedra, Kauno technologijos universitetas, Kaunas, Lietuva
[2] Cheminės fizikos institutas, Vilniaus universitetas, Vilnius, Lietuva
**povilas.luizys@ktu.lt*

Dėl gyventojų skaičiaus ir ekonomikos augimo pasaulinis energijos suvartojimas kiekvienais metais sparčiai didėja [1], todėl vis didesnis dėmesys skiriamas atsinaujinantiems energijos šaltiniams. Didžiausią nepanaudotą potencialą iš jų turi saulės energija. Šiuo metu plačiausiai rinkoje paplitę silicio saulės elementai, tačiau dėl didelių gamybos kaštų ieškoma alternatyvų. Viena iš jų yra konstrukcijos paprastumu ir pigiomis žaliavomis išsiskiriančios perovskitinės saulės celės, kurių efektyvumas siekia 25,5 % [2]. Tačiau šios saulės celės turi keletą trūkumų, tokių kaip įrenginio stabilumas ir ilgaamžiškumas. Vienas iš galimų perovskitinių saulės elementų savybių pagerinimo būdų yra skylių transportinio sluoksnio modifikavimas, keičiant tam naudojamo junginio struktūrą. Todėl naujų tinkamų organinių puslaidininkių paieška išlieka labai aktuali.



1 pav. Sintetintų organinių puslaidininkių su karbazolilo chromoforais struktūros.

Šiame darbe pakopinės sintezės būdu buvo išskirti karbazolilo chromoforus turintys organiniai puslaidininkiai perovskitiniams saulės elementams. Naujų junginių struktūra patvirtinta ^{1}H BMR, ^{13}C BMR, IR spektroskopijos metodais. Darbe išskirtų tikslinių junginių terminių savybių rezultatai parodė, kad jie yra molekuliniai stiklai ir yra termiškai stabilūs. Optinių ir elektrinių savybių rezultatai parodė, kad medžiagos pasižymi pakankamomis krūvio transportavimo savybėmis jų panaudojimui saulės elementų gamyboje. Susintetintų naujų organinių puslaidininkių pagrindu sukonstruotų saulės elementų efektyvumas prilygsta saulės elementų, gautų naudojant etaloną Spiro-OMeOTAD, efektyvumui.

Literatūros sąrašas

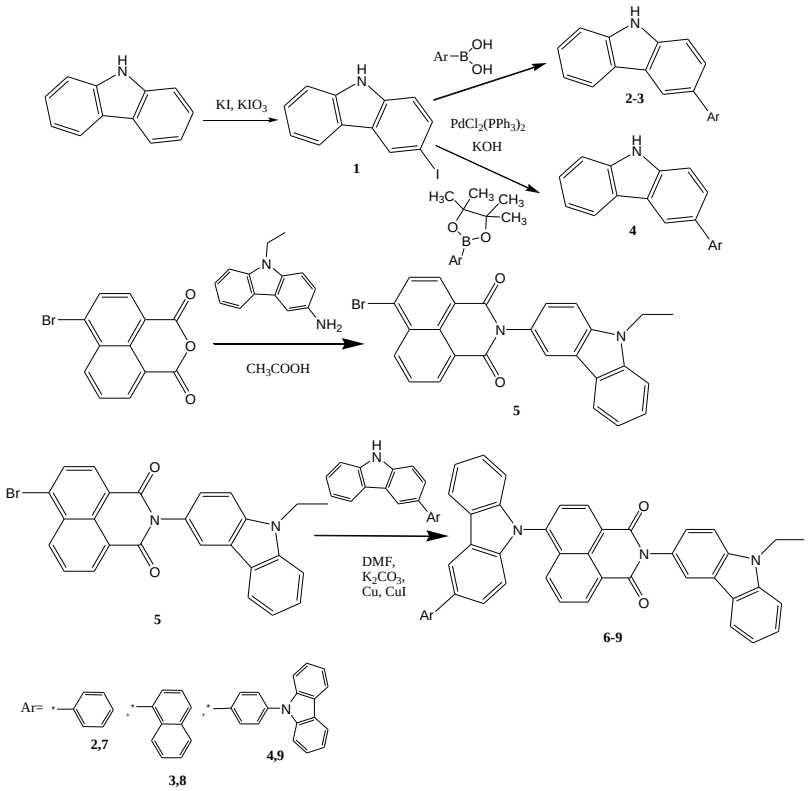
1. Global primary energy consumption by source, https://ourworldindata.org/grapher/global-energy-substitution?time=earliest..latest [žiūrėta: 2021-02-02].
2. Best Research-Cell Efficiency Chart, Photovoltaic Research, NREL, 2021.

NAUJOS STRUKTŪROS TADF EMITERIAI TREČIOS KARTOS ORGANINIAMS ŠVIESTUKAMS

Raminta Beresnevičiūtė[1*], Saulius Grigalevičius[1]

[1] Polimerų chemijos ir technologijos katedra, Kauno Technologijos Universitetas, Kaunas, Lietuva
raminta.beresneviciute@ktu.edu

Šiomis dienomis didelio susidomėjimo sulaukia trečios kartos OLED, kurie pasižymi termiškai aktyvinta uždelstąja fluorescensija [1]. Šis mechanizmas yra dar neseniai atrastas, todėl TADF pasižyminčių medžiagų paieška ir jas naudojančių OLED formavimas yra aktualūs šiuolaikinėje optoelektronikoje [2]. Naujos struktūros emiterių, turinčių 1,8-naftalimido fragmentus sintezė pateikta 1 paveiksle. Junginių efektyvumui nustatyti, juos pritaikant TADF emiteriais, buvo pagaminti OLED prietaisų prototipai.



1 pav. Naujos struktūros TADF emiterių, turinčių 1,8-naftalimido fragmentą, sandara

Iš visų pagamintų prietaisų galima išskirti prototipą, kurio matricoje buvo disperguota 7,5 % masės 9 emiterio. Prietaisas pademonstravo maksimalų 2377 cd/m^2 skaistį, pasiekė 10 cd/A srovės, 9 lm/W energinį ir 2,39 % siekiantį maksimalų išorinį kvantinį efektyvumą. Pagal spalvines koordinates galima matyti, kad mažinant emiterio masės dalį, spalva kito nuo ryškiai žalios iki šviesiai žalios spalvos. Prietaisų skleidžiamos šviesos spalvai įtaką darė matricoje disperguoto emiterio kiekis.

Literatūros sąrašas

1. T. Huang, W. Jiang, L. Duan. J. Mater. Chem. C. 2018, **6**, 5577-5596.
2. B. Wex, B. R. Kaafarani. J. Mater. Chem. C. 2017, **5**, 8622-8653.

Synthesis of divalent organic cations and their application in highly efficient and stable perovskite solar cells

Raminta Skačkauskaitė[1], Kasparas Rakštys[2]

[1] Chemical Technology, Kaunas University of Technology, Kaunas, Lithuania
ramintarame@yahoo.com

Solar cells are electrical devices that convert the energy of sunlight into electricity and they can provide infinite energy. It is predicted that the sun will only cease to exist in 2 billion years, therefore it will most likely be a source for electricity production for an incredibly long time. Furthermore, it is a renewable, environmentally and economy friendly energy. Nowadays, polycrystalline silicon is used to make a vast majority of solar cells as it provides high power conversion efficiency (PCE). However, the materials are bulky, stringent, and require high-priced manufactured pure silicon material. [1]

Other materials could be used and modified to make efficient, durable, yet flexible (that would be able to endure strain without being permanently damaged) and lightweight solar cells. Perovskite-based solar cells (PSCs) are economical and abundant, as well as comparably light and resilient, hence they could be used for mass production and markedly reduce the fabrication costs. The most important issue is that three dimensional (3D) hybrid lead halide perovskite light absorber may have issues to be used industrially due to their low stability and decomposition in humid environment. Due to this fact it is necessary to stabilize the crystal phase of 3D perovskites and this problem could be resolved by introducing new components into the system, a variety of organic cations. [2,3]

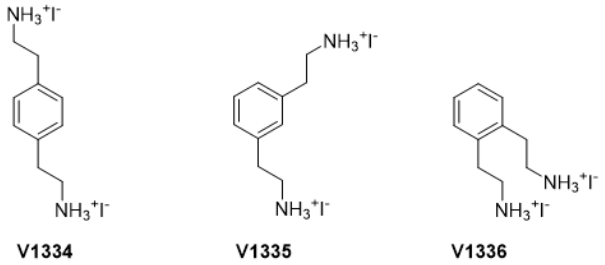


Figure 1. Organic cations that are incorporated in a 2D/3D perovskite to improve moisture stability and power conversion efficiency

3D perovskites decompose in an ambient environment in a very short time, on the other hand, two dimensional (2D) perovskites show a relatively higher moisture resistance, yet low PCE. Therefore, by employing hydrophobic bifunctional organic cations leading to combined 2D/3D perovskite systems it is expected to increase moisture stability and maintain or increase PCE. [2,3]

We acknowledge the funding received from the Research Council of Lithuania (grant no. S-MIP-20-20)

References

1. Sharma, S. and others // Solar Cells: In Research and Applications—A Review. Materials Sciences and Applications, 2015.
2. Li Y. and others // Bifunctional Organic Spacers for Formamidinium-Based Hybrid Dion−Jacobson Two-Dimensional Perovskite Solar Cells, Switzerland, 2019.
3. Garcia-Benito I. and others // Fashioning Fluorous Organic Spacers for Tunable and Stable Layered Hybrid Perovskites, Switzerland, 2018.

KIETIKLIO KIEKIO ĮTAKA ANTIKOROZINIŲ EPOKSIDINIŲ DANGŲ SAVYBĖMS

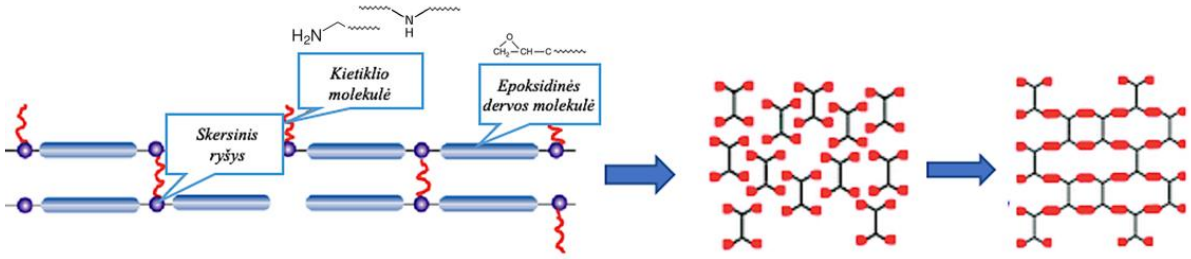
Rūta Kulbokaitė*, Liepa Pastarnokienė, Jūratė Jonikaitė-Švėgždienė, Tatjana Kochanė

VU Chemijos ir geomokslų fakultetas, Naugarduko g. 24, 03225 Vilnius, Lietuva
*kulbrut@gmail.com

Įvadas

Antikorozinės epoksidinės dangos – vienos efektyviausių ir populiariausių apsauginių dangų rinkoje. Jos pasižymi puikiu sukibimu su metaliniais substratais ir suteikia ilgalaikę deramą išvaizdą. Formuluojant dažų kompozicijas ypač svarbu parinkti optimalų epoksidinės dervos ir kietiklio santykį, taip pat naudoti tinkamus specialiuosius priedus. Pasirenkant komponentus ir jų santykius galima kontroliuoti gaunamų dangų fizikines/mechanines savybes: adheziją, elastingumą, kietumą, atsparumą smūgiui, dangų sutinklinimo laipsnį.

Norint aktyvius komponentus atskirti vienus nuo kitų, epoksidinių dažų pramonėje yra naudojamos dvikomponentės sistemos (angl. *2K coatings*), kurias sudaro A ir B dalys. A dalies komponentų pagrindą sudaro epoksidinės dervos, o B dalies – kietikliai, dar vadinami tinklintojais (angl. *curing agents*, *hardeners*). B dalis dažniausiai būna pirminių ir antrinių aminų mišinys kartu su tretiniu aminu, kuris veikia kaip katalizatorius. Sumaišius abi dalis vyksta egzoterminė tinklinimosi reakcija (1 pav.) [1].



1 pav. Epoksidinių dervų tinklinimosi reakcija

Šios poliadicijos reakcijos metu galinės epoksidinių dervų epoksigrupės reaguoja su aminais ir sudaro šakotas, o vėliau trimates struktūras [2]. Kietėjimo procesas trunka nuo kelių iki keliolikos valandų, priklausomai nuo naudojamo kietiklio (-ių). Tinkamas kietiklio bei jo kiekio parinkimas leidžia gauti norimų savybių dangas.

Siekiama, kad formuojantis dangoms neišsiskirtų mažamolekuliai lakieji organiniai junginiai (LOJ) [3], todėl dažų kompozicijose naudojamas ypač mažas tirpiklio kiekis. Taip pat ieškoma kitų alternatyvų, pvz., naudojami reaktyvūs skiedikliai, kurie dalyvauja tinklinimosi reakcijose ir lieka susiformavusioje dangoje. Tai aktualu, nes dažų rinkoje auga saugesnių aplinkai ir žmogui dangų paklausa. Tokių betirpiklių, ar itin mažai tirpiklių turinčių, dažų kompozicijų kūrimas vis dar kelia nemažai iššūkių, nes dažai pasižymi didele klampa. Dėl to svarbu įvertinti klampių dažų atsistatymo (tiksotropinį) efektą – kompozicijos savybę skystėti didinant šlyties greitį (maišant), o ją pašalinus atsistatyti į pradinę būseną. Siekiama sukurti tokias epoksidinių dangų kompozicijas, kurios pramonėje naudojant beorio išpurškimo techniką ant vertikalaus substrato sutirštėtų, nenuvarvėtų ir tolygiai dengtųsi.

Darbo tikslas – įvairiais metodais ištirti itin mažai tirpiklių turinčių dvikomponenčių epoksidinių dangų savybių priklausomybę nuo naudojamo epoksidinės dervos ir kietiklio (-ių) santykio.

Metodikos

A ir B kompozicijų formulavimas

Naudojant dispergatorių *Dispermat CN* paruoštos dvi A dalių kompozicijos (A1 ir A2) bei keturios B dalys (B1-B4). Be epoksidinių dervų į kompozicijų A sudėtį įeina apie 5 % reaktyvaus epoksidinio skiediklio, modifikuotas molis, pigmentai, užpildai ir specialios paskirties priedai (dispergentai, antiputokšliai ir pan.) bei itin mažas tirpiklio kiekis (2 % nuo A dalies). Visų tiriamų dangų B dalį sudarė skystų aminų mišiniai su neorganiniais užpildais arba be jų (B1 – skystų aminų mišinys su neorganiniais užpildais, B2 – skystų aminų mišinys su neorganiniais užpildais ir paviršiaus įtemptį mažinančiu priedu, B3 – skystų aminų mišinys, B4 – skystų aminų mišinys su katalizatoriumi).

A ir B kompozicijų ir gautų dangų tyrimai

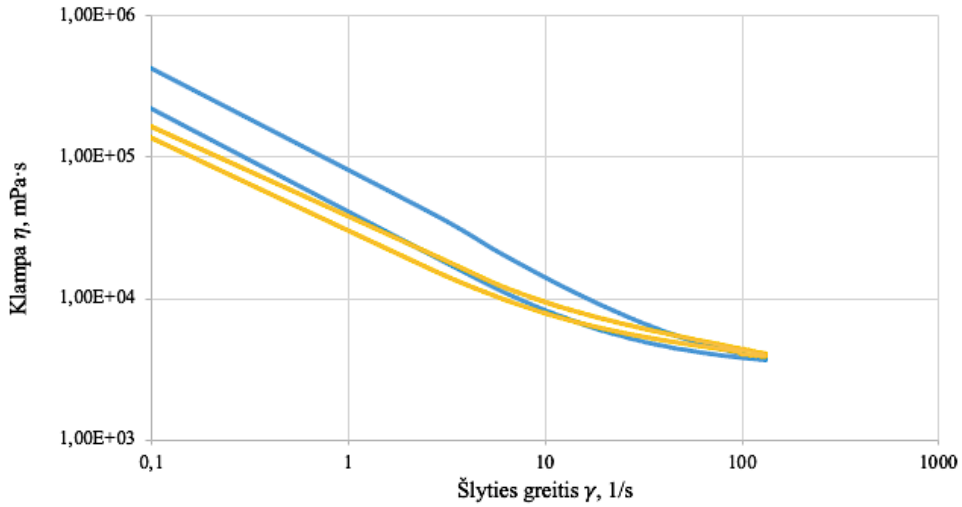
A ir A+B kompozicijų dinaminės klampos kitimo matavimai atlikti naudojant *Anton Paar MCR 302* reometrą. Tiriant A dalies kompozicijas naudota *Flow Curve Up-Down 2* funkcija dinaminei klampai ir tiksotropijai įvertinti. A+B kompozicijoms tirti pasirinkta *3ITT-Rot-Rot-Stop-Rot 1* funkcija.

Dažų atsparumas patakoms įvertintas užnešus juos įvairiais dažų sluoksnio storiais ant lanksčių metalinių plokštelių, naudojant *BYK Byko-drive XL* automatinę padengimo aparatą.

Terminė dangų analizė (DSK) atlikta naudojant diferencinį skenuojamąjį kalorimetrą *Perkin Elmer DSC 8500*. Įvertinta stiklėjimo temperatūra ($T_{st.}$), kuri parodo dangų sutinklinimo laipsnį. Dažų adhezijos su metaliniu substratu jėga nustatyta naudojant *DeFelsko PosiTest AT* matuoklį. Sukietėjusių dangų kietumui įvertinti naudotas *BYK* švytuoklinis kietmatis, kuris paremtas *König* metodu. Sukietėjusių dangų atsparumas nusitrynimui tirtas naudojant *Taber 5135 Abraser* trinties prietaisą. Atsparumo smūgiui tyrimui atlikti naudotas *TQC* tiesioginio smūgio matuoklis.

Rezultatai ir jų aptarimas

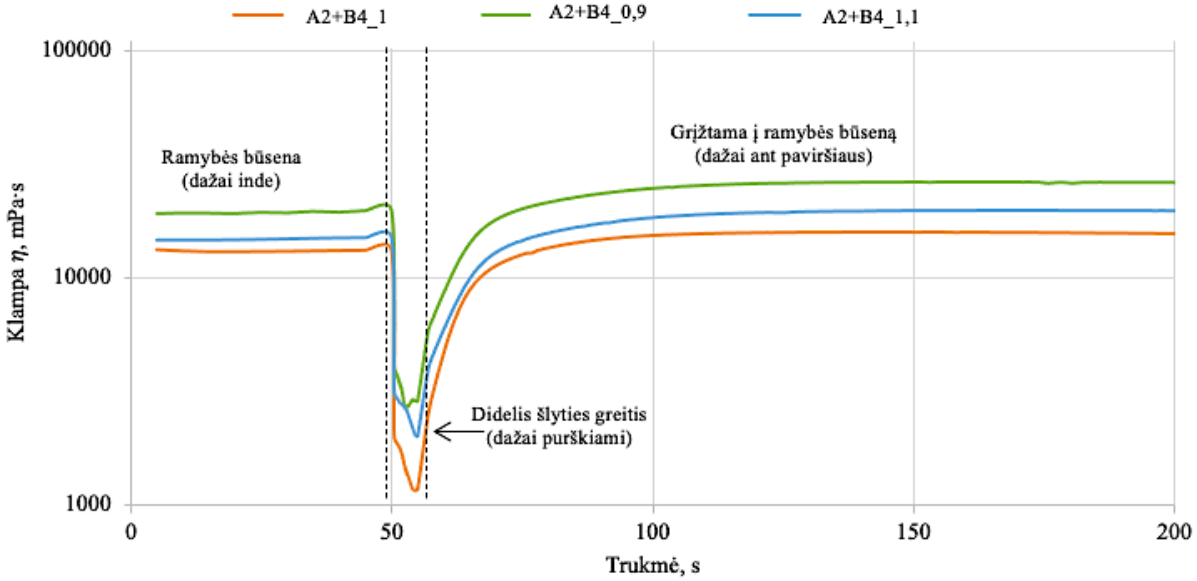
Atlikus A dalies kompozicijų dinaminės klampos priklausomybės nuo šlyties greičio matavimą pastebėta, kad A2 kompozicija, kurioje papildomai buvo naudojamas hidrofobinis priedas, pasižymėjo geresnėmis atsistatymo savybėmis nei A1 (2 pav.).



2 pav. A1 (mėlyna kreivė) ir A2 (geltona kreivė) kompozicijų klampos priklausomybė nuo šlyties greičio

Hidrofobinis priedas lėmė mažesnę pradinę A2 kompozicijos klampą, tad vidinėms dažų struktūroms lengviau atsistatyti. Analizuojant A+B sistemas, naudojamas matavimo metodas

leidžia stebėti realių dažų elgseną trimis etapais: ramybės būsenoje (dažai inde), esant dideliam šlyties greičiui (dažai purškiami arba dengiami voleliu/teptuku) ir sugrįžtant prie ramybės būsenos (dažai ant paviršiaus) (3 pav.).



3 pav. A2+B4 kompozicijos klampos tyrimas, naudojant skirtingą kietiklio kiekį

Ištyrus A2+B4 sistemą, visų [epoksidų]:[aminų] santykių (0,9, 1 ir 1,1) atveju stebimas klampos atsistatymas į šiek tiek didesnę nei pradinę vertę. Išpurškimo technologijoje naudojant tokią dažų kompoziciją bus stebimas tolygesnis padengimas, nes danga ant vertikalaus paviršiaus po purškimo dar labiau sutirštės, nepaliks patakų.

Nustatyta, kad patakoms atspariausi A1+B1 bei A2+B2 kompozicijų dažai, nepriklausomai nuo naudoto kietiklio kiekio (4 pav.). Visais atvejais atsparumas patakoms yra iki 600 µm šlapios dangos storio. Tam įtakos turėjo B1 ir B2 dalių kompozicijose naudoti neorganiniai užpildai bei reologinis priedas.

4 pav. Patakoms atspariausios kompozicijos: A1+B1_0,9; A1+B1_1; A1+B1_1,1

Dangų DSK matavimai parodė, kad nepriklausomai nuo naudojamų [epoksidų]:[aminų] santykių, dangų stiklėjimo temperatūra svyruoja nuo 57,5°C iki 61,9°C. Didžiausia T_{st} nustatyta tiriant A1+B4_1 kompozicijos dangas, kur [epoksidų]:[aminų] santykis 1:1. Tai rodo, kad esant

šiam santykiui, pasiektas didžiausias dangos sutinklinimo laipsnis. A1+B3 kompozicijų dangoms būdinga žemiausia stiklėjimo temperatūra, nes šių kompozicijų B3 dalyje nenaudotas katalizatorius. Dangų formavosi metu pasiektas šiek tiek mažesnis skersinių ryšių tankis, todėl A1+B3_1, A1+B3_0,9, A1+B3_1,1 dangos pasižymėjo elastingumu (mažiausiu kietumu), geru atsparumu smūgiui (staigiai deformacijai).

Mechaniniai dangų tyrimai atlikti joms visiškai sukietėjus (po 7 dienų). Matavimų duomenys pateikti 1 lentelėje. Nustatyta, kad A1+B1 kompozicijų dangos pasižymėjo didžiausiu kietumu, nepriklausomai nuo [epoksidų]:[aminų] santykio. Kuo didesnis dangos kietumas, tuo mažesnis masės pokytis turi būti gaunamas po nusitrynimo. Nors šių kompozicijų dangų kietumas didžiausias, tačiau ir jų masės pokytis nusitrynimo testo metu sąlyginai didelis. A1+B4_1,1 pasižymėjo geriausiu atsparumu nusitrynimui, gautas masės pokytis 99 mg, o kietumas, atsižvelgiant į gautų svyravimų skaičių, vienas mažiausių – 87 osc. Kadangi abiejų kompozicijų A dalys vienodos, analizuojama remiantis B dalių sandara. Dangos, kurioms kietinti naudota B4 kompozicija, pasižymi elastingumu, priešingai nei kietintoms su B1.

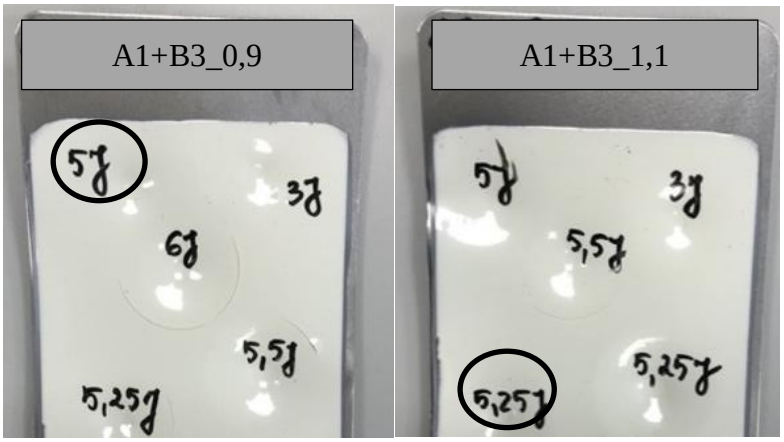
1 lentelė. Kompozicijų ir iš jų gautų dangų mechaninių savybių tyrimų duomenys

Kompozicijos numeris		**Kietumas, osc.**	**Adhezija, MPa**	**Atsparumas smūgiui, J**		**Atsparumas nusitrynimui, mg**	**Patakoms atsparus sluoksnis, µm**
A dalis	B dalis			1 mm plokštelė	Stora plokštelė		
A1	B1_1	104	21,92	3,00	15	120	600
	B1_0,9	102	23,72	3,00	15	126	600
	B1_1,1	103	22,28	3,25	10	128	600
	B2_1	94	18,76	3,25	10	Nelygi danga	600
	B2_0,9	103	22,94	3,50	12	134	600
	B2_1,1	89	17,81	3,75	10	Nelygi danga	600
	B3_1	83	28,82	4,50	10+	153	300
	B3_0,9	80	39,22	5,00	10+	140	400
	B3_1,1	81	36,66	5,25	10+	120	300
	B4_1	104	36,87	3,50	10+	128	300
	B4_0,9	91	37,61	3,50	8	128	350
	B4_1,1	87	41,64	4,50	10+	99	300
A2	B4_1	85	22,13	4,00	11	100	200
	B4_0,9	85	25,64	4,00	6	-	250
	B4_1,1	85	23,58	4,50	8	-	200

Visos A1+B3 ir A1+B4 kompozicijos pasižymėjo gera adhezija su metaliniu paviršiumi. Didžiausios vertės pasiektos A1+B4_1,1 (41,64 MPa) ir A1+B3_0,9 (39,22 MPa) kompozicijų atveju. B3 ir B4 kompozicijose nenaudoti specialieji priedai ir užpildai, jų formuluotes sudaro tik aminai (B3 be katalizatoriaus, B4 – su katalizatoriumi). Tai nulėmė stiprias mechanines/chemines adhezines sąveikas su metaliniu paviršiumi.

Atsparumo staigiai deformacijai tyrimas atliktas ant plonų plokštelių, kurios smūgio metu deformuojasi (šlapios dangos storis 200 µm). Fiksuojama didžiausia smūgio vertė, įskėlusi dangą. Šis tyrimas leidžia įvertinti sukietėjusios dangos molekulių gebėjimą staigiai orientuotis, kai smūgio metu deformuojasi metalinis substratas. Todėl tiriant plonas plokšteles gaunamos mažesnės

atsparumo smūgiui vertės. Įvertinta, kad staigiai deformacijai atspariausios A1+B3_0,9 ir A1+B3_1,1 kompozicijų dangos (ant 1 mm storio plokštelės) (5 pav.).



5 pav. Kompozicijos atspariausios smūgiui (1 mm plokštelė, šlapios dangos storis – 200 µm): a) A1+B3_0,9; b) A1+B3_1,1

A1+B3_0,9 ir A1+B3_1,1 dangos pasižymėjo mažiausiu kietumu, vadinasi ir mažiausiu skersinių ryšių tankiu, tad gautas didžiausias dangų elastingumas. Tiriant dangų atsparumą smūgiui (staigiai deformacijai) ant storų nesideformuojančių metalinių plokštelių nustatytos didesnės vertės, tačiau dėl skirtingų dangų storių sunku objektyviai vertinti jų atsparumą smūgiui.

Išvados

1. Geresnėmis tiksotropinėmis savybėmis pasižymėjo dažai, kurių sudėtyje buvo hidrofobinio priedo. [Epoksidų]:[aminų] santykis turėjo mažai įtakos reologinėms savybėms bei atsparumui patakoms. Patakoms atspariausios dangos gautos naudojant kietiklį, turintį neorganinių medžiagų bei hidrofobinį priedą.
2. Kiečiausios dangos (102-104 osc.) gautos kietiklio B dalyje naudojant neorganinių užpildų turinčią kompoziciją, epoksidinės dervos ir kietiklio santykio įtaka nežymi.
3. Atspariausios smūgiams dangos (5-5,25 J) gautos epoksidinėms dangoms kietinti naudojant skystų aminų mišinį, be specialiųjų priedų ir katalizatoriaus, esant [epoksidų]:[aminų] santykiui 1:0,9 ir 1:1,1.
4. Geriausiu atsparumu nusitrynimui (99 mg) bei adhezija (39,22-41,64 MPa) su metaliniu paviršiumi pasižymėjo danga, kuriai formuoti naudota B dalis su skystų aminų mišiniu ir katalizatoriumi, bet be specialiųjų priedų ir užpildų, esant [epoksidų]:[aminų] santykiui 1:1,1.

Tyrimai finansuoti projekto „Inovatyvios antikorozinės dangos pramoniniams ir transporto įrenginiams bei priemonėms“, Nr. J05-LVPA-K-03-0139 lėšomis.

Literatūros sąrašas

1. Ehlers, J. E., Rondan, N. G., Huynh, L. K., Pham, H., Marks, M., & Truong, T. N. (2007). Theoretical study on mechanisms of the epoxy− amine curing reaction. *Macromolecules*, *40*(12), 4370-4377.
2. Edward, M. P. Epoxy adhesive formulations. *McGrwa-Hill, New York* (2006).
3. Europos Parlamento ir Tarybos direktyva 2004/42/EC (http://publications.europa.eu/resource/cellar/200f0d4f-1aa3-11ea-8c1f-01aa75ed71a1.0001.02/DOC_1).

DVIFAZIŲ GELIŲ SU KARBOMERU IR POLOKSAMERU MODELIAVIMAS IR BIOFARMACINIŲ SAVYBIŲ VERTINIMAS

Simona Misevičiūtė[1*], Agnė Mazurkevičiūtė[2]

[1] Farmacijos fakultetas, Lietuvos sveikatos mokslų universitetas, Kaunas, Lietuva
simona.miseviciute@ktu.edu

Įvadas

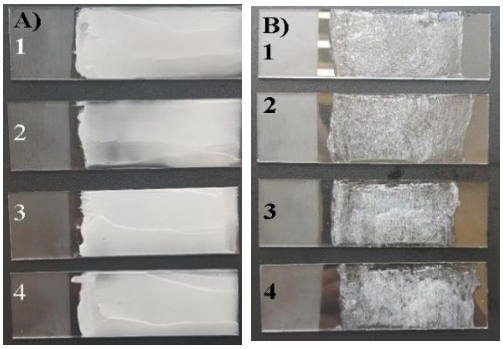
Beveik milijardas žmonių kenčia nuo dermatomikozių ar grybelinės odos, nagų infekcijos. Grybelinės ligos yra itin paplitusios. 2017m. grybelinės odos ligos buvo labiausiai paplitusios odos ligos [1]. Šios ligos dažniausiai gydomos vietinio poveikio preparatais, labai sunkioms ar išplitusioms infekcijoms gydyti gali būti reikalingas ir sisteminis gydymas. Yra daug įvairių vietinio poveikio preparatų, tokių kaip tepalai, kremai, geliai, losjonai [2]. Svarbu, kad vietinio poveikio preparatai ne tik perneštų vaistines medžiagas. Todėl ieškant geresnėmis savybėmis pasižyminčio produkto, buvo sukurti dvifaziai geliai. Dėl dviejų skirtingų prigimties (polinės ir nepolinės) fazių susimaišymo dvifaziai geliai pasižymi savybėmis būdingomis abiem fazėms [3]. Pastaruoju metu dvifaziai geliai yra toliau tiriami, tobulinami ir siekiama juos panaudoti kaip vaistinių medžiagų tiekimo sistemas.

Darbo tikslas – sumodeliuoti dvifazius gelius ir įvertinti gelifikuojančių medžiagų įtaką dvifazių gelių biofarmacinėms savybėms.

Rezultatai ir jų aptarimas

Dvifazių gelių paruošimas

Hidrogelio gamybai pasirinktas karbomeras ir poloksameras. Hidrogeliai su karbomeru buvo pagamintas 1% koncentracijos. Pagamintas hidrogelis buvo skaidrus ir bespalvis. Į šį hidrogelį įterpus 96 laipsnių etanolyje ištirpintą ciklopirokso olaminą, hidrogelis tapo neskaidrus, balkšvo atspalvio. Hidrogelis su poloksameru buvo pagamintas 25% koncentracijos. Šis hidrogelis buvo skaidrus ir bespalvis. Žemoje temperatūroje ištirpinus poloksimerą buvo įmaišyta vaistinė medžiaga, ciklopirokso olaminas. Ciklopirokso olamino pridėjimas neturėjo įtakos hidrogelio išvaizdos pokyčiams. Vėliau gauti hidrogeliai tinkamais santykiais sumaišomi su oleogeliu. Buvo



1 pav. A – Dvifaziai geliai su pramoniniu oleogeliu ir poloksameru. B – dvifaziai geliai su pramoniniu oleogeliu ir karbomeru. (1 – gelyje yra 10% oleogelio; 2 – gelyje yra 20% oleogelio; 3 – gelyje yra 30% oleogelio; 4 – gelyje yra 40% oleogelio)

pasirinkta pagaminti 10%, 20%, 30%, 40% dvifazius gelius su pramoniniu geliu. Gauti dvifaziai

geliai su poloksameru buvo neskaidrūs, baltos spalvos, vienalyčiai, lengvai tepėsi. Dvifaziai geliai su karbomeru buvo skaidresni, turėjo balkšva atspalvį, vienalyčiai, lengvai tepėsi (1 pav.).

Reologiniai gelių tyrimai

Dvifazių gelių reologinės savybės nustatytos 4, 25, 32 ir 37°C temperatūrose. Atlikus tekėjimo kreivės testą, apskaičiuoti reologiniai dydžiai (tekėjimo indeksas ir konsistencijos koeficientas) pateikti lentelėse.

1 lentelė. Tekėjimo kreivės testo rezultatai

Dvifazis gelis 10% su pramoniniu oleogeliu (F1-P)				
Temperatūra	4°C	22°C	32°C	37°C
K	141,07	141,75	140,98	135,10
n	0,23	0,20	0,19	0,19

2 lentelė. Tekėjimo kreivės testo rezultatai

Dvifazis gelis 20% su pramoniniu oleogeliu (F2-P)				
Temperatūra	4°C	22°C	32°C	37°C
K	153,53	141,29	140,37	130,60
n	0,23	0,21	0,20	0,19

3 lentelė. Tekėjimo kreivės testo rezultatai

Dvifazis gelis 30% su pramoniniu oleogeliu (F3-P)				
Temperatūra	4°C	22°C	32°C	37°C
K	141,89	135,22	124,14	123,02
n	0,25	0,22	0,22	0,20

4 lentelė. Tekėjimo kreivės testo rezultatai

Dvifazis gelis 40% su pramoniniu oleogeliu (F4-P)				
Temperatūra	4°C	22°C	32°C	37°C
K	144,81	129,98	117,21	113,11
n	0,24	0,24	0,23	0,22

Konsistencijos koeficientas parodo sistemos klampą. Didėjant oleogelio kiekiui dvifazių gelių su pramoniniu geliu konsistencijos koeficiento K reikšmingas pokytis nenustatytas ($p > 0,05$). Tekėjimo indeksas n parodo, kad geliai yra labiau gimininingi neniutoniniams skysčiams. Didėjant pramoninio oleogelio kiekiui tekėjimo indekso pokytis yra statistiškai nereikšmingas ($p > 0,05$).

4 lentelė. Tekėjimo kreivės testo rezultatai

Dvifazis gelis 10% su pramoniniu oleogeliu (F1-P) +vaistinė medžiaga				
Temperatūra	4°C	22°C	32°C	37°C
K	171,24±4,63	159,19±6,55	148,20±1,68	153,98±2,87
n	0,23±0,00	0,22±0,01	0,20±0,01	0,19±0,00

5 lentelė. Tekėjimo kreivės testo rezultatai

Dvifazis gelis 20% su pramoniniu oleogeliu (F2-P) +vaistinė medžiaga				
Temperatūra	4°C	22°C	32°C	37°C
K	170,34±2,91	156,51±2,58	146,57±2,92	147,07±5,26
n	0,24±0,01	0,22±0,00	0,22±0,01	0,20±0,00

6 lentelė. Tekėjimo kreivės testo rezultatai

Dvifazis gelis 30% su pramoniniu oleogeliu (F3-P) +vaistinė medžiaga				
Temperatūra	4°C	22°C	32°C	37°C
K	181,16±8,61	152,32±5,14	136,14±0,60	136,31±2,80
n	0,24±0,01	0,23±0,01	0,24±0,01	0,22±0,00

7 lentelė. Tekėjimo kreivės testo rezultatai

Dvifazis gelis 40% su pramoniniu oleogeliu (F4-P) +vaistinė medžiaga				
Temperatūra	4°C	22°C	32°C	37°C
K	185,57±5,41	149,32±2,01	129,76±2,83	120,04±6,38
n	0,23±0,02	0,25±0,01	0,25±0,00	0,25±0,01

Dvifazių gelių su pramoninu oleogeliu ir vaistine medžiaga konsistencijos koeficientas K mažėja didėjant temperatūrai. Šis pokytis yra statistiškai reikšmingas ($p<0,05$). Didžiausiu konsistencijos koeficientu K geliai pasižymėjo 4°C temperatūroje. Kuo n yra artimesnis 1, tuo sistema panašesnė į niutoninius skysčius. Keliant temperatūrą tekėjimo indekso n reikšmingas pokytis nenustatytas ($p>0,05$). Keičiant pramoninio oleogelio kiekį konsistencijos koeficientas K keičiasi nežymiai ($p>0,05$). Tekėjimo indeksas n parodo, kad geliai yra gimininginiai neniutoniniams skysčiams. Mažėjant oleogelio kiekiui tekėjimo indeksas n statistiškai reikšmingai mažėja ($p<0,05$). Todėl galime daryti išvadą, kad gimininginumas niutoniniams skysčiams mažėja mažėjant oleogelio kiekiui. Iš pateiktų duomenų lentelėse matome, kad didėjant temperatūrai konsistencijos koeficientas K mažėja. Iš gautų rezultatų galime teigti, kad dvifazių gelių klampa mažėja didėjant temperatūrai. Klampai įtaką darė ir vaistinė medžiaga. Dvifaziai geliai be vaistinės medžiagos pasižymėjo mažesne klampa nei su vaistine medžiaga. Dvifazio gelio 10% su pramoniniu geliu ir ciklopirokso olaminu klampa 22 °C temperatūroje nustatyta, kad yra lygi 100%, o dvifazio gelio be ciklopirokso olamino ji sumažėjo iki 89%. Galime teigti, kad vaistinė medžiaga – ciklopiroksas olaminas – padidina dvifazių gelių klampą. Tekėjimo indeksas n parodo sistemų panašumą į niutoninius skysčius.

8 lentelė. Tekėjimo kreivės testo rezultatai

Dvifazis gelis 30% su pramoniniu oleogeliu ir poloksameru (FP3-P) + vaistinė medžiaga				
Temperatūra	4°C	22°C	32°C	37°C
K	4,94±0,52	346,53±9,41	344,54±6,95	335,25±3,12
n	0,14±0,05	0,12±0,01	0,10±0,01	0,07±0,0

9 lentelė. Tekėjimo kreivės testo rezultatai

Dvifazis gelis 40% su pramoniniu oleogeliu ir poloksameru (FP4-P) + vaistinė medžiaga				
Temperatūra	4°C	22°C	32°C	37°C
K	7,38±2,01	305,81±5,2	271,54±8,68	262,58±14,0
n	0,02±0,23	0,18±0,00	0,18±0,02	0,14±0,02

10 lentelė. Tekėjimo kreivės testo rezultatai

Dvifazis gelis 20% su pramoniniu oleogeliu ir poloksameru (FP2-P) + vaistinė medžiaga				
Temperatūra	4°C	22°C	32°C	37°C
K	3,02±2,76	332,09±13,31	380,91±7,11	395,77±23,40
n	0,60±0,27	0,10±0,01	0,07±0,01	0,05±0,00

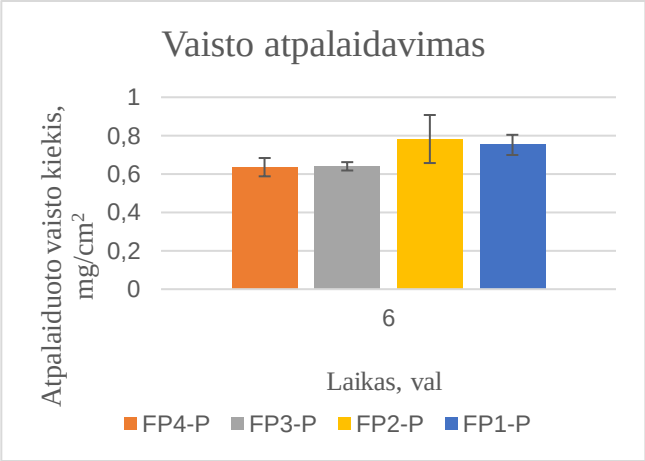
11 lentelė. Tekėjimo kreivės testo rezultatai

Dvifazis gelis 10% su pramoniniu oleogeliu ir poloksameru (FP1-P) + vaistinė medžiaga				
Temperatūra	4°C	22°C	32°C	37°C
K	0,76±0,42	385,56±14,00	461,61±21,98	434,94±25,30
n	1,07±0,47	0,05±0,01	0,04±0,00	0,03±0,01

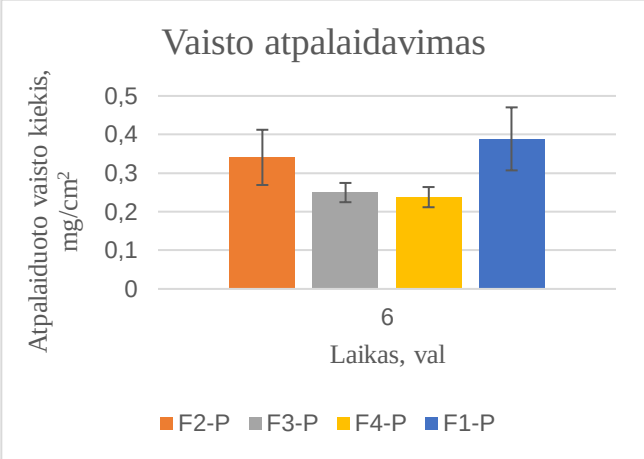
Dvifazių gelių su pramoniniu oleogeliu ir poloksameru konsistencijos koeficientas buvo mažiausias 4°C temperatūroje. Kadangi poloksameras žemėjant temperatūrai skystėja, todėl buvo užfiksuoti tokie rezultatai. Šioje temperatūroje mažiausias konsistencijos koeficientas K (0,76±0,42 $Pa \cdot s^n$) buvo nustatytas formuluotės FP1-P. Keliant temperatūrą iki 32°C šių formuluočių konsistencijos koeficientas K statistiškai reikšmingai didėjo. FP1-P formuluotė taip pat pasižymėjo didžiausiu konsistencijos koeficientu K likusiose temperatūrose. Keičiant oleogelio koncentraciją nuo 10% iki 40% konsistencijos koeficientas K kito nežymiai ($p>0,05$). Tekėjimo indeksas n parodo, kad geliai yra gimininingi neniutoniniams skysčiams. Jis statistiškai reikšmingai ($p<0,05$) didėja mažėjant temperatūrai Tačiau didėjant oleogelio kiekiui tekėjimo indekso n pokytis yra statistiškai nereikšmingas ($p<0,05$).

Vaisto atpalaidavimas

Siekiant įvertinti sumodeliuotus dvifazius gelius, buvo atlikti vaistinės medžiagos atpalaidavimo in vitro tyrimai. Gauti rezultatai pateikiami žemiau esančiuose grafikuose (2 ir 3 pav). Buvo vertinamas vaisto (ciklopirokso olamino) atsipalaidavimas iš dvifazių gelių, norint nustatyti oleogelio koncentracijos ir hidrogelio įtaką vaisto atsipalaidavimui.



2 pav. Vaisto atpalaidavimas iš dvifazių gelių su poloksameru ir pramoniniu oleogeliu



3 pav. Vaisto atpalaidavimas iš dvifazių gelių su karbomeru ir pramoniniu oleogeliu

2 ir 3 paveiksluose pateikiami vaisto atpalaidavimo rezultatai gauti po 6 valandų. Iš gautų rezultatų matome, kad dvifaziai geliai su poloksameru vaistinę medžiagą atpalaidavo geriau nei dvifaziai geliai su karbomeru. Šių dvifazių gelių vaistinės medžiagos atpalaidavimo rezultatai parodo, kad didėjant didėjant oleogelio kiekiui vaisto atpalaidavimas mažėja.

Išvados

1. Suformuluoti stabilūs, homogeniški dvifaziai geliai su dviem skirtingais hidrogeliais.
2. Reologiniais tyrimais patvirtinta, kad hidrogelis turi įtakos gelių reologinėms savybėms. Nustatyta, kad temperatūros pokyčiai daro įtaką dvifazių gelių tiek su karbomeru tiek su poloksameru konsistencijos koeficientui K. Temperatūros pokyčiai taip pat veikia dvifazių gelių su poloksameru tekėjimo indeksą n, keliant temperatūrą tekėjimo indeksas n mažėja. Oleogelio kiekio pokyčiai reikšmingo pokyčių nedaro.
3. Vaisto atpalaidavimo tyrimais buvo patvirtinta, kad hidrogelis, jo kiekis turi įtakos vaisto atpalaidavimui iš formuluotės. Daugiau vaistinės medžiagos atpalaidavo formuluotės su poloksameru.

Literatūros sąrašas

1. URBAN, K., et al. The Global, Regional, and National Burden of Fungal Skin Diseases in 195 Countries and Territories: A Cross-Sectional Analysis from the Global Burden of Disease Study 2017. JAAD International, March 2021, 2021, vol. 2. pp. 22 ISSN 2666-3287. DOI https://doi.org/10.1016/j.jdin.2020.10.003.

2. Durdu, Murat & Ilkit, Macit & Tamadon, Yalda & Tolooe, Ali & Rafati, Haleh & Seyedmousavi, Seyedmojtaba. Topical and Systemic Antifungals in Dermatology Practice. Expert Review of Clinical Pharmacology. 10., 2016.

3. SHAKEEL, A., et al. Key Characteristics and Modelling of Bigels Systems: A Review. , April 2019, ISBN 0928-4931. DOI https://doi.org/10.1016/j.msec.2018.12.075.

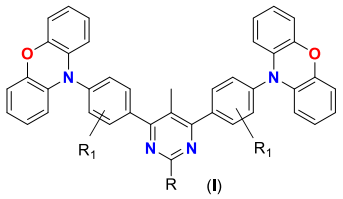
SYNTHESIS AND OPTICAL PROPERTIES OF 4,6-DI[4-(10-PHENOXAZINYL)PHENYL]-5-METHYLPYRIMIDINES

Toma Šapalaitė[1*], Irina Fiodorova[1], Rokas Skaisgiris[2], Tomas Serevičius[2], Sigitas Tumkevičius[1]

[1] Institute of Chemistry, Faculty of Chemistry and Geosciences, Vilnius University, Naugarduko 24, 03225 Vilnius, Lithuania
[2] Institute of Photonics and Nanotechnology, Faculty of Physics, Vilnius University, Sauletekio 3, 10257 Vilnius, Lithuania
*toma.sapalaite123@gmail.com

Thermally activated delayed fluorescence (TADF) is an attractive way to achieve 100% internal fluorescence quantum yield without involving any expensive heavy atoms by converting all excitations to singlet ones by thermal activation [1]. Usually, this is achieved by constructing TADF molecules with electron-donating (D) and –accepting (A) fragments, decreasing the spatial overlap of electron density distribution in highest occupied molecular orbital (HOMO) and lowest unoccupied molecular orbitals (LUMO). This results in narrowing the singlet-triplet energy gap (ΔE_{ST}) up to values, comparable to thermal energy at room temperature [1, 2]. Recently, compounds containing pyrimidine heterocycle as an A unit and phenoxazine moiety as a D unit have been demonstrated to be efficient TADF materials for OLED application [3].

Seeing the potential of phenoxazine-pyrimidine pair for achieving efficient TADF, the aim of the present work was design, synthesis and photophysical characterization of some novel phenoxazine-pyrimidine conjugates with different substituents in the 2nd position of pyrimidine ring and with or without methyl groups in a phenyl spacer (Figure 1).



(I)

R = SMe, SO_2Me, 4-BrC_6H_4, 4-$MeOC_6H_4$;
R_1 = H, Me

Fig. 1. General structure of phenoxazine-pyrimidine emitters

Synthesis of the target compounds **I** and some intermediates was accomplished starting from easily accessible halopyrimidine derivatives by a combination of Buchwald-Hartwig, Suzuki-Miyaura and Liebeskind-Srogl palladium-catalyzed cross-coupling reactions. Optical properties of the synthesized materials **2a-d** were assessed by DFT calculations and investigated by absorption, time-integrated and time-resolved fluorescence spectroscopies, fluorescence quantum yield and lifetime measurements.

References

1. H. Uoyama, K. Goushi, K. Shizu, H. Nomura, C. Adachi // Nature. 2012, **492**. 234–238.
2. M. K. Etherington, J. Gibson, H. F. Higginbotham, T. J. Penfold, A. P. Monkman // Nat. Commun., 2016, **7**, 13680.
3. T. Serevicius, R. Skaisgiris, J. Dodonova, L. Jagintavicius, D. Banevicius, K. Kazlauskas, S. Tumkevicius and S. Jursenas // ACS Appl. Mater. Interfaces, 2020, **12**, 10727–10736.

KRAKMOLO MODIFIKUOTO ACTO RŪGŠTIES AR/IR OKTENILSUKCINO RŪGŠTIES ANHIDRIDAIS SAVYBĖS

Ugnė Naruševičiūtė*, Laura Pečiulytė

[1] Polimerų chemijos ir technologijos katedra, Kauno technologijos universitetas, Kaunas, Lietuva
ugne.naruseviciute@ktu.edu

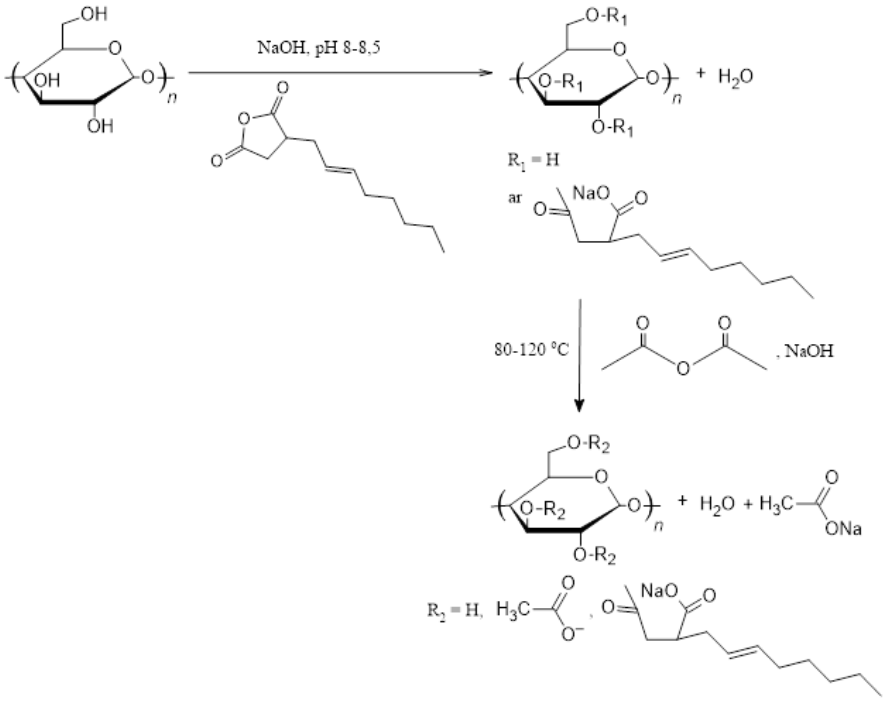
Įvadas

Didelis sintetinių plastikų naudojimas kelia susirūpinimą visame pasaulyje dėl didžiulių atliekų kiekių kurioms suirti reikalia daugybės metų. Kasmet europiečiai išmeta apie 26 mln. tonų plastiko atliekų ir tik mažiau nei 30 proc. jų surenkama perdirbti, o likę 70 proc. plastiko atliekų atsiduria sąvartynuose, sudeginama arba iš viso nesurenkama ir patenka į aplinką. 2018 m. gruodžio mėn. EP ir ES Tarybos atstovai pasiekė susitarimą dėl pasiūlymo uždrausti tam tikrus vienkartinius plastikinius gaminius, tokius kaip stalo įrankiai, lėkštės, gėrimų šiaudeliai – jie turės būti gaminami iš tvaresnių medžiagų [1]. Šiems gaminiams pastaruoju metu plačiausiai naudoja alternatyva yra polipieno rūgšties plastikai [2]. Tačiau, kad šis plastikas suirtų reikalingos specialios kompostavimo sąlygos, o jei jis nesurenkamas kompostavimui, jis tampa tokia pačia atieka kaip ir įprastinis plastikas. Ieškant kitų alternatyvų tokiems sintetiniams plastikams vis didesnio dėmesio susilaukia iš atsinaujinančių šaltinių gaunami biopolimerai ir vienas iš tokių yra krakmolas [3]. Tačiau krakmolas nėra tinkamas perdirbti termoplastikams taikomais metodais, o ir dėl savo hidrofiliškumo nėra atsparus vandens poveikiui, kuo pasižymi sintetiniai plastikai. Didelis vandenilinių ryšių kiekis tarp krakmolo makromolekulių, bei pačių makromolekulių viduje lemia aukštą krakmolo stiklėjimo temperatūrą, t.y. kaitinant krakmolas pirmiau pradeda destruguoti nei fiksuojama stiklėjimo temperatūra. Sumažinus šią sąveiką sumažėja ir krakmolo stiklėjimo temperatūra. Vienas iš aktyviai tyrinėjamų vandenilinių ryšių sumažinimo būdų yra krakmolo plastifikavimas vandeniu, gliceroliu, glikoliais ir panašiais mažamolekuliais junginiais, bet taip gauto termoplastinio krakmolo didžiausias minusas yra ilgainiui vykstanti retrogradacija [4–5]. O cheminis krakmolo modifikavimas ne tik būdas sumažinti vandenilinių ryšių kiekį, bet ir išvengti retrogradacijos daromo negiamo poveikio produkto savybėms.

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

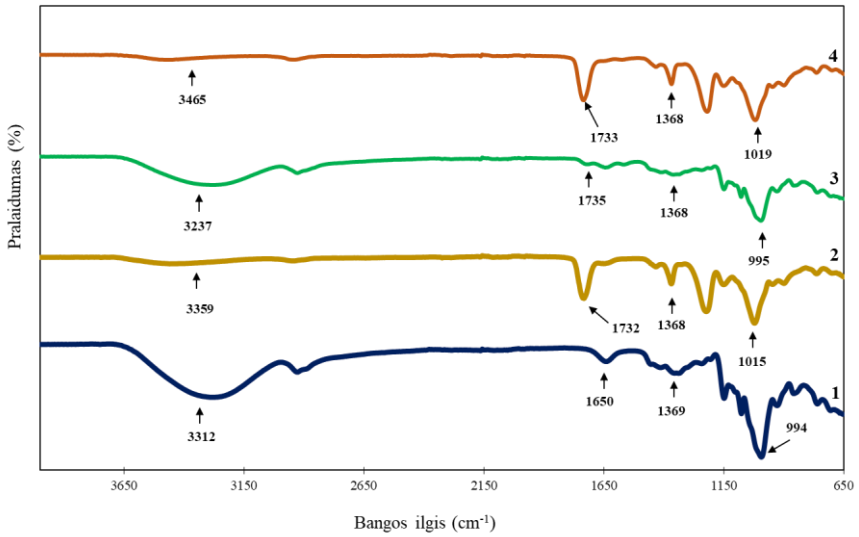
Rezultatai ir jų aptarimas

Krakmolo acetatas ir/ar oktenilsukcinatas gauti krakmolo esterinimo su acto rūgšties (Ac) bei oktenilsukcino rūgšties anhidridais (OSA) reakcijos metu. Krakmolo acetatas natrio oktenilsukcinatas gautas dviem stadijom, sintezės schema pateikta 1 pav. Pirmoje stadijoje atliktas krakmolo esterinimas oktenilsukcino rūgšties anhidridu kambario temperatūroje, dalyvaujant NaOH. Reakcijos metu pH buvo palaikomas nuo 8 iki 8,5 lašinant 3% NaOH, kad būtų sumažinamas kiekis nepageidaujamų šalutinių reakcijų ir išvengta krakmolo kleisterizacijos. Antrame etape susintetintas krakmolo natrio oktetilsukcinatas modifikuotas acto rūgšties anhidridu dalyvaujant katalizatoriui NaOH 80–120 °C temperatūroje. O darinių pakeitimo laipsnis (PL) buvo reguliuojamas keičiant reakcijos temperatūrą ir trukmę. Krakmolo oktenilsukcinato PL svyravo nuo 0,009 iki 0,07, o acetato 0,3–2,6.



1 pav. Krakmolo acetato natrio oktenilsukcinato sintezės schema

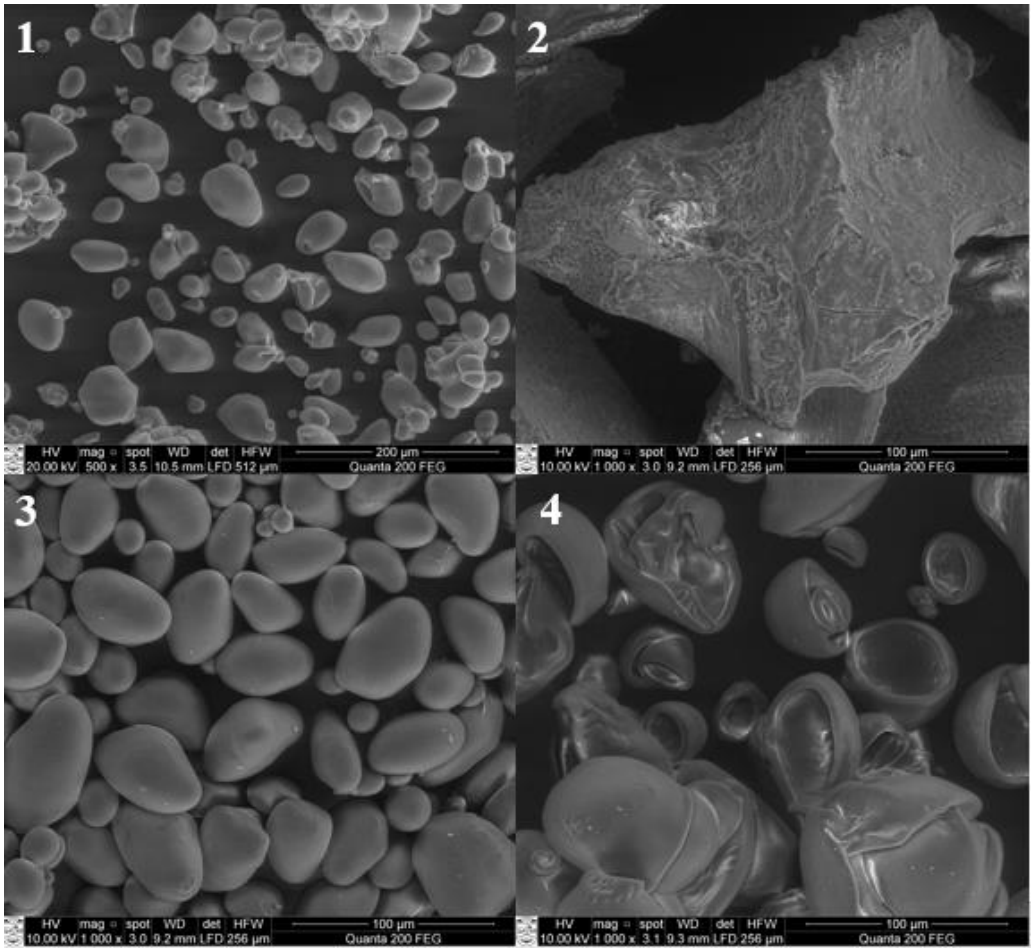
Krakmolo modifikavimo faktą patvirtina ir 2 paveiksle pateikti gamtinio krakmolo, krakmolo acetato, krakmolo natrio oktenilsukcinato ir krakmolo acetato oktenilsukcinato FTIR spektrai. Kaip matyti iš 2 pav. krakmolo esteriams būdinga absorbcijos smailė atsiranda ties 1732 cm^{-1}, o OH grupei būdingos smailės ties 3312–3365 cm^{-1} sritimi intensyvumas sumažėja.



2 pav. FTIR spektrai: gamtinio bulvių krakmolo (1), krakmolo acetato, kurio PL – 2,6 (2), krakmolo natrio oktenilsukcinato, kurio PL – 0,009 (3), krakmolo acetato oktenilsukcinato, kurio PL – $0{,}06_{OSA}/1{,}68_{Ac}$ (4)

3 paveiksle pateiktos gamtinio ir modifikuoto krakmolo SEM nuotraukos. Gamtinio bulvių krakmolo granulės ovalios (3 pav. 1), oktenilsukcino rūgšties anhidridu modifikuoto krakmolo granulių (3 pav. 3) paviršius šiek tiek pakitęs lyginant su gamtinio bulvių krakmolo, bet granulės

išlikę, tai yra dėl to, kad reakcija vyko žemoje temperatūroje, o pakeitimo laipsnis nedidelis. Visiškai kitaip atrodo didelio PL krakmolo acetatas (3 pav. 2), granulių struktūra yra visiškai suardyta, greičiausiai dėl to, kad acto rūgšties anhidridas jungėsi ne tik granulių paviršiuje, bet ir skverbėsi į gilesnius sluoksnius ir taip suardydamas granules. Įdomus efektas pastebėtas, kad krakmolo oktenilsukcinatą acetilinant granulės deformuojasi, bet nesulimpa į vientisą gabalą (3 pav. 4), nors pakeitimo laipsnis ir gaunamas panašus kaip krakmolo acetato. Tai galėtų būti dėl to, kad prie krakmolo prijungto oktenilsukcinato ilgos alifatinės grandinėlės atstumia vandenį ir dėl to granulės nesulimpa į vieną visumą, tik deformuojasi.



3 pav. Gamtinio bulvių krakmolo (1), krakmolo acetato, kurio PL – 1,67 (2), krakmolo natrio oktenilsukcinato, kurio PL – 0,08 (3), krakmolo acetato oktenilsukcinato, kurio PL – $0{,}06_{OSA}/1{,}68_{Ac}$ (4) SEM nuotraukos

Krakmolo darinių hidrofobiškumas įvertintas išmatuojant jų, suspaustų į tabletes, vilgymo vandeniu kampą. Iš tyrimų rezultatų (1 lentelė 1–9 eilutės) matyti, kad didėjant krakmolo PL vilgymo kampas didėja, t.y. gaunamas hidrofobiškesnis produktas. Taip yra todėl, kad didėjant acetilinimo laipsniui mažėja laisvų OH grupių kiekis, ir dėl to padidėja medžiagos hidrofobiškumas. Oktenilsukcino rūgšties anhidridu modifikuojant krakmolą vilgymo kampo vertės pasiekia 90° kai PL tik 0,07 (1 lentelė 15 eilutė), o krakmolo acetato atveju tokia pat vilgymo kampo vertė gaunama tik pasiekus PL = 2,6 (1 lentelė 9 eilutė). Dvigubai modifikuoto krakmolo iki PL_{Ac}= 0,53 hidrofobiškumas netgi gaunamas mažesnis nei tik oktenilsukcino rūgšties anhidridu modifikuoto krakmolo (PL = 0,06), bet esant didesniems PL hidrofobiškumas gaunamas didesnis.

1 lentelė. Modifikatoriaus ir pakeitimo laipsnio įtaka krakmolo darinių hidrofobiškumui

Eil. Nr.	PL_{Ac}	PL_{OSA}	Vilgymo kampas, °
1	0	0	38
2	0,3	0	43
3	0,5	0	65
4	0,8	0	66
5	1,1	0	67
6	1,67	0	68
7	1,88	0	70
8	2,03	0	77
9	2,6	0	88
10	0	0,009	57
11	0	0,022	62
12	0	0,034	64
13	0	0,056	68
14	0	0,06	76
15	0	0,07	89
16	0,03	0,06	44
17	0,44	0,06	56
18	0,53	0,06	64
19	0,8	0,06	71
20	1,04	0,06	74
21	1,23	0,06	78
22	1,32	0,06	82
23	1,48	0,06	83
24	1,58	0,06	84
25	1,68	0,06	88

Siekiant, kad krakmolo dariniai būtų perspektyvūs pakeisti plastikus, jie ne tik turi būti hidrofobiniai, bet ir perdirbami į gaminius įprastais plastikams perdirbimo būdais. Todėl svarbu gauti produktus su reikiamomis terminėmis savybėmis. Tam krakmolo dariniai buvo tirti termogravimetrijos ir diferencinės skenuojančios kalorimetrijos metodais. 2 lentelėje pateiktos skirtingų PL krakmolo darinių destrukcijos ir stiklėjimo temperatūros. Kaip matyti iš 2 lentelėje pateiktų duomenų, krakmolo darinių destrukcijos temperatūros mažesnės nei gamtinio krakmolo kai PL vertės yra nedidelės, o krakmolo acetato kurio PL daugiau nei 0,53 destrukcijos temperatūra netgi padidėja, t.y. gautas darinys yra termiškai stabilesnis nei gamtinis krakmolas. Krakmolo oktenilsukcinatas, kaip ir nemodifikuotas krakmolas stiklėjimo temperatūros neturi, bet gali būti dėl nedidelio pakeitimo laipsnio. Krakmolo acetatui iki PL= 0,43 stiklėjimo temperatūra nefiksuojama, o esant didesnėms PL vertėms stiklėjimo temperatūra jau fiksuojama ir didėja didėjant krakmolo PL. Dviem anhidridais modifikuoto krakmolo stiklėjimo temperatūra fiksuojama jau esant ir nedideliems pakeitimo laipsniams ir nežymiai didėja prijungiant daugiau acto rūgšties anhidrido. O esant krakmolo acetato oktenilsukcinato PL vertėms virš 1 stiklėjimo temperatūros vertės neturi tendencijos didėti didėjant PL vertei. Šiuo atveju stebima stiklėjimo temperatūros priklausomybė nuo destrukcijos temperatūros. Gali būti, kad šiuo atveju stiklėjimo

temperatūros vertę labiau veikia krakmolo darinio molekulinė masė (krakmolo destrukcijos laipsnis dėl kurio sumažėja terminis stabilumas) nei pakeitimo laipsnis.

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

PL_{Ac}	PL_{OSA}	$T_{destrukcijos}$	$T_{stiklėjimo}$
0	0	291 °C	-
0	0,009	283 °C	-
0	0,056	272 °C	-
0,30	0	292 °C	-
0,43	0	267 °C	-
0,80	0	240 °C	167 °C
1,07	0	267 °C	166 °C
1,10	0	249 °C	162 °C
1,67	0	278 °C	167 °C
0,03	0,06	287 °C	162 °C
0,44	0,06	279 °C	163 °C
0,53	0,06	302 °C	164 °C
1,06	0,06	318 °C	175 °C
1,23	0,06	316 °C	171 °C
1,58	0,06	315 °C	167 °C
1,68	0,06	312 °C	171 °C

Išvados

1. Darinių, gautų modifikuojant krakmolą acto rūgšties ar oktenilsukcino rūgšties anhidridais, hidrofobiškumas didėja didėjant krakmolo pakeitimo laipsniui, be to, krakmolo natrio oktenilsukcinato, hidrofobiškumas stipriai išauga esant mažoms pakeitimo laipsnio vertėms. Dviem anhidridais modifikuoto krakmolo hidrofobiškumas mažėja iki pakeitimo laipsnio 0,53 (pagal acto rūgšties anhidridą), o toliau didinant PL hidrofobiškumas didėja.

2. Susintetinus krakmolo esterius su pakankamu pakeitimo laipsniu gauti dariniai turi stiklėjimo temperatūrą, kuri yra intervale 162–175 °C. Krakmolo natrio oktenilsukcinatas stiklėjimo temperatūros neturi, dėl per mažo pakeitimo laipsnio. Krakmolo acetatai turi mažesnę stiklėjimo temperatūrą nei tokio pat PL dviem anhidridais modifikuoto krakmolo dariniai.

Tyrimai finansuoti iš Europos socialinio fondo pagal priemonę Nr. 09.3.3-LMT-K-712 „Mokslininkų, kitų tyrėjų ir studentų kompetencijų ugdymas vykdant praktinę mokslinę veiklą“ lėšomis.

Literatūros sąrašas

1. ES kyla į kovą su plastiko šiukšlėmis [interaktyvus]. Prieiga per: 20180830STO11347_lt.pdf (europa.eu)
2. R. Hagen, // Polymer Science: A comprehensive Reference, Elsevier, 2012.
3. B. Khan, M. Bilal Khan Niazi, G. Samin and Z. Jahan // Thermoplastic Starch: A Possible Biodegradable Food Packaging Material – A Review, 2017, **40**, ISBN 0145-8876, 1–17.
4. D. Simanavičiūtė // Krakmolo cheminis ir fizikinis modifikavimas, 2015, **66**, ISSN 1392-1231, 45–54.
5. Y. Zhang, C. Rempel, D. McLaren, // Innovation in Food Packaging, Academic Press, 2014.

SACUBITRIL / VALSARTAN METABOLISM IN HUVEC CELLS

Ugnė Venckytė[1*], Ieva Eitminavičiūtė[1], Vaiva Lesauskaitė[1], Diana Žaliaduonytė[2], Audrius Pukalskas[3], Vaidotas Žvikas[4], Valdas Jakštas[4], Agnė Giedraitienė[5], Vacis Tatarūnas[1]

[1] Laboratory of Molecular Cardiology, Institute of Cardiology, Lithuanian University of Health Sciences, Kaunas, Lithuania,
[2] Lithuanian University of Health Sciences, Kaunas, Lithuania
[3] Faculty of Chemical Technology, Kaunas University of Technology, Kaunas, Lithuania
[4] Institute of Pharmaceutical Sciences, Lithuanian University of Health Sciences, Kaunas, Lithuania
[5] Institute of Microbiology and Virusology, Lithuanian University of Health Sciences, Kaunas, Lithuania
*u.venckyte@gmail.com

Introduction. A new combination drug sacubitril / valsartan has recently been introduced in clinical practice for the treatment of heart failure. The drug represents a new class of therapeutics called angiotensin receptor neprilysin inhibitors (ARNI). This drug improves endothelial cell function, however, till now there are only few studies that explored the metabolism of sacubitril/valsartan in endothelial cells. Thus, the aim of this pilot study was to determine sacubitril metabolism in human endothelial cells.

Methodology. The human umbilical vein endothelial (HUVEC) cells were cultivated in a six-well plate. Cells were treated with seven different concentrations of sacubitril/valsartan (0.05 µM, 0.1 µM, 0.25 µM, 0.5 µM, 1 µM, 2.5 µM, 5 µM). Sacubitril/valsartan solutions were obtained by dissolving the drug in 0.9% of NaCl in water. Screening for metabolites was performed in HUVEC cell lysates. Lysates were obtained by treating the cells with lysis buffer. Cell transfection was performed by treating the cells with a miRNA-lipid complex (1:1) and then after 24 hours of drug treatment. Metabolites in a collected cell media were identified using liquid chromatography-quadrupole time-of-flight mass spectrometry (UPLC-QTOF-MS) method. Quantification of the formed compounds in cell media and HUVEC cell lysates was performed by ultra-efficient liquid chromatography-triple quadrupole mass spectrometry (UPLC-TQD-MS) technique.

Results. The main active metabolites of the studied drugs (sacubitril, valsartan, active metabolite of sacubitril – sacubitrilat (M1)) were determined (Figure 1). The concentrations of these compounds in cell lysate were increasing with higher drug concentrations in cell media.

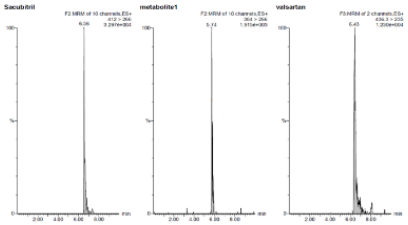


Figure 20. Identified drugs and metabolites in HUVEC cell media

Transfection of cells with the hsa-miR-24-3p mimic showed an increase in sacubitril and a decrease in its active metabolite – sacubitrilat, compared to controls.

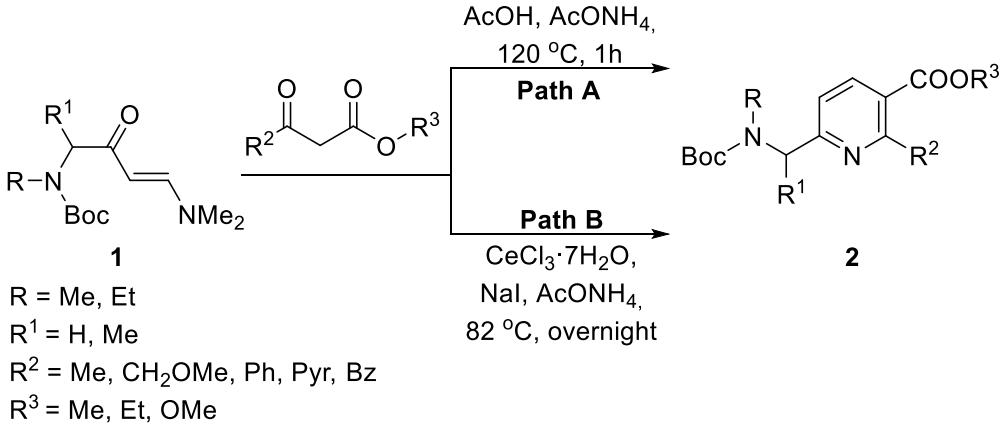
Conclusions. Results showed that sacubitril / valsartan may undergo metabolism in HUVECs. The study also showed that hsa-miR-24-3p reduced the metabolism of sacubitril to its active metabolite – sakubitrilat. Thus, concentrations of circulating endogenous mir-24-3p's might allow to individualize treatment with sacubitril.

SYNTHESIS OF NOVEL 2,3,6-TRISUBSTITUTED PYRIDINE DERIVATIVES

Michele Santoro[1,2], Urtė Šachlevičiūtė[1*], Gintarė Petkevičiūtė[3] , Neringa Kleizienė[1],
Eglė Arbačiauskienė[3], Frank A. Sløk [4], Algirdas Šačkus[1,3]

[1]Institute of Synthetic Chemistry, Kaunas University of Technology, Kaunas, Lithuania
[2]Pharmacy Department, Università degli studi di Bari Aldo Moro, Bari, Italy
[3]Department of Organic Chemistry, Kaunas University of Technology, Kaunas, Lithuania
[4]Vipergen ApS, DK-1610 Copenhagen V, Denmark
el. paštas urte.sachleviciute@ktu.lt

Nitrogen heterocycles can be found in many biologically active molecules and are attractive scaffolds in the drug design and synthesis. Pyridine is the second most commonly used nitrogen heterocycle among all U.S. FDA approved pharmaceuticals [1]. Pyridine structure allows the molecule to interact with different groups of pharmacological receptors, thus various polyfunctionally substituted pyridines show different pharmacological activities such as anti-inflammatory, antituberculous, anticancer, antidiabetic ones [2]. Due to the important role of pyridine derivatives in organisms, novel functionalized pyridines are continuously being sought in order to develop new biologically active agents.



In this work, we pursued the synthesis of polysubstituted pyridine derivatives. 2,3,6-Trisubstituted pyridines were accomplished by the reaction of enaminones **1** with various 1,3-dicarbonyls in the presence of ammonium acetate **2**. Synthesis was carried out in refluxing acetic acid [3] or 2-propanol in the presence of catalytic amount of $CeCl_3 \cdot 7H_2O$, NaI [2] at reflux temperature. Structures of all obtained products were thoroughly investigated by detailed NMR spectroscopic analysis.

This work has been accomplished with financial support provided by Vipergen ApS company (Copenhagen, Denmark).

Literatūros sąrašas

1. E. Vitaku, et al. Journal of Medicinal Chemistry, 2014, vol. 57(24), 10257–10274.
2. S. Kantevari, et al. ACS Combinatorial Science, 2011, vol. 13(4), 427–435.
3. B. Al-Saleh, et al. Journal of Heterocyclic Chemistry, 2002, vol. 39(5), 1035–1038.

DARBO SU ANTIKOROZINIAIS POLIASPARTINIAIS DAŽAIS TRUKMĖS TYRIMAS, NAUDOJANT ĮVAIRIUS POLIIZOCIANATUS IR TIRPIKLIŲ MIŠINIUS

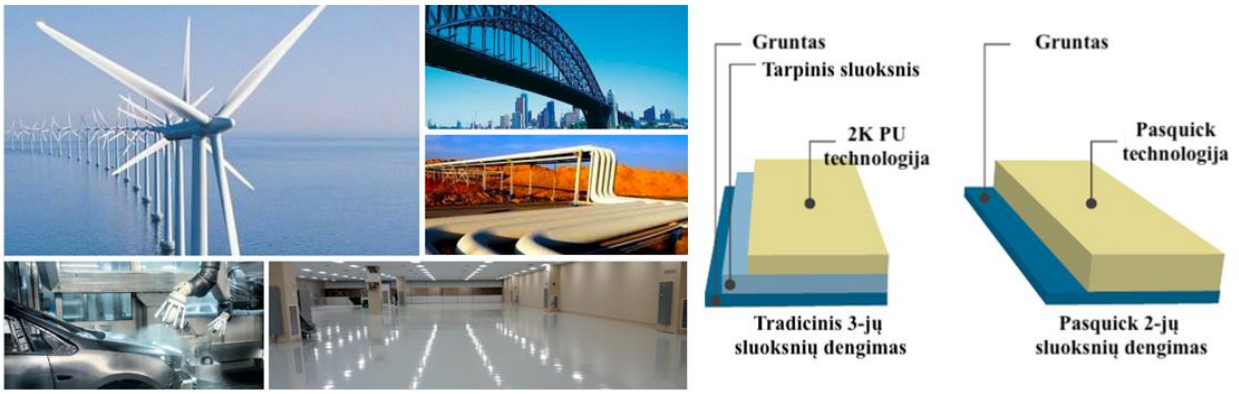
Virginija Juknevičiūtė, Jūratė Jonikaitė-Švėgždienė

Chemijos ir geomokslų fakultetas, Vilniaus universitetas, Vilnius, Lietuva
virg.jukn@gmail.com

Įvadas

Šiuo metu didelio susidomėjimo sulaukia poliaspartinių antikorozinių dažų technologija, kuri praplečia tradicinę dvikomponenčių poliuretaninių (2K PU) dažų chemijos sritį. Vienas iš didžiausių privalumų, lyginant su PU dangomis, tapo itin greita poliaspartinių dažų džiūvimo trukmė. Paprastai poliaspartinės dangos gali išdžiūti per 1-2 valandas, esant 23-25 ^{o}C temperatūrai ir 50 % santykiniam oro drėgniui. Tuo tarpu poliuretaninių dangų džiūvimas trunka 6-8 valandas esant toms pačioms aplinkos sąlygoms, dažnai reikalinga ir aukštesnė temperatūra [1]. Taip pat dideli poliaspartinių dažų privalumai, kad nereikia papildomai naudoti katalizatorių, galima gauti dangas tiesiogiai ant metalo, nenaudojant tarpinio sluoksnio (1 pav., dešinė) [2].

Tokiu būdu, esant mažesniems džiūvimo kaštams, poliaspartinės dangos tampa patrauklesnės finansiškai. Dėl šių savybių poliaspartiniai dažai įgavo platų praktinį pritaikymą ir pradėti naudoti antikorozinei tiltų ir plieno konstrukcijų apsaugai, taip pat vidaus ir išorės dangoms, grindims lieti, automobiliams, vėjo jėgainėms, naftos ir dujų vamzdynams dažyti (1 pav., kairė) [2-3].

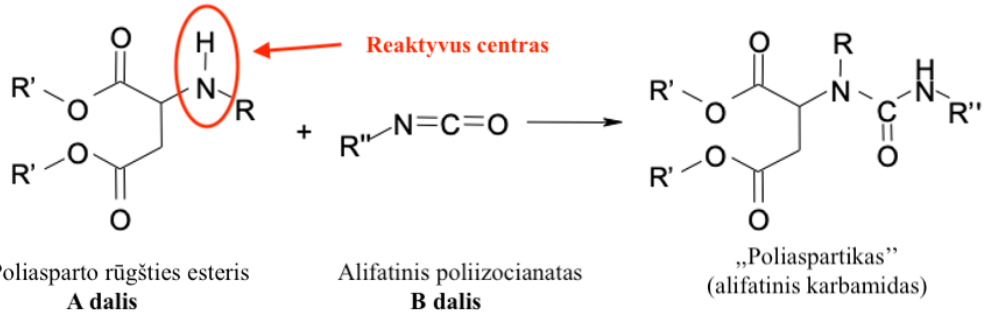


1 pav. Poliaspartinių dažų pritaikymas ir palyginimas su PU dangomis [2]

Poliaspartiniai dažai susideda iš A ir B dalių, taip atskiriant itin reaktingus komponentus vienus nuo kitų [4]. Didžioji šios sistemos A dalis susideda iš poliasparto rūgšties esterių (t. y. antrinių aminų), neorganinių užpildų, pigmentų, priedų ir/ar tirpiklių. Mažesnę dažų sistemos B dalį sudaro alifatiniai poliizocianatai. Abi šias dalis sumaišius gaunamas alifatinis polikarbamidas, kitaip dar vadinamas „poliaspartikas“ (2 pav.), kuris sudaro tinklinę trimatę struktūrą, kuri užtikrina dangų mechanines/fizikines savybes: cheminį atsparumą, kietumą/lankstumą, antikorozines savybes ir kt. Dėl didelio sistemos reaktingumo, darbo su tokiais dažais trukmė (angl. *working-life*) nėra didelė – siekia 40-60 min.

Dėl vis labiau griežtėjančių aplinkosauginių reikalavimų, yra siekiama, kad lakiųjų organinių junginių (LOJ), t.y. tirpiklių, esančių dažuose, emisija į aplinką būtų mažinama. Todėl yra kuriami betirpikliai ar itin mažai tirpiklių turintys antikoroziniai poliaspartiniai dažai. Tačiau yra susiduriama su itin trumpos darbo su tokiais dažais trukmės (angl. *working-life*) problema. Darbo

su poliaspartiniais dažais trukmę taip pat mažina ir sistemoje esantis vanduo. Jis reaguoja su izocianatais, susidaro pirminiai aminai, kurie intensyviai reaguoja su tais pačiais aminais ir tokiu būdu pagreitina tinklinimosi reakciją.



2 pav. Poliaspartinių dažų chemija

Darbo tikslas – nustatyti darbo su mažai organinių tirpiklių turinčiais antikoroziniais poliaspartiniais dažais trukmę, naudojant įvairius poliizocianatus ir tirpiklių mišinius.

Metodikos

PA kompozicijų formulavimas

Dažų kompozicijos A dalis ruošiama naudojant dispergatorių *Dispermat.* Ją sudaro didžioji bendros dažų kompozicijos dalis, kuri susideda ne tik iš asparto rūgšties esterių, tačiau įeina ir neorganinės kilmės pigmentai bei užpildai, specialios paskirties priedai (reologiniai, antiputokšliai, dispergentai, išsilyginimo agentai, UV stabilizatoriai ir kt.). B dalis susideda iš skystų poliizocianatų bei tirpiklių ar jų mišinių.

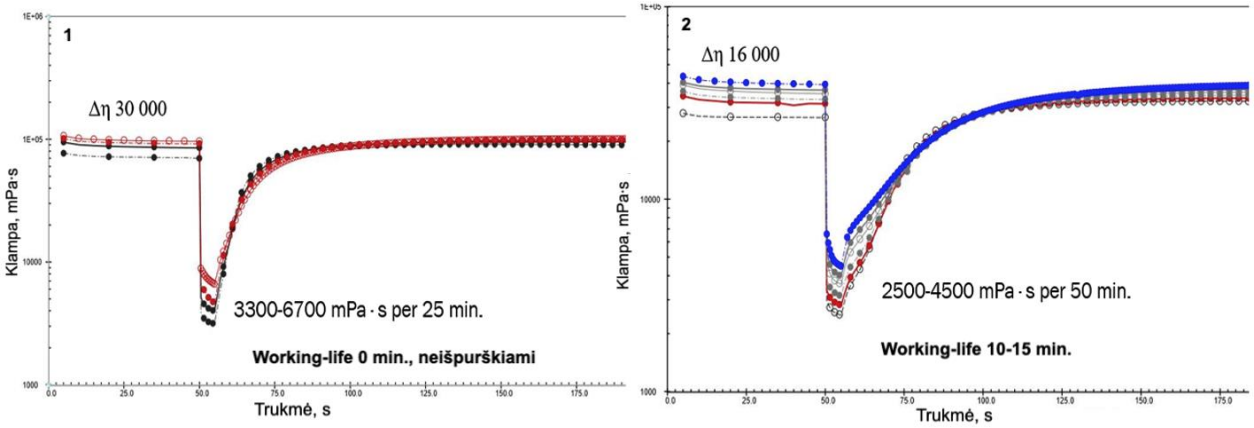
Darbo su dažais trukmės ir dangų džiūvimo matavimas

A ir A+B kompozicijų dinaminės klampos kitimo matavimai, bėgant laikui, atlikti naudojant *Anton Paar MCR 302* reometrą. Darbo su dažais trukmei nustatyti pasirinkta *3ITT-Rot-Rot-Stop-Rot 1* funkcija, kuri leidžia įvertinti dažų klampos didėjimą, imituojant realų dažų beorį purškimą. Pasirinkta vertinti *pot-life* reikšmę, kai pradinė dažų klampa dvigubai padidėja, o *working-life* – kada dažų klampa esant 1000 s^{-1} greičiui, pasiekia 3000 mPa·s. Dangų džiūvimo trukmės įvertinimui paruošti dažai užnešti ant polipropileninių plokštelių 200 µm šlapios dangos storiu, naudojant *BYK Byko-drive XL* automatinę padengimo mašinėlę. Džiūvimo trukmė fiksuota pasirinktą laikotarpį, palaikant pastovias aplinkos sąlygas (50 % RH ir 15 arba 25 ^{o}C temperatūrą).

Rezultatai ir jų aptarimas

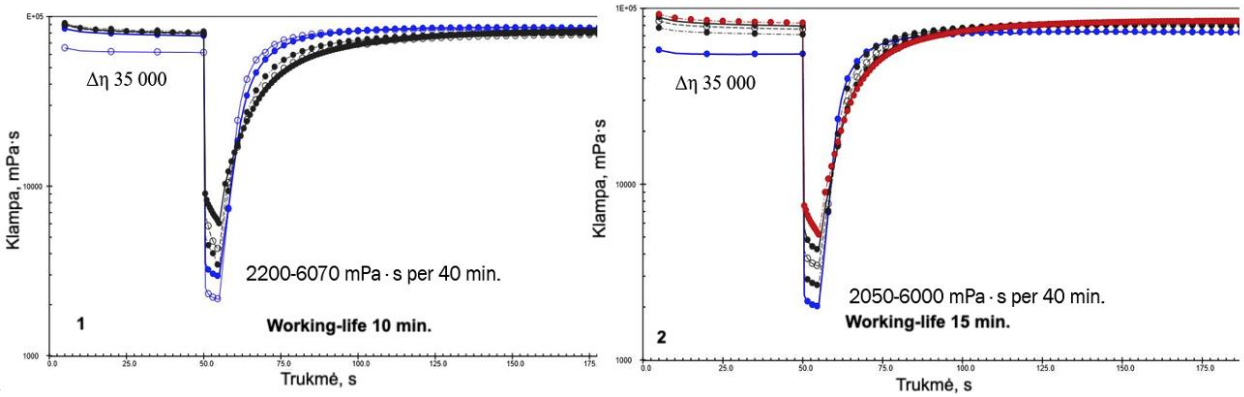
Kaip kietikliai (dažų B dalis) buvo pasirinkti skirtingos klampos, funkcionalumo ir tipo poliizocianatai. Įvertinta darbo su poliaspartiniais dažais trukmė (angl. *working-life*). Tirta ta pati dažų A dalis, į kurios sudėtį įeina dviejų asparto rūgščių esterių dervos, iš kurių viena naudojama kaip reaktyvus skiediklis. Poliasparto rūgšties esterių tinklinimosi reakcija naudojant HDI-*trimer* (heksametilendiizocianato) tipo poliizocianatą, turintį tris reaktingas -NCO funkcines grupes (3 pav. 1) vyksta kur kas greičiau nei naudojant HDI/IPDI (izoforondiizocianato) tipo poliizocianatų mišinį, turintį 20 % tirpiklio (3 pav. 2). Pirmuoju atveju dažų klampa didėja labai greitai ir tokie dažai nėra išpurškiami beoriu būdu, o antruoju – *working-life* siekia vos 15 min. Kuo pradinės kampos pokytis (Δη) yra didesnis, tuo tokius dažus tampa sunkiau išpurkšti beoriu purškimu dėl pernelyg greito pradinės klampos didėjimo (dažų *pot-life*). Abiem aptartais atvejais darbo su poliaspartiniais dažais trukmė yra netinkama.

Taip pat buvo siekta išsiaiškinti, kokią įtaką darbo su dažais trukmei daro poliizocianatų klampa. Šiam tyrimui buvo pasirinkta ta pati dažų A dalis ir du skirtingų klampų vienodo funkcionalumo HDI-*trimer* tipo poliizocianatai (4 pav.).



3 pav. Reologinis *3ITT* testas. Skirtingų poliizocianatų įtaka darbo su dažais trukmei: 1 - HDI-*trimer* tipo trifunkcinis alifatinis poliizocianatas, 2 – HDI/IPDI tipų poliizocianatų mišinys, turintis 20 % tirpiklio

Pradinės klampos pokytis abiem atvejais vienodas (Δη=35000 mPa·s), tai reiškia, kad abiejų sistemų *pot-life* vienodi. Tačiau *working-life*, naudojant skirtingos klampos poliizocianatus, skiriasi. Naudojant mažesnės klampos betirpiklius poliizocianatus (4 pav. 2), galima pasiekti geresnę dažų reologiją ir ilgesnį *working-life*, papildomai nededant į sistemą tirpiklio. Tačiau norint pasiekti kur kas ilgesnį *working-life*, t.y. daugiau nei 15 min., tokiai dažų sistemai vis dėlto yra būtina naudoti tirpiklius, kurie sumažintų bendrą dažų klampą.



4 pav. Reologinis *3ITT* testas. Skirtingų klampų HDI-*trimer* tipo poliizocianatų įtaka darbo su dažais trukmei: 1-500 mPa·s klampa, 2-300 mPa·s klampa

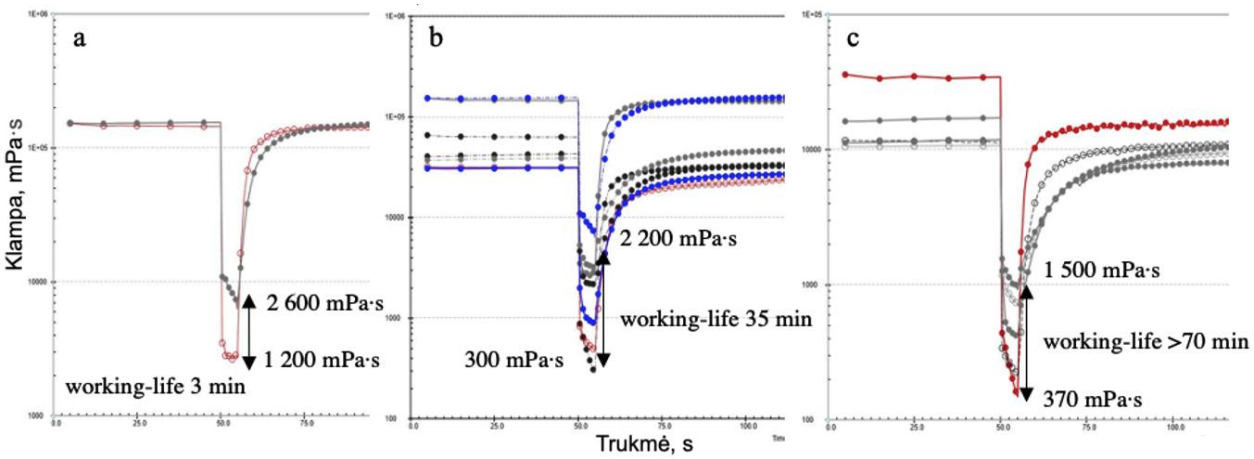
Skirtingu lakumu pasižymintys organiniai tirpikliai formuojantis dangai iš jos išgaruoja palaipsniui. Tokiu būdu gaunamos kokybiškesnės ir geresnių mechaninių savybių dangos. Todėl yra svarbu įvertinti, koks tirpiklių mišinys yra tinkamiausias nesutrumpinant darbo su dažais trukmės. Šiam tyrimui buvo pasirinkta naudoti trijų skirtingo lakumo tirpiklių (Tirpiklis1, (santykinis garavimo greitis=1), Tirpiklis2 (santykinis garavimo greitis=0,33-0,34) ir Tirpiklis3 (santykinis garavimo greitis=0,6)) mišinį keičiant jo sudėtį (1 lentelė). Naudojant lakiausio Tirpiklis1 perteklių, gauta trumpiausia darbo su dažais trukmė – 25 min.

Tyrimo rezultatai parodė, jog ilgiausią darbo su dažais trukmę, t.y. iki 40-50 min., galima pasiekti naudojant tirpiklių mišinį lygiomis dalimis.

1 lentelė. Tirpiklių mišinio sudėties įtaka darbo su poliaspartiniais dažais trukmei

Tirpiklis1/Tirpiklis2/ Tirpiklis3 mišinio sudėtis	Laikas po PA ir PB sumaišymo, min.	Pradinė dažų klampa, mPa·s	Dažų klampa esant 1000 s^{-1}, mPa·s	Pastabos
1/1/1	4	58000	595	*Pot-life* 50 min., *working-life* apie 40 min.
	10	63700	480-1000	
	20	42300	700-1200	
	30	46000	1000-1900	
	40	70000	1900-3000	
	50	113000	4200	
0,7/1/1,3	4	65000	200-500	*Pot-life* 40 min., *working-life* apie 35 min.
	10	39800	200-500	
	20	43000	500-600	
	30	80300	1800	
	40	125000	3600	
1,3/1/0,7	4	86100	650	*Pot-life* 40 min., *working-life* 25 min.
	10	90300	800-1500	
	20	66200	2000	
	30	103000	4100	
	40	175000	16000	

Išsiaiškinus, koks tirpiklių mišinys yra tinkamiausias, buvo tęsiami tyrimai. Siekta įvertinti, koks tirpiklių mišinio kiekis yra optimalus, siekiant gauti ilgesnį poliaspartinių dažų *pot-life* ir *working-life* (5 pav.).

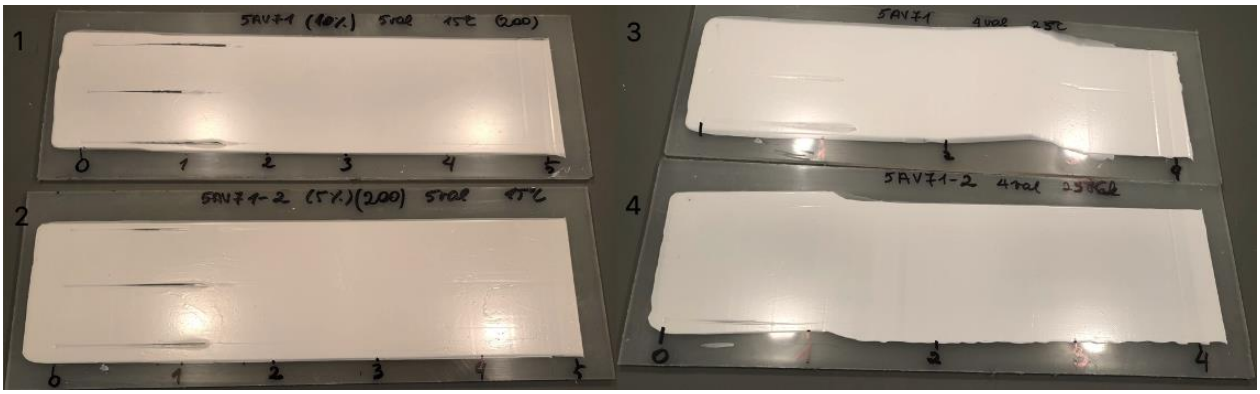


5 pav. Reologinis *3ITT* testas. Dažų reologija, naudojant skirtingus tirpiklių mišinio kiekius: be tirpiklių (a), su 5 % (b) ir 10 % (c) tirpiklių mišinio

Tyrimui atlikti buvo pasirinkta lyginti reologiją dažų be tirpiklių, su 5 % ir 10 % tirpiklių mišinio, naudojant tą pačią PA. Naudojant 10 % tirpiklių mišinio *working-life* pailgėja iki 70 min.

Nenaudojant tirpiklių *working-life* siekia vos 3 min., esant 5 % tirpiklių mišinio, darbo su tokiais dažais trukmė yra tarpinė ir siekia iki 35 min. Naudojant tirpiklius, gaunama mažesnė dažų klampa ir mažesnė reaktingų komponentų koncentracija, dėl to tinklinimosi reakcija vyksta lėčiau.

Dangų džiūvimo tyrimui buvo pasirinktos 15 ir 25 ^{o}C temperatūros, išlaikant 50 % RH bei naudojant tą patį HDI-*trimer* tipo poliizocianatą (6 pav.). Siekta išsiaiškinti, ar ilgėjant dažų *working-life*, neilgėja dangų džiūvimas. Taip pat buvo bandoma išsiaiškinti skirtingo tirpiklių kiekio įtaką dangų džiūvimo trukmei.



6 pav. Temperatūros įtaka dangų džiūvimo trukmei: 15 °C temperatūroje džiūvimo laikas iki 2-2,5 val. (1-2), 25 °C temperatūroje džiūvimo laikas iki 1-1,5 val. (3-4)

Gauti rezultatai rodo, jog dangų džiūvimo trukmė beveik nepriklauso nuo naudojamo tirpiklio kiekio (lyginti 5 % ir 10 % tirpiklių turintys dažai) toje pačioje temperatūroje. Didesnę įtaką dangų džiūvimo trukmei turėjo temperatūra. Kaip ir dauguma reakcijų, poliasparto rūgšties esterių tinklinimosi reakcija su poliizocianatais vyksta greičiau esant aukštesnei temperatūrai. Žemesnėje temperatūroje dangų džiūvimo trukmė pailgėja iki 1 – 1,5 val. ir siekia 2-2,5 val.

Išvados

1. Kaip kietiklį naudojant HDI/IPDI tipo poliizocianatų mišinį, turintį 20 % tirpiklio, darbo su poliaspartiniais dažais trukmę galima prailginti.
2. Poliasparto rūgšties esterių tinklinimosi reakcijoje dalyvaujant to paties funkcionalumo mažesnės klampos poliizocianatams galima pasiekti ilgesnę darbo su dažais trukmę.
3. Naudojant tirpiklių mišinį, į kurio sudėtį įeina skirtingo lakumo komponentai (Tirpiklis1, Tirpiklis2 ir Tirpiklis3, santykiu 1/1/1), pasiekiama geriausia dažų reologija bei ilgiausia darbo su dažais trukmė.
4. Nustatyta, jog didinant tirpiklių kiekį iki 10 %, darbo su dažais trukmė ilgėja, o aukštesnėje temperatūroje poliaspartinių dangų džiūvimo trukmė yra trumpesnė.

Tyrimai finansuoti projekto „Inovatyvios antikorozinės dangos pramoniniams ir transporto įrenginiams bei priemonėms“, Nr. J05-LVPA-K-03-0139 lėšomis.

Literatūros sąrašas

1. https://www.aisc.org/globalassets/modern-steel/archives/2018/10/polyasparticcoatings.pdf
2. *Covestro AG* produktų katalogas, Pasquick® Polyaspartic Technology – Change the Coatings Game, 2019 m.]
3. https://laticrete.com/en/solution-center/featured-solutions/resinous-flooring-and-decorative-coatings/about-polyaspartic-technology/polyaspartic-concrete-coating-facts.
4. Müller B., Poth U., Coatings Formulation: An International Textbook, 2nd Revised Ed. Vincentz Network, Hanover, 2011.

Hidrofobiškos, skyles pernešančios medžiagos, turinčios fluoreno chromoforą

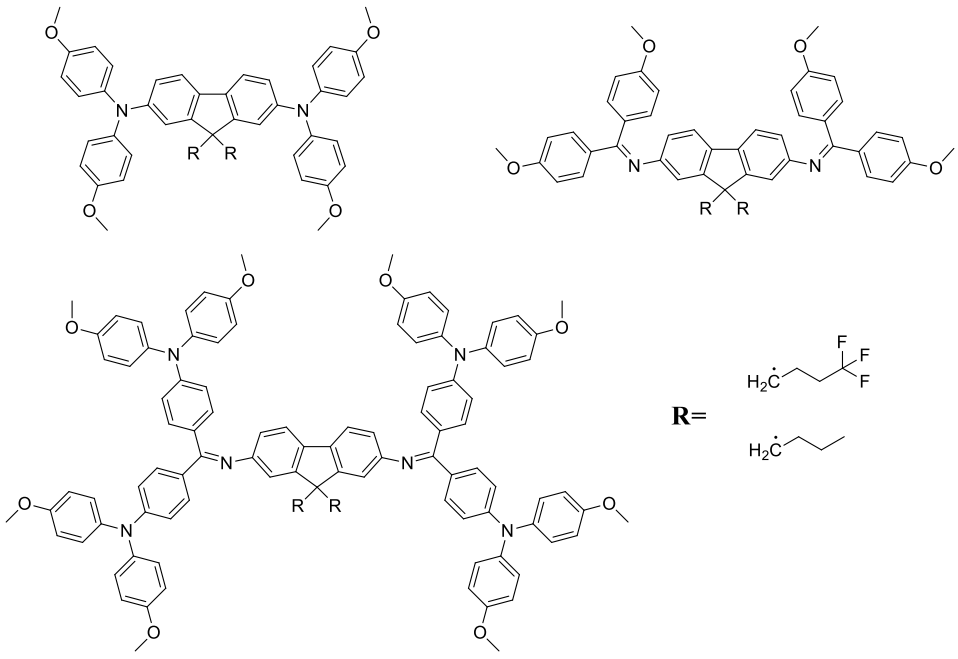
Valdas Vainauskas*, Kasparas Rakštys, Vytautas Getautis

Kauno technologijos universitetas, Organinės chemijos katedra, Kaunas, Lietuva
*valdas.vainauskas@ktu.lt

Pasaulinei pramonei bei bendrai visuomenei reikalaujant vis daugiau energetinių išteklių, mokslininkai ir inžinieriai nukreipė savo dėmesį į atsinaujinančią energetiką. Vienas iš atsinaujinančių elektros energijos šaltinių – saulės energija. Klasikiniai saulės elementai yra gaminami silicio pagrindu, jie ganėtinai efektyvūs ir konstrukciškai paprasti, tačiau reikalaujantys labai daug išteklių ir kaštų. Dėl šių priežasčių, labai daug dėmesio susilaukia perovskitiniai elementai, kuriuos gaminti yra daug pigiau ir paprasčiau, juo labiau jie yra efektyvesni.

Skylių transportinės medžiagos(HTM) yra viena iš svarbesnių perovskitinio elemento dalių, jos skatina skylių(teigiamų krūvininkų) pernašą, ženkliai padidindamos saulės celių efektyvumą. Šiuo metu, viena iš efektyviausių HTM yra spiro – OMeTAD. Tačiau šis mažamolekulinis organinis junginys yra labai brangus bei reikalauja higroskopinių priedų(kurie skatina absorbcinio sluoksnio degradaciją) norint išgauti aukštą efektyvumą. Dėl šios priežasties ieškoma saulės elemento stabilumą skatinančių ir pigesnių alternatyvų.

Šio darbo tikslas – susintetinti ir ištirti hidrofobiškus, skylių pernaša pasižyminčius, fluoreno branduolį turinčius junginius.



1 pav. Hidrofobiškos -alkyl grandines turinčios HTM

Susintetinų junginių molekulinės struktūros patvirtintos ^{1}H ir ^{13}C BMR, MS ir elementinės analizės duomenimis. Junginių hidrofobiškumas, bei UV/RŠ absorbcijos spektrai yra ištirti.

Studentų mokslinės konferencijos
„Chemija ir cheminė technologija 2021“ pranešimų medžiaga

ISSN 2538-7332 (online)

Išleido Kauno technologijos universitetas, K. Donelaičio g. 73, LT-44029 Kaunas