

**Hrvatsko društvo kemijskih inženjera i tehnologa
Prehrambeno-tehnološki fakultet Osijek**

XII. Ružičkini dani
Vukovar 18. i 19. rujna 2008.



Znanost i nove tehnologije u razvoju gospodarstva
ZBORNİK RADOVA I SAŽETAKA

Osijek, 2008.

ZBORNİK RADOVA I SAŽETAKA

XII. Ružičkini dani

Znanost i nove tehnologije u razvoju gospodarstva

Izdavači: Hrvatsko društvo kemijskih inženjera i tehnologa (HDKI)
Prehrambeno-tehnološki fakultet u Osijeku

Glavni urednik: Srećko Tomas

Izvršni urednik: Damir Hasenay

Tehničke urednice: Sanda Hasenay i Maja Blažević

Tisak i uvez: TIPO Osijek

ISBN 978-953-6894-35-2 (HDKI)

ISBN 978-953-7005-17-7 (PTF)

**CIP zapis dostupan u računalnom katalogu Gradske i
sveučilišne knjižnice Osijek pod brojem 120411075**

Počasni odbor

- Zdenka Buljan, dipl. politolog
- prof. dr. sc. Ivan Butula
- Petar Čobanković, dipl. ing.
- Mirko Čavara, dipl. oec.
- Božo Galić, dipl. ing.
- akademik Marin Hraste
- prof. dr. sc. Zvonimir Janović
- Vlado Jerbić, dipl. ing.
- prof. dr. sc. dr. h. c. Gordana Kralik
- mr.sc. Božidar Pankretić
- akademkinja Vlasta Piližota
- prof. dr. sc. Antun Pintarić
- Damir Polančec, dipl.ing.
- prof. dr. sc. Dragan Primorac
- dr. sc. Mladen Proštenik
- akademik Nenad Trinajstić

Znanstveno-organizacijski odbor

- prof. dr. sc. Srećko Tomas - predsjednik
- dr. sc. Ante Jukić, docent - dopredsjednik
- mr. sc. Filip Kljajić - dopredsjednik
- dr. sc. Damir Hasenay, docent - tajnik (Osijek)
- mr. sc. Ivan Hubalek - tajnik (Vukovar)
- prof. dr. sc. Milena L. Mandić - član
- Ružica Marić, prof. - član
- Ana Mrgan, dipl. ing. - član
- prof. dr. sc. Milan Sak-Bosnar - član
- dr. sc. Danko Škare, viši znanstveni suradnik - član
- prof. dr. sc. Drago Šubarić - član
- Darko Vrbešić, dipl. ing. – član

pokrovitelj:

HAZU
Razred za matematičke, fizičke i
kemijske znanosti



uz potporu:

Ministarstvo znanosti, obrazovanja i
športa



Ministarstvo gospodarstva, rada i
poduzetništva



Ministarstvo poljoprivrede, ribarstva i
ruralnog razvoja



Ministarstvo regionalnog razvoja,
šumarstva i vodnog gospodarstva



Sveučilište J.J. Strossmayera u Osijeku





SADRŽAJ

XII. Ružičkini dani – Vukovar – 18. i 19. rujna 2008.



Srećko Tomas XII. RUŽIČKINI DANI: uvodna riječ.....	1
Ivan Hubalek JEDANAEST "RUŽIČKINI DANA".....	3
Filip Kljajić VLADIMIR PRELOG I RUŽIČKINI DANI.....	19

PLENARNA PREDAVANJA

P - 1 Hartwig Höcker: Ciklički i makrociklički organski spojevi – pregledni rad posvećen Lavoslavu Ružički = Cyclics and macrocyclics – a personal review in honor of professor Leopold Ruzicka.....	24
P - 2 <u>Jasenka Piljac Žegarac, Sanja Martinez, Lidija Valek, Tamara Stipčević, Ana Belščak i Dunja Šamec:</u> Ukupni sadržaj fenola i antioksidacijski kapacitet hrvatskih prehrambenih proizvoda = Total phenol content and antioxidant capacity of croatian food products – an overview.....	39
P - 3 Valery P. Kukhar: Biomasa – obnovljiva sirovina za organske kemikalije – "bijela kemija" = Biomass – renewable feedstock for organic chemicals – "white chemistry".....	52
P - 4 Davor Kovačević: Nastajanje, svojstva i primjena polielektrolitnih višeslojeva = Formation, properties and application of polyelectrolyte multilayers	61
P - 5 <u>Djuro Josić i Spomenka Kovač:</u> Proteomika i genomika u biotehnologiji = Proteomics and genomics in biotechnology.....	65
P - 6 <u>Srećko Tomas, Mate Bilić, Mirela Planinić, Ana Bucić-Kojić i Darko Velić:</u> Održivost proizvodnje drvenog ugljena u klasičnim vodoravnim retortama = Sustainability of destructive distillation of wood in classic horizontal retorts.....	66
P - 7 Jasmin Hirschmann, Martina Marchetti, Hongjuan Dong, Wolfgang Winkler, Christian Kubicek i <u>Günter Allmaier:</u> Identifikacija gljivica vakuumskom maldi tof masenom spektrometrijom = Intact spore mass spectrometry for fungus identification by vacuum maldi time-of-flight mass spectrometry.....	78



P – 8 Marko Rogošić: Razvoj polimernih nanokompozita na osnovi slojevitih hidroksida = Development of polymeric nanocomposites based on layered hydroxids.....	79
---	----

Sekcija 1: KEMIJSKA ANALIZA I SINTEZA

S 1- 1 Marija Kaštelan-Macan, Vladimir Grdinić i Njegomir Radić: Hrvatsko nazivlje u analitičkoj kemiji = Croatian nomenclature in analytical chemistry	84
S 1- 2 Irena Sović, Saša Kostel, Tihomir Pospišil i Grace Karminski-Zamola: Amidni derivati benzimidazola = Amide derivatives of benzimidazole	85
S 1- 3 Marijana Hranjec, Borka Lučić, Nataša Perin i Grace Karminski-Zamola: Ciklički derivati benzimidazola i imidazo[4,5-b]piridina = Cyclic derivatives of benzimidazoles and imidazo[4,5-b]pyridines.....	86
S 1- 4 Zorica Hodžić, Majda Srabović i Melita Joldić: Enzimaska hidroliza škroba u procesu ekstrakcije smjese žitarica = Enzymic hydrolysis of starch in extraction process of grains mixtures.....	87
S 1- 5 Maja Aleksić i Grace Karminski-Zamola: Novi imidazolinski derivati benzo[b]tieno[2,3-c]kinolona = Novel imidazoliny derivatives of benzo[b]thieno[2,3-c]quinolones.....	88
S 1- 6 Pero Dabić, Petar Krolo, Juraj Šipušić i Neven Ukrainczyk: Ispitivanje žbuke hrma s arheološkog lokaliteta Naron-Vid = Examination of temples wall mortar from archaeological site Naron Vid.....	89
S 1- 7 Ranka Kubiček, Jozo Budimir, Mersiha Suljkanović i Jasmin Suljagić: Primjena nekih tenzida u spektrometrijskom određivanju CD (II)-ditizonata = Application some surfactants in spectrophotometric determination Cd (II)- dithizonate.....	90
S 1- 8 Nikola Basarić, Margareta Horvat, Oliver Franković, Kata Mlinarić-Majerski, Marko Marjanović, Marijeta Kralj, Željka Mačak Šafranko i Zorka Mikloška: Sinteza i ispitivanje antitumorskog i antivirusnog djelovanja adamantanskih ftalimida = Synthesis, anticancer and antivirus investigation of adamantane phthalimides.....	91



S 1- 9	Danijela Ašperger, Sandra Babić, Dijana Drljača, Marina Mrda, Dragana Mutavdžić, Alka J. M. Horvat i Marija Kaštelan-Macan: Ultrazvučna ekstrakcija epikatehina i procijanidina B2 iz čokolade = Ultrasonic solvent extraction of epicatechin and procyanidin B2 from chocolate.....	92
S1- 10	Maja Molnar, Milan Čačić, Mladen Trkovnik i Tatjana Jakšić: Sinteza novih čalkona na bazi 7-hidroksi-4-metil-2-okso-2H-kromena = Synthesis of novel chalcones of the basic 7-hydroxy-4-methyl-2-oxo-2H-chromen.....	93
S1- 11	Milan Čačić, Maja Molnar, Mladen Trkovnik i Ivana Baračkov: Sinteza nekih 4-tiazolidinona na bazi 7-hidroksi-2-okso-2H-kromena = Synthesis of some 4-thiazolidinones on the basis 7-hydroxy-2-oxo-2H-chromen.....	94
S1- 12	Bojan Šarkanj, Milan Čačić, Maja Molnar i Tomislav Klapec: Sinteza i dizajn novih tiadiazina s kumarinskom jezgrom = Synthesis and design of new thiadiazines with coumarin nucleus.....	95
S1- 13	Iva Nižić, Ivan Radoš, Petra Burić, Marina Cvjetko i Jasna Vorkapić-Furač: Priprava supstituiranih imidazolijevih i Piridinijevih kvaternih soli, potencijalnih ionskih tekućina = Synthesis of substituted imidazolium and pyridinium Quaternary salts, potential ionic liquids.....	96
S1- 14	Vlasta Vojković i Astrid Gojmerac Ivšić: Ekstrakcija i spektrofotometrijsko proučavanje tantalova(v) tiocijanatnog kompleksa = Extraction and spectrophotometric study of tantalum(v) thiocyanate complex.....	97
S1- 15	Midhat Jašić, Ružica Mertz i Predrag Kvolik: Značajke pH metara i utjecaj na mjernu nesigurnost = Design characteristic of pH meters and it's influence on measuring uncertainty.....	98
S1- 16	Štefica Podolski, Branka Špehar, Dunja Šeremešić i Roberta Gorup: Određivanje klora u nafti i naftnim proizvodima valno disperzivnom rendgenskom fluorescentnom spektrometrijom = Determination of chlorine content in petroleum and petroleum products - wavelength-dispersive x-ray fluorescence spectrometry...	99



- S1- 17 Dubravka Madunić-Čačić, Milan Sak-Bosnar, Mirela Samardžić i Zorana Grabarić:** Potenciometrijsko određivanje anionskih tenzida u industrijskim efluentima koristeći 1,3-didecil-2-metil-imidazolijev-tetrafenilborat kao senzorski materijal = Potentiometric determination of anionic surfactants in industrial effluents using 1, 3-didecyl-2-methyl-imidazolium-tetraphenylborate as sensing material..... **100**
- S1- 18 Milan Sak-Bosnar, Dubravka Madunić-Čačić, Nikola Sakač, Olivera Galović, Mirela Samardžić i Zorana Grabarić:** Modeliranje potenciometrijske titracije pseudoionskog kompleksa tritona X-100 i barija s natrijevim tetrafenilboratom koristeći novi potenciometrijski senzor = Modelling of potentiometric titration of pseudoionic complex triton x-100 and barium with sodium tetraphenylborate using a new potentiometric sensor..... **101**
- S1- 19 Natalija Velić, Mirela Samardžić, Olivera Galović, Milan Sak-Bosnar i Damir Hasenay:** Amperometrijsko određivanje dušikovog(I)-oksida = Amperometric determination of nitrous oxide..... **102**

Sekcija 2: KEMIJSKO I BIOKEMIJSKO INŽENJERSTVO

- S 2- 1 Jagoda Radošević, Sanja Slavica Matešić, Antonija Višekruna i Igor Janjatić:** Inhibicija korozije aluminija i Al-2,5 Mg slitine pomoću p-kumarinske kiseline izolirane iz vodenog ekstrakta ružmarina = Corrosion inhibition of aluminium and Al-2,5 Mg alloy by means of p-coumaric acid subfraction of the aqueous extract of rosemary..... **103**
- S 2- 2 Marija Vuković, Tomislav Domanovac i Felicita Briški:** Uklanjanje humusnih tvari micelijskim zrcima plijesni = Removal of humic substances by fungal pellets..... **104**
- S 2- 3 Renato Stipišić, Neven Cinoti, Sandra Svilović, Ratimir Žanetić i Davor Rušić:** Projektiranje kotlastog fotobioreaktora za uzgoj morske alge *Nannochloropsis sp.* = Design of the batch photobioreactor for sea algae *Nannochloropsis sp.* cultivation..... **105**
- S 2- 4 Miroslav Labor, Vanja Martinac i Nedjeljka Petric:** Udjel B_2O_3 u sinteriranom magnezijevom oksidu iz morske vode = B_2O_3 content in the sintered magnesium oxide from seawater..... **106**



S 2- 5	Ivana Šoljić, Ante Jukić i Zvonimir Janović: Višefunkcionalna polimerna poboljšavala reoloških svojstava mazivih ulja = Multifunctional polymer additives as lubricating oil rheology modifiers.....	107
S 2- 6	Jelica Zelić, Dražan Jozić i Draga Krpan-Lisica: Trokomponentni sustavi portland cement - vapnenac - amorfni SiO ₂ ("silica fume") u betonu = Portland cement – limestone – silica fume systems in concrete.....	108
S 2- 7	Suzana Sopčić, Marijana Kraljić Roković, Zoran Mandić, Višnja Horvat-Radošević i Krešimir Kvastek: Utjecaj polianilina na svojstva Ru-oksida kao elektrodnog materijala u superkondenzatorima = The effect of the polyaniline on the performance of Ru-oxide as electrode material in supercapacitors.....	109
S 2- 8	Vesna Rek i Vesna Ocelić: Reološka svojstva polimerom modificiranog bitumena = Rheological properties of polymer modified bitumen.....	110
S 2- 9	Elvira Vidović, Ante Jukić i Vedranka Bobić: Obrada rabljenih emulzija ulja u vodi elektrokoagulacijom = Treatment of used oil in water emulsions by electrocoagulation.....	111
S2- 10	Marina Tišma, Bruno Zelić i Đurđa Vasić-Rački: Proizvodnja lakaze iz gljiva bijelog truljenja <i>Trametes versicolor</i> i <i>Phanerochaete chrysosporium</i> = Laccase production by the white-rot fungi <i>Trametes versicolor</i> and <i>Phanerochaete chrysosporium</i>	112
S2- 11	Jasna Prlić Kardum, Aleksandra Sander i Irena Barun: Kinetika vakuumskeg sušenja pentaeritritola = Kinetics of the vacuum drying of pentaerythritol.....	113
S2- 12	Mirela Leskovac, Sanja Lučić Blagojević, Domagoj Vrsaljko, Ivona Fiamengo i Vera Kovačević: Modeliranje svojstava međupovršine u poli(vinil acetat) / silika kompozitima = Interface properties modeling in poly(vinyl acetate)/silica composites	114
S2- 13	Marina Ivandić, Ivica Jerbić i Nenad Bolf: Softverski senzor za predviđanje sadržaja C ₅ i RVP u debutanizerskoj koloni = Soft sensor for C ₅ and RVP content prediction in debutanizer column.....	115
S2- 14	Tamara Adžamić, Ana Adamović, Marko Mužić i Katica Sertić-Bionda: Ekstrakcijska desulfurizacija FCC benzina = Extraction desulfurization of FCC gasoline.....	116



Sekcija 3: PREHRAMBENA TEHNOLOGIJA I BIOTEHNOLOGIJA

- S 3- 1 Igor Jerković, Zvonimir Marijanović, Filipa Caktaš i Ana Kasum:** Karakterizacija monoflornog meda drače profil hlapljivih spojeva i teških metala = Characterisation of unifloral chest's thorn honey - profile of volatile compounds and heavy metals..... 117
- S 3- 2 Vesna Mihaljević-Herman, Katarina Berković, Senadin Duraković i Alemka Dunaj:** Utjecaj temperature zamrzavanja i skladištenja na preživljavanje inokuliranih bakterija *E. coli* i *S. aureus* u pekarske proizvode = Effect of freezing and frozen storage on survival of *E. coli* and *S. aureus* inoculated in bakery products..... 118
- S 3- 3 Iva Tomić-Potrebuješ, Irena Budić-Leto, Goran Zdunić, Tomislav Lovrić i Mara Banović:** Utjecaj kvasaca na fermentaciju mošta visokog sadržaja šećera u proizvodnji tradicionalnog slatkog vina prošek od sorte plavac mali = Influence of yeasts on high sugar must fermentation of cv. plavac mali in production of traditional sweet wine prošek..... 119
- S 3- 4 Andrea Gross-Bošković, Zorica Jurković, Sanja Miloš, Sandra Bašić, Danijela Petrović i Darja Sokolić-Mihalak:** Novi koncept sigurnosti hrane u RH utemeljen na konceptu analize rizika = New concept of food safety in Croatia based on risk analysis..... 120
- S 3- 5 Nataša Kemić-Matijević, Marica Ogrinec, Margareta Gmajnić i Zrinka Wolf:** Dokazivanje vjerodostojnosti rezultata ispitivanja p-testovima = P- tests - results credibility verification..... 121
- S3- 6 Jasmina Lukinac, Frane Čačić, Damir Magdić, Stela Jokić i Medea Nagy:** Određivanje poroznosti sredine kruha računalnom analizom slike = Image analysis of bread crumb structure in relation to different additives content..... 122
- S 3- 7 Drago Šubarić, Vlasta Piližota, Jelena Đugum, Zoran Krsnik i Jasminka Lažnjak:** Kvalitetna i sigurna hrana za budućnost = Quality and safty food for future..... 123
- S 3- 8 Nela Nedić Tiban, Edgar Kralj i Vlasta Piližota:** Promjene kakvoće svježih izrezanih kriški krušaka = Quality changes in fresh-cut pear slices..... 124



S 3- 9 Daniela Čačić Kenjerić, Ines Banjari, Milena L. Mandić, Martina Nedeljko i Ana Glavaš: Unos željeza različitim vrstama pekarskih proizvoda = Iron intake by different types of bakery products.....	125
---	------------

Sekcija 4: MEDICINSKA BIOKEMIJA I FARMACIJA

S 4- 1 Majda Srabović, Božo Banjanin, Jozo Budimir, Melita Joldić, Mirza Nuhanović i Šeherzada Hadžidedić: Dizajniranje dobivanja i morfološke karakteristike polimorfne forme 5-h-dibenz(b,f)azepin-5-karboksamida = Designing synthesis and morphological characteristics of polymorphic form 5-h-dibenz(b,f)azepine-5-carboxamide.....	126
S 4- 2 Zrinka Rajić i Branka Zorc: Novi amidni derivati ketoprofena = Novel ketoprofen amide derivatives.....	127
S 4- 3 Mila Jukić, Franko Burčul, Olivera Politeo i Mladen Miloš: Procjena antioksidacijske aktivnosti i sposobnost inhibicije antikolinestaze vodenog ekstrakta i eteričnog ulja stolisnika (<i>Achillea millefolium</i> L.) = Antioxidant and anticholinesterase evaluation of water extract and essential oil from milefollium (<i>Achillea millefolium</i> L.).....	128
S 4- 4 Zrinka Rajić, Gabrijela Džimbeg, Branka Zorc, Ivana Perković, Prati Pal Singh i Savita Singh: Konjugati primakina: sinteza i antimalarijsko djelovanje = Primaquine conjugates: synthesis and antimalarial evaluation.....	129
S 4- 5 Vesna Babić-Ivančić, Vatroslav Šerić, Antun Tucak i Maja Dutour Sikirić: Biokemija mokraćnih i/ili bubrežnih kamenaca = Biochemistry urinary and/or kidney stones.....	130
S 4- 6 Zdenka Lalić, Mario Vujić i Andrija Lalić: Rutinska kontrola kvalitete propolisa u proizvodnom procesu = Rutin quality control of propolis in the production process.....	131
S 4- 7 Radojka Pantović, Leo Štefan, Melani Sigler, Zlatko Ciganj i Čedomila Milin: Utjecaj prehrane maslinovim uljem na koncentraciju metala i ukupnih lipida mozga miša = Effect of dietary olive oil on the brain tissue mineral concentration and total lipid content in the mice.....	132



Sekcija 5: ZAŠTITA OKOLIŠA

S 5- 1	Una Sofilić, Vanda Mandić i Hana Skopal: Prilog ispitivanju mogućnosti primjene industrijskog otpada u agrotehničkim mjerama = A contribution to the examination of application possibilities of industrial waste in the agrotechnical measures.....	134
S 5- 2	Mario Jakopec, Angelina Grgić, Jelena Vešligaj Turkalj i Željka Romić: Uspješnost uklanjanja arsena primjenom različitih koagulanata = Efficiency of arsenic removal from water using different coagulant.....	135
S 5- 3	Dubravko Pichler i Željka Romić: Tehnologija obrade površinske i podzemne vode u osječkom vodovodu = Technology of processing surface and underground water in Osijek waterworks.....	136
S 5- 4	Manda Maračić i Gordana Marović: Određivanje radioaktivnosti svinjskog mesa i kostiju u Slavoniji = Determination of radioactivity in pork meat and bones in Slavonia region.....	137
S 5- 5	Spomenka Kovač, Ivan Štefanić i Jadranka Akalović: Primjena novih materijala u preradi ovčjeg krzna = The application of new materials in processing of sheep fur.....	138
S 5- 6	Mirna Habuda-Stanić, Brankica Kalajdžić, Mirko Kuleš, Željka Romić, Mario Šiljeg, Ivana Maričević i Marijeta Mraz: Sorpcijske karakteristike organskih tvari podzemne vode vodoopskrbnog sustava grada Osijeka = Sorption characteristics of organic matter from groundwater of town Osijek water-supply system.....	139
S 5- 7	Benjamin Čatović, Aida Crnkić, Aldina Kesić, Munira Mazalović i Snežana Mićević: Utjecaj kemijskog sastava tla na sadržaj teških metala (Pb, Cu i Zn) na području grada Tuzle = Influence of chemical properties Tuzla's area soil on heavy metals content (Pb, Cu and Zn).....	140
S 5- 8	Sanja Kalambura i Ana Špehar: Kafilerije kao ključan čimbenik u očuvanju zaštite okoliša = Rendering plants as key factor in environment protection.....	141



In Memoriam

Vlasta Piližota i Sibila Jelaska: Akademik prof. dr. DRAGUTIN
FLEŠ (1921.-2005.) "Akademiku Dragutinu Flešu s dubokim
poštovanjem"..... **142**

Autorsko kazalo **146**

Sponzori **150**

Dodatak **160**



UVOD



XII. RUŽIČKINI DANI

uvodna riječ

Srećko Tomas

predsjednik znanstveno-organizacijskog odbora

Skup XII. Ružičkini dani održava se u tridesetoj godini od održavanja I. skupa 1978. godine, te je na taj način jubilarni. Ovaj skup obuhvaća znanstvenu i stručnu djelatnost s područja kemije, kemijskog i biokemijskog inženjerstva, prehrambene tehnologije, biotehnologije, medicinske biokemije, farmacije, zaštite okoliša i srodnih disciplina, a ujedno je i mjesto okupljanja znanstvenika i stručnjaka iz cijele Hrvatske i inozemstva. Glavne aktivnosti vezane uz ovaj skup održavaju se u novoobnovljenoj rodnoj kući Lavoslava Leopolda Ružičke, našeg prvog nobelovca po kojemu je ovaj skup i dobio ime. To znači da se po prvi puta glavnina skupa održava u Ružičkinom rodnom domu i u, njegovom dvorištu izgrađenoj, multimedijalnoj dvorani. Tema skupa je "Znanost i nove tehnologije u razvoju gospodarstva" čime se želi potaknuti implementaciju novih tehnologija, te najnovijih znanstvenih i stručnih dostignuća u razvoju hrvatskog gospodarstva, osobito u razvoju gospodarstva na području Vukovara teško razorenog tijekom Domovinskog rata.

Na ovom skupu pripremljena je prezentacija - povijesni pregled 11 do sada održanih Ružičkinih dana, te je Hrvatsko društvo kemijskih inženjera i tehnologa (HDKI) kao glavni organizator svih dosadašnjih skupova pripremilo dodjelu zahvalnica svim zaslužnim institucijama, ustanovama, društvima, gospodarskim subjektima i pojedincima, koji su dali najviše doprinosa u održavanju svih dosadašnjih skupova, te smo HDKI-u zahvalni na tome jer je time i obogatio ovaj skup.

Sadržajno, skup obuhvaća 8 (osam) plenarnih predavanja od 4 (četiri) znanstvenika iz inozemstva i 4 (četiri) domaća znanstvenika, nekoliko sponzoriranih predavanja i 56 (pedeset i šest) priopćenja na posterima.

Ukupno je 250 (dvjesto pedeset) prijavljenih sudionika iz 8 (osam) zemalja svijeta, što je respektabilan broj, a ima i više sudionika izlagača svog proizvodnog ili prodajnog programa te niz popratnih događanja kao što je: otvaranje prigodne izložbe u muzeju u Vukovaru, otvaranje rondela sa spomen-bistom našem nobelovcu Lavoslavu Leopoldu Ružički i to ispred Veleučilišta u Vukovaru koje također nosi njegovo ime, održavanje Stručnog aktiva profesora kemije Vukovarsko-srijemske županije dan uoči otvaranja skupa s osvrtom na znanstvenu djelatnost nobelovca Lavoslava Leopolda Ružičke, obilazak grada Vukovara, te izleta i sličnih društvenih događanja.

Sve ovo ukazuje na bogat sadržaj ovog skupa i bogate popratne aktivnosti, a za to su zaslužne brojne institucije, ustanove, udruge, gospodarski subjekti i pojedinci. Svima njima smo neizmjereno zahvalni, a oni su navedeni u ovom zborniku od pokrovitelja, podupiratelja, sponzora, članova počasnog odbora, članova znanstveno organizacijskog odbora. Zahvalni smo i svima koji su dali tehničku pomoć iz kruga



organizatora skupa i drugih koji su na bilo koji način pripomogli organizaciji i uspješnom održavanju skupa, a da nisu posebno spomenuti.

Nadamo se da će svi sudionici skupa biti zadovoljni svojim sudjelovanjem na skupu i upoznavanjem Vukovara i vukovarskog kraja, tog kutka naše domovine na razmeđu povijesnih pokrajina Istočne Slavonije i Zapadnog Srijema. Isto tako vjerujem da smo svi skupa ponosni ako smo dali svoj mali doprinos da građani Vukovara i okolice, nakon herojskog otpora agresoru i svih razaranja i patnji koje su preživjeli, nastave živjeti u svom gradu i kraju u miru uz brži rast životnog standarda.



*Jedanaest 'RUŽIČKINI DANA'** (crtice za povijest o 11 znanstveno-stručnih skupova održanih od 1978. do 2004. godine)¹

Ivan Hubalek
Borovo d.d., Vukovar

Sažetak:

U članku se iznose biografski podaci vukovarskog nobelovca Leopolda (Lavoslava) Ružičke, opisan je grad Vukovar u njegovo vrijeme i dati su podaci o rodnoj kući. Opširno se prikazuje nastanak ideje i realizacija znanstveno-stručnih skupova 'RUŽIČKINI DANI' posvećenih Ružički. Autor daje popis mjesta i vremena održavanja, broj održanih predavanja i izloženih postera, te broj organizacijskih odbora i članova.

Uvod

Vukovar i svi njegovi dragi gosti, sudionici znanstveno-stručnog skupa *XII. Ružičkini dani* podsjetit će se 18. i 19. rujna, ove 2008. godine opet svog Leopolda (Lavoslava) Ružičke, njegovog rođenja 1887. godine u Vukovaru, primanja Nobelove nagrade za kemiju 1939. godine, izbora za počasnog građanina Vukovara 1940., njegovog prvog dolaska, nakon dugogodišnjeg izbjivanja, u Vukovar 1963. godine i ponovnog dolaska 1965. godine. Sjetit će se i Ružičkinog Spomen-muzeja, otvorenog 1977. godine, uništenog 1991. godine u agresiji na Republiku Hrvatsku i obnovljene i nadograđene rodne kuće L. Ružičke, koja je svečano otvorena 13. rujna 2007. godine.

Ružičkin Vukovar

Vukovarsko područje leži u međurječju, između Dunava i Save, i zauzima dijelove povijesnih pokrajina istočne Slavonije i zapadnoga Srijema na sjeveroistoku Republike Hrvatske. Vukovarski lesni ravnjak iznad visoke obale Dunava i plodne nizine uz Vuku pružaju izvanredno povoljne uvjete za poljodjelstvo, vinogradarstvo, stočarstvo, a na rijekama ribarstvo. U prošlosti, stanovnici se bave trgovinom, zanatstvom, brodogradnjom...

U tom prostoru najljepše mjesto zauzima grad Vukovar, koji leži na ušću rijeke Vuke na obronku Fruške gore. Vukovar je vrlo staro naselje, počeci mu sigurno sežu već u 9. stoljeću. Godine 1231. dobija status slobodnog grada, prije od Zagreba. Krajem 19. stoljeća Vukovar je razvijeno gospodarsko, kulturno i upravno središte. Mnogi ga smatraju "prijestolnicom Srijema". Vukovar je sjedište najveće Slavonsko-srijemske županije, osnovane još daleke 1745. godine, koja se protezala sve do Zemuna. Na prijelazu iz 19. u 20. stoljeće imao je 10400 stanovnika, od toga: preko 4000 Hrvata, 3500 Nijemaca, oko 1600 Srba, 950 Mađara itd.

Vukovar je trgovačko središte cijelog zapadnog Srijema za stoku i žitarice. Sjedište je i velikog vukovarskog vlastelinstva grofova Eltz, još od 1736. godine.



Vukovar je najveća hrvatska riječna luka i stalnim parobrodarskim linijama povezan je s Peštom, Bečom, Novim Sadom i Zemunom. Od 1878. priključen je na željezničku mrežu.

U skladu s gospodarskim razvojem, Vukovar postaje kulturno-prosvjetno središte. Od 1790-ih godina ima organizirano školstvo, godine 1886. osnovana je Šegrtška škola, a 1891. godine Realna gimnazija. U gradu djeluje dvadesetak pjevačkih, športskih i potpomagajućih društava. "Sriemske novine" izlaze puna tri desetljeća na prijelazu iz 19. u 20. stoljeće i bogat su izvor podataka o Vukovaru.²

U dobrostojećim građanskim obiteljima u Vukovaru živjelo se tada na europski način. Vukovar je imao svoj kulturni i gospodarski identitet. U tom i takvom Vukovaru rodio se Ružička.

Životni i znanstveni put Lavoslava Ružičke

Podaci o životu i radu Ružičke, koje su zapisali: Vladimir Prelog i Oskar Jeger³; Nenad Trinajstić⁴; Vladimir Horvat i Branka Šulc; Zlatko Karač⁵ i mnogi drugi, su većini poznati, ali zaslužuju da ih kratko ponovimo.

Slika 1.
Matica krštenih –
Leopold Stjepan
Ružička,
(kasnije će sam sebe
zvati
Lavoslav)

Matica krštenih.									
Godina	Mjesec	Dan	Krstenja		Roditelji		Krstitelj	Krstena	Opazka
			Ime	Prezime	Ime	Prezime			
1887	20. rujan	15. 14.	Leopold	Stjepan	Leopold	Stjepan	Leopold	Stjepan	
1887	20. rujan	14. 14.	Leopold	Stjepan	Leopold	Stjepan	Leopold	Stjepan	
1887	20. rujan	14. 14.	Leopold	Stjepan	Leopold	Stjepan	Leopold	Stjepan	
1887	20. rujan	14. 14.	Leopold	Stjepan	Leopold	Stjepan	Leopold	Stjepan	
1887	20. rujan	14. 14.	Leopold	Stjepan	Leopold	Stjepan	Leopold	Stjepan	
1887	20. rujan	14. 14.	Leopold	Stjepan	Leopold	Stjepan	Leopold	Stjepan	
1887	20. rujan	14. 14.	Leopold	Stjepan	Leopold	Stjepan	Leopold	Stjepan	
1887	20. rujan	14. 14.	Leopold	Stjepan	Leopold	Stjepan	Leopold	Stjepan	
1887	20. rujan	14. 14.	Leopold	Stjepan	Leopold	Stjepan	Leopold	Stjepan	

1887	20. rujan	15. 14.	Leopold	Stjepan	Leopold	Stjepan	Leopold	Stjepan	
1887	20. rujan	14. 14.	Leopold	Stjepan	Leopold	Stjepan	Leopold	Stjepan	
1887	20. rujan	14. 14.	Leopold	Stjepan	Leopold	Stjepan	Leopold	Stjepan	
1887	20. rujan	14. 14.	Leopold	Stjepan	Leopold	Stjepan	Leopold	Stjepan	
1887	20. rujan	14. 14.	Leopold	Stjepan	Leopold	Stjepan	Leopold	Stjepan	
1887	20. rujan	14. 14.	Leopold	Stjepan	Leopold	Stjepan	Leopold	Stjepan	
1887	20. rujan	14. 14.	Leopold	Stjepan	Leopold	Stjepan	Leopold	Stjepan	
1887	20. rujan	14. 14.	Leopold	Stjepan	Leopold	Stjepan	Leopold	Stjepan	
1887	20. rujan	14. 14.	Leopold	Stjepan	Leopold	Stjepan	Leopold	Stjepan	
1887	20. rujan	14. 14.	Leopold	Stjepan	Leopold	Stjepan	Leopold	Stjepan	



Leopold (Stjepan) Ružička rodio se 13. rujna 1887. u Vukovaru (*u Slavoniji – u to vrijeme jednoj od pokrajina Austrougarske monarhije*). Ružičkin je otac *Stjepan Ružička* bio češkoga (otuda i prezime Ružička) i hrvatskoga podrijetla, a majka *Amalija* (rođena Sever) hrvatskoga i njemačkoga podrijetla. Ružičkini pretci bili su zemljoradnici i obrtnici, a otac je bio bačvar i vatreni hrvatski domoljub. Otac je umro kada je Ružička imao svega četiri godine (1891.), pa majka s njime i njegovim mladim bratom odlazi u Osijek, u svoj rodni grad, gdje žive s njegovim tetama Katarinom i Emom Prukner u zajedničkom kućanstvu.



Slika 2. Ulično pročelje Ružičkine kuće



Slika 3. Dvorište Ružičkine kuće

Osnovnu školu i klasičnu gimnaziju Ružička je završio u Osijeku. Studira na Tehničkoj visokoj školi u Karlsruhe gdje završava studij kemije i doktorira 1910. godine.

Ružičkina je majka umrla 1915. u Osijeku, a on je, bez obzira na rat i rizik da kao austro-ugarski državljanin bude regrutiran, doputovao u Osijek. Poteškoće koje je doživio na povratku pojačale su njegovu odluku da zatraži švicarsko državljanstvo koje mu je dodijeljeno 1918. godine.



Slika 4.

Grob Ružička
Stefan

(6. XII 1852. – 19.
XI 1891.)

Amalia /rođ. Sever/
(21. XI 1860. – 4. X
1915)

na groblju Svete Ane
u Osijeku

(snimio I. Hubalek,
2008.03.19.)



Nakon intenzivnog znanstvenog rada habilitira na sveučilištu u Zurichu 1920. godine i postaje naslovni profesor na Visokoj tehničkoj Školi (ETH) od 1923. godine. Jedno vrijeme radi u Ženevi i Utrechtu, ali ubrzo se vraća u Zürich gdje na ETH vodi katedru kemije i ovdje ostaje do kraja života. Tri su glavna područja znanstvenog rada Lavoslava Ružičke: veliki prstenovi, viši terpeni ili politerpeni i spolni hormoni.

Proslava Nobelove nagrade u Hrvatskoj

Nobelov je komitet objelodanio 10. studenoga 1939. da je Nobelova nagrada za kemiju dodijeljena Butenandtu i Ružički. Nobelovu nagradu dobio je za svoj rad na polimetilenima i višim terpenima. Za svoj znanstveni rad Ružička je dobio brojna priznanja iz cijeloga svijeta: osam pečasnih doktorata, članstvo u sedamnaest znanstvenih akademija, brojne povelje i priznanja stručnih društava.

Hrvatsko je kemijsko društvo pozvalo Ružičku da posjeti Zagreb i održi predavanje o svojem radu. Ružička se odazvao pozivu i došao je u Zagreb 15. ožujka 1940. Sljedeći je dan u 17.00 sati u velikoj dvorani Radničkoga doma na Trgu Kralja Petra Krešimira pred prepunom dvoranom održao predavanje pod naslovom *Od dalmatinskoga buhača do seksualnih hormona*. Za predavanje je bilo podijeljeno 1600 ulaznica, a oko 400 zamolbi za ulaznice je odbijeno. Predavanje je pod istim naslovom otisnuto u *Liječnikome vjesniku* (br. 62/1940., str. 329-335) Ružičkini pomagači kod toga predavanja bili su Deželić i Prelog.

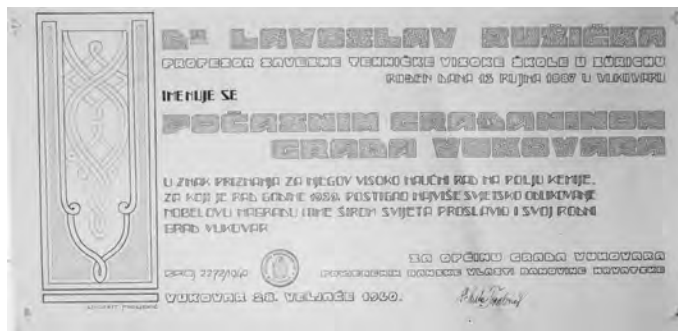


Slika 5.
Nobelova diploma
dodijeljena L. Ružički
(original snimio I.
Hubalek u Vukovaru,
2007.09.13.)

Vukovarci nisu propustili priliku da svom velikom sinu odaju poštovanje. Delegacija grada Vukovara otišla je u Zagreb gdje se sreća s Ružičkom i uručila mu povelju počasnog građanina grada Vukovara.⁶



Slika 6.
L. Ružička
imenovan je
počasnim
građaninom grada
Vukovara 28.
veljače 1940.



Nažalost, Ružička tada nije došao u Vukovar, već se to zbilo prvi put 1963. i ponovo 1965. godine.

Slika 7.
L. Ružička i njegovi
domaćini Vukovarci na
Vučedolu 14. rujna 1965.
godine



Ružička je sa suradnicima do 1960. godine objavio 580 znanstvenih i stručnih radova. U svom radu, poznato je, Ružička se tijesno vezao uz kemijsku i farmaceutsku industriju.

Ružička je pokazivao široki interes za mnoga životna područja. Slovio je kao vrstan poznavatelj starijeg europskog slikarstva. Bio je pasionirani fotograf, zaljubljenik u fotografiju u boji.

Leopold (Lavoslav) Ružička, umro je 26. rujna 1976. u Mammernu na Bodenskom jezeru u svojoj 89. godini.

Ružičkina kuća

Novi Vukovar u kojem se nalazi Ružičkina kuća nalazi se na lijevoj obali Vuke. Sa Starim Vukovarom nekada je bio povezan masivnim zidanim mostom koji je posljednja kasnobarokna gradnja u Vukovaru (*Ruhigger*, 1787; srušen 1932.). Prostor Novog Vukovara naseljava se tek poslije 1722., časnici i podanici



Komore, a kasnije službenicima feuda Eltz (od 1736.) i Srijemske županije, koja je ovdje imala sjedište od 1745. Uzduž jedine, u to vrijeme, izgrađene ulice u novom je dijelu do kraja 18. st. postojalo oko 100 masivno građenih prizemnica s karakterističnim visokim krovovima.

Ovaj dio grada razvija se istovremeno s baroknim Starim Vukovarom. Većina ovdašnjih građevina nosi odlike ranoga klasicizma kojega donose vojni inženjeri. Već polovicom 18. st. na mjestu današnjeg suda nastaje kompleks Konjaničke vojarne, a kasnije se grade još dvije manje vojarne. Umjesto stare feudalne kurije (iz 1736.) gradi se monumentalni ranoklasicistički dvorac Eltz (1749.-1751., dograđivan 1781., 1811., 1824. i kasnije), a malo dalje i elegantna zgrada Županije s istaknutim središnjim rizalitom nad prizemnim trijemom (1771.-1777.). Nasuprot dvorcu nalazi se pet kurija uprave vlastelinstva (s kraja 18. st.). Na drugom kraju, bliže mostu, sačuvana je klasicistička katnica Rogulić, kurija Adamović i hotel "Lav" (srušen nakon poplave 1965.). Do kraja stoljeća sagrađen je veliki jednokatni objekt manufakture svile, dvije pivovare i dva mlina, te mnoštvo vodenica uz dunavsku obalu.

U glavnoj ulici Novog Vukovara, nasuprot kapele Sv. Roka, nalazi se jedna od najljepših kasnohistoricističkih građanskih prizemnica u Gradu.

Rodna kuća kemičara svjetskoga glasa, nobelovca Lavoslava Ružičke, primjer je otmjene eklektičke arhitekture tlocrta oblika «L», s bogatom neorenesansnom fasadnom plastikom (dominantne su prozorske edicule s timpanonima). Kuća je izgrađena oko 1890. Vlasnik kuće prije Ružičke bio je odvjetnik dr. Tičak. Dvorišni ulazni dio s trijemom izveden je dvadesetih godina u duhu art deco. Dvorišni objekti korišteni su u razne svrhe (gostionica i sl.), a u glavnom uličnom korpusu u novije je vrijeme bila uređena muzejska zbirka L. Ružičke, te uredski prostori.⁷



Slika 8. Ružičkina kuća poslije agresije na Republiku Hrvatsku (snimio Bolto Ranilović, 1997.08.12.)



Slika 9. Ružičkina kuća poslije obnove (snimio I. Hubalek, 2007.09.13.)

Tvrtka *Borovo* prije *Ružičkinih dana*

Kao uvod u pokretanje znanstveno-stručnog skupa *Ružičkini dani* potrebno je opisati stanje stručnog kadra, uvođenje novih tehnologija i bavljenja znanstvenim radom u *Borovu*, kojega je osnivač češki magnat *Bata*. To je moguće napisati, jer postoji



dosta zabilježenog (sačuvano je preko tri tisuća Borovo novina tiskanih od 15. studenoga 1932. do 2001. godine, monografije *Borovo* i zapisi o *Borovu*), a i po sjećanju. U nekoliko rečenica, da se ne udaljimo od naslova rada i bez želje da se ovdje detaljnije iznosi stanje, zapisat će se samo neke natuknice.

Stanje u *Bata* sustavu u Češkoj i cijelom svijetu, pa tako i na lokaciji u Borovu (danas vukovarska gradska četvrt) poznato je iz mnogih izlaganja Tomaša Bate i brojnih studija o njegovom stvaranju *najveće obučarske tvrtke na svijetu*. Organizacija, rad, disciplina, vjernost, znanje... bilo je svugdje prisutno kod *Bate*.^{8,9}

Nas zanima znanje – stručnost. To se u *Borovu* probijalo polako, ali je postajalo sve zamejntije. Prvi stručnjaci su bili *batovci*, mladi muževi koji odlaze u centralu *Bate* u Zlin u Češku (1932. godina), gdje se obučavaju za rad u *Borovu*. Dolaze i inženjeri, pa i doktori znanosti. O prvim poslijeratnim aktivnostima, kasnije Vlado Juričić, dipl. oec.¹⁰ svjedoči o pokretanju, napretku, ali i o problemima:

„... *Onda sam krenuo polako – sređivao sam organizaciju poduzeća, ali moram reći da sam poštivao organizaciju rada koju je uveo Bata. Posebno sam se oslonio na bivše 'batovce', ali one pozitivne što su i znali i htjeli raditi. Bili su to pravi radnici. Postepeno sam na rukovodna mjesta vraćao sposobne radnike – to mi je bilo osnovno mjerilo vrijednosti. ... Potom počinjem sa stipendiranjem radničke djece i dovođenjem inženjerskog kadra (Josip Debeljak, Ana Jašo, Ivan Vinković, Vlasta Eles, Ivana i Dančo Janev i dr.) Ni to nije prošlo bez otpora iz redova onih što su sav novi stručni kadar podrugljivo nazivali 'bjelomantijašima'. No, to je krenulo i više se nije moglo zaustaviti. Uskoro smo dobili desetine srednjotehničara obučarske, gumarske i strojarske struke, a uskoro i obučarske inženjere i druge stručnjake*”.¹¹

Nekoliko sam puta razgovarao s dr. sc. Vladimirom Husarom o odnosu rukovodstva tvrtke *Borovo* prema stručnom usavršavanju tehničkog osoblja, u prvom redu prema mladim inženjerima. Bilo je to prvi put, 1971. godine, kada je prva skupina inženjera iz *Borova*, podržana od tvorničkog rukovodstva, krenula na postdiplomske studije (Vladimir Husar, Josip Bosiljkov, Ljubomir Čvorkov i Zdravko Egić). Svoju priču o novim vjetrovima, zaključio je: „*Vidjet će se, ako naredna skupina inženjera ode na postdiplomske studije*.” Danas možemo zaključiti da je proces školovanja kadrova na postdiplomskim studijama krenuo i dao rezultate; *Borovo* je dobilo svoje prve magistre, a kasnije i nekoliko doktora znanosti. Ponovo smo puno razgovarali kada smo skoro *pod moraš* pisali *stručne* radove za 2. *savjetovanje o proizvodnji, primjeni i preradi polimernih materijala*, Društva plastičara i gumaraca, koje je održano 1975. godine u Zagrebu. Masovnim nastupom na ovom Savjetovanju željelo se pokazati da *Borovo* ima stručnog potencijala. Prije početka Savjetovanja, generali direktor *Borova* Vojislav Roksandić, dipl. ing.¹² potpisao je u Zagrebu pristup *Borova Društvu plastičara i gumaraca*. U tom sam razgovoru osjetio puno pohvale za gosp. Roksandića, koji približava znanost tvornici, a mlade inženjere kroz stručne skupove i stručnu praksu u inozemstvu približava svjetskom znanju.

Potvrda ovoga došla je od prof. dr. sc. Igora Čatića koji je zadnjega dana kolovoza 1973. kao tadašnji glavni tajnik Društva plastičara posjetio Institut *Borovo*. Razgovarao je s ondašnjim izvanrednim čelništvom Instituta, s dr. sc. M. Nadašem i



dr. sc. V. Husarom o potrebi organiziranoga društvenog djelovanja gumaraca. Rezultat tog razgovora bilo je uključivanje tvrtke *Borovo* u rad Društva plastičara i osnivanje sekcije za gumu. U travnju 1975., zahvaljujući upravo snažnoj podršci dr. sc. V. Husara, Društvo plastičara mijenja ime i postaje *Društvo plastičara i gumaraca*. To je bila povijesna odluka, jer je svega mjesec dana ranije došlo je do službenoga ujedinjenja plastičara i gumaraca u Velikoj Britaniji u jedno društvo. Kako je britansko društvo nestalo u današnjem *Institute of Materials, Metallurgy and Mining*, današnje Društvo za plastiku i gumu ostalo je jedno od rijetkih u svijetu koje obuhvaća sve koji se bave plastikom i gumom.¹³

U proljeće 1978. godine, mr. sc. V. Husar bio je direktor tvornice Auto-pneumatika, a ja sam te godine došao u *OOOR Borovo-Semperit*. Razgovarali smo o našem odlasku iz *istraživanja i razvoja* u proizvodnju i o 3. savjetovanju Društva plastičara i gumaraca o *proizvodnji, primjeni i preradi polimernih materijala*, koje je održano 1977. godine u Zagrebu. Iako znatiželjan, nisam previše reagirao na nagovještaj da će *Borovo* još te godine biti domaćin *skupa kemičara*. Rečeno je da to podržava i generalni direktor Vojislav Roksandić, dipl. ing. i da se *Borovo moramo pokazati u organizaciji skupa kemičara*. U to vrijeme nisam znao gdje je što dogovoreno, tko je stvarni pokretač.

Kako su počeli *Ružičkini dani*?

Opis početka stručnih skupova *Ružičkini dani* mora se vezati uz osnivanje Spomen-muzeja Ružička, (otvoren 9. prosinca 1977. godine) u Vukovaru, o kojem je puno napisano. Kako se nastala ideja za organiziranje *Ružičkinih dana* saznajemo iz svjedočenja akademika Nenada Trinajstića:

„Prilikom planiranja *Ružičkina spomen-muzeja* rodila se ideja o znanstvenim skupovima *Ružičkini dani*. U proljeće 1977. sastali smo se Vlado Horvat, Leo Klasinc i Nenad Trinajstić s Verom Johanides u njenome uredu na Biotehnoškome fakultetu u Pierrotijevoj ulici 6 u Zagrebu. Za vrijeme spomenutoga sastanka predložio sam da se utemelje skupovi u spomen Ružički pod nazivom *Ružičkini dani*, koji bi se održavali u Vukovaru svake parne godine, jer se Skupovi hrvatskih kemičara održavaju svake neparne godine te da *Ružičkini dani* budu usmjereni više na primijenjenu kemiju, jer su Skupovi hrvatskih kemičara usmjereni više na čistu kemiju. Prijedlog je bio prihvaćen i prvi su se *Ružičkini dani* održali već sljedeće godine (1978.) u Borovu. Oni su postali manifestacija dostignuća hrvatske kemije i njenih primjena bez obzira na sve nedaće koje su zadesili Vukovar i njegovu okolicu u srbočetničkoj agresiji.“¹⁴



Slika 10.
 Iz spomen-muzeja
 hrvatskom nobelovcu L.
 Ružički u Vukovaru prije
 agresije 1991. god

Navedeno potvrđuje i dr. sc. Vlado Horvat:

„Usporedo s radom na memorijalnome muzeju Ružička i kao dio jedne cjelovite ideje sazrijevala je i želja da se utemelje Ružičkini dani, kao stručni i znanstveni skupovi kemičara i tehnologa. Od prvih ideja u Vukovaru i Borovu u 1975. i 1976. godine projekt je bujao i tražio je konkretizaciju stručne javnosti. U proljeće 1977. godine održan je radni sastanak na Biotehnološkom fakultetu kod Vere Johanides, uz prisustvo Nenada Trinajstića, Lea Klasnica i Vlade Horvata. Predložena je koncepcija bienalnih skupova, što je kasnije razrađeno. Prvi Ružičkini dani održani su u Borovu već sljedeće, 1978. godine.“ ...

U tom radu spominje se i zasluga Nenada Krekića¹⁵

Nenad Krekić, dipl. ing., učenik vukovarske gimnazije, odrastao u naselju Borovo, kasnije direktor Kombinata 'Borovo', politički utjecajan, podržao je ovaj projekt. 'Borovo' je bilo glavni privredni čimbenik istočnohrvatskoga područja. Svojim sadržajima, gumom i obućom, održavalo je čvrste veze s kemijskom strukom i primijenjenom tehnologijom. Za daljnji razvoj događaja iz kojih će izrasti Spomen-muzej nobelovcu Ružički i znanstveno-stručni skupovi 'Ružičkini dani' bila je potrebna pogodna društvena klima i financijska sredstva, a upravo iza toga stalo je 'Borovo'.¹⁶

Osim do sada spomenutih zaslužnih ljudi, za pokretanje i održavanje jedanaest *Ružičkinih dana*, osobno mislim da su zaslužni naša Vukovarka professor emeritus Vera Johanides¹⁷ i naši rođeni Vukovarci: akademik Dragutin Fleš¹⁸ i dr. sc. Vladimir Husar¹⁹, kojima se posebnom zahvalom odužujemo i ovom prigodom.



Akademik Dragutin
Fleš
Sl. 11



Professor emeritus
Vera Johanides
Sl. 12



Dr. sc. Vladimir Husar
Sl. 13

Velike zasluge imaju zasad još ne spomenuti: prof. dr. sc. Ivan Butula, prof. dr. sc. Zvonimir Janović; svi predsjednici organizacijsko-znanstvenog odbora, svi predsjednici Hrvatskog društva kemijskih inženjera i tehnologa (ranije Saveza kemičara i tehnologa Hrvatske), koji su to bili u vrijeme priprema i održavanja skupa. Zasluga za održavanje ovih znanstveno-stručnih skupova svakako pripada pokroviteljima, a jedan od glavnih je bila tvrtka *Borovo* (Radnički savjet SOUR *Borovo*, a kasnije *Borovo* d.d. Uprava) i grad Vukovar (Skupština općine Vukovar. U razdoblju od 1996 do 2005. godine kada je gradonačelnik Vukovara bio Vladimir Štengl – dipl. ing. kemije – iz osobnih razloga nije podržavao pokroviteljstvo, ali je na sreću to dio prošlosti. Današnja gradonačelnica Vukovara Zdenka Buljan, dipl. politolog, ponovo je prihvatila pokroviteljstvo).

Možda nije pretjerano reći kao su oslabljena ekonomska i kadrovska moć *Borova*, ipak dominantni razlog zastoja u kontinuitetu održavanja Ružičkinih dana. Jer iza svih imenovanih i otisnutih počasnih i organizacijskih odbora, političkih pokrovitelja i verbalnih potpora, uvijek stoji grupa entuzijasta i konkretna financijska potpora.

Kada i gdje su održani *Ružičkini dani*?

Ružičkini dani, prema ideji pokretača trebali su se održavati u Vukovaru svake parne godine. Zbog poteškoća koje su zadesile *Borovo* šesti Ružičkini dani održani su 1989., poslije tri godine i to u Osijeku. Ratna zbivanja 1991. pomjerila su održavanje sedmih Ružičkinih dana na 1993. i ponovo izvan Vukovara u Bizovačke toplice, gdje su održani i 8. Ružičkini dani 1996.. Nakon mirne reintegracije Ružičkini dani se vraćaju u Vukovar.

Tabela 1. Mjesto i vrijeme održavanja *Ružičkinih dana*

	Mjesto održavanja	Vrijeme održavanja
1. Ružičkini dani	Vukovar	7. i 8. prosinca 1978. godine
2. Ružičkini dani	Vukovar	18. i 19. rujna 1980. godine
3. Ružičkini dani	Vukovar	27. i 28. svibnja 1982. godine
4. Ružičkini dani	Vukovar	17. i 18. svibnja 1984. godine
5. Ružičkini dani	Vukovar	22. i 23. svibnja 1986. godine
6. Ružičkini dani	Osijek	17. do 19. svibnja 1989. godine
7. Ružičkini dani	Bizovačke toplice (Belišće)	23. i 24. rujna 1993. godine
8. Ružičkini dani	Bizovačke toplice	27. i 28. lipnja 1996. godine
9. Ružičkini dani	Vukovar	18. i 19. lipnja 1998. godine
10. Ružičkini dani	Vukovar	8. i 9. lipnja 2000. godine
11. Ružičkini dani	Vukovar	28. i 29. lipnja 2004. godine

Slika 14. Sačuvani „Zbornici radova“ sa *Ružičkinih dana*
(snimio I. Hubalek, 2008.08.25.)

Teme znanstveno-stručnih skupova ovdje neću nabrajati. Treba naglasiti da su one uvijek bile vezane za: razvoj, energiju, proizvodnju, zaštitu okoliša, kadrove... Predavanja su bila: plenarna; po sekcijama, a na nekoliko zadnjih skupova bili su i poster.



Detaljna prikaz radova, odbora analiza bit će priređena za slijedeće Ružičkine dane. Srećom, većina potrebnog materijala je sačuvana u Borovu. Budući da referati 1. Ružičkih dana nisu bili tiskani u Zborniku radova, zamoljeni su 2004. godine. autori ovog savjetovanja: dr. Dragutin Fleš, dr. Zorica Veksli i dr. Nenad Trinajstić, da ukratko po sjećanju opišu dijelove svojih izlaganja, a dio radova je tiskan u novinama Borovo (komplet iz 1978. godine) i na taj način priređen je zapis dijela radova sa 1. Ružičkinih dana. Zbornici radova [2 do 11] su sačuvani. Postojeći zapisi uskoro će biti preneti na računalni medij.

Nažalost dnevni i stručni tisak o Ružičkinim danima je zapisao sramotno malo. Danas nalazimo ponešto zapisano u *Borovo* novinama (razdoblje 1978. – 1989.), *Glasu Slavonije*, *Kemiji u industriji* i u *Vukovarskim novinama*.

Prema zapisanom u zbornicima radova, pozivima za prisustvovanje i novinama, možemo utvrditi da je na proteklih jedanaest Ružičkinih dana bilo:

- 81 plenarno predavanje, koje je priredilo 102 autora
- 75 stručnih predavanja, koje je priredilo 150 autora
- 308 postera, koji su rezultat rada 872 autora
- 4 okrugla stola, koje su oblikovala 16 izlagača
- skupove su organizirali i vodili 31 odbor i komisije u kojima je bilo 272 člana.

U okviru 6. i 7. Ružičkinh dana održano je 3. i 4. Savjetovanje kemičara i tehnologa Slavonije i Baranje i 5. i 6. Stručni skup kemičara-analitičara Slavonije i Baranje.

Ne raspolazemo točnom brojkom koliko je bilo sudionika na prethodnih jedanaest Ružičkinih dana, ali možemo tvrditi da je bilo više od 1500. Najviše sudionika mislim da je bilo na 9. Ružičkinim danima oko dvije stotine. Znam da je na tom skupu samo iz Društva kemičara i tehnologa Koprivnica bilo oko trideset sudionika.²⁰

Po mnogo čemu pamtim 9. Ružičkine dane održane u lipnju 1998. god. u Vukovaru. Prošlo je samo pet mjeseci od 15. siječnja 1998., dana mirne reintegracije Podunavlja u ustavno pravni sustav Hrvatske. Vukovar je još izgledao sablasno. Ljudi su dolazili na kratko da zadovolje znatiželju i brzo odlazili. Neki, budući sudionici 9. Ružičkinih dana imali su mnogo nedoumica. Prvo pitanje obično je bilo da li je u Vukovaru sigurno, ali i pitanja ima li tamo goriva, ili koji je novac u upotrebi, nisu bila rijetka.

Ne s najvišom akademskom titulom, ali meni najosebujnija ličnost na nekoliko *Ružičkinih dana* bio je prof. dr. sc. Žarko Dolinar (1920.-2003.). Ne obični veterinar, već svjetski stručnjak humano-medicinskih i veterinarskih znanosti, nositelj ukupno osam medalja sa svjetskih stolnoteniskih prvenstava, prijatelj Nobelovaca Ružičke i Preloga.²³ Njegove priče kako je kao pasionirani kolekcionar skupio preko 75 000 autograma poznatih svjetskih ličnosti, njegovi doživljaji s putovanja, a nije znao dio svijeta u kojem nije bio, te njegovi vicevi, oduševljavali su kolege.



Tko je bio na *Ružičkinim danima*?

Najveći broj sudionika na skupovima bili su inženjeri i tehničari iz industrijskih i istraživačkih sredina. Ali bili su tu i prvorazredni stručnjaci bez premca (*franc. par excellence*). Svi smo zapamtili prisustvo nobelovca Vladimira Preloga i predsjednika Akademije, akademika Jakova Sirotkovića u Vukovaru na 3. *Ružičkinim danima* (27. i 28. svibnja 1982. godine).

Nobelovca Vladimira Preloga sreli smo ponovo na 6. *Ružičkinim danima* u Osijeku (17. do 19. svibnja 1989. godine).

Za sve sudionike na *Ružičkinim danima* to je bio doživljaj. Vidiš, čuješ, a ja sam imao priliku i razgovarati s nobelovcem. Jednostavan, informativan, ljudski razgovor.

Posjeta Osijeku za nobelovca Preloga, osim sudjelovanja na 6. *Ružičkinim danima* iskorištena je za dodjelu prvog počasnog doktorata na Sveučilištu u Osijeku i otkrivanje spomen-ploče u gimnaziji koju su pohađali Ružička i Prelog u Osijeku.^{21, 22}



Slika 15. Spomen-ploča Ružički i Prelogu postavljena u III. gimnaziji u Osijeku (snimio I. Hubalek, 2008.08.22.)

Danas me većina poznanika smatra nostalgijčarem, ali kako i ne bih bio. Ja, Vukovarac inženjer strojarstva na skupu *Ružičkini dani*, ne samo da sam bio u blizini, već sam satima razgovarao sa svjetski priznatim kemičarima, nobelovcem, akademikima, dekanima fakulteta s direktorima i stručnjacima svjetskih i domaćih tvrtki o svemu i svačemu. U našem Vukovaru, Iloku, Osijeku, Bizovačkim Toplicama, a što je danas nepojmljivo, bez da su razgovor prekidali mobitelški pozivi. Bilo je na skupovima i dosta političara, koji su se došli fotografirati, ali nisu zapamćeni.

Budućnost Ružičkinih dana?

U Vukovaru 6. veljače 2007. god. sastali su se prof. dr. sc. Zvonimir Janović i doc. dr. sc. Ante Jukić s Fakulteta kemijskog inženjerstva i tehnologije; Ana Mrgan direktorica mljekare „Zvečevo“; mr. sc. Filip Kljajić iz Belišća i mr. sc. Ivan Hubalek (Borovo), kao inicijativni odbor Hrvatskog društva kemijskih inženjera i tehnologa za organizaciju dvanaestih *Ružičkinih dana* koji su planirani za 2008. godinu. Znanstveno-organizacijski odbor *XII. Ružičkinih dana* odradio je sve pripreme za uspješno odvijanje skupa.

Sigurno da se prije sljedećeg skupa mora još mnogo toga dogovoriti i vidjeti što se želi skupom postići.



Vrijeme će pokazati, koja je budućnost *Ružičkinih dana*, ali bez znanosti, razvoja, ..., razmjene iskustava i poznanstava nema napretka.

I na kraju, fotografija, ali sada više nije dvojba: snimak s posljednjih ili zadnjih jedanaestih *Ružičkinih dana*. Ružičkini dani imaju budućnost, jer oni potpomažu razvoj prema budućnosti. Zato su dvanaesti u pripremi.

Slika 16.

Sudionici jedanaestih
Ružičkinih dana
(akademik D. Fleš,
prof. dr. sc. V. Piližota,
prof. dr. sc. Đ. Vasić-
Rački, mr. sc. I.
Hubalek)



Literatura:

- ¹ HUBALEK, Ivan; Jedanaest 'RUŽIČKINI DANA' Povijest znanstveno stručni skupovi održanih od 1978. do 2004. godine, Matica hrvatska, Ogranak Vukovar, VUKOVARSKI ZBORNİK 2., Vukovar, 2007. i <http://www.hdki.hr/ruzicka/index.php/Povijest-odrzavanja-skupova.html> - 20080817.
- ² HORVAT, Vlado i ŠULC, Branka; RUŽIČKA I VUKOVAR: VII Ružičkini dani, zbornik radova, Bizovačke toplice, 23. 24. rujna 1993.
- ³ PRELOG, Vladimir i JEGER, Oskar; Lavoslav Ružička 1887. – 1976.(prijevod akademik Dragutin Fleš), SKTH / Kemija u industriji, Zagreb 1987.
- ⁴ TRINAJSTIĆ, Nenad; Leopold Ružička (1887.-1976.) – Vukovarac i prvi Hrvat dobitnik Nobelove nagrade; Družba *Braća hrvatskoga zmaja*, Osijek, 2007.
- ⁵ KARAČ, Zlatko i HORVAT, Vladimir; Memorijalni i znanstveni centar nobelovca Lavoslava Ružičke u Vukovaru, predstudija obnove; Zagreb : Hrvatska akademija znanosti i umjetnosti, 1998.
- ⁶ **** Hrvatski Vukovar Zagrebu i Hrvatskoj /Povodom današnjih i sutrašnjih svečanosti i predavanja prvog rrvata - dobitnika Nobelove nagrade Vukovarca g. dra Ružičke u Zagrebu/; Srijemski HRVAT, god. II., br. 12. Vukovar, 16. ožujka 1940. str. 1.
- ⁷ KARAČ, Zlatko; Vukovar – urbani razvoj i arhitektonska baština, VUKOVAR izazov obnove, Zagreb 1997.
- ⁸ HRELJA, Kemal; KAMINSKI, Martin; *Borovo* monografija ; Slavonski Brod 1971.



- ⁹ DUIĆ, Ante, *Borovo* od trnja do zvijezda i ...; Školska knjiga, Vukovar 2005.
- ¹⁰ JURIČIĆ, Vlado, dipl. oec. (generalni direktor *Borova* od 1951. do 1962. god.).
- ¹¹ DUIĆ, Ante; „Borovo“ od trnja do zvijezda i ...; Školska knjiga, Vukovar 2005, str 205.
- ¹² ROKSANDIĆ, Vojislav, dipl. ing.; (generalni direktor *Borova* od 1971. do 1978. god.).
- ¹³ DUJIĆ, Ante, HUBALEK, Ivan i ČATIĆ, Igor, Vladimir HUSAR (1935 - 2003)/ IN MEMORIAM/ ; *POLIMERI* 24(2003)1; str. 45.
- ¹⁴ TRINAJSTIĆ, Nenad; Lepold Ružička (1887.-1976.) – prvi Hrvat dobitnik Nobelove nagrade; Družba *Braća hrvatskoga zmaja*, Osijek, 2007. str. 51.
- ¹⁵ KREKIĆ, Nenad, dipl. ing. Predsjednik skupštine općine Vukovar (gradonačelnik Vukovara) od 1974. do 1978., predsjednik Poslovnog odbora (generalni direktor) SOUR-a *Borovo* 1978. do 1986.
- ¹⁶ HORVAT, Vlado; *Sjećanja na susret s nobelovcem Lavoslavom Ružičkom*; Vukovarski zbornik broj 2, Ogranak Matice hrvatske Vukovar, Vukovar, 2007. ; str. 143 – 147.
- ¹⁷ JOHANIDES, Vera, rođena 8. listopada 1917. u Tompojevcima kod Vukovara, umrla 16. prosinca 2000.
- ¹⁸ FLEŠ, Dragutin, rođen 1. kolovoza 1921. u Vukovaru, umro 11. lipnja 2005.
- ¹⁹ HUSAR, Vladimir, rođen 26. veljače 1935. u Vukovaru, umro 16. lipnja 2003.
- ²⁰ RANILOVIĆ, Jasmina; Sudjelovali i „Podravkini“ stručnjaci / ZAPIS O 9. RUŽIČKINIM DANIMA ODRŽANIM U VUKOVARU / „PODRAVKA“ list dioničkog društva ‘Podravka’ Koprivnica; br. 1430; 25. lipnja 1998.; str. 4.
- ²¹ V. S.; Svečano primanje; Glas Slavonije, Osijek, 18. svibnja 1989. str. 20.
- ²² N. L.; SPOMEN – PLOČA RUŽIČKI I PRELOGU / U CUO-u „BRAĆA RIBAR“ / Glas Slavonije, Osijek, 19. svibnja 1989.
- ²³ KLJAJIĆ, Filip; Žarko Dolinar (1920.-2003.) – u spomen; Kem. Ind. 52 (7-8) 382-384 (2003).

Izvori ilustracija

Muzej grada Vukovara, zbirka fotografija: slike:1, 2 3, 6, 7,10

* U spomen Vukovarcima: akademiku Dragutinu Flešu, professor emeritus Veri Johanides i dr. sc. Vladimiru Husaru



DODJELA ZAHVALNICA U POVODU 30. OBLJETNICE RUŽIČKINIH DANA

Na inicijativu Znanstveno-organizacijskog odbora *XII. Ružičkinih dana*, Upravni odbor Hrvatskog društva kemijskih inženjera i tehnologa donio je odluku da se u povodu tridesete obljetnice održavanja skupova pod nazivom Ružičkini dani dodijele Zahvalnice za izuzetan doprinos organizaciji i radu Ružičkinih dana sljedećim ustanovama, institucijama, gospodarskim subjektima i pojedincima:

- Hrvatska akademija znanosti i umjetnosti
- Grad Vukovar
- Gradski muzej Vukovar
- Društvo inženjera i tehničara Borovo
- Društvo kemičara i tehnologa Belišće
- Društvo kemičara i tehnologa Osijek
- Borovo d.d.
- Belišće d.d.
- Pliva d.d.
- INA d.d.
- Ivan Butula
- Vlado Horvat
- Zvonimir Janović
- Nenad Trinajstić
- Dragutin Fleš (posmrtno)
- Vladimir Husar (posmrtno)
- Vladimir Prelog (posmrtno)



NOBELOVAC VLADIMIR PRELOG I RUŽIČKINI DANI

Filip Kljajić
Belišće

Kemičari Slavonije, Baranje i zapadnog Srijema imaju dugu tradiciju u održavanju stručnih skupova za vrijeme kojih se nastojalo povezati i s našim, tada živim nobelovcem, Vladimirom Prelogom. To se prvi puta ostvarilo još 1989. godine. Naime, 17.-19. svibnja 1989. godine u Osijeku je održan zajednički Stručni skup VI. Ružičkini dani, Savjetovanje kemičara i tehnologa Slavonije i Baranje te Stručni skup kemičara-analitičara Slavonije i Baranje. Na tom se prvom skupu dogodilo nešto što će svima koji su sudjelovali na njemu ostati u sjećanju kao neponovljiv i nezaboravan doživljaj. Naime, gost skupa je bio naš nobelovac, Vladimir Prelog. Premda je tada imao 84 godine, izgledao je vrlo mladoliko i zdravo, a iz njega je isijavala pozitivna energija. Pred nama je bila ugodna i jednostavna ličnost, Hrvat s najvišim počastima i priznanjem elitne svjetske znanosti.



Slika 1. i 2. Sudionici Ružičkinih dana s našim nobelovcem

Prigodom njegova dolaska u tadašnju gimnaziju "Sara Bertić" u osječkoj Tvrđi, gdje je učio i stjecao svoja prva znanja o kemiji, trebao je otkriti spomen obilježja svom prijatelju i učitelju, još jednom Hrvatu nobelovcu, Lavoslavu Ružički i sebi. U holu tadašnje škole to je i učinio. Još pri dolasku u školu, organizatori i uzvanici skupa pljeskom su pozdravili velikog i najdražega gosta. Tada se od srca pljeskalo njegovom dolasku i pojavljivanju uopće. Teško se moglo oteti razmišljanju kako je ugodno nekome zaista od srca pljeskati i željeti ga sresti, stavivši to u kontekst sličnih manifestacija onog vremena koje su bile "pljesak po narudžbi". Bio je to zaista vrlo ugodan, nezaboravan i neponovljiv doživljaj. Pojavio se vrlo raspoložen čovjek koji je i fizički izgledao izvanredno. Razdragan i nasmijan, vrlo jednostavan, a opet velik, pokazivao je odličje jedne visoke ljudske kvalitete kojoj se čovjek može samo diviti, a koja se nažalost danas rijetko sreće. Zadivljujuće je kako se u jednoj osobi mogu koncentrirati tako velike i vrijedne ljudske kvalitete. Svi su mu željeli biti blizu, čuti ga i osjetiti puni uzvišenih emocionalnih naboja i osjećaja. Prije nego je skinuo prekrivač na brončanim obilježjima, upitalo ga se kako se



osjeća u tom trenutku, budući da su svi bili uzbuđeni. Odgovorio je: "Možete misliti kako sam tek ja uzbuđen!" Bilo je to, jednostavno rečeno, doživljeni neponovljivi prekrasni trenutak u našim životima, trenutak za vječno pamćenje.

Prema programu posjetio je osječku gimnaziju i školsku učionicu gdje se je nalazio originalni školski dnevnik u kojemu su pronađeni njegovi podaci. Sve su njegove ocjene bile izvrsne. Međutim, u dnevniku je uočena jedna značajna greška - datum njegova rođenja bio je netočan! Zamoljen je da sam to ispravi i potpiše ispravak u istom dnevniku. Rekao je međutim kako je bolje ne dirati original, već na jednom posebnom papiru uz potpis, napisati točan datum rođenja. To je ostalo priloženo uz dnevnik i trebalo bi biti u njemu i danas.

Nastavljeni su razgovori u istoj učionici koja je bila prepuna znatiželjnika. Vladimir Prelog pričao je o sebi i svome životu. Vrlo je zanimljiva jedna od priča koja govori o prošlom vremenu i životu.

Naime, on je od 1936.-1940. godine bio predavač na Kemijsko-tehnološkom odjelu Tehničkog fakulteta u Zagrebu. Tada, 1940. godine, naslućivao se da će doći do II. Svjetskog rata. Ta se zla slutnja nažalost i obistinila. Izbio je II. Svjetski rat, a stanje u Zagrebu je bilo kaotično. Svugdje se pričalo i za, ali i protiv onoga što dolazi. Mnogi su ga poznanici na ulici sretali i pitali o tim događanjima. Najčešće pitanje je bilo zar je još ovdje. Pitajući se zašto to ljudi govore i zašto se boje nadolazećih događanja, odlučio je pisati nobelovcu Richardu Kuhnu iz Heidelberga, i moliti ga da mu pošalje poziv kako bi došao u Njemačku i eksperimentirao, jer se tada na drugi način nije moglo otići iz Zagreba u inozemstvo. Dobio je njegovo pismo i poziv te se uputio iz Zagreba. Međutim, zaustavio se u Zurichu gdje ga je prihvatio profesor Lavoslav Ružička. Došavši u Zurich zatekao je suvremene i bogato opremljene istraživačke laboratorije, ali bez dovoljno stručnjaka u njima. Dogodilo se zapravo to da su u njima do tada radili mnogi stručnjaci židovskoga podrijetla koji su, bojeći se Hitlera, pobjegli u Ameriku. Tako su mnogi laboratoriji s izvrsnom opremom za eksperimentiranje ostali prazni, a on je došao s velikom željom za istraživanjima koju u Zagrebu, s malim tehničkim mogućnostima, nije bilo moguće ostvariti. Tada se nenadano našao u vrlo povoljnoj poziciji u kojoj je mogao nesmetano raditi. Rekao je tada: "Vidite kolege, u nesreći mnogih ljudi na početku II. Svjetskog rata, ja sam imao sreću. To mi je jako pomoglo u mome daljnjem razvoju u znanstvenika i nobelovca, a imao sam čvrst i kvalitetan oslonac u radu sunarodnjaka, profesora Lavoslava Ružičke."

Kad je upitan za savjete mladim znanstvenicima i stručnjacima koji se žele baviti znanstveno-istraživačkim radovima, te što on smatra najvažnijim za uspješnost u ovom ponekad mukotrpnom i dugotrajnom poslu, odgovorio je: "Teško je dati recepte. Svugdje su okolnosti različite. Međutim, tri su temeljna nepisana pravila koja su, kao minimum, nužno potrebna da radovi optimalno traju, te da se odvijaju uz zadovoljstvo i želju eksperimentatora, ali i svih onih koji u tom poslu sudjeluju, a to su:

1. da svi sudionici u poslu budu u svemu, vezanom za isti, potpuno iskreni. Na primjer: ovo znademo, ovo djelomično poznajemo, a ovo moramo temeljito proučiti itd.
2. da svaki rad ima svoj početak, tijek ali i završetak, jer se eksperimentirati može do u nedogled. Dakle, rad se mora ograničiti, a posljedice i pitanja koja



proizlaze iz proučavane tematike po mogućnosti navesti da se znade da su uočena, ali nisu u tome radu proučavana iz razloga ograničenosti eksperimentiranja.

3. svi sudionici u tom često dugotrajnom poslu moraju imati interesa, ali i priznanje za pomoć u njegovu završetku. Nitko sam nije sve uradio. Npr. čak i spremaćica laboratorija zaslužuje da joj se prizna i zahvali na poslu koji je ona za dovršetak eksperimentiranja obavila.

Time se kao minimum postiže zadovoljstvo i želja za daljnjom suradnjom."

Sjetite se vi koji ovo čitate naših mučnih događanja u ovakvim poslovima i prilikama! Velika je sebičnost sve prisvajati sebi, to su njegove riječi.

Taj ugodan i zanimljiv razgovor trajao je uz postavljanje mnogih pitanja na koje je Vladimir Prelog vrlo zanimljivo i jednostavno odgovarao. Razgovori bi trajali i dulje da ga nije obvezivao i prekinuo raznovrsni program njegova boravka koji je bio ranije definiran.



Slika 3.
Vladimir
Prelog u
Osijeku

Zanimljivo je da je na pitanje koliko danas radi rekao sljedeće: "Moram vam reći da ja danas radim daleko kraće, od 09 do 18 sati, dok moji mladi kolege rade znatno dulje." Svi su se nasmijali pri pomisli koliko smo mi tada, ali nažalost poneki i danas, radili.

Rekao je da je vrlo discipliniran u dnevnim intelektualnim, ali i fizičkim aktivnostima. Redovito obavlja šetnje, malo ali češće jede i to što je više moguće prirodnu hranu. Sjećao se svoga života i učenja u Osijeku, profesora kemije koji mu je ulio ljubav za istu, ali o tome su drugi detaljno pisali. Sjeća se ljudi i stručnjaka, čak i iz Belišća. Rekao je kako je tvornica iz Belišća uvijek bila napredna, te da je i tada služila za primjer drugima.

Sjećanja na profesora Preloga sežu i dalje. Podsjetimo se na VII. Ružičkine dane koji su se trebali održati 17.-19. listopada 1991. godine u Bizovačkim toplicama. Organizacija je prvi put bila povjerena kemičarima Belišća u suradnji s kemičarima Osijeka, Borova i Udruženjem kemičara iz Zagreba. Organizacijske pripreme su bile obavljene gotovo do kraja. Bio je to veliki izazov. Međutim, vidjelo se kuda sve



vodi. Slutilo se zlo, ali se nije mislilo da će se to ipak i dogoditi. Vidjevši zbivanja i realne mogućnosti, putem "Glasa Slavonije" i službeno je otkazan skup.

Hrvatskom neovisnošću te razvojem poznatih i nepoznatih događanja, dogovoreno je da se usprkos svemu (pa čak i iz inata) potakne i skrene pažnja na druga ljepša razmišljanja u tim dramatičnim danima. Organizirani su VII. Ružičkini dani 23. i 24. rujna 2003. godine. Organizaciju je ponovo obavilo DKT Belišće s kolegama iz Osijeka, Koprivnice, Zagreba i preostalim kolega iz Borova i Vukovara. Skup je organiziran u blizini okupiranih hrvatskih područja u prekrasnim prostorima Bizovačkih toplica. Kemičari Belišća, što treba s ponosom naglasiti, imali su veliku čast i odgovornost da prvi organiziraju VII. Ružičkine dane u slobodnoj Hrvatskoj, dakako uz pomoć ranije navedenih kolega te vukovarskih i borovskih kemičara koji su bili prognani. Na čelu Organizacijskog odbora bio je mr. Filip Kljajić iz Belišća, a Znanstveni odbor vodio je prof. dr. Ivan Butula.

U vihoru ratnih zbivanja poznato je da se profesor Prelog s grupom nobelovaca stavio u službu zaustavljanja rata u Hrvatskoj svojim aktivnostima i potpisima da se isti zaustavi i razaranja prekinu. Kako je profesor tada bio slomio ruku i bio deprimiran događanjima u domovini, poslana mu je moralna podrška ozdravljenju na način kako je to on najviše želio i volio. Naime, prikupljeno je preko 500 potpisa kolega kemičara iz Osijeka, Vukovara, Belišća i drugih mjesta, što ga je jako razveselilo. Svakako mu se željelo naglasiti i zahvaliti na podršci za zaustavljanje rata.

On je na adresu beliščanskih kemičara 25. listopada 1992. godine poslao pismo u kojem zahvaljuje na podršci: "Dragi kolege i kolegice, najljepša Vam hvala na ljubaznom pismu s mnogobrojnim potpisima. Suosjećam s Vama i duboko se samo nadam da ću još doživjeti dan kad će sve ove strahote prestati. Vaš stari Vlado Prelog.

P.S. Pišem Vam strojem, jer sam slomio ruku."

Povezanost s njim postojala je čitavo to razdoblje. Posebnu vezu predstavljali su prof. Žarko Dolinar i prof. Ivan Butula.

Na VII. Ružičkine dane kao njegov opunomoćeni izaslanik stigao je prof. Žarko Dolinar koji je donio poruku pozdrava i pismo u kojem se zahvaljuje na pozivu da bude počasni predsjednik budućih Ružičkinih dana (VII R.D). U pismu poslanom 27. svibnja 1993. godine iz Zuricha prof. dr. Ivanu Butuli navodi se:

"Dragi kolega Butula, lijepa Vam hvala na pozivu da budem počasni predsjednik budućih Ružičkinih dana. Iako znadem da neću moći prisustvovati i ništa doprinijeti, osjećam se Vašim pozivom počašćen i ne mogu a da mu se ne odazovem. Žalim duboko teška vremena u domovini i bojim se da neću više doživjeti bolje dane. Ne smijemo ipak izgubiti nade. Vas i kolege srdačno pozdravlja Vaš stari Vlado Prelog."

Tada su kemičari i tehnolozi Slavonije i Baranje te sudionici skupa VII. Ružičkini dani dodijelili Povelju počasnom predsjedniku Skupa, profesoru Vladimiru Prelogu zbog velikog doprinosa održavanju Ružičkinih dana, popularizaciji hrvatske znanosti, poticanja nobelovih laureata za mir u Hrvatskoj te njegove odanosti domovini i hrvatskom narodu (Belišće, 23. rujna 1993. Kemičari Belišća, Borova i Osijeka).



Daljnja se suradnja još intenzivnije i lakše odvijala posebno zahvaljujući prof. Žarku Dolinaru koji je stalno putovao između Hrvatske i Švicarske. Tako je profesor Prelog bio Počasni predsjednik i VIII. Ružičkinih dana. Predlagano je da se ode na dulje razdoblje u Basel te sustavno prikupi i donese sve stručno blago profesora Preloga, ali se to nažalost nije realiziralo.

To su ukratko bili ti neponovljivi kontakti i susreti s njim vezani uz Ružičkine dane. Da se ne zaboravi!



PLENARNA PREDAVANJA

XII. Ružičkini dani – Vukovar – 18. i 19. rujna 2008.



CIKLIČKI I MAKROCIKLIČKI ORGANSKI SPOJEVI – PREGLEDNI RAD POSVEĆEN LAVOSLAVU RUŽIČKI CYCLICS AND MACROCYCLICS – A PERSONAL REVIEW IN HONOR OF PROFESSOR LEOPOLD RUZICKA

Hartwig Höcker

Aachen University (RWTH), Pauwelsstrasse 8, 52056 Aachen, Germany
hoecker@dw.rwth-aachen.de

Ruzicka opened the field of cyclic molecules such as cyclic terpenes and cyclic ketones with up to 17 ring atoms. This work until now was extended in many directions such as cyclic paraffins, crown ethers and cryptands and cyclic ester amides. Cyclic molecules are formed upon electron transfer and intramolecular association of polymers with two active ends and they are synthesized by directed cyclization of bifunctional macromolecules. In the course of step growth polymerization and ring opening polymerization ring chain equilibria may be established and the larger the monomer unit the easier is the separation of pure oligomers such as the heptamer of cyclododecene with 84 carbon atoms in the ring. Still many questions remain open, in particular whether there are macrocyclic catenanes in commercial polycondensates.

Introduction

Leopold Ruzicka, born in Vukovar 121 year and 5/6 days ago obtained his Ph. D. with Hermann Staudinger, joined Staudinger to ETH Zurich and worked as an assistant to Staudinger on pyrethroids, the insecticides in pyrethrum. For his habilitation, however, Ruzicka chose a topic of his own, which Staudinger disliked so much that he terminated the assistant position for Ruzicka. Hence, Ruzicka had to survive personally and scientifically on his own. This situation forced him to establish a model-like cooperation with industry. Since Ruzicka was familiar with pyrethrines which belong to the class of monoterpenes he was aware of their properties as insecticides as well as natural odoriferous products. Thus, it was obvious to cooperate with the perfumers Chuit, Naef Company and Firmenich, Geneva, and Haarmann & Reimer, Holzminden. His work at this time (1926) culminated in the analysis of the structure of muskone **1** and civetone **2**, two cyclic ketones with 15 and 17 carbon atoms, respectively. These compounds were not only important for their odors but also their cyclic structure was quite unexpected. After Kekulé had proposed the well-known simple ring structure for benzene with six ring atoms in 1865, the existence of cyclic molecules, in particular with more than eight atoms, was considered to be highly improbable. Ruzicka expanded his research to terpenes, found a number of cyclic compounds, built up by isoprene units, coined the expression polyprenes, and elucidated the structures of a number of sesquiterpenes, containing 3 isoprene units or 1½ terpene units.

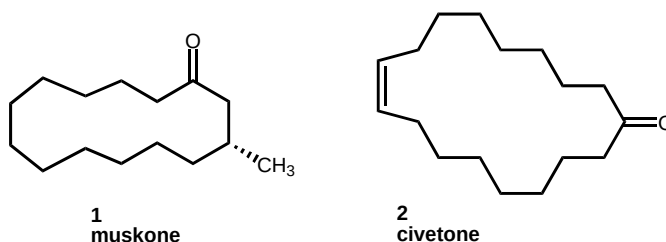


Figure 1. Structure of muskone and civetone.

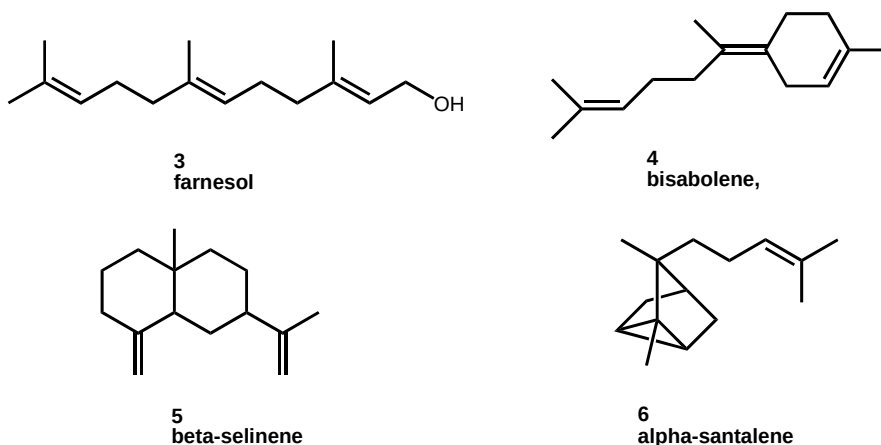


Figure 2. Sesquiterpenes C₁₅(H), “Polyprenes”.

From there he worked out the chemical structure of the hormones androsterone and testosterone and synthesized them, almost at the same time as Butenandt.

Syntheses of cyclics and polymerization reactions

The synthesis of cyclic compounds generally might be considered as an intramolecular reaction of bifunctional compounds with suitable functionalities. In most cases, however, the intramolecular reaction is in competition with the intermolecular reaction which results in the polymerization reaction. Therefore, one of the ingenious discoveries of Ruzicka was the oxidation of cyclic ketones with Caro's acid (H₂SO₅) to give cyclic esters with the number of ring atoms increased by one.¹ A second discovery was the pyrolysis of α,ω -dicarboxylic acids using thorium (IV) or cerium (III) salts to yield – after decarboxylation – cyclic ketones with $n \leq 34$ (n : number of ring atoms).¹ In 1933 Ziegler developed the intramolecular cyclization of long chain dinitriles in the presence of e.g. lithium ethyl anilide (C₆H₅N(C₂H₅)Li) in ether. Via the β -keto nitriles and the β -keto acids the cyclic ketones are formed with $14 < n < 33$. The intramolecular reaction is enhanced using the Ruggli-Ziegler high dilution principle.¹

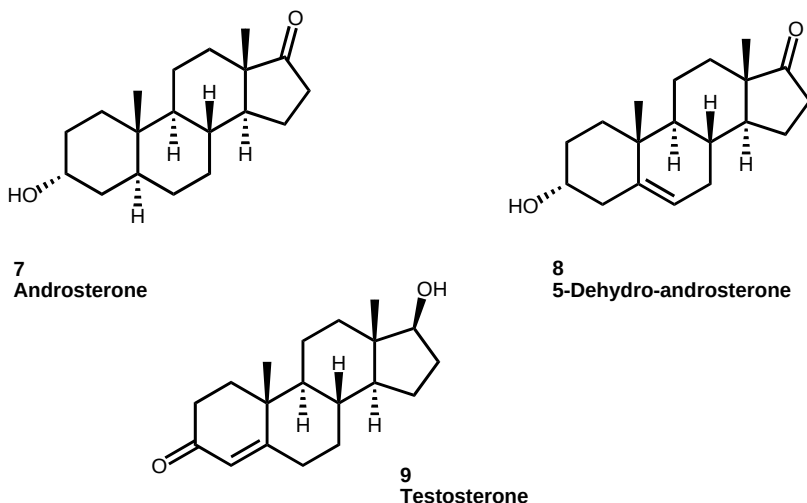
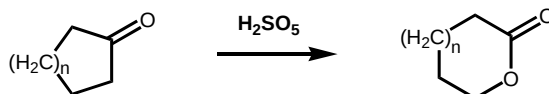


Figure 3. Structure of Androsterone, 5-Dehydro-androsteron and Testosteron.

Oxidation of cyclic ketones



Cyclization of dicarboxylates

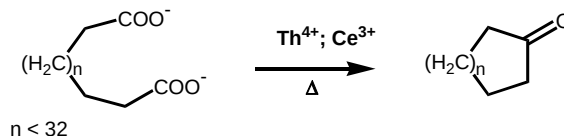


Figure 4. Oxidation of cyclic ketones and cyclization of dicarboxylates.

In 1934 Stoll, Rouvé and Stoll-Comte² argued that the ratio R of cyclic compound to chain polymer is

$$R = k_1 c / k_2 c^2 = C / c,$$

where k are the rate constants, c is the concentration, and C is the cyclization constant. Hence, the enhancement of intramolecular reaction is inversely proportional to the concentration. It should be mentioned that there is a number of other effects on the intramolecular reaction such as a template effect, a rigid group effect, a gauche effect etc.



Cyclization of dinitriles

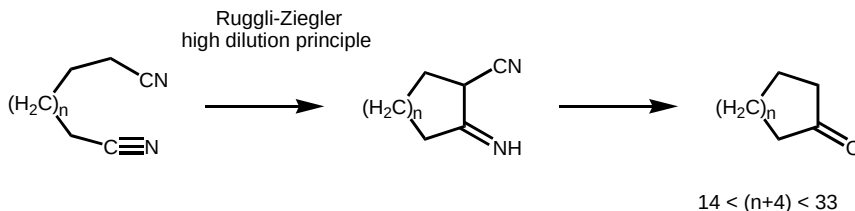


Figure 5. Cyclization of dinitriles.

Prelog and Stoll (1947) developed a very efficient method of cyclics formation by dropping dicarboxylic esters into a hot suspension of sodium in xylene in nitrogen atmosphere while the sodium surface acts as the template (auxiliary bond formation). Upon acid hydrolysis of the endiol the acyloin is formed which may be reduced to result the cyclic paraffines.¹

Cyclization of diesters with auxiliary bond (template effect)

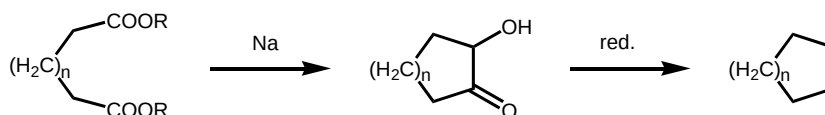


Figure 6. Cyclization of diesters.

The 'auxiliary bond' was also the clue when Pedersen in 1967 developed crown ethers, e.g., 18 crown-6, which is obtained by reaction of dihydroxy-dioxa-octane and dichloro-dioxa-octane with KOH.¹ Later the three-dimensional cryptands, bicyclic polyaminoethers with two nitrogen atoms bridged by three dioxaoctylene groups were synthesized.³

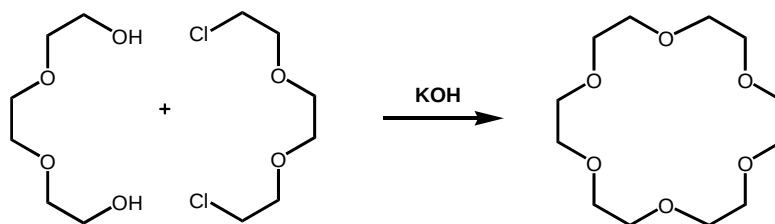
Macrocyclic compounds are quite frequent in nature.⁴ Examples are cyclodepsipeptides, with the antibiotic valinomycin being a representative, and macrolides with nonactin being a representative. Moreover, cyclic DNA⁵ is found, e.g., in viroids.

In carbon chemistry, penta- and hexacycles are easily formed.⁶ Thus, from hydroxybutyric acid and hydroxyvalerianic acid the cyclic esters are readily formed. Correspondingly, cyclic dipeptides, diketopiperazines, as well as cyclic condensation products of an α -amino acid and an α -hydroxy acid, cyclic depsipeptides, are readily obtained.

Cyclic esteramides with larger ring size are synthesized e.g., via an S_N2 substitution addition mechanisms from ϵ -caprolactone and bromopivalic acid chloride yielding 3,3-dimethyl-5-aza-1-oxa-cycloundecane-4,11-dione.



Crown ethers: 18-crown-6



Cryptand 222

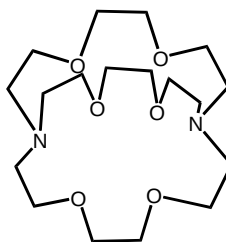
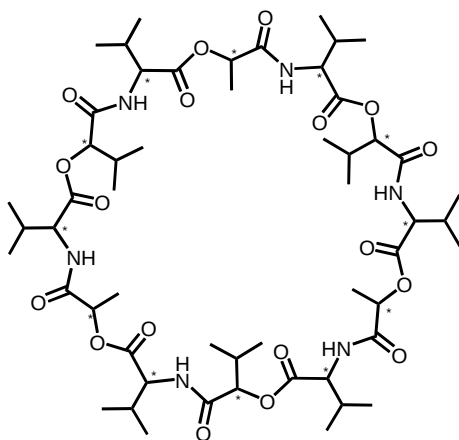
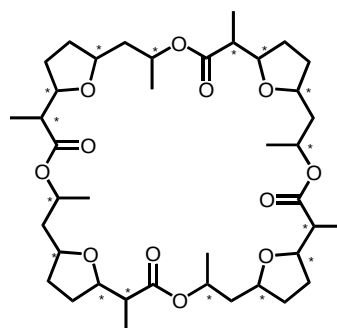


Figure 7. 18-Crown-6 and Cryptand 222.



Cyclodepsipeptide: Valinomycin



Macrolide: Nonactin

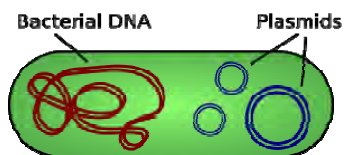
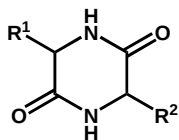


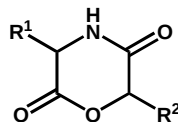
Figure 8. Valinomycin, nonactin, and circular DNA.



Cyclic amides and ester amides



Diketopiperazines



Depsipeptides

Figure 9. Diketopiperazines and depsipeptides.

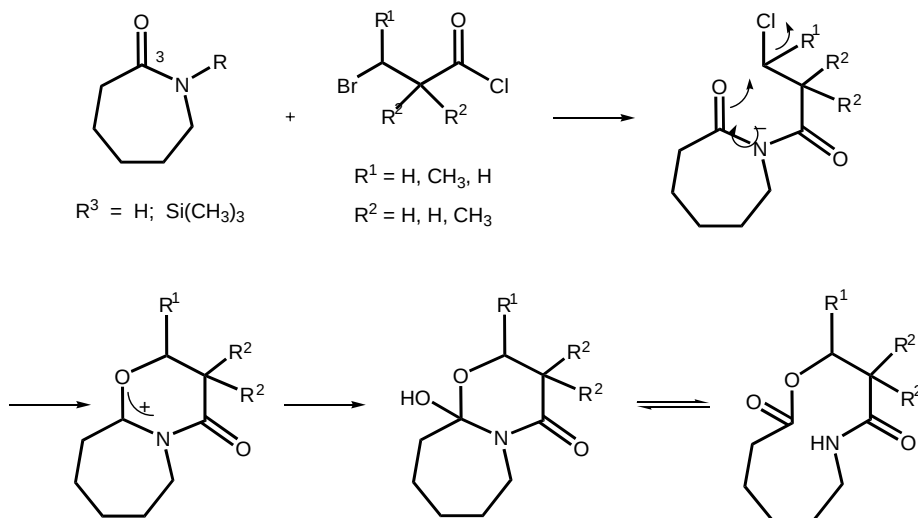


Figure 10. Synthesis of 11-membered cyclic ester amides.

The ring-expansion of N-(3-halogeno acyl)- ϵ -caprolactam occurs in the presence of water in alkaline medium. Under these conditions an intramolecular substitution of the halogen atom takes place which is induced by a nucleophilic attack of the carbonyl oxygen followed by addition of water and formation of the cyclol. The cyclol is in equilibrium with the cyclic ester amides. The yields of the corresponding cyclic ester-amides are low for $R^2 = \text{H}$; in this case elimination of HX takes place with formation of N-crotonyl or N-acryloyl groups. In the absence of this side reaction the yields increase to 60 %.

These monomers were polymerized anionically. The initiation reaction is the deprotonation of the amide nitrogen. The anion formed adds to the amide carbonyl group of a second monomer molecule with ring opening and formation of an N-acyl-amide. In the contrast to the polymerization mechanism of ϵ -caprolactone the amide anion adds intramolecularly to the acylated amide carbonyl group under insertion and ring enlargement to form the cyclic tetraesteramide anion. Proton transfer and growth reactions result in strongly alternating macrocyclic polyesteramides.⁷

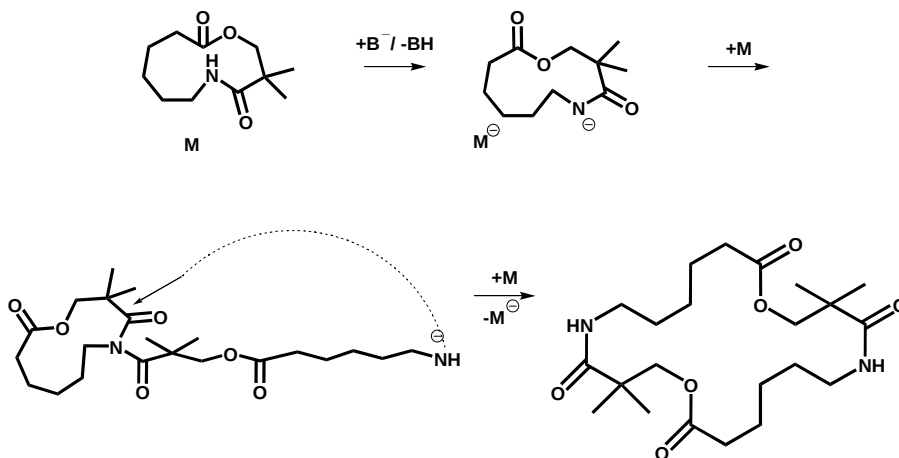


Figure 11. Polymerization mechanism of cyclic 11-membered ester amides.

GPC-analysis of the oligomers prepared with K-naphthalin as initiator in bulk revealed no UV-absorption, showing that the naphthalin moiety is not incorporated into the polymer. In addition one of the oligomers has the same elution volume as the cyclic dimer. A GPC calibration plot of these oligomers shows a linear dependence of the degree of oligomerization n on the elution volume. This calibration plot, however, is different from the plot obtained for the linear oligomers which are prepared via polycondensation reactions of a linear precursor. The elution volume of the cyclic oligomers is higher as compared to the linear oligomers of the same degree of oligomerization, this is what is to be expected from theoretical considerations.

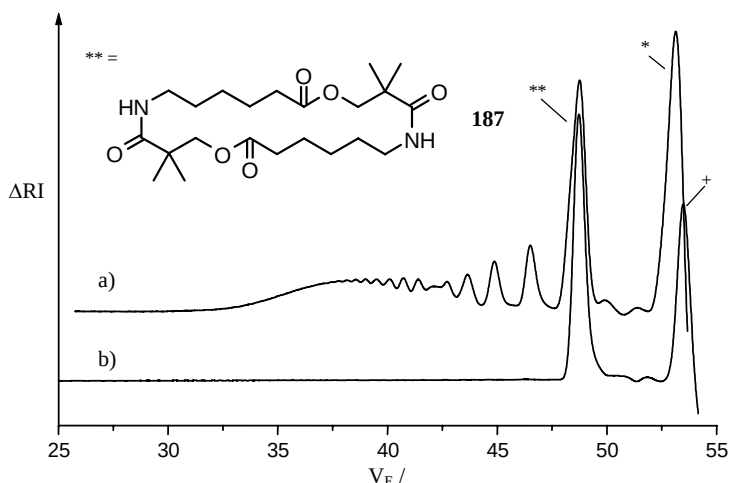


Figure 12. GPC of cyclic ester-amide oligomers.



Cyclics via electron transfer reactions

1,1-Diphenyl ethylene for steric reasons is not homopolymerizable. Electron transfer from e.g. sodium naphthalene yields the radical anion which under combination reaction forms the dimeric dianion. When molecules which comprise the 1,1-diphenyl ethylene structure twice with conjugated double bonds (1,4-bis-(1-phenylvinyl)-benzene) or with isolated double bonds (1,3-bis-(1-phenylvinyl)-benzene) are subjected to electron transfer, for the 1,4-compound (conjugated double bonds) the dimeric dianion is formed with the external double bonds being intact, however, now in isolated fashion. After protonation and isolation and upon electron transfer reaction, the two double bonds react independently of each other forming radical anions and undergoing intra- and intermolecular combination reactions resulting in a homologous series of cyclic oligomers and polymers.

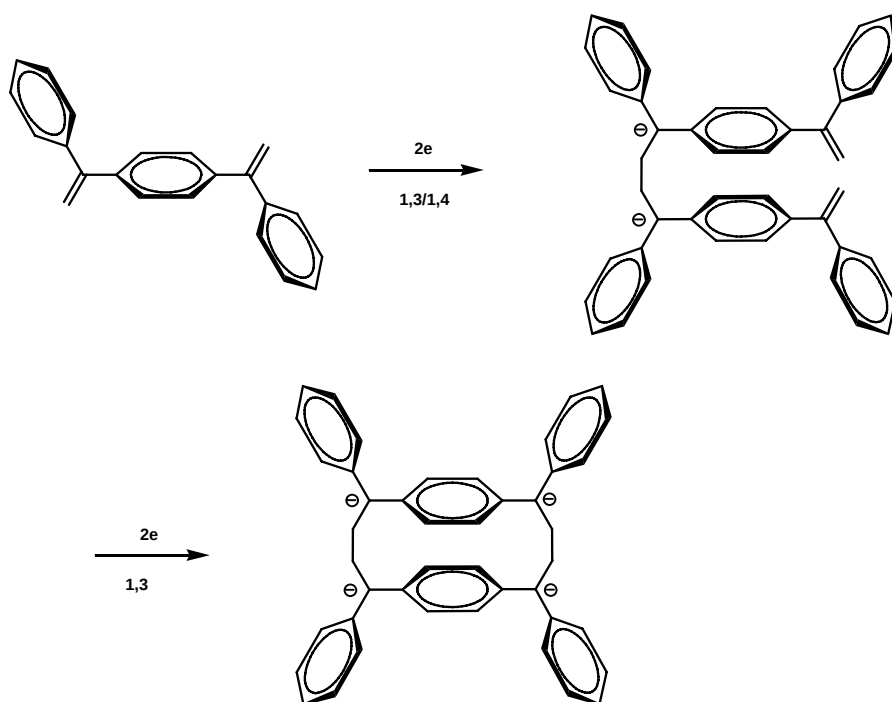


Figure 13. Cyclization of 1,4-bis-(1-phenylvinyl)-benzene induced by electron transfer reaction.

In the case of the 1,3-compound (isolated double bonds) the two double bonds react independently of each other and thus the monomeric dianion diradicals are formed which undergo dimerisation reaction to yield the cyclic dimeric tetraanion which may be used as a tetrafunctional initiator for the living anionic polymerization of styrene.⁸



Macrocyclic polymers

When Staudinger analyzed the first macromolecules he was unable to find experimental evidence for the presence of end groups (because of their extremely low concentration) which mislead him to the conclusion that these macromolecules might be cyclic. Only when the end groups were successfully labeled with dye residues they could be analyzed and even used to determine the number average of the molecular weight. On the other hand, macrocyclic polymers are conceivable both for polyaddition and polycondensation polymerization⁶ as well as for ring opening polymerization reaction. Before addressing this topic, however, the directed synthesis of macrocyclic polymers should be considered.

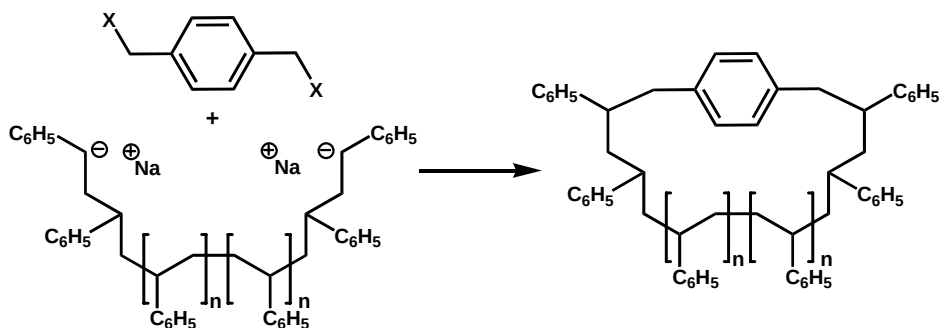


Figure 14. Synthesis of cyclic polystyrene.

In 1980 three groups⁹⁻¹¹ almost simultaneously used the anionic polymerization of styrene with a bifunctional initiator to obtain bifunctionally living polystyrene which was reacted with 1,4-bis-(chloromethyl)-benzene under high dilution conditions - simultaneous addition of the red living polymer and the cyclizing agent to a large volume of a suitable solvent. Molecular weight up to a few ten thousands was obtained. Polycondensation reaction could be excluded and the macrocycles were characterized by means of gel permeation chromatography (gpc), viscosity measurements in solution and low angle neutron scattering in toluene- d_8 . The ratio of the mean square radius of gyration of cyclic and acyclic molecules (Fig. 15) was found to be 0,5 (as actually expected for a Θ -solvent).¹²

As a consequence, the gpc elution volume of cyclic molecules is larger than that of linear molecules of equal molecular weight (the ratio of molecular weights of cyclic and acyclic molecules eluted at the same elution volume was found to be ca. 1,4), the ratio of intrinsic viscosities of cyclic and acyclic molecules was found to be 0.66 which is close to the theoretically expected value.⁹

Later on much larger macrocycles were synthesized and characterized by Roovers and Toporowski.¹³ And the interest in macrocyclic polymers still continues when reversible addition fragmentation chain transfer (RAFT) polymerization is combined with the Huisgen 1,3-dipolar cycloaddition of an azido group to an alkyne group, called click chemistry by Sharpless. The azido end group is introduced via the azido dithiobenzoate RAFT agent and the dithiobenzoate end group of the polystyrene is exchanged by means of an azo initiator with two alkyne end groups.¹⁴

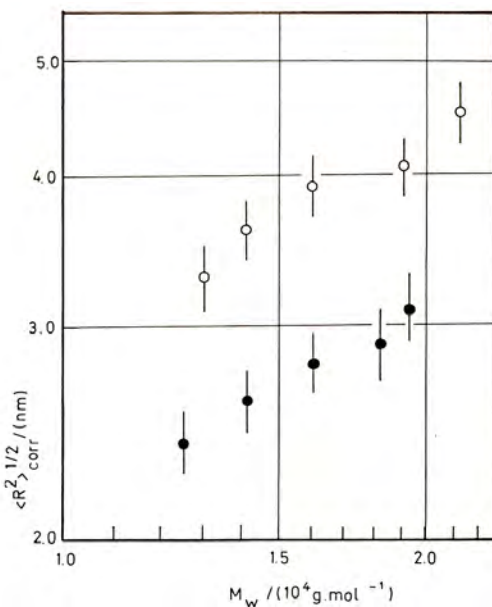


Figure 15. Radius of gyration as a function of molecular weight for cyclic (•) and acyclic (o) polystyrene as obtained from low angle neutron scattering in toluene- d_8 .

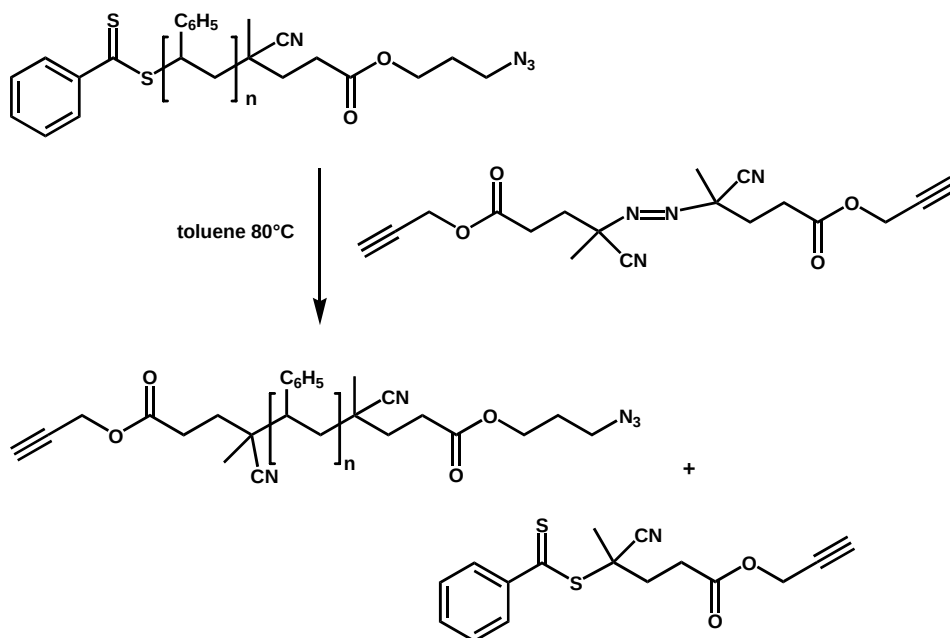


Figure 16. Chain analogous reaction on a polystyrene prepared via RAFT.

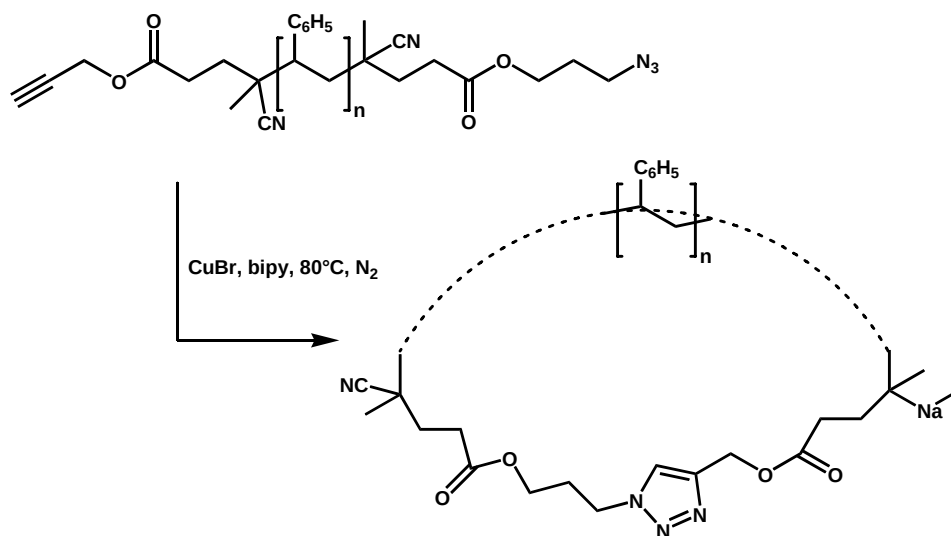


Figure 17. Cyclization of telechelic polystyrene via click reaction.

A very special case is the intramolecular complex formation of end groups of bifunctionally living polymers, such as polystyrene with two Cs^+ counter ions¹⁵ or a Ba^{++} counter ion.¹⁶ In a similar way we observed an intramolecular complex of a bifunctionally living poly(methyl methacrylate) with two Na^+ counter ions which is considerably stable up to high molecular weights and adds the monomer with a rate being by almost one order of magnitude smaller than that of the non-complexed monofunctionally growing chain.¹⁷

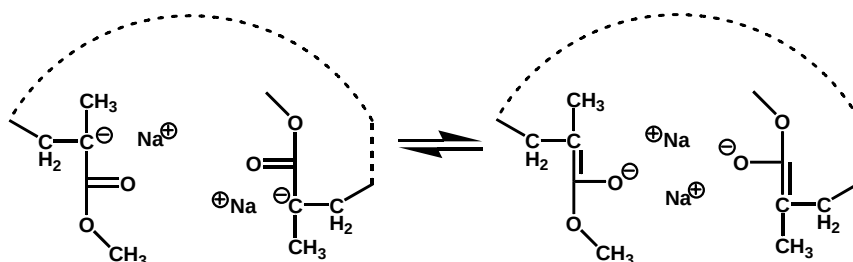


Figure 18. Macrocyclic association of the chain ends of living PMMA initiated with a bifunctional initiator.

Ring chain equilibria

As mentioned already, the formation of cyclics beside linear polymer chains may be expected for step growth reactions such as the polycondensation of dicarboxylic acids and diols or of hydroxycarboxylic acids (except an intramolecular reaction to form a penta- or hexamembered cycle is possible) and of dicarboxylic acid chlorides



and diamines, for polyaddition reactions such as diisocyanates and diols or diamines. In the following ring opening polymerization reactions will be considered such as the cationic ring opening of tetrahydrofuran¹⁸ as well as of 1,3-dioxolane, 1,3,6-trioxane, 1,3,6,9-tetraoxacyclo-undecane and 1,3,6,9,12-pentaoxacyclotetradecane.¹⁹

**Ring chain equilibria: Step growth reactions
Ring opening polymerization**

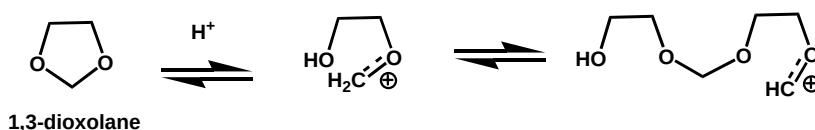


Figure 19. Cationic polymerization of 1,3 dioxolane.

In the same way cyclics and linear chains are obtained in the metathesis polymerization of cycloolefins such as cyclopentene, cyclooctene, cyclododecene etc. with carbene complexes as initiators. Cyclics are formed during the reaction both via back-biting and end-biting reactions.²⁰ Two 'famous' further examples are the polymerization of sulfur or S_8 ²¹ and the polymerization of the trimer of dimethylsiloxane or D3.²²

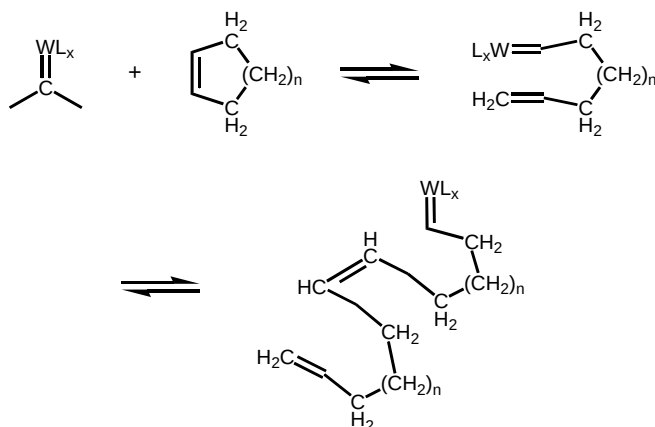


Figure 20. Metathesis polymerization of cyclic olefins.

In all cases a ring chain equilibrium is observed which was theoretically treated by Jacobson and Stockmayer²³ who came up with the relation that the equilibrium constant of a cycle with degree of polymerization x , K_x , or the equilibrium molar concentration of this cycle M_x is proportional to $x^{-5/2}$. Deviations from this relation for low molecular weight cycles indicate particular configurational constraints.

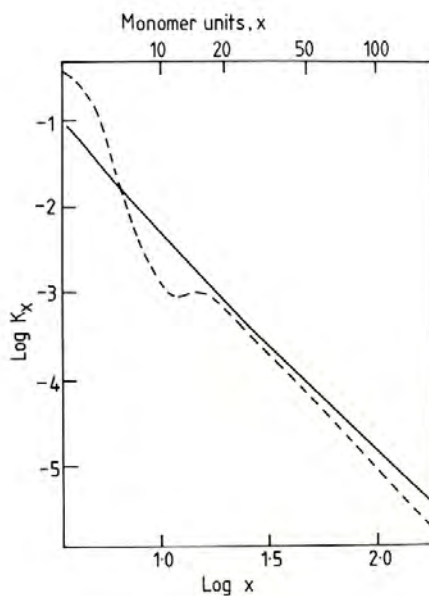


Figure 21. Molar cyclization equilibrium constant K_x (in mol/L) for cyclics $[\text{Me}_2\text{SiO}]_x$ in a ring-chain equilibrate in toluene solution (unbroken line) are compared with calculated values.

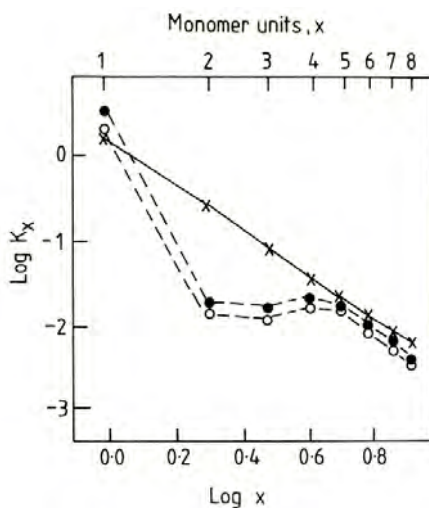


Figure 22. Experimental molar cyclization equilibrium constants K_x (in mol/L) for cyclics $[\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{O}]$ in undiluted (o) and solution (●) equilibrates of poly(1,3-dioxolane) at 333 K compared with values calculated (x) by the Jacobson and Stockmayer theory.



To close the cycle of this review, I come back to cycloparaffines mentioned in the beginning. The metathesis reaction of cycloolefins, in particular of cyclooctene and cyclododecene, allows the preparation of cyclic oligomers as mentioned above. After synthesis and separation they were characterized in detail by infra red spectroscopy and means of mass spectrometry.²⁴ Finally the oligomers were hydrogenated to form cycloparaffines which were obtained up to 84 carbons in the cycle and which exhibit lower melting points than the linear alkanes from the cycle with 25 carbons on and – in the contrast to linear alkanes – a very individual behavior up to ca. 35 carbons in the cycle.²⁵

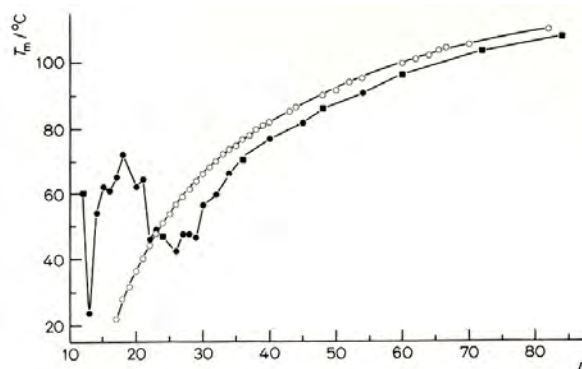


Figure 23. Melting points of cycloalkanes (•) as compared with those of n-alkanes (o) of the number of C-atoms n .

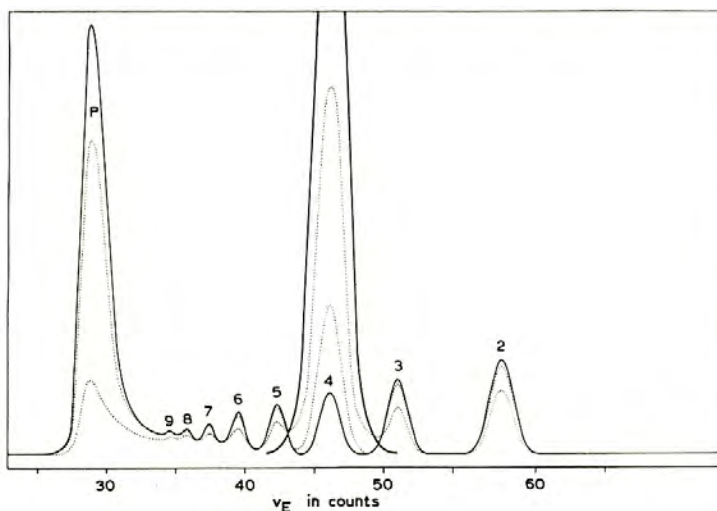


Figure 24. GPC of a homologous series of oligomers and polymers as generated from the tetramer of cyclododecene, $C_{48}H_{88}$; the broken lines show distributions before equilibrium is achieved.



Conclusion

The pioneering work of Leopold Ruzicka which nowadays is found in the textbooks of Organic Chemistry – beside many other subjects – opened the field of cyclic molecules which has been followed since then with great intensity up to these days where the cycles have become larger and larger and more and more complex as cubane, tetrahedrane or dodecahedrane. Still many questions remain open, in particular the question what the portion of cyclic structures is in networks or whether there is a significant amount of cyclics or even catenated cyclics in our commercial polymers obtained by means of step growth reactions or ring opening polymerization. Thus, the world is waiting for excellent chemists, chemist of Ruzicka's caliber.

Acknowledgement

I would like to thank the many coworkers who actually did the work I am citing, in particular Dr. Helmut Keul who supervised many diploma and Ph. D. theses and, moreover, who was so kind to correct the present text and to fill in the figures.

References

1. H. Beyer, W. Walter, *Organische Chemie*, S. Hirzel Verlag, Stuttgart, 1981.
2. M. Stoll, A. Rouvé, G. Stoll-Comte, *Helv Chim Acta* 17 (1934) 1289.
3. B. Dietrich, J.-M. Lehn, J. P. Sauvage, *Tetrahedron Letters* (1969) 2885.
4. C. H. Hassal, W. A. Thomas, *Chem Brit* 7 (1971) 145.
5. J. C. Wang in *Cyclic Polymers*, Ed. J. A. Semlyen, Elsevier, London & New York, 1986.
6. P. J. Flory, *Principles of Polymer Chemistry*, Cornell University Press, Ithaca, N.Y. 1953.
7. B. Robertz, H. Keul, H. Höcker, *Macromol Chem Phys* 200 (1999) 1041.
8. H. Höcker, G. Lattermann, *J Polym Sci Polym Symp* 54 (1976) 361.
9. D. Geiser, H. Höcker, *Macromolecules* 13 (1980) 653; *Polymer Bulletin* 2 (1980) 591.
10. G. Hild, A. Kohler, P. Rempp, *Europ Polym J* 16 (1980) 525.
11. B. Vollmert, J. X. Huang, *Macromol Chem Rapid Commun* 1 (1980) 333; 2 (1981) 467.
12. M. Ragnetti, R. C. Oberthür, D. Geiser, H. Höcker, *Makromol Chem* 186 (1985) 1701.
13. J. Roovers, P. M. Toporowski, *Macromolecules* 16 (1983) 843.
14. A. S. Goldmann, D. Quémener, P.-E. Millard, T. P. Davis, M. H. Stenzel, C. Barner-Kowollik, A. H. E. Müller, *Polymer* 49 (2008) 2274.
15. D. N. Bhattacharyya, C. L. Lee, J. Smid, M. Szwarc, *J Phys Chem* 69 (1965) 612; D. N. Bhattacharyya, J. Smid, M. Szwarc, *J Amer Chem Soc* 86 (1964) 5024.
16. C. Mathis, L. Christmann-Lamande, B. Francois, C. R. Hebd, *Seances Acad Sci Ser C* 280 (1975) 941; C. Mathis, B. Francois, *J Polym Sci Part A* 16 (1978) 1297.
17. V. Warzelhan, G. V. Schulz, *Makromol Chem* 177 (1976) 2185; V. Warzelhan, H. Höcker, G. V. Schulz, *Makromol Chem* 181 (1980) 149.
18. J. M. McKenna, T. K. Wu, G. Pruckmayr, *Macromolecules* 10 (1977) 877.
19. C. Rentsch, R. C. Schulz, *Makromol Chem* 178 (1977) 2535.
20. L. Reif, H. Höcker, *Macromolecules* 17 (1984) 952.
21. J. Semlyen, in *Cyclic Polymers*, Ed. J. Semlyen, Elsevier, London & New York 1986.
22. P. V. Wright, M. S. Beevers and J. C. E. Christopher, R. F. T. Stepto in *Cyclic Polymers*, Ed. J. A. Semlyen, Elsevier, London & New York, 1986.
23. H. Jacobson, W. H. Stockmayer, *J Chem Phys* 18 (1950) 1600.
24. H. Höcker, M. Musch, *Makromol Chem* 175 (1974) 1395; H. Höcker, K. Riebel, *Makromol Chem* 179 (1978) 1765.
25. H. Höcker, K. Riebel, *Makromol Chem* 178 (1977) 101.



UKUPNI SADRŽAJ FENOLA I ANTIOKSIDACIJSKI KAPACITET HRVATSKIH PREHRAMBENIH PROIZVODA TOTAL PHENOL CONTENT AND ANTIOXIDANT CAPACITY OF CROATIAN FOOD PRODUCTS – AN OVERVIEW

Jasenka Piljac Žegarac¹, Sanja Martinez², Lidija Valek²,
Tamara Stipčević¹, Ana Belščak¹ i Dunja Šamec¹

¹ Institut Ruđer Bošković, Bijenička 54, 10000 Zagreb, Hrvatska

² Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije, Sveučilišta u Zagrebu,
Marulićev trg 19, 10000 Zagreb, Hrvatska; jpiljac@irb.hr

Abstract

This paper reports a portion of the results of targeted screening of native Croatian food products for phenolic antioxidants. The data presented here include the data on the total phenol (TP) content, determined in the Folin-Ciocalteu assay, and antioxidant capacity, measured in the reaction with the 2,2-diphenyl-1-picrylhydrazyl (DPPH) radical, for a group of products consisting of red and white wines, fruit juices, fruit tea infusions, blueberry leaf teas, spice extracts, honeys and mushrooms. The sequence of different groups of samples, with respect to the decreasing TP content, in mg/L GAE, is as follows: red wines > fruit juices ≈ blueberry leaf teas > fruit tea infusions > white wines. The TP content for mushroom and honey extracts was expressed in mg GAE/ 100 g, with mushroom extracts significantly exceeding honey extracts in terms of the TP content. Antioxidant capacity testing resulted in a slightly different sequence of samples, with respect to the decreasing Trolox equivalent antioxidant capacity (TEAC), as follows: red wines > fruit tea infusions > fruit juices > blueberry leaf teas > white wines. The radical scavenging potential of spices and mushrooms, expressed in terms of the EC₅₀ parameter, indicates that mushroom extracts are better radical scavengers than spice extracts.

Introduction

On the basis of data provided in the Agricultural Census 2003, in Croatia, agriculture is the primary or secondary economic activity for 448,532 households and 1,485,647 people, representing 33.5% of the total population. As a consequence, there is a wide range of native food products available in Croatia. Functional foods, defined as foods or dietary components that may provide a health benefit beyond basic nutrition, are gaining in importance as marketing campaigns are increasingly focused on biologically active food components. Polyphenols are the most abundant antioxidants in the diet. Their total dietary intake can be as high as 1 g/d, which is much higher than that of all other classes of phytochemicals with antioxidant activity.¹

It has been proven that oxidative stress plays a significant role in the onset of



numerous pathological conditions including coronary heart disease,² strokes,³ cancer⁴ and even ageing,^{5,6} thus, foods containing significant levels of antioxidants which can inhibit or delay oxidation of a substrate represent a healthy and logical diet choice. Wine, fruit juices/extracts and teas, especially green and black tea, are traditionally well known as rich sources of potent phenolic antioxidants. Although they are widely available on the Croatian market, food products that are not so often mentioned in the context of functional foods include honey and mushrooms. Honey contains a variety of phenolic compounds, as well as vitamins and amino acids, thus it represents a valuable dietary source of antioxidants. In addition, honey is easily accessible to most consumers. Honey, as well as wax, pollen, propolis and venom, have been termed value-added products ever since the initial studies confirmed that antioxidant properties of polyphenols lie at the heart of their cosmetic,⁷ medical^{8,9} and alimentary applications.¹⁰ On the other hand, a wide range of secondary metabolites also accumulate in mushrooms, including polyketides, terpenes, steroids and phenolic compounds. It has recently been established that the antioxidant activity of mushrooms is largely due to their content of phenolics.¹¹⁻¹³

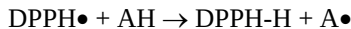
Although the geographic area of Croatia is rather small, 56,538 square kilometers, this country has five climatic regions, two coastal and three continental. The islands account for 18.3% of the total geographic area of Croatia and although their density is so high that they comprise a unique aquatorium, substantial climatic differences are observed between the coast and the islands, as well as among individual islands.¹⁴ As a consequence, vegetation varies drastically within a perimeter of only several kilometers, from abundant to sparse macchia consisting of evergreen rosemary bushes, cypress trees mixed with garden sage, basil, laurel, immortelles and lavender. Owing to its specific geographical position at the crossroads between several biogeographic regions, and to the characteristic ecological, climatic and geomorphological conditions, Croatia is one of biologically most diverse European countries. According to the data from the State institute for nature protection, the total number of known plant varieties existing on Croatian territory amounts to 8582, 5.65% of which are endemic (485). The food production sector as well as individual farmers, have throughout the past years successfully exploited such diversity of the surrounding plant kingdom, as a consequence, there is quite a selection of plant-derived food products available on the market.

The aim of this overview is to present, in a concise manner, a portion of the results of targeted screening of native Croatian food products for phenolic antioxidants, and to compare the obtained data with the findings of other authors. The data presented here include the data on the total phenol (TP) content (Folin-Ciocalteu assay) and antioxidant capacity, measured in the reaction with the 2,2-diphenyl-1-picrylhydrazyl (DPPH) radical, for a group of products consisting of red and white wines, fruit juices, fruit tea infusions, blueberry leaf teas, spice extracts, honeys and mushrooms. The Folin-Ciocalteu test is a widely used electron-transfer based assay in which an oxidant (the Folin-Ciocalteu reagent) abstracts an electron from the antioxidant (polyphenol) causing the colour change of the FC reagent, whereby the degree of the colour change (monitored as absorbance at 765 nm) is proportional to antioxidant concentration.¹⁵

The Brand-Williams assay is based on the reduction of the 2,2-diphenyl-1-picryl-



hydrazyl (DPPH•) radical in reaction with an antioxidant (AH) or radical (R) species according to the formula:



In its radical form, DPPH• is dark purple-colored and absorbs at 515 nm, but upon reduction the purple colour changes to yellow and absorption disappears. The change in absorption is proportional to the radical quenching capacity of the tested antioxidant. Both spectrophotometric assays have been widely employed in testing plants and plant-based products.

Experimental

Reagents and apparatus

Except for the Folin-Ciocalteu reagent (Fluka, Switzerland) all the chemicals and reagents used in this study were of analytical grade and supplied by Sigma Chemical Co. (St. Louis, MO, USA). Spectrophotometric measurements of TP and antioxidant capacity were performed on a double-beam UV-VIS spectrophotometer Bio-Spec-1601 (Shimadzu Corporation, Kyoto, Japan).

Samples and extraction

Nine different white wines, seven different red wines (all made from Plavac mali grapes) and one rosé wine available on the Croatian market were used for the study. All 17 monovarietal wines were made from autochthonous Croatian grape cultivars (*Vitis vinifera* L.) suitable for the production of highest quality wines. The 2001, 2002 and 2003 vintages were included in the study, with known low SO₂ content (<10 mg/L).

Six dark fruit juices (black currant, cranberry, blueberry, pomegranate, strawberry and cherry), were obtained shortly after packaging in 1 L aluminum foil-enforced cardboard containers (Table 1). The spectrophotometric and CV measurements were performed immediately after opening. Between measurements, juices were closed and stored in the dark at 4 °C (refrigerator). The fruit content in tested juices ranged from 12-42%. Prior to all measurements, the strawberry and cherry juices were centrifuged for 5 minutes at 10000 rpm, to eliminate fruit particles.

Blueberry (*Vaccinium corymbosum* L.) leaf tea was prepared from young leaves of six different highbush blueberry cultivars of the Pacific Northwest (Berkeley, Burlington, Coville and one mix of genotypes) and from one wild lowbush blueberry cultivar. The plants originated from a field-grown collection maintained by the Center for Agriculture of Mountainous Regions located in Gorski Kotar (Croatia) in late summer. After collection, the leaves were placed on ice and frozen at -80 °C within a couple of hours. Leaf lyophilisates were prepared the next day by 24-hour lyophilisation run on a Lyovac GT 2 (STERIS GmbH, Hürth, Germany). Leaf infusions were prepared on the day the measurements were performed by adding 500 mg of lyophilised leaf powder to 30 mL of deionised water heated to 95 °C. The extraction proceeded in a closed plastic vial, shaken at 55 rpm on a Cole Parmer rocking platform (Illinois, USA), for 10 minutes.

Phenolic antioxidants and their antioxidant properties were characterized for ten commonly consumed fruit tea flavors available on the market from a local producer. For the purpose of this overview, the results for only five tea infusion flavors are



presented: rose hip, apricot, strawberry/vanilla/wild berries and tangerine/peach. Extraction was performed in water heated to 95 °C, for 8 minutes.

The results for five representative honey samples, from a wider screening of 26 native Croatian honey preparations, are presented here. The honeys were obtained from the Croatian apiarists union; the harvest years of honeys used in this study ranged from 2003 to 2007, with the majority deriving from 2007. Each honey sample (5 g) was distributed into test tubes and diluted to 50 mL with distilled water, using a vortex mixer. The solution was then filtered through Whatman No.1 and analyzed for TP content and antioxidant capacity.¹⁶

Three wild native Croatian species *Auricularia auricula-judae* (woody ear), *Sarcoscypha austriaca* (scarlet cup), and *Strobilurus esculentus* (sprucecone cap) as well as four cultivated mushrooms *Agaricus bisporus* (brown and white variant), *Pleurotus ostreatus* (oyster mushroom) and *Lentinula edodes* (shiitake) were selected for this study. Fruit bodies of wild mushrooms were collected in February of 2008 on the periphery of Zagreb city, continental Croatia, while cultivated mushrooms were purchased directly from the producer on the day of analysis. 5 g of dried mushrooms were extracted in 100 mL of methanol and water at 25 °C at 150 rpm for 24 h. The liquid portion was filtered through Whatman no. 4 filter paper, evaporated to dryness and redissolved in methanol for a final concentration of 50 mg/mL. The extracts were analysed immediately for TP content and antioxidant capacity.

Total phenol content

The TP content of appropriately extracted and diluted samples was determined using the original Folin-Ciocalteu assay.¹⁷ For honeys, the protocol was adapted according to Singleton et al.¹⁸ Absorbance of each juice extract/sample as well as the absorbance of the gallic acid standard in concentrations of 0, 50, 100, 150, 250, and 500 mg/L, were determined at 765 nm against the blank (the "0 mL" solution). Three absorbance readings for each sample were averaged and taken as the final result. A calibration curve absorbance vs. *c* (gallic acid) was used to derive the gallic acid equivalent (GAE) concentrations for analysed food products.

Antioxidant capacity – reaction with 2,2-diphenyl-1-picrylhydrazyl radical

Radical scavenging capacity was determined according to the technique reported by Brand-Williams et al.¹⁹ Briefly, an adequate volume (5 µL for red wines, fruit teas and juices, and blueberry leaf tea) of appropriately diluted sample was added to a volume of 2,2-diphenyl-1-picrylhydrazyl (DPPH) 0.094 mmol/L in methanol up to 1 mL. The free radical scavenging capacity using the free radical DPPH reaction was evaluated by measuring the absorbance at 515 nm after 60 min of reaction at 20 °C in a spectrophotometer. The reaction was carried out in closed Eppendorf tubes shaken at 20 °C. The results were expressed as mmol/L Trolox equivalents, a vitamin E analogue. For spice and mushroom extracts, the DPPH assay procedure was somewhat different. Briefly, 50 µL of spice extract (diluted 1:2), was added to a volume of 2,2-diphenyl-1-picrylhydrazyl (DPPH*) 0.025 g/L in methanol up to completing 2 mL. The reaction was carried out in closed spectrophotometric cuvettes at room temperature. The free radical scavenging capacity using the free radical DPPH* reaction was evaluated by measuring the kinetics of absorbance decrease at 515 nm within 2 h until the reaction went to completion.

Concentrations of aqueous mushroom extracts ranging from 10-50 mg/mL (0.3 mL)



and 0-10 mg/mL (for aqueous extracts of common mushrooms (brown and white), and shii-take) were mixed with 2.7 mL of 6×10^{-5} M DPPH solution in methanol according to the the protocol outlined by Hatano et al.²⁰ The mixtures were prepared in closed plastic tubes, shaken vigorously and left to stand for 60 min in the dark (until a plateau in absorption values was reached). The reduction of the DPPH radical was measured by monitoring continuously the decrease of absorption at 515 nm. The results for spice and mushroom extracts were presented in terms of the EC₅₀ parameter, which represents the effective extract concentration capable of scavenging 50% of the DPPH radical. The lower the EC₅₀ value, the better the scavenging capacity. The DPPH radical stock solution was prepared daily and special care was taken to minimize the loss of free radical activity of the stock solution during the course of sample preparation.

Table 1. Basic data of studied food products;

A – sample, B – common name, C – harvest/production,

D – floral/fungal origin or composition, E – Geographical origin in Croatia.

Red wines				
A	B	C	D	E
1.	Ivan dolac barrique	2002.	Plavac mali (<i>Vitis vinifera</i> L.)	Hvar island, Dalmatia, coastal Croatia
2.	Plavac Hvar	2003.	Plavac mali (<i>Vitis vinifera</i> L.)	Hvar island, Dalmatia, coastal Croatia
3.	Ivan dolac	2003.	Plavac mali (<i>Vitis vinifera</i> L.)	Hvar island, Dalmatia, coastal Croatia
4.	Postup Potomje	2002.	Plavac mali (<i>Vitis vinifera</i> L.)	Pelješac peninsula, Dalmatia, coastal Croatia
5.	Dingač	2002.	Plavac mali (<i>Vitis vinifera</i> L.)	Pelješac peninsula, Dalmatia, coastal Croatia
6.	Plavac	2003.	Plavac mali (<i>Vitis vinifera</i> L.)	Hvar island, Dalmatia, coastal Croatia
7.	Pelješac	2003.	Plavac mali (<i>Vitis vinifera</i> L.)	Pelješac peninsula, Dalmatia, coastal Croatia
8.	Benkovac (rosé)	2002.	Several varieties (<i>Vitis vinifera</i> L.)	Benkovac, central Dalmatia, coastal Croatia
White wines				
1.	Pošip Korčula	2003.	Pošip (<i>Vitis vinifera</i> L.)	Korčula island, Dalmatia, coastal Croatia
2.	Rukatac Smokvica	2002.	Rukatac (<i>Vitis vinifera</i> L.)	Korčula island, Dalmatia, coastal Croatia
3.	Pošip Smokvica	2003.	Pošip (<i>Vitis vinifera</i> L.)	Korčula island, Dalmatia, coastal Croatia
4.	Sauvignon Daruvar	2003.	Sauvignon blanc (<i>Vitis vinifera</i> L.)	Daruvar, Slavonia, continental Croatia
5.	Traminac Nespeš	2002.	Traminac (<i>Vitis vinifera</i> L.)	Nespeš, Zagreb vicinity, continental Croatia
6.	Silvanac zeleni	2003.	Silvanac zeleni (<i>Vitis vinifera</i> L.)	--
7.	Graševina Križevci	2003.	Graševina (<i>Vitis vinifera</i> L.)	Križevci, continental Croatia
8.	Graševina Daruvar	2002.	Graševina	Daruvar, Slavonia,



			(<i>Vitis vinifera</i> L.)	continental Croatia
9.	Prigorska kraljevina	2001.	Kraljevina (<i>Vitis vinifera</i> L.)	Prigorje, continental Croatia
Fruit juices				
1.	Black currant	2007.	<i>Ribes nigrum</i> L.	--
2.	Blueberry	2007.	<i>Vaccinium corymbosum</i> L.	--
3.	Strawberry	2007.	<i>Fragaria</i> spp.	--
4.	Pomegranate	2007.	<i>Punica granatum</i> L.	--
5.	Cranberry	2007.	<i>Vaccinium macrocarpon</i> L.	--
Blueberry cultivars				
1.	Wild	2007.	<i>Vaccinium myrtillus</i> L.	Gorski kotar, continental Croatia
2.	Burlington	2007.	<i>Vaccinium corymbosum</i> L.	Gorski kotar, continental Croatia
3.	Berkeley	2007.	<i>Vaccinium corymbosum</i> L.	Gorski kotar, continental Croatia
4.	Mix	2007.	<i>Vaccinium corymbosum</i> L.	Gorski kotar, continental Croatia
5.	Coville	2007.	<i>Vaccinium corymbosum</i> L.	Gorski kotar, continental Croatia
Fruit tea flavors				
1.	Rose hip	2007.	75% rose hip fruit, 25% hibiscus flower	--
2.	Strawberry / vanilla	2007.	34% hibiscus flower, 28% apple fruit, 18% rose hip fruit, 20% strawberry fruit	--
3.	Apricot	2007.	38% apple fruit, 30% rose hip fruit, 6% hibiscus flower, 26% apricot fruit	--
4.	Tangerine / peach	2007.	28% hibiscus flower, 27.5 % apple fruit, 10% rose hip fruit, 11% blackberry leaf, tangerine/peach fruit and peel	--
5.	Wild berries	2007.	45% hibiscus flower, 29% apple fruit, 10% blackberry leaf, 5% rose hip fruit, 4% elderberry fruit	--
Spices				
1.	Basil	2007.	<i>Ocimum basilicum</i> L.	Cres island, Kvarner, coastal Croatia
2.	Laurel	2007.	<i>Laurus nobilis</i> L.	Cres island, Kvarner, coastal Croatia
3.	Sage	2007.	<i>Salvia officinalis</i> L.	Cres island, Kvarner, coastal Croatia
4.	Wild thyme	2007.	<i>Thymus serpyllum</i> L.	Cres island, Kvarner, coastal Croatia
Honeys				
1.	Velebit forest honey	2007.	Unknown mix of flowers	Velebit mountain, continental Croatia (central)
2.	Velebit meadow honey	2007.	Unknown mix of flowers	Velebit mountain, continental Croatia (central)
3.	Queen of honey	2007.	Acacia, chestnut, sage, propolis	Zaprešić, continental Croatia (north-central)
4.	Meadow honey + shiitake mushroom	2007.	Cream-honey with 2.5% powdered shiitake mushroom	Karlovac, continental Croatia (north-central)
5.	Flower-mix honey + cherry juice	2007.	Flower honey with 8% sour cherry concentrate	Zagreb, continental Croatia (north-western)



Mushrooms

1. Woody ear	2007.	<i>Auricularia auricula-judae</i>	Zagreb, continental Croatia (north-western)
2. Scarlet cup	2007.	<i>Sarcoscypha austriaca</i>	Zagreb, continental Croatia (north-western)
3. Sprucecone cap	2007.	<i>Strobilorus esculentus</i>	Zagreb, continental Croatia (north-western)
4. Shiitake mushroom	2007.	<i>Lentinula edodes</i>	Zagreb, continental Croatia (north-western)
5. Oyster mushroom	2007.	<i>Pleurotus ostreatus</i>	Zagreb, continental Croatia (north-western)
6. Common mushroom, brown	2007.	<i>Agaricus bisporus</i>	Zagreb, continental Croatia (north-western)
7. Common mushroom, white	2007.	<i>Agaricus bisporus</i>	Zagreb, continental Croatia (north-western)

Results and discussion

Total phenol content

Table 1 indicates the floral/fungal origin and basic composition, geographic origin and harvest/production year of analyzed food samples. The results of the TP content for a representative number of samples from each group are shown in Figures 1a&b. The sequence of different groups of samples, with respect to the decreasing content of total phenols in mg/L GAE is as follows: red wines > fruit juices ≈ blueberry leaf teas > fruit tea infusions > white wines. The TP content for mushroom and honey extracts was expressed in mg GAE / 100 g, with mushroom extracts significantly exceeding honey extracts in terms of the TP content.

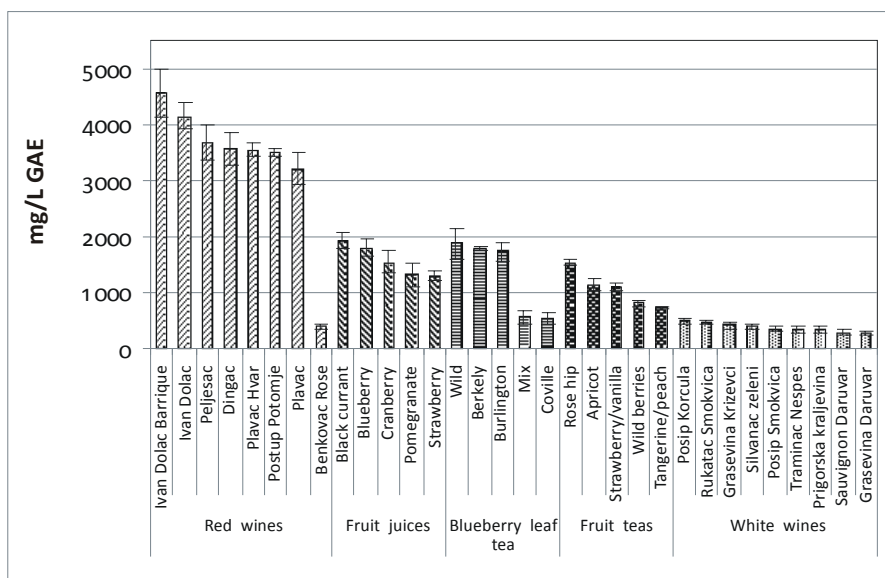


Figure 1a. Total phenol content of analyzed liquid foods, expressed in mg/L gallic acid equivalents (GAE), determined using the Folin-Ciocalteu assay.



The content of TP in red wines ranged from 3217 to 4581 mg/L GAE, that of white wines ranged from 293 to 489 mg/L GAE, while the TP content of analyzed rosé wine amounted to 401 mg/L GAE. The entire set of red wines in this study showed rather high levels of phenolics, which can be attributed to inherent varietal properties of analysed grapes (Plavac mali grape is well-known for its high concentration of phenolics and tannin) as well as the traditional grape processing in Dalmatia with prolonged fermentation on the skins.²¹ In comparison to a set of 17 white and 16 red Spanish wines extensively analyzed by Fernández-Pachón and co-workers,²² Croatian white wines showed, on the average, 1.5 times greater TPI at ~345 mg/L GAE, while reds averaged a 1.7 fold greater TPI at ~ 3317 mg/L GAE. When we compare the average TP content of our red as opposed to white wines, a 9.9-fold difference is observed, which is in accordance with literature data.²³ The TP values of analysed juices ranged from 1302 mg/L GAE (strawberry) to 1919.8 mg/L GAE (black currant) with a mean of 1573 mg/L GAE. These values are markedly higher than those observed by Mullen et al.²⁴ in thirteen fruit juices consumed in United Kingdom. In their study, the purple grape juice had the highest TP value (7.5 mmol/L GAE, or 1275 mg/L GAE), which is comparable to our values for pomegranate (1317 mg/L GAE) and strawberry (1302 mg/L GAE) juices that exhibited the lowest TP content. Gil et al.²⁵ studied the phenolic composition and antioxidant capacity of four types of pure pomegranate juice. Commercial pomegranate juice had the highest TP content (2566 mg/L), which is significantly higher than the TP content determined for our pomegranate-based juice (1317 mg/L) as well as our highest ranking sample - the black currant juice (1920 mg/L). In comparing these values, it is important to take into account the fruit content of analyzed juices. Since our pomegranate-based drink has only 12% fruit content, the lower than expected TP value observed in this sample is not surprising. The order of our analysed juices in terms of decreasing TP content is as follows: black currant > blueberry > cherry > cranberry > pomegranate > strawberry.

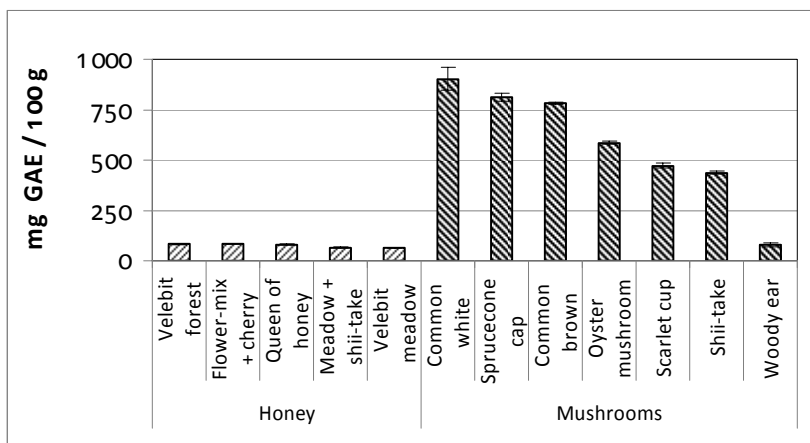


Figure 1b. Total phenol content of honey and mushroom extracts, expressed in mg gallic acid equivalents (GAE) / 100 g, determined using the Folin-Ciocalteu assay.



Fruit and herbal teas are more often consumed in Croatia, in comparison to white, green and black teas, which are characteristic for China and India. Various wild-grown herbs, abundant in plains and mountains of Croatia, have for centuries been exploited in traditional medicine. For instance, rose hip tea is not only used for refreshment but as an immune booster and in alleviation of springtime fatigue. Blueberry tea, prepared from blueberry fruit and leaves, is an old medicine effective in reducing blood sugar levels and is often recommended to diabetics. The predominant biologically active constituents of herbal teas are phenolic compounds. In our screening effort, the observed range of TP values for blueberry leaf infusions was 536 mg/L GAE (Coville) -1879 mg/L GAE (wild) with a mean of 1299 mg/L GAE; while the TP range for fruit tea infusions fell between 742 mg/L GAE (tangerine/peach) - 1549 mg/L GAE (rose hip), with a mean of 1072 mg/L GAE. Literature data indicates that the TP content of green teas averages at 2083 mg/L GAE, while in white teas it amounts to 2180 mg/L GAE,²⁶ which is 1.3 and 1.4-fold higher in comparison to our most potent, rose hip tea. Taking into account the fact that the highest phenol contents of herbal infusion have been reported for green and white teas,²⁶ we may conclude that our fruit tea and blueberry leaf infusions come very close to these values. Hibiscus is often used as the base of fruit tea infusions and it significantly contributes to the concentration of polyphenols in tea mixtures. The content of hibiscus in our analyzed fruit teas ranged from 18-45%. Considering that the TP content of pure hibiscus infusion is 73,15 mg/L GAE,²⁶ we may conclude that hibiscus flowers significantly contribute to the TP content of analyzed fruit teas.

The TP content of honey and mushroom extracts, expressed in mg GAE/100 g, is shown in Figure 1b. All tested honeys contained significant levels of polyphenols; the TP content per 100 g of honey ranged from 65.76 mg GAE (Velebit meadow) to 90.57 mg GAE (Velebit forest). The mean content of TP, 77.81 mg GAE, is in good agreement with the TP content of honeys from various floral sources reported in the literature.^{16,28,29} In a wider screening of 26 Croatian honey preparations (data not shown) that included heterofloral, monofloral and special honeys (with addition of fruit juice, pollen or propolis), heterofloral honeys showed the highest mean TP content (58.75 mg GAE/100 g) in comparison to monofloral (42.24 mg GAE/100 g) and special (43.73 mg GAE/100 g) honey preparations.

The average TP content of three wild and four cultivated mushroom extracts amounted to 581 mg GAE /g. On the average, cultivated mushrooms exhibited 3.6-fold higher content of TP than wild species. Among all seven studied mushrooms, the common white mushroom extracts (*Agaricus bisporus*) had the highest content of TP (903 mg GAE/100g) and among the three wild mushrooms analysed here, the aqueous extract of sprucecone cap (*Strobilurus esculentus*) exhibited the highest content of phenolic compounds (812 mg GAE/100g), comparable to the TP content of *Tricholoma portentosum* (1080 mg GAE/100g) – a wild edible mushroom from northeast Portugal.³⁰ With a TP content of 437 mg GAE/g in the aqueous extract, the shiitake (*Lentinula edodes*) mushroom belongs somewhere in the middle of the studied set.



Antioxidant capacity

Figures 2a & b show the Trolox equivalent antioxidant capacity (TEAC) values of analyzed food products, evaluated in the DPPH assay. The sequence of different groups of samples, with respect to the decreasing TEAC values is as follows: red wines > fruit tea infusions > fruit juices > blueberry leaf teas > white wines. The radical scavenging potential of spices and mushrooms was expressed in terms of the EC_{50} parameter, which indicates the concentration of the extract, in mg/mL, capable of inhibiting 50% of the DPPH radical.

In the group of red wines, Ivan Dolac, Ivan Dolac barrique and Plavac Hvar come out at the top with radical scavenging capacity greater than 11 mM Trolox. All three mentioned wines are made from Plavac mali grapes grown in southern Dalmatia and on the islands. This variety has already been characterized as inherently rich in antioxidants, when compared to other well-exploited red grape cultivars such as Cabernet Sauvignon, Merlot and Pinot noir.³¹ The average TEAC value for seven analyzed red wines, 10.23 is 14.4-fold greater than the average TEAC value for white wines, 0.71 mM Trolox. This finding is in accordance with previous studies²³ and may be explained by significantly larger TP content of red wines in comparison with white wines, especially anthocyanins and condensed tannins. Among analyzed white wines, wine made from cv. Pošip, grown mostly on the island Korčula in Southern Dalmatia, exhibited the best radical scavenging properties.

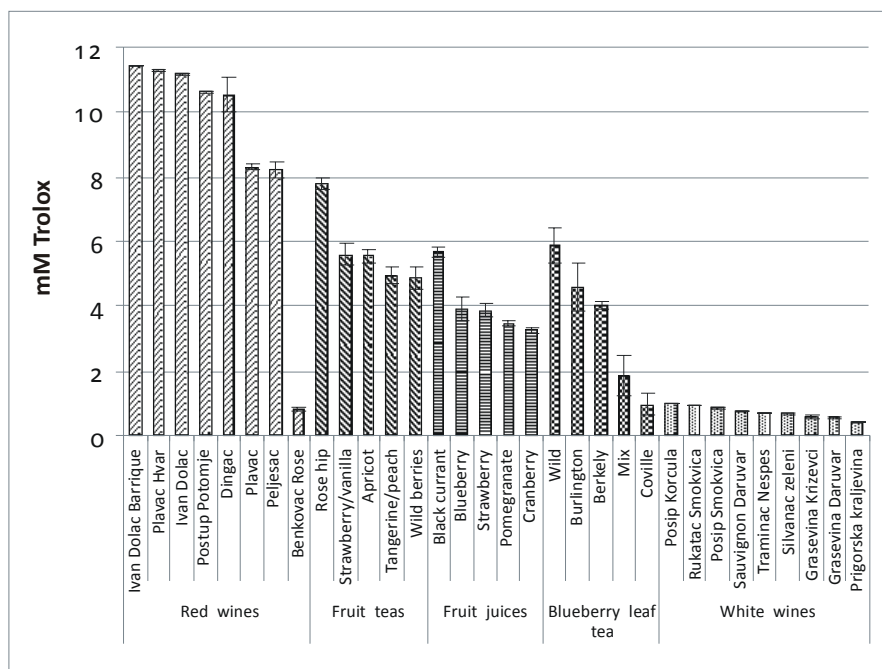


Figure 2a. Antioxidant capacity of analyzed liquid foods, expressed in mM Trolox, evaluated in reaction with the DPPH radical.



Although the TP content of fruit juices reported here is, on the average, higher than the TP content of fruit tea infusions, fruit tea infusions exhibited better scavenging properties in reaction with the DPPH radical. Polyphenols vary significantly in their capacity to scavenge the DPPH radical,³² therefore, it is possible that the specific potent phenolic compounds are more concentrated in fruit tea infusions as opposed to fruit juices. The radical scavenging capacities of fruit tea infusions ranged from 4.86 mM Trolox (wild berries) to 7.81 mM Trolox (rose hip), with a mean of 5.75 mM Trolox. Rose hip tea exhibited the best radical scavenging potential, which is in accordance with its highest TP content among analysed fruit tea infusions. In comparison to fruit tea infusions, the radical scavenging capacities of blueberry leaf teas were significantly lower and averaged at 3.46 mM Trolox.

The radical scavenging capacities of juices ranged from 3.25 mM Trolox (cranberry) to 5.68 mM Trolox (black currant), with a mean of 4.03 mM Trolox, which is 2.5-fold smaller than the mean TEAC value for the set of analysed red wines. Our reported mean TEAC for juices is significantly higher than the mean DPPH scavenging capacity of seven commercial red orange juices (2.82 mM Trolox) studied by Fiore et al.³³ However, it is 5-fold lower than the antioxidant capacity of pure pomegranate juice (20.5 mM Trolox) determined by Gil et al.²⁵ Out of five analysed juices, black currant exhibited the highest TEAC value, 1.7-fold greater than the poorest radical scavenger, cranberry juice. Black currant juice has been previously shown to exhibit the highest antioxidant activity in six different *in vitro* assays compared to tea, apple juice and tomato juice.³⁴

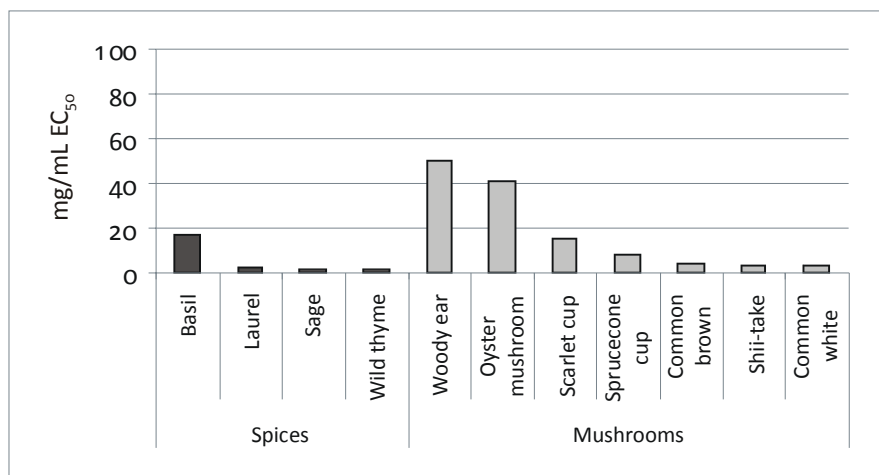


Figure 2b. Antioxidant capacity of spice and mushroom extracts, expressed in mg/mL EC₅₀ values, evaluated in reaction with the DPPH radical.

An alternative way of expressing the radical scavenging capacity of foods is the EC₅₀ parameter, which represents the effective extract concentration capable of scavenging 50% of the DPPH radical. The lower the EC₅₀ value, the better the scavenging capacity.



The results of the DPPH assay for spice and mushroom extracts are reported as EC_{50} values in Figure 2b. Among analysed spices, wild thyme is the best radical scavenger with an EC_{50} equal to 1.7 mg/mL. At the other end of this scale is basil, the poorest radical scavenger among tested spices with ten times greater EC_{50} , 17.4 mg/mL. Between all seven analysed mushrooms, extract of the common white mushroom (*Agaricus bisporus*) exhibited the best radical scavenging properties (EC_{50} = 3.2 mg/mL) while the woody ear extract (*Auricularia auricula-judae*) proved to be the poorest radical scavenger (EC_{50} > 50 mg/mL). Among the three wild species, the aqueous extract of *Strobilurus esculentus* had the lowest EC_{50} value (13.5 mg/mL) and, in turn, the best scavenging properties. This is in accordance with the above mentioned high TP content of this species.

4. Conclusions

The overview of results presented here points to the presence of significant concentrations of phenolic antioxidants in tested food products. The results of TP content and antioxidant capacity determinations are in line with the results presented by other authors. Among the analyzed liquid foods, the highest average TP content and antioxidant capacity were obtained for the set of red wines, while the corresponding lowest values were obtained for the studied set of white wines.

Based on this preliminary *in vitro* testing of radical scavenging capacity, analyzed food products may be placed into the functional foods category. There is however a need to confirm the potential positive health effects of analyzed products in an *in vivo* system.

References

1. A. Scalbert, I. T. Johnson, M. Saltmarsh, *American Journal of Clinical Nutrition* 81 (2005) 215.
2. S. Soyduñ, A. Çelik, S. Demiryürek, V. Davutoğlu, M. Tarakçtoğlu, M. Aksoy, *European Journal of General Medicine* 4 (2007) 62.
3. R. Vibo, J. Korv, M. Roose, P. Kampus, P. Muda, K. Zilmer, M. Zilmer, *Free Radical Research* 41 (2007) 282.
4. B. Bentz, *Journal of Surgical Oncology* 96 (2007) 190.
5. F. L. Muller, M. S. Lustgarten, Y. Jang, A. Richardson, H. Van Remmen, *Free Radical Biology and Medicine* 43 (2007) 477.
6. M. Gilca, I. Stoian, V. Atanasiu, B. Virgolici, *Journal of Postgraduate Medicine* 53 (2007) 207.
7. M. M. Jimenez, M. J. Fresno, E. Sellés, *International Journal of Cosmetic Science* 16 (1994) 211.
8. R. A. Cooper, P. C. Molan, *Journal of Wound Care* 8 (1999) 340.
9. N. Gheldof, X. H. Wang, N. J. Engeseth, *Journal of Agricultural and Food Chemistry* 51 (2003) 1500.
10. T. Nagai, R. Inoue, N. Kanamori, N. Suzuki, T. Nagashima, *Food Chemistry* 97 (2006) 256.
11. K. M. Lo, P. C. K. Cheung, *Food Chemistry* 89 (2005) 533.
12. J.-L. Mau, C.-N. Chang, S.-J. Huang, C.-C. Chen, *Food Chemistry* 87 (2004) 111.
13. J.-H. Yang, H.-C. Lin, J.-L. Mau, *Food Chemistry* 77 (2002) 229.
14. J. Piljac, in: A. Piljac (Ed.), *Zinfandel: A Croatian- American wine story*, Zrinski, Čakovec, 2004, p. 34.
15. D. Huang, B. Ou, R. Prior, *Journal of Agricultural and Food Chemistry* 53 (2005) 1841.



16. A. Meda, C. E. Lamien, M. Romito, J. Millogo, O. G. Nacoulma, *Food Chemistry* 91 (2005) 571.
17. V. L. Singleton, J. A. Rossi, *American Journal of Enology and Viticulture* 16 (1965) 144.
18. V. L. Singleton, R. Orthofer, R. M. Lamuela-Raventos, *Methods in Enzymology* 299 (1999) 152.
19. W. Brand-Williams, M. E. Cuvelier, C. Berset, *Lebensmittel-Wissenschaft und-Technologie* 28 (1995) 25.
20. T. Hatano, H. Kagawa, T. Yasuhara, T. Okuda, *Chemical and Pharmaceutical Bulletin* 36 (1998) 2090.
21. J. Piljac, S. Martinez, T. Stipčević, Ž. Petrović, M. Metikoš-Huković, *American Journal of Enology and Viticulture* 55 (2004) 417.
22. M. S. Fernández-Pachón, D. Villaño, M. C. García-Parrilla, A. M. Troncoso, *Analytica Chimica Acta* 513 (2004) 113.
23. D. De Beer, E. Joubert, C. A. Wentzel, A. Gelderblom, M. Manley, *Journal of Agricultural and Food Chemistry* 51 (2003) 902.
24. W. Mullen, S. C. Marks, A. Crozier, *Journal of Agricultural and Food Chemistry* 55 (2007) 3148.
25. M. I. Gil, F. A. Tomás-Barberán, B. Hess-Pierce, D. M. Holcroft, A. A. Kader, *Journal of Agricultural and Food Chemistry* 48 (2000) 4581.
26. M. P. Almajano, R., Carbó, J. A. López Jiménez, M. Gordon, *Food Chemistry* 108, (2008) 55.
27. H. Aoshima, S. Hirata, S. Ayabe, *Food Chemistry* 103 (2007) 617.
28. G. Beretta, P. Granata, M. Ferrero, M. Orioli, R. Maffei Facino, *Analytica Chimica Acta* 533 (2005) 185.
29. N. Gheldof, X. H. Wang, N. J. Engeseth, *Journal of Agricultural and Food Chemistry* 50 (2002) 5870.
30. I. C. F. Ferreira, P. Baptista, M. Vilas-Boas, L. Barros, *Food Chemistry* 100 (2007) 1511.
31. J. Piljac, S. Martinez, L. Valek, T. Stipčević, K. Kovačević Ganić, *Food Technology and Biotechnology* 43 (2005) 271.
32. D. Villaño, M. S. Fernández-Pachón, M. L. Moyá, A. M. Troncoso, M. C. García-Parrilla, *Talanta* 71 (2007) 230.
33. A. Fiore, L. La Fauci, R. Cervellati, M. C. Guerra, E. Speroni, S. Costa Galvano, A. De Lorenzo, V. Bacchelli, V. Fogliano, F. Galvano, *Molecular Nutrition and Food Research* 49 (2005) 1129.
34. K. Schlesier, M. Harwat, V. Bohm, R. Bitsch, *Free Radical Research* 36 (2002) 177.



BIOMASA – OBNOVLJIVA SIROVINA ZA ORGANSKE KEMIKALE – “BIJELA KEMIJA” BIOMASS – RENEWABLE FEEDSTOCK FOR ORGANIC CHEMICALS – “WHITE CHEMISTRY”

Valery P. Kukhar

Institute of Bioorganic Chemistry and Petrochemistry, National Academy of
Sciences of Ukraine, Murmanska Str. 1, 02660-94 Kiev, Ukraine,
vkukhar@bpci.kiev.ua

Existing of our human civilization is closely connected with natural biological processes. Starting from transformation of carbon oxides into biomass and oxygen bioprocesses and bioproducts were always the main resources for man. Technical revolution in the second half of the last century, progress of science and technology, the large resources of oil and natural gas converted our society into “synthetic” and “oil-dependent”. Synthetic materials – numerous synthetic polymers, fibers, dyes, lubricants and solvents which are produced easily from gas and oil in considerable volumes, have quickly forced out and almost fully replaced natural products. Contradictions between depletion of resources and growing demands of a society, continuous jumping of oil and gas prices, growth of CO₂ concentration in an atmosphere and other problems require to revise the existent life practice. Limits of resources compels again to get back to renewable sources, new and old, which enable to realize sustainable development of a human society and to satisfy a demand in energy and materials. In order to solve the existing problems the plant potential is far from depletion and, taking into account the progress in biotechnology, opens excellent possibilities to serve the sustainable feedstock for organic material family. Chemical industry consumes near 1/10 of total oil produced in 2003. If we substitute the oil as feedstock for organic chemicals by biomass, it can save a significant part of oil for other purposes and, moreover, we will provide resource sustainability for chemical industry.

Could the “green world” be sufficiently productive in order to satisfy demand of human society in foods and feedstock production to substitute oil?

Plant potential

Today near 1.5 billions ha, or 11 % of the total Earth’ land is involved in agriculture to yield from 3 to 22 t/ha biomass per year. With 5 t/ha in average from arable lands it is possible to have near 7 Bt of biomass from the agriculture. For instance, USA agriculture is a source about 1 Bt of dry biomass, from which 428 Mt are agricultural wastes and 377 Mt are tailings of perennials. The existing technology is considered to be able a collection of 75 % dry plant biomass. Forests occupy near 30 % Earth’ territory; they are important source of energy, wood and also an important source of biomass. Plants are important source of primary materials such cellulose, lipids and fibers which are using by man over 5000 years. By many parameters the natural fibers compete with synthetic materials, and their wastes are biodegradable.



Perspectives of plant biomass as raw material are closely bound with modern progress in genetic engineering and biotechnology. To provide necessities of our civilization we should create such sorts of plants, in which the useful matter content will correlate with economic parameters acceptable in order to use as feedstock. The perennials have the special attention as long-term source of raw material. Other task is to increase biomass production promoting photosynthetic productivity in plants. In some cases it is possible to regulate a biosynthesis of the secondary plant metabolites with industrial interest.¹

Basic organic chemicals

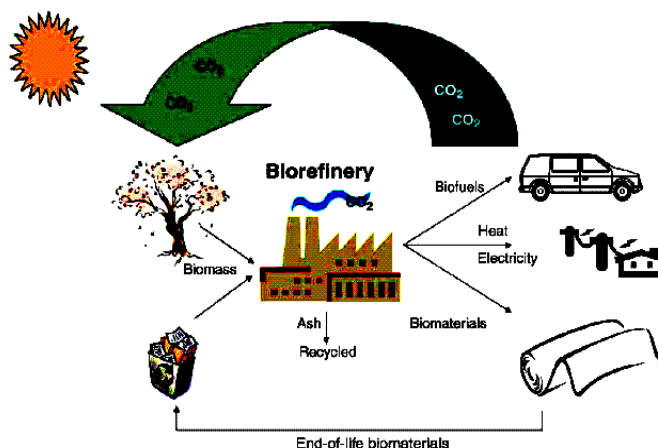
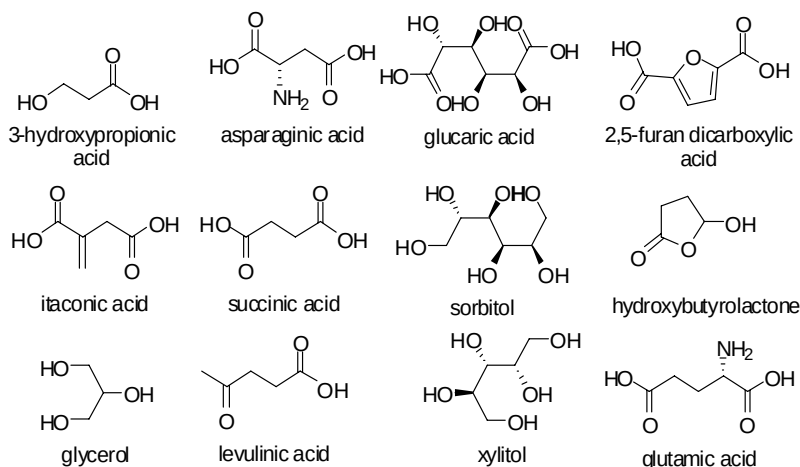
The total production volume of basic organic chemicals is around 270-320 Mt annually. Taking into account some losses in processing, the volume of oil/gas as raw materials to their production is possible to estimate at 380-420 Mt. Comparison of these figures with the volume of accessible biomass allows to say about a valid possibility to replace major part of oil feedstock by biomass, if the proper technologies with competitive parameters will be created.

Among all basic organic chemicals ethylene and propylene (170-180 Mt annually) are leaders due to production polymers and monomers for other plastics. Indeed, ethylene is used to synthesis vinyl chloride and polyvinyl chloride, butadiene and synthetic rubbers, ethylene oxide, ethylene glycol and some other products. Methanol and benzene are basic chemicals to produce numerous monomers, solvents and other chemicals.

Biomass as feedstock for chemicals

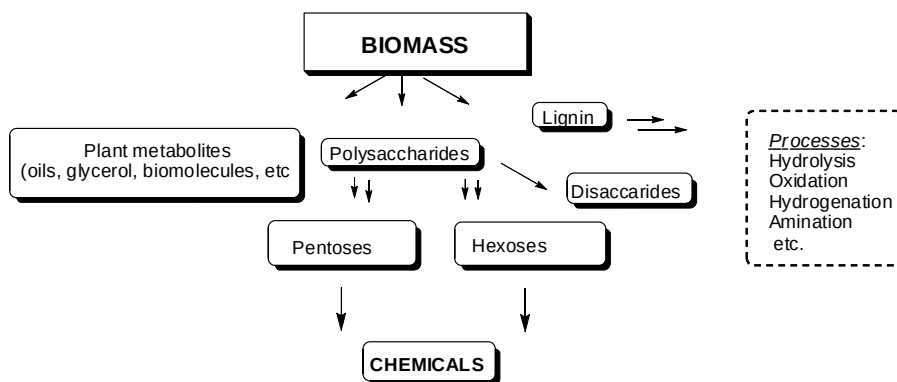
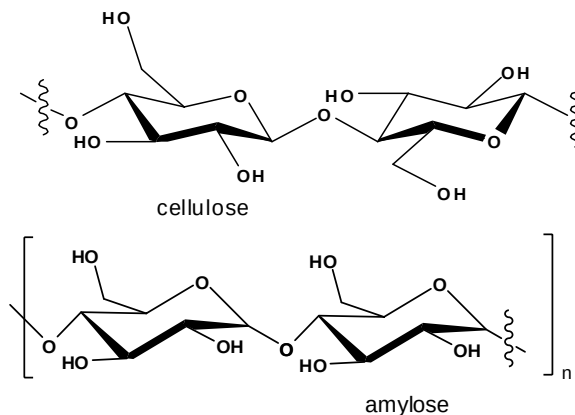
In 40th years of the last century near 30 % of industrial chemicals have been produced from plant feedstock. We have some examples of well-developed and integrated technology for biomass conversion, for example, cellulose production or starch processing. Today in the chemical industry 7-10 organic chemicals are basic. It is possible to define the same base in the case of the biomass use as feedstock. USA scientists selected 12 chemicals that can be produced from plant sugar biomass and are perspective feedstock for chemical industry: such as 1,4-dicarboxylic acids – succinic, maleic and fumaric acids, 2,5-furandicarboxylic acid, 3-hydroxypropionic acid, aspartic acid, glucaric and glutamic acids, levulinic acid, 3-hydroxybutyrolactone, glycerol and sorbitol.² It's possible to add ethanol, furfural and fatty acids from plant oil to this list.

D. Elliott³ has formulated "Conception of Biorefinery" as models of the integrated technology to process biomass into on chemical products with the maximal using material and energy which provide sufficient efficiency and competitiveness with petrochemical productions. Some technology to process biomass is already existed: fermentation of sugars into alcohols and acids, hydrolysis of carbohydrates, hydrogenation or oxidation, pyrolysis or gasification with partial oxidation.⁴ By these technologies it is possible to obtain some basic chemicals. It is *needed to create new competitive technologies* to produce chemicals and also *to introduce new products* on market which can replace already existing ones. *By estimations about 2/3 of oil could be substituted with renewable biomass feedstock and products from biomass could satisfy the market demand.*

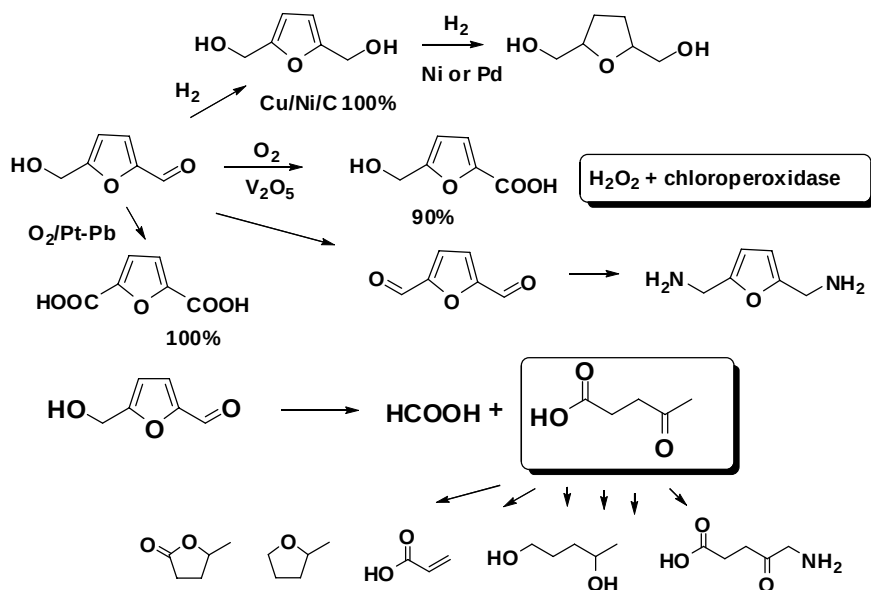
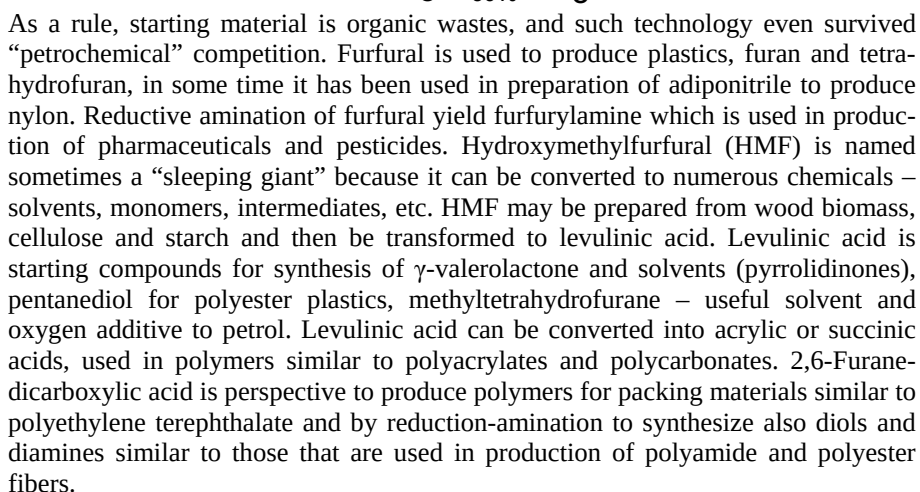


Chemical technologies of biomass processing into basic organic chemicals

The main biomass units are C-5- and C-6-carbon sugars of general formula $C_nH_{2m}O_m$. The first consideration of chemical composition of sugars allows imagining their transformation into the numerous oxygen containing organic products. Depolymerization of polysaccharides results in disaccharides, which can invert to the mixture of glucose and fructose. More complex polysaccharides, for example cellulose, may be also hydrolyzed to monosaccharides.

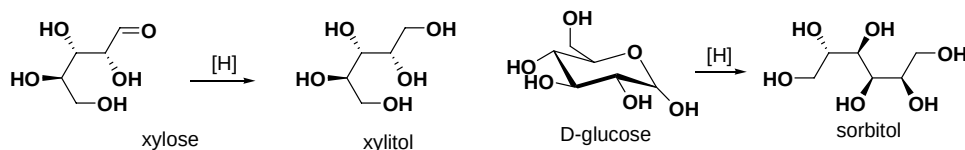


The modern arsenal of organic chemistry allows introducing polysaccharides into the various reactions in order to prepare desired chemicals. The simplest technology to process biomass is the deep destruction on synthesis-gas, which by a well-known technology can be converted into numerous basic organic chemicals and products. The acid hydrolysis of carbohydrates affords the products of sugar degradation with formation of furfural from 5-carbon and hydroxymethylfurfural from 6-carbon sugars.

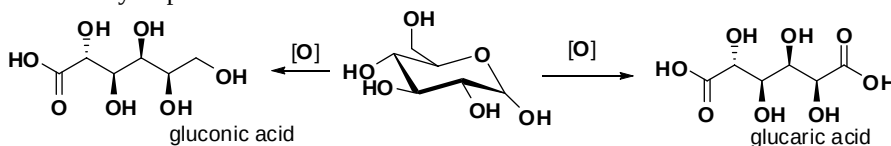




Hydrogenation of biomass sugars results in various natural alcohols in particular sorbitol from glucose, xylitol from xylose, lactitol from lactose, etc. All of them are used in food industry and have numerous useful perspectives as starting material products for new polymers, solvents and additives as well as components of composite materials.

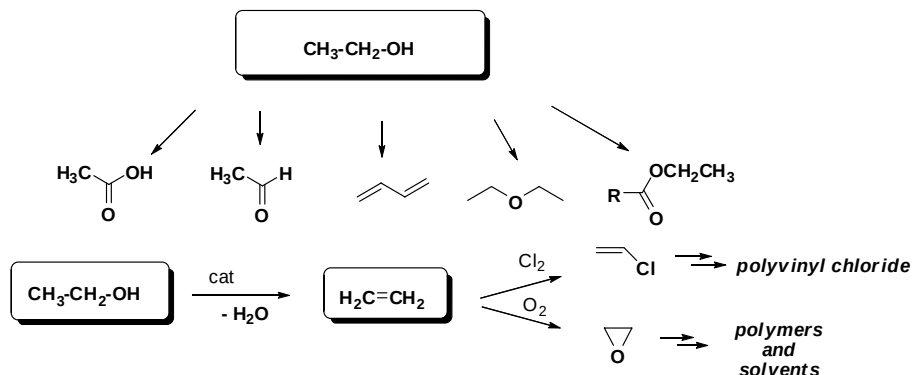


Oxidation of glucose yields 6-carbon hydroxy acids – gluconic and glucaric perspective for polyester synthesis of polyamide type similarly to hydroxylated nylon with increased hydrophilic character.



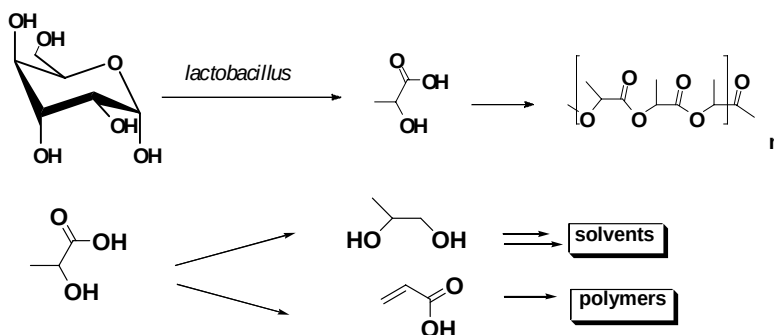
Enzyme technologies of biomass processing into chemical products

The second scale approach to yield organic chemical from biomass is the fermentation. Fermentation is used to produce ethanol, butanol, acetone, citric and lactic acids. The perspective bulk production of cellulosic ethanol from wood biomass and wastes will enable to use it again as basic chemical. “Tree” of ethanol processing into other chemicals is well known, ethanol can be used to yield acetic acid, acetaldehyde, butadiene and ethylene, various esters and ethers. These processes have been applied in the past, as for example, synthesis of butadiene and synthetic rubber; most of them would become economically attractive and now. From these “primary” chemicals it is possible to synthesize numerous “secondary” ones, e.g. ethyl and vinyl acetates, butanol and other solvents.

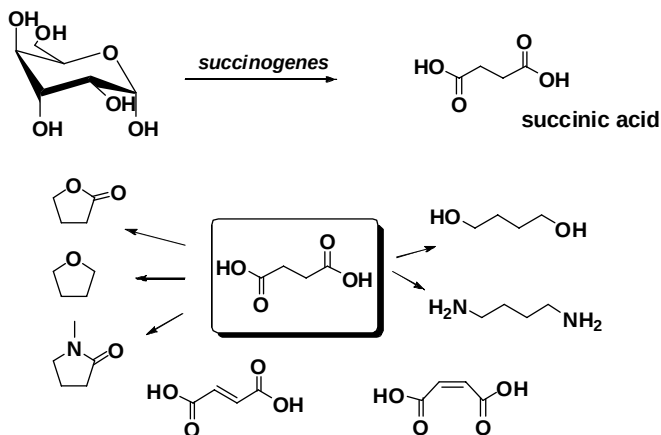




Lactic acid is new industrial chemical to produce polylactate – a polymer with a growing market. By the special technology lignocellulose of straw or softwood is processed with dilute acid to release sugars and then is fermented with the thermophilic *Lactobacillus* cultures. Market of polylactate for packing materials, textile filaments and medical wares is estimated on 540-590 000 t. Lactic acid is possible to convert into solvents, e.g. ethyl lactate is used as solvent alternative ethylene glycol and chlorinated hydrocarbons. Polyhydroxy butyric acid is considered as perspective chemical for films, packing materials and fibers, which is obtained by the bacterium of *Alcaligenes eutrophus*.



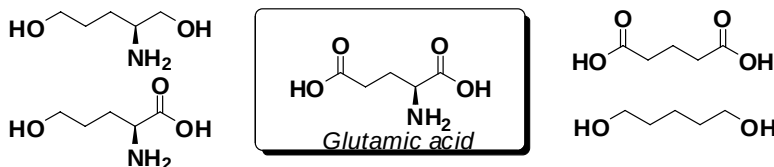
6-carbon sugars by fermentation with microorganisms of *Succinogenes* and *Aerobiospirillum* can be transformed into succinic acid, 4-carbon molecules. Succinic acid is attractive source for polymers, solvents or intermediates. The succinic acid chemistry is similar to maleic anhydride.



Glutamic acid, 5-carbon block for new polymers – polyamides or polyesters, is a next perspective compound. Today glutamic acid is produced as food additive mainly in Asia by fermentation from molasses or glucose. The process needs in



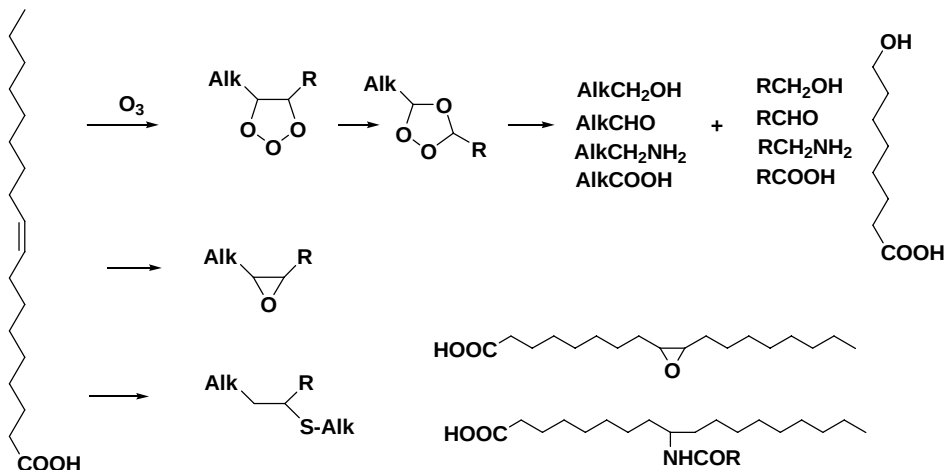
improvement in order to reduce expenses. Also to use glutamic acid as chemical it is necessary to develop new processes, e.g. hydrogenation, cyclization.



Plants as chemical factories

Application of vegetable oil now is mainly directed on biodiesel, but there are other known directions to use these products. The study of composition of plant oils – esters of fatty acids and glycerol recognized over 500 compounds, which differ by length of chain, double bond position, presence of hydroxy and epoxy groups, heterocyclic fragments, etc. The unsaturated plant oils are valuable feedstock to produce useful chemical products.

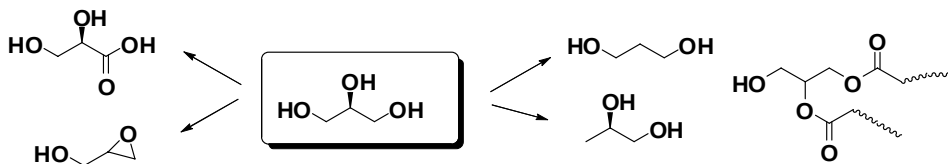
They can be transformed to epoxides – polymer components, adhesives and polymers for medicine. For example, oxidation of oleic acid results in formation of epoxides and dihydroxy derivatives. Ozonation gives destructed molecules as a mixture of aldehydes, alcohols and hydroxy acids.



In 2007 over 18 Mt from produced 140 Mt plant oils were used on technical aims. The hydraulic liquids prepared from plant oil are perspective to use in numerous mechanisms. The European market of “bioliquids”, by expert estimations, will grow on 5-10 % annually. U.S. Agricultural Research Service together with Caterpillar developed and tested over 50 samples of new liquids from plant oils. Glycerol also comes as basic chemical due to hydrolysis of plant oils into biodiesel. Indeed, in the USA near 75 % of production of glycerol is built on biomass.



Production growth of glycerol induced a search of new application of glycerol as starting chemical. Now glycerol is already processed to propanediol by fermentation.



In the Institute of Bioorganic Chemistry and Petrochemistry of NASU we have started “White Chemistry” program in order to use biomass as feedstock for traditional application of oil. We use by-products of plant oil purification – phosphatides to create surfactant, technical liquids and corrosion inhibitors which can be used in oil and gas production. Fatty acids of rape were transformed to various amides with properties of detergents, surfactants, foam stabilisers etc. The general scheme for complex processing of plant lipids was proposed. Some catalytic systems were also created to transform of cellulose-containing wastes into furfural or hydrocarbons – pentane and silvane.

Conclusion

Obviously, in the nearest years chemical production of organic materials and chemicals will be based on three sources raw of materials: hydrocarbons, carbohydrates and products of plant metabolism. The share of organic chemicals produced from biomass by chemically and fermentation technology will grow enough fast. Among such chemicals there will be organic acids, alcohols and diols, amino acids, solvents, products of fine synthesis (special chemicals), and others like that. Plants will be used as source of eco-sound pesticides and dyes, pharmaceuticals and others. Attention to the problem to replace oil by biomass will induce active search of new technology and new products from starch and cellulose, fatty acids and alcohols.

Life in Nature exists due to the well concerted processes of interconversion, communication and matter-energy cycle that are the best principles of sustainability. Perfection of our knowledge about biological processes and use of rich possibilities of biosphere – this is basis of sustainable development of human society.

References

1. R. D. Perlack et al.: *Biomass as feedstock for and bioenergy and bioproducts industry: the technical feasibility of and billion-ton annual supply*, U.S. Department of Energy & U.S. Department of Agriculture, April 2005. Tech. Rep. ORNL/TM-2006/66, Oak Ridge National Laboratory, Oak Ridge, TN, 2005); http://feedstockreview.ornl.gov/pdf/billion_ton_vision.pdf.
2. T. Werpy and G. Petersen (Eds.): *Top value added chemicals from biomass*, Vol. 1, PNNL NREL, 2004; www.eere.energy.gov/biomass/pdfs/35523.pdf.
3. D. C. Elliott: *Encyclopedia of Energy - Chemicals from Biomass*, Battelle Pacific Northwest Division.
4. A. Corma, S. Iborra, A. Velty, *Chem Rev* 107 (2007) 2411.



NASTAJANJE, SVOJSTVA I PRIMJENA POLIELEKTROLITNIH VIŠESLOJEVA FORMATION, PROPERTIES AND APPLICATION OF POLYELECTROLYTE MULTILAYERS

Davor Kovačević

Fizičko-kemijski zavod, Kemijski odsjek, Prirodoslovno-matematički fakultet
Sveučilišta u Zagrebu, Horvatovac 102a, 10000 Zagreb, Hrvatska,
davor.kovacevic@chem.pmf.hr

Sažetak

Polielektrolitni višeslojevi su funkcionalni materijali koji nastaju uzastopnom, naizmjeničnom adsorpcijom suprotno nabijenih polielektrolita (polikationa i polianiona) iz vodenih otopina na neku površinu. U ovom radu dat je pregled načina formiranja, svojstava i potencijalne aplikacije takvih slojevitih struktura, s posebnim naglaskom na primjenu metode optičke reflektometrije za praćenje nastajanja i karakterizaciju polielektrolitnih i polielektrolitno-proteinskih višeslojeva.

Uvod

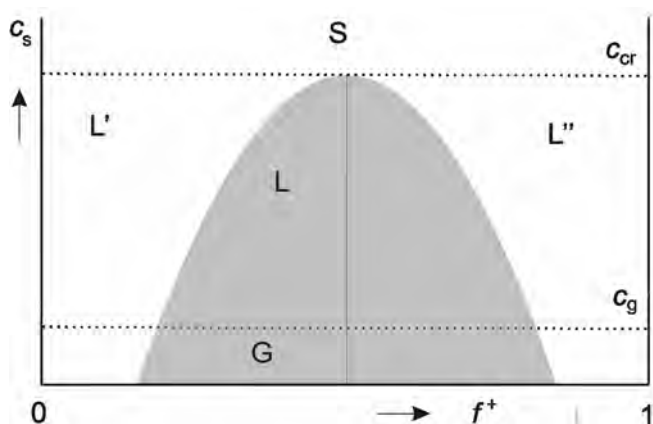
Razvoj novih funkcionalnih materijala jedan je od najvećih izazova suvremene znanosti. Takvi materijali pobuđuju interes i s fundamentalnog i s primjenskog stanovišta. Među materijalima koji su aktivni na međupovršinama posebno treba istaknuti različite polimerne materijale od kojih u posljednjih petnaestak godina vrlo značajnu ulogu imaju polielektrolitni višeslojevi (*polyelectrolyte multilayers*). Polielektrolitni višeslojevi nastaju uzastopnom, naizmjeničnom adsorpcijom suprotno nabijenih polielektrolita (polikationa i polianiona) iz vodenih otopina na neku površinu. Navedenu metodu (tzv. *layer by layer*) prvi je puta predložio^{1,2} francuski znanstvenik Gero Decher 1991. godine. Decher je pokazao da se višeslojevi mogu jednostavno pripremiti naizmjeničnim uranjanjem supstrata (najčešće nekog metalnog oksida) u vodenu otopinu pozitivno odnosno negativno nabijenog polielektrolita. U posljednje vrijeme godišnje se objavljuje preko stotinu radova posvećenih polielektrolitnim višeslojevima, i to kako onih eksperimentalnih, tako i teorijskih.

Nastajanje i svojstva polielektrolitnih višeslojeva

Proces nastajanja polielektrolitnih višeslojeva i njihova konačna struktura u uskoj su vezi s nastajanjem polielektrolitnih kompleksa (*polyelectrolyte complexes*). Još je od pedesetih godina prošlog stoljeća^{3,4} poznato da miješanje vodenih otopina polikationa i polianiona dovodi do stvaranja agregata koji se najčešće nazivaju polielektrolitni kompleksi. I polielektrolitni kompleksi i polielektrolitni višeslojevi posljedica su različitih vrsta interakcija između polielektrolitnih lanaca od kojih su elektrostatske interakcije između suprotno nabijenih lanaca ključne za nastajanje slojevitih struktura. Takva pretpostavka potvrđena je rezultatima⁵ dobivenim mjerenjem elektrokinetičkog, ζ potencijala koji govore da nakon stvaranja svakog novog sloja dolazi do promjene predznaka naboja na površini.



Činjenica da su elektrostatske interakcije ključne za nastajanje polielektrolitnih višeslojeva navodi nas na prepoznavanje dvaju čimbenika koji značajno utječu na proces rasta višeslojeva. To su utjecaj gustoće naboja na polielektrolitnom lancu i utjecaj dodanog elektrolita. Pokazano je⁶ da je neka minimalna („kritična“) gustoća naboja nužna da bi višesloj uopće nastao. Utjecaj dodane soli i ionske jakosti je posebno značajan za nastajanje i svojstva polielektrolitnih višeslojeva. Dodatak soli vodenim otopinama polielektrolita (tj. porast ionske jakosti otopine) utječe na zasjenjivanje naboja na lancima što pak utječe na promjenu konformacije polielektrolita koja vodi do veće debljine višeslojeva i nepravilnosti njihove površine. Također je uočeno^{7,8} da, uz koncentraciju, i vrsta dodanog elektrolita značajno utječe na rast polielektrolitnih višeslojeva. Pokazano je da u slučaju višesloja koji tvore dva slaba polielektrolita (npr. poli(dimetilaminoetil metakrilat) i poli(akrilna kiselina)) postoji, uz prisutnost fosfatnog pufera, tzv. kritična ionska jakost iznad koje polielektrolitni višesloj gubi stabilnost i počinje erodirati.



Slika 1. Shematski prikaz dijagrama stabilnosti polielektrolitnih višeslojeva prikazan prema ref. 7.

Detaljnija potenciometrijska istraživanja⁹ ukazuju da i vrsta kationa i/ili aniona utječu na ponašanje polielektrolitnih lanaca, na interakcije između polielektrolita i proteina u otopini, kao i na proces nastajanja višeslojeva, a da se ispitivani ioni ponašaju u skladu s Hofmeisterovim nizom. Osim navedenih faktora koji utječu na rast i svojstva polielektrolitnih višeslojeva treba navesti i sljedeće: pH otopine (u slučaju slabih polielektrolita), vrstu otapala i temperaturu. Nađeno¹⁰ je da isti faktori utječu i na rast funkcionalnih struktura sastavljenih od nekog polielektrolita i proteina kao suprotno nabijene komponente.

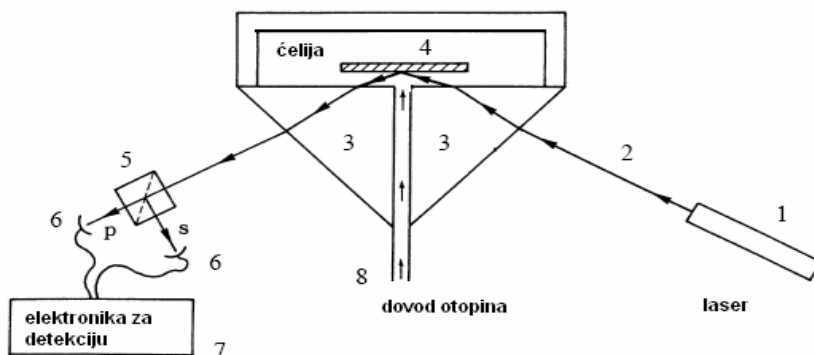
Jedno od najzanimljivijih područja istraživanja rasta polielektrolitnih višeslojeva je proučavanje tipa njihovog rasta. Uočeno je da višeslojevi u nekim slučajevima rastu „linearно“ (svi slojevi jedne od komponenti su jednako veliki), a u nekim „eksponencijalno“ (svaki sljedeći sloj neke od komponenti je veći od prethodnog). Poznato je da višeslojevi građeni od jakih polielektrolita najčešće pokazuju linearni rast, dok oni koje tvore slabi polielektroliti u principu rastu eksponencijalno.



Naravno, na tip rasta utječu i različiti eksperimentalni parametri, pa tako i u slučaju istog para polielektrolita tip rasta može varirati ovisno o ionskoj jakosti i broju nastalih slojeva. Pretpostavka je da postoji neka kritična vrijednost ionske jakosti ispod koje će neki par polielektrolita pokazivati jedan tip ponašanja, a iznad koje drugi. Razlog eksponencijalnog rasta polielektrolitnog višesloja je u difuziji nadolazećih polielektrolitnih lanaca u unutrašnjost već formiranog višesloja.

Metode istraživanja

Za istraživanje nastajanja i svojstava polielektrolitnih višeslojeva koriste se brojne metode kao što su npr. elipsometrija, AFM, QCM, statičko i dinamičko raspršenje svjetlosti, raspršenje roentgenskih zraka i neutrona pri malom kutu (SAXS i SANS), različite spektroskopske metode, NMR itd. Među metodama koje se koriste posebno mjesto pripada metodi optičke reflektometrije koja se temelji na mjerenju promjene omjera intenziteta okomite i paralelne komponente zračenja reflektiranog s ravne površine supstrata uzrokovane adsorpcijom polielektrolita.

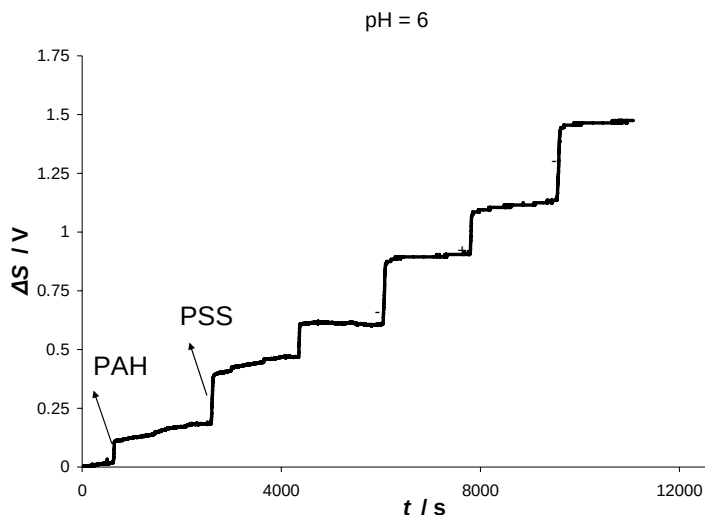


Slika 2. Shematski prikaz optičkog reflektometra: 1- He/Ne laser, 2- polarizirana zraka, 3- staklena prizma, 4- adsorbirajuća površina, Si/SiO₂ pločica, 5- razdjovnik zraka, 6- fotodioda, 7- računalo, 8- sustav za dovod otopina.

Prednost optičke reflektometrije pred drugim metodama za praćenje nastajanja polielektrolitnih višeslojeva je što omogućava promatranje procesa „in situ“, tj. promjena količine adsorbiranog polielektrolita prati se kontinuirano tijekom cijelog eksperimenta (ne samo po završetku adsorpcije nekog sloja), a omogućava određivanje i kinetičkih parametara. Na slici 3 prikazan je rezultat dobivenim tipičnim reflektometrijskim eksperimentom za sustav poli(alilamin hidroklorid)/poli(sitren sulfonat).

Primjena polielektrolitnih višeslojeva

Jedan od osnovnih poticaja za detaljno istraživanje polielektrolitnih višeslojeva je njihova potencijalna primjena. S obzirom na specifična svojstva takvih materijala primjena može biti raznolika; od različitih membrana za biološki aktivne površine, enzimski aktivnih filmova, analitičkih separatora, senzora i biosenzora, do zaštite od korozije, proizvodnje bojila itd.



Slika 3. Nastajanje polielektrolitnog višesloja poli(alilamin hidroklorid)/poli(stiren sulfonat) praćeno metodom optičke reflektometrije, $I_c = 50 \text{ mmol dm}^{-3}$.

Dodatni poticaj prema novim vrstama primjena dao je razvoj polielektrolitnih višeslojeva na koloidnim česticama kao supstratima.¹¹ Takve polimerne kapsule mogu nastati uzastopnom naizmjeničnom adsorpcijom suprotno nabijenih polielektrolita na površinu neke koloidne čestice koja se kasnije ukloni te nastanu tzv. prazne polielektrolitne kapsule. Jezgra takve kapsule može biti organska ili anorganska veličine od 0,1 do 10 μm . U posljednje vrijeme sve su češća istraživanja potencijalne primjene višeslojeva na biološkim međupovršinama.¹² Radi se o površinama koje privlače ili odbijaju proteine, filmovima koji reagiraju na raznolike podražaje, kao i o mikrokapsulama koje se koriste za kontrolirano ispuštanje molekula lijeka.

Literatura

1. G. Decher, J.-D. Hong, *Macromol Chem Macromol Symp* 46 (1991) 321.
2. G. Decher, *Science* 277 (1997) 1232.
3. H. G. Bungenberg de Jong, u *Colloid Science*; H. R. Kruyt, ur., Elsevier, Amsterdam, 1949.
4. J. T. G. Overbeek, M. J. Voorn, *J Cellular Comparative Physiol* 49 (1957) 7.
5. G. B. Sukhorukov, E. Donath, H. Lichtenfeld, E. Knippel, M. Knippel, A. Budde, H. Möhwal, *Colloid Surf A* 137 (1998) 253.
6. B. Schoeler, G. Kumaraswamy, F. Caruso, *Macromolecules* 35 (2002) 889.
7. D. Kovačević, S. van der Burgh, A. de Keizer, M. Cohen Stuart, *Langmuir* 18 (2002) 5607.
8. D. Kovačević, S. van der Burgh, A. de Keizer, M. Cohen Stuart, *J Phys Chem B* 107 (2003) 7998.
9. D. Kovačević, S. Mutka, B. Njegić Džakula, *Croat Chem Acta*, u tisku.
10. D. Kovačević, S. Glavanović, N. Peran, *Colloid Surf A* 277 (2006) 177.
11. A. A. Antipov, G. B. Sukhorukov, *Adv Colloid Interface Sci* 111 (2004) 49.
12. J. A. Jaber, J. B. Schlenoff, *Curr Opin Colloid Interface Sci* 11 (2006) 324.



PROTEOMIKA I GENOMIKA U BIOTEHNOLOGIJI **PROTEOMICS AND GENOMICS IN** **BIOTECHNOLOGY**

Djuro Josic^{1, 2} i Spomenka Kovač²

¹Proteomics Core, Center for Cancer Research Development, Rhode Island Hospital
and Brown University Medical School, Providence, RI, USA

²Sveučilište J.J. Strossmayer, Odjel za kemiju, 31 000 Osijek, Hrvatska

The genomes of most economically important industrial organisms and of most important mammalian species (including the human genome) are sequenced. Unfortunately, the analyses of plant genomes are not that advanced, and some important plant species are still not fully investigated. If the genome of the organism used for production process is sequenced, proteomic technologies can be applied during various process development steps, starting with the selection and optimization of the functions of the industrial strains, application of cell function in response to the change of production parameters, validation of the downstream processing, and thorough characterization of the final product.

In medical sciences, the discovery of disease biomarkers, especially in cancer, cardiovascular and neurodegenerative diseases, became key milestones on the way to better and more targeted medical treatment. Proteomics methods are mostly based on mass spectrometry, and use of these relatively expensive methods in food technology and biotechnology as well as corresponding quality control was in the beginning rather limited. However, it has changed rapidly, and proteomics technology is now becoming more practical.

In this lecture, the use of proteomics for process development and analysis of recombinant proteins and so-called "well-characterized biologicals", such as therapeutic proteins from human plasma, and in vast field of biomarkers in medical technology will be analyzed. Imaging mass spectrometry as well as quantitative mass spectrometry as new emerging technologies will be presented, and their use in field of medicine, biotechnology and food technology will be discussed.



ODRŽIVOST PROIZVODNJE DRVENOG UGLJENA U KLASIČNIM VODORAVNIM RETORTAMA SUSTAINABILITY OF DESTRUCTIVE DISTILLATION OF WOOD IN CLASSIC HORIZONTAL RETORTS

Srećko Tomas, Mate Bilić, Mirela Planinić,

Ana Bucić-Kojić i Darko Velić

Prehrambeno-tehnološki fakultet Sveučilišta u Osijeku,

F. Kuhača 18, 31000 Osijek, Hrvatska,

stomas@ptfos.hr

Sažetak

Drveni ugljen se proizvodi termičkom razgradnjom drva (suha destilacija drva), i to različitim primitivnim, klasičnim i modernim postupcima. Jedan od klasičnih industrijskih postupaka proizvodnje drvenog ugljena je suha destilacija drva u horizontalnim retortama. U takvim retortama drvo se podvrgava postepenom zagrijavanju do oko 400 °C bez pristupa kisika (zraka) pri čemu se drvo u kemijsko-toplinskom procesu razgrađuje dajući drveni ugljen, a kao sekundarni proizvodi nastaju retortni plinovi i pare. Retortni plinovi i pare odvođe se tijekom procesa iz retorti u kondenzatore gdje se podvrgavaju kondenzaciji i pri tome nastaje tzv. sirovi drveni ocat (SDO), koji se sastoji od oko 20% različitih organskih tvari i oko 80% vode, te nastaju nekondenzirani retortni plinovi. SDO je međuprodukt koji se frakcionom destilacijom prevodi u niz korisnih produkata (octena kiselina, različiti alkoholi, aldehidi, ketoni, i sl.). Međutim, suvremeni sintetski načini dobivanja tih proizvoda daleko su ekonomičniji, tako da je destilacija SDO-a postala neracionalan postupak i iz tih razloga tvornice sa ovakvim klasičnim vodoravnim retortama prestaju je provoditi. Time se pojavio ozbiljan problem, a to je što učiniti sa SDO-om jer se on kao takav sa 20% uglavnom štetnih organskih tvari ne smije direktno odlagati u okoliš, a ovime je ozbiljno dovedena u pitanje i održivost proizvodnje drvenog ugljena u klasičnim vodoravnim retortama. Dakle, za nastavak (održivost) ove proizvodnje bilo je neophodno pronaći ekološki prihvatljiv način zbrinjavanja SDO-a, odnosno učiniti samu suhu destilaciju drva u vodoravnim retortama ekološki prihvatljivom.

Pronađeno je inovativno rješenje ovog problema u vidu rekonstrukcije pogona suhe destilacije drva, na način da je izbačena faza kondenzacije retortnih plinova i para (dakle bez nastajanja SDO-a), koji se s temperaturom od oko prosječno 275 °C vode direktno na izgaranje u posebno ložište dajući dimne plinove od oko 950 °C, koji služe za zagrijavanje retorti. Na ovaj način dobilo se više pozitivnih tehnoloških, ekonomskih i ekoloških efekata. Naime, na ovaj način u tvornici za preradu drva u Belišću došlo je do povećanja proizvodnje drvenog ugljena za oko 20% uz smanjenje utroška toplinske energije za oko 70%, sačuvano je 60 radnih mjesta i dobivena je ekološki prihvatljiva proizvodnja drvnog ugljena u klasičnim vodoravnim retortama, a ovo sve skupa dalo je održivost takvoj proizvodnji.



Temeljem daljnje analize na ovaj način rekonstruirane proizvodnje drvenog ugljena uočene su i predlažu se nove mogućnosti dodatnog unapređenja i racionalizacije ukupnog procesa. Naime, predlaže se uvođenje kontejnerskog sustava pougljivanja drva, što bi dovelo do dodatnog povećanja proizvodnje, njene racionalizacije i pretvaranja proizvodnje u tzv. čistu tehnologiju što bi joj zagaraniralo održivost.

Abstract

Charcoal production involves thermal decomposition of wood (wood distillation), and can be carried out in primitive, traditional or modern processes. Distillation of wood in horizontal retorts is one of traditional industrial method of charcoal production. In the retort, the wood is subject to gradual heating up to around 400 °C in absence of oxygen (air) and in this thermo-chemical process the wood is decomposes to wood charcoal. A secondary products of wood distillation retort vapours and gases that govern through water cooled condensers which condense first the tar and then the pyroligneous acid, which made of around 20% different organic substances and 80% of water. Pyroligneous acid (PA) is intermediate by-product which recovers in several useful organically products (acetic acid, different alcohols, aldehyde, ketones, etc.) by fraction distillation. However, the modern synthetic ways of their production are more economic, so the distillation of PA becomes irrational and abandoned procedure. In this way, the disposal of PA becomes a serious issue because is composed of 20% of dangerous substance (for humanity and environment), and the sustainability of wood charcoal production in horizontal retorts becomes questioned. Therefore, it was necessity to dispose of PA on ecologically acceptable way, which the wood charcoal production in horizontal retorts will make environmentally friendly.

The innovative solution of that problem was found in meaning of partial reconstruction of wood distillation plant, which include the skip of faze of retort vapours and gases condensation that ensure non-production of PA. Total retort vapour and gases (~275 °C) from retorts received directly in combustion chamber where they burning and producing flue gases with temperature around 950 °C, which use for indirect heating of retorts. On this way, it gains several positive technological, economical and ecological effects. In factory for wood processing is accomplished increasing of production in 20%, around 70% of decreasing of heat energy utilisation, keeping of 60 workplaces and ecological production of wood charcoal production in horizontal retorts, which made this production as sustainable production.

On grounds of further analysis of the reconstructed wood charcoal processes, the new abilities of additional improvement and rationalisation of complete processes are observed and proposed. Namely, it was suggest the implementation of container-system of wood carbonisation that leads to increasing of production, additional rationalisation and brings the clean technology, which guarantee the sustainability of production.



Biomasa, biogorivo, drveni ugljen

Čovjek je drveni ugljen poznavao i koristio gotovo tijekom čitave povijesti čovječanstva; prvi tragovi njegova korištenja stari su više od 38000 godina od kada datiraju prvi spiljski crteži načinjeni drvenim ugljenom. Proizvodnja drvenog ugljena bila je poznata još u Brončanom dobu kada je bila ključna za razvitak metalurgije sve do prijelaza na fosilni ugljen na početku 18. stoljeća.

Drveni ugljen je obnovljivo biogorivo, koje se dobiva iz drvene biomase. Biogorivo podrazumijeva kruto, tekuće ili plinovito gorivo koje se sastoji od ili je dobiveno iz biomase, a dijeli se u četiri kategorije: „drvena-goriva“, „agro-goriva“, gradski otpad i nusprodukti ribarske industrije.¹ Biomasa je najstariji oblik energije koji je čovjek koristio, a predstavlja obnovljivi izvor energije. Pojam biomase je u raznim izvornicima različito određen, ali se kao osnova može navesti odrednica prema Uredbi o graničnim vrijednostima emisije onečišćujućih tvari u zrak iz stacionarnih izvora:² „Biomasa je gorivo koje se dobiva od biljaka ili dijelova biljaka kao što su drvo, slama, stabljike žitarica, ljuštore itd.“. Općenito se može podijeliti na drvnu, nedrvnu i životinjski otpad, unutar čega se mogu razlikovati:

- o drvena biomasa (ostaci iz šumarstva, otpadno drvo)
- o drvena uzgojena biomasa (brzorastuće drveće)
- o nedrvna uzgojena biomasa (brzorastuće alge i trave)
- o ostaci i otpaci iz poljoprivrede
- o životinjski otpad i ostaci.

Biomasa se kao takva može direktno koristiti za dobivanje bioenergije (topline i energije), ili se može prevoditi u prikladnije oblike biogoriva što olakšava njihovu primjenu, skladištenje, rukovanje i trajnost, povećava ogrjevnu moć te biomasu čini kompatibilnom s fosilnim gorivima (npr. bioplin, biodizel, drveni ugljen).³

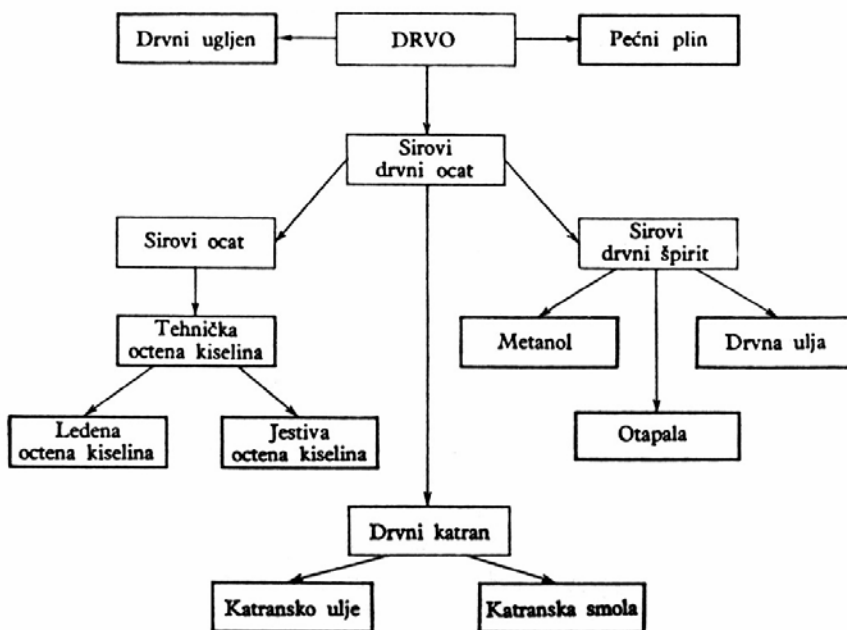
Pozitivan utjecaj na okoliš je najčešće korišten argument zagovaranja korištenja biogoriva. Iako se spaljivanjem i fosilnih goriva i biomase oslobađa ugljik-dioksid (CO₂), teoretski gledano, biogoriva bi trebala biti neutralna u pogledu CO₂. To znači da bi se CO₂ koji se oslobađa korištenjem biogoriva trebao iskoristiti u procesu fotosinteze biljaka od kojih se dobiva novo gorivo. Dakle proizvodnjom i korištenjem biogoriva ne bi trebalo doći do porasta razine ugljikovih plinova u atmosferi pod uvjetom da se proizvodi nova biomasa u količini jednakoj količini biomase koju čovjek troši za biogorivo. Istraživanja „životnog ciklusa“ ugljika pokazala su kako su emisije CO₂ doista smanjene korištenjem biogoriva, ali ne u potpunosti.⁴

Biogorivo, posebno ogrjevno drvo i drveni ugljen, trenutno pokrivaju više od 14% svjetskih potreba za primarnom energijom.¹ Potražnja za drvenim ugljem razmjerno je velika i stalno raste. Ukupna svjetska proizvodnja i potrošnja danas se procjenjuje na oko 45 milijuna tona godišnje. U Hrvatskoj se od 1995. do 2006. godine bilježi smanjenje godišnje proizvodnje (od 6800 t do 3400 t) uz istovremeni rast uvoza ovog goriva, koji je 2006. godine iznosio 15000 t.⁵

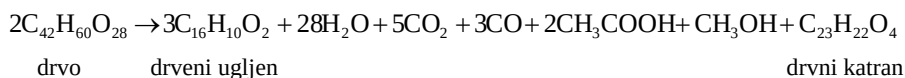
Proizvodnja drvenog ugljena

Drveni ugljen se proizvodi tzv. suhom destilacijom drva i to različitim primitivnim, tradicionalnim i modernim postupcima. Suha destilacija drva je kemijsko-toplinski proces u kojem se drvo bez pristupa zraka, tj. kisika polagano i jednolično zagrijava sve do 400 °C, pri čemu dolazi do razgradnje drva (piroliza).

Iz retorti u toku suhe destilacije izlazi faza koja se sastoji iz plinovitog i parovitog dijela. Prolazom kroz kondenzatore paroviti dio kondenzira u sirovi drveni ocot sa katranom, a kroz kondenzator prolazi nekondenzirani dio koji se zove retortni plin. U retorti zaostane kao čvrsti ostatak retortni drveni ugljen. Retortni plin je gotovi proizvod koji se dalje ne prerađuje i služi kao izvor topline za vlastite potrebe destilacije. Drveni ugljen je također gotovi proizvod koji se sortira i kao takav je industrijska roba. Sirovi drveni ocot se dalje prerađuje frakcionom destilacijom kad nastaje niz važnih industrijskih proizvoda kao što su octena kiselina, metanol, katran i njihove daljnje frakcije (slika 1).



Prema P. Klasonu i suradnicima,⁶ suha destilacija potpuno suhog drveta može se shematski prikazati sljedećom jednačinom:





Proces se izvodi u zatvorenim posudama ili prostorijama zvanim retortama uz nastajanje tri različita produkta. U retorti zaostaje retortni *drveni ugljen*, koji se potom hladi i sortira te predstavlja gotov proizvod. U toku suhe destilacije iz retorti izlazi plinovito-parovita faza, koja zatim prolazi kroz kondenzatore gdje se paroviti dio kondenzira u *sirovi drveni ocat* (SDO) s katranom, dok se nekondenzirani dio izdvaja i naziva *retortni plin*. Retortni plin se pročišćava u skruberima te služi kao izvor topline za potrebe same destilacije, a SDO se, u tradicionalnom procesu, podvrgava frakcionoj destilaciji pri čemu nastaje niz važnih industrijskih proizvoda, kao što su octena kiselina, metanol, katran i njihove daljnje frakcije.

Kondenzirani dio plinovite faze suhe destilacije zove se sirovi drveni ocat, a sadrži u vodi otopljene destilacione proizvode. Pored ovih, sadrži i takve dijelove čija je topivost u vodi uvjetovana prisutnošću octene kiseline, metanola i acetona. Dio koji se stajanjem može odvojiti i istaložiti od vodene otopine zove se katran. Sirovi drveni ocat je mješavina raznih kemijskih spojeva, čiji sastav i količina ovise o vrsti, vlažnosti i kvaliteti sirovine, te o fizikalnim uvjetima pirolize. Sirovi drveni ocat je mrka tekućina karakterističnog prodornog i aromatskog mirisa. Najveći dio (80-90%) je voda, koja je djelomično nastala od vlažnosti drvene mase, a najvećim dijelom kemijskim putem, tj. razgradnjom drvene tvari. Uz vodu sadrži još i preko 100 kemijskih spojeva, od kojih su kao industrijski proizvodi važni samo octena kiselina, metanol i aceton. Ovi proizvodi su se dobivali frakcionom destilacijom SDO-a, no kako je suvremena proizvodnja tih proizvoda sintetskim putem postala daleko jeftinija ovaj dio procesa je postao neracionalan. Stoga sirovi drveni ocat koji nastaje u velikim količinama, a sastoji se od oko 81% vode, 3% derivata metanola, 9% kiselina izraženih kao octena kiselina i 7% različitih katranskih derivata, postaje ekološki problem kojega je potrebno na odgovarajući način zbrinuti.

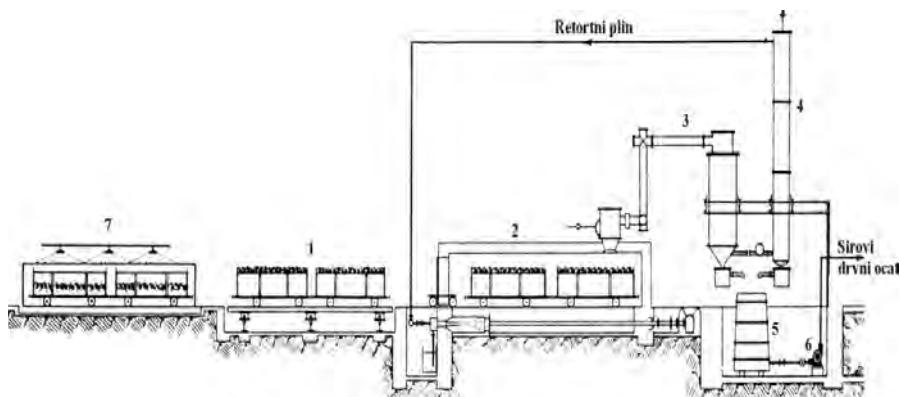
Proizvodnja drvenog ugljena u vodoravnim retortama

Stabilne klasične retorte grade se kao horizontalno postavljene tunelske peći sa indirektnim ili direktnim dovodom topline. Prema načinu rada mogu biti diskontinuirano ili kontinuiranog tipa. Od diskontinuiranih retorti s indirektnim dovodom topline, najčešće su u upotrebi rumunjski tip retorte "Margina" (slika 2). Prednost ovih retorti je vrlo jednostavan i siguran rad, dok znatni gubici toplinske energije, kao i na proizvodima u toku pražnjenja retorti predstavljaju nedostatke.

Drvo sušeno na zraku tovari se u željezne, odozdo perforirane vagone (1), koji se stavljaju u komore za sušenje, gdje se drvo suši 2-5 sati pomoću dimnih plinova ili retortnih plinova koji se uvode u cijevi na dnu sušare. Osušeno drvo prebacuje se na vagonima iz komora za sušenje u retorte (2) na pougljivanje. Vagonima se rukuje pomoću prijenosnog-putujućeg mosta. Otvori na retortama kroz koji se obavlja punjenje i pražnjenje (šaržiranje) zatvaraju se vratima koja imaju čelični kostur ozidan opekom ili su sasvim željezna, a pomiču se na kotačima ili se dižu dizalicom. Nakon uvođenja vagoneta (2 komada) u retorte i ponovnog zatvaranja, vrata se dodatno zabrtve ilovačom. Vrijeme pougljivanja ovisno je o suhoći i debljini drveta, godišnjem dobu i atmosferskim prilikama, a kreće se od 24 do 32 sata. Za vrijeme pougljivanja stvoreni plinoviti proizvodi odvođeni se kroz otvor na stropu ili na dnu retorte prelaznom cijev u hladilo na kondenzaciju (3). Što se nije kondenziralo (retortni plin koji sa sobom nosi izvjesnu količinu destilacijskih proizvoda u obliku



para) odlazi u skruber (4) na pranje vodom. Iz njega se očišćeni retortni plin odvodi cijevnim vodom na spaljivanje pod retorte ili se suvišak zapaljen pušta kroz tvornički dimnjak. Po završetku procesa pougljivanja otvore se na retorti vrata i brzo se mehaničkim uređajem vagoni s vrućim retortnim drvenim ugljenom izvuku, pa pomoću putujućeg mosta prebace u komoru za hlađenje (7). Tu se drveni ugljen bez pristupa zraka hladi (24 sata) vodom koja curi izvana niz zidove komora. Za vrijeme izlaza iz retorte, preko vagoneta s užarenim ugljenom, iz tuševa se pušta hladna voda kako bi se smanjili gubici uslijed samozapaljivanja ugljena.



Slika 2. Postrojenje za suhu destilaciju drva sa zidanim horizontalnim retortama sistema Margina: (1) vagoni sa sirovinom na prijenosnom mostu pred šaržiranje, (2) retorte, (3) odvod plinova, hlađenje i odvod katrana, (4) skruber, (5) sabirni rezervoar za destilat, (6) pumpa, (7) komore za hlađenje drvnog ugljena.

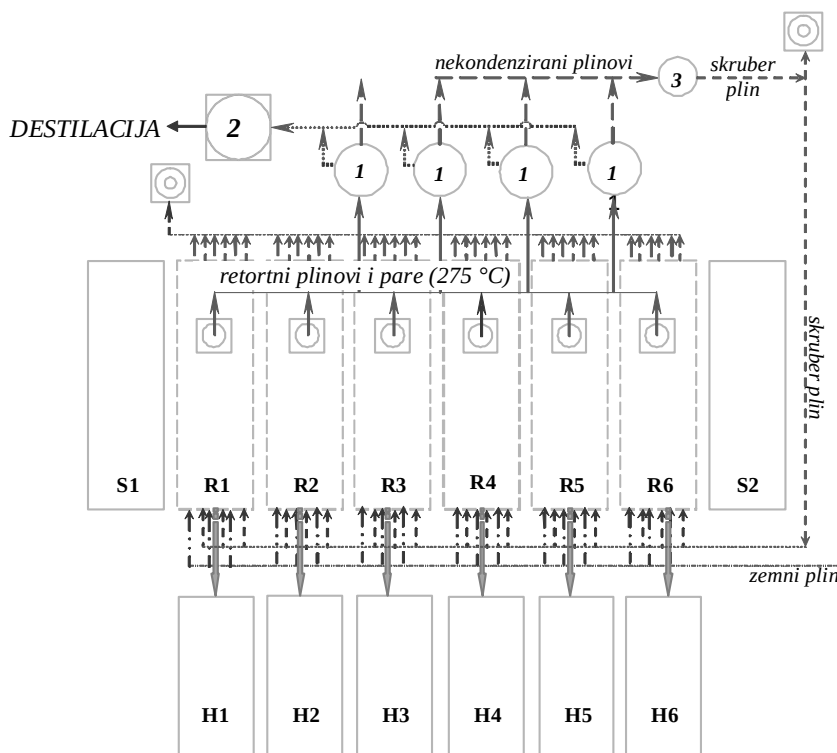
Rješavanje problema zbrinjavanja SDO-a u vodoravnim retortama

Ovdje je dan primjer rješavanja ovog problema u procesu suhe destilacije drva u Tvornici za preradu drva u Belišću (slika 3).

U Belišću se proces suhe destilacije drva provodio u postrojenju koje se sastoji od ukupno šest retorti s indirektnim zagrijavanjem (dimnim plinovima koji nastaju izgaranjem zemnog plina i skruber plinom), dvije sušionice (koje nisu bile u upotrebi), četiri kondenzatora retortnih plinova i para, pročistača nekondenziranih plinova (skruber), spremnika SDO-a i šest komora za hlađenje drvenog ugljena. Drvna masa sušena na zraku (~25% vlage) uvozila se vagonima u retorte (2 vagona po retorti) gdje se podvrgavala procesu pirolize. Trajanje jednog ciklusa iznosilo je ~24 sata, a retorte su se punile i praznile u različito vrijeme tako da su se u istom vremenskom periodu nalazile u različitim fazama rada. SDO-a se podvrgavao frakcionoj destilaciji pri čemu se proizvodilo niz važnih industrijskih proizvoda, kao što su octena kiselina, metanol, katran i njihove daljnje frakcije. Zbog razvoja kemijske industrije i proizvodnje sintetskih kemikalija, postupak dobivanja sirove octene kiseline iz SDO-a postao je neekonomičan, dok je istodobno proizvodnja drvenog ugljena postajala sve profitabilnijom što je bio razlog napuštanja daljnje prerade SDO-a i usmjeravanja isključivo ka proizvodnji drvenog ugljena pri čemu je dolazilo do stvaranja ekološki neprihvatljivog otpada (SDO-a).

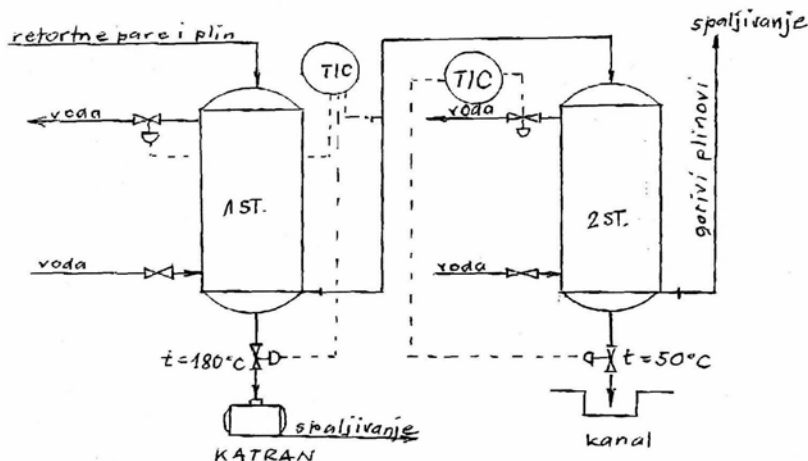


Odgovarajuće zbrinjavanje SDO-a bilo je preduvjet za nastavak ovakve, više od 100-tinu godina stare, proizvodnje kvalitetnog drvnog ugljena u skladu s konceptom održivog razvoja. Najprije se pokušalo pronaći rješenje u okviru vlastite tvornice, tj. u Sektoru za razvoj i investicije, ali se tražio i prijedlog rješenja izvan same tvornice. Tako se došlo do četiri relevantna prijedloga rješenja postojećeg problema, tj. zbrinjavanja sirovog drvnog octa koji su imali za cilj sačuvati proizvodnju retortnog drvenog ugljena uz ekološki prihvatljive krajnje nusprodukte.



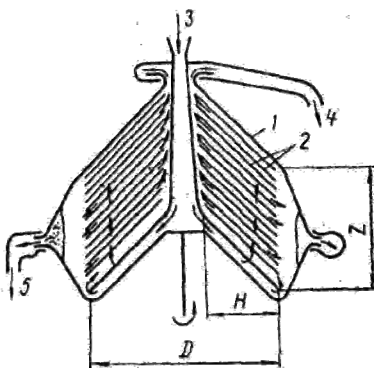
Slika 3. Shematski prikaz postrojenja u Belišću prije rješavanja problema nastajanja SDO-a: (R1-R6) retorte, (S1, S2) sušionice, (H1-H6) komore za hlađenje drvnog ugljena, (1) kondenzatori retortnog plina, (2) spremnik SDO-a, (3) skruber.

Prvi prijedlog je uzimao u obzir činjenicu da SDO između ostalog sadrži i oko 7% različitih aromatskih i cikličkih ugljikovodika, čijim bi se izdvajanjem dobila "čista" otpadna voda i katran kao koristan nusprodukt (gorivo). S obzirom da ti katranski sastojci imaju različite temperature vrelišta ($>200\text{ °C} - 56\text{ °C}$), predloženo je izdvajanje katranskih sastojaka kondenzacijom retornih plinova i para u dva stupnja uz spaljivanje nekondenziranih (gorivih) plinova (slika 4). Na ovaj način izdvojene katranske tvari mogle bi se spaljivati na postojećem sustavu za proizvodnju grill briketa.



Slika 4. Odvajanje katraskih sastojaka kondenzacijom SDO-a u dva stupnja (Prijedlog I).

Drugi prijedlog je također za cilj imao izdvajanje katrana, ali u ovom slučaju centrifugiranjem SDO-a što bi bilo moguće ostvariti s obzirom na razlike u gustoći između SDO ($\rho = 1030 \text{ kg/m}^3$) i katrana ($\rho = 1070 \text{ kg/m}^3$). Za tu svrhu bilo je predviđeno korištenje tanjurastih centrifuga (separatora) kontinuiranog rada (slika 5).



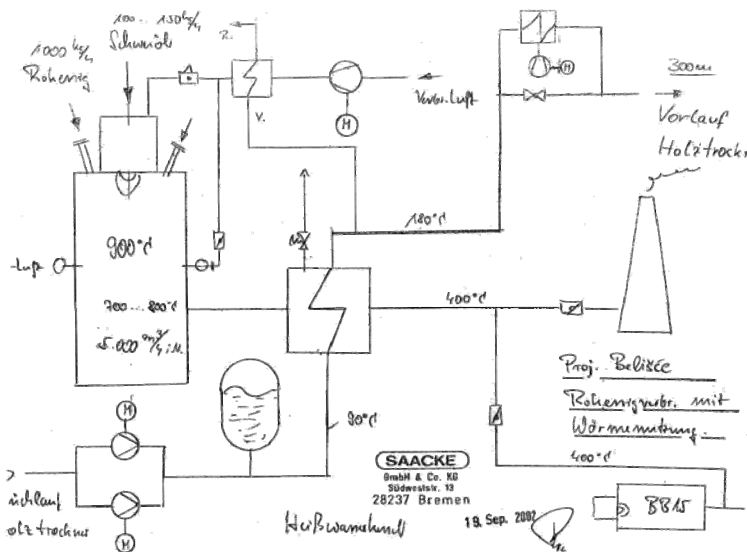
Slika 5. Tanjurasta centrifuga kontinuiranog rada (Prijedlog II):

(1) kućište, (2) tanjuri, (3) ulaz SDO, (4) izlazak "lakog" SDO, (5) izlaz katrana.

Treći prijedlog ponudio je rješenje u vidu spaljivanja SDO-a u komori za spaljivanje (slika 6). Prema njemu bi bilo potrebno projektirati i izgraditi novu komoru za spaljivanje, koja mora biti velikih dimenzija zbog potrebe zadržavanja dimnih plinova od najmanje 1 sekunde. Sirovi drveni ocat bi se u komori zagrijavao i isparavao, te bi ispareni gorivi sastojci direktno sudjelovali u procesu spaljivanja.



Dimni plinovi koji nastaju izgaranjem imali bi visoku temperaturu (oko 900 °C), te bi ih bilo potrebno "rashladiti" kako bi se jedan dio mogao dalje koristiti u pogonu (npr. sušenje briketa). To bi se provodilo uvođenjem zraka na vrhu komore, koji bi se miješao s dimnim plinovima što bi dovelo do pada temperature (~400 °C). Neiskorišteni dimni plinovi dodatno bi se hladili (prskanjem vodom) i preko dimnjaka direktno ispuštali u atmosferu.

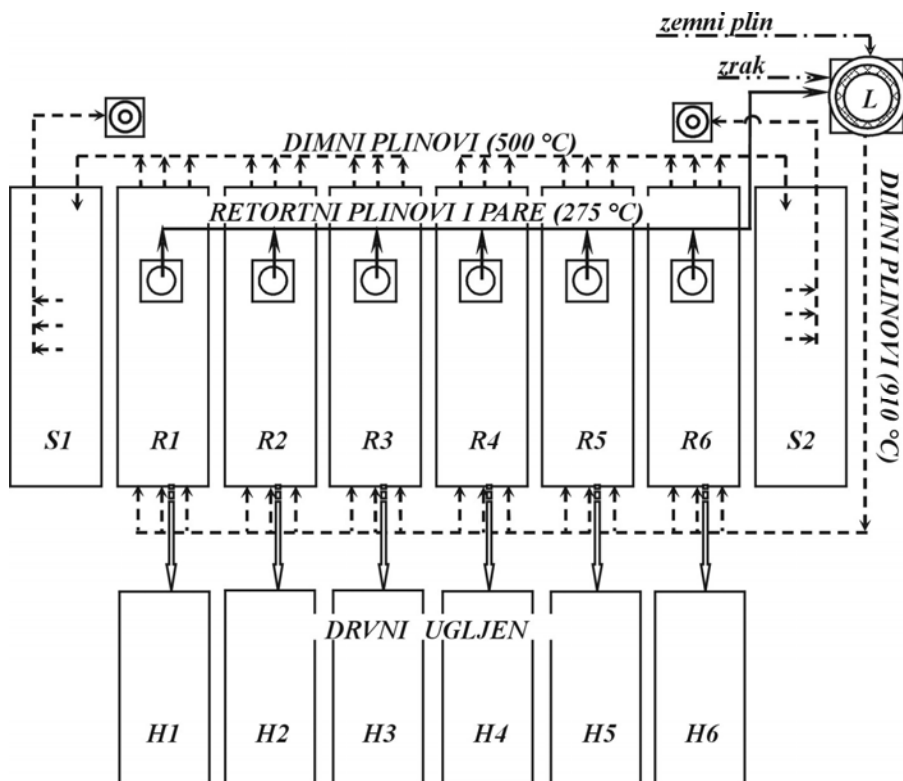


Slika 6. Spaljivanje SDO u komori za spaljivanje (Prijedlog III).

Četvrti prijedlog nastao je nakon što je "Tvornica za preradu drva d.o.o. Belišće" zatražila mišljenje Centra za razvoj i tehnološki inženjering (CERT-ING) Prehrambeno-tehnološkog fakulteta u Osijeku o navedenim prijedlozima te eventualno novi prijedlog rješenja zbrinjavanja SDO-a. Analizom prvog i drugog prijedloga zaključeno je da se niti postupkom kondenziranja niti postupkom centrifugiranja ne bi u potpunosti moglo iz otpadne vode izdvojiti za čovjeka, životinje i okoliš štetne tvari te s ekološkog stajališta ovi prijedlozi nisu nudili zadovoljavajuće rješenje. Treći prijedlog je nudio ekološki prihvatljiv, ali ekonomski neisplativ način zbrinjavanja SDO-a. Razlog tome je što bi se na taj način veliki dio topline oslobađao/gubio pri kondenzaciji retortnih plinova i para visoke temperature (~300 °C), uz dodatni utrošak topline za ponovno zagrijavanje (do iste temperature) i isparavanje SDO-a prije izgaranja. Na temelju navedenih razmatranja i nakon provedenih preliminarnih mjerenja i analiza izrađen je idejni projekt, tj. novi prijedlog zbrinjavanja SDO-a – *Prijedlog IV* (slika 7), koji uključuje djelomičnu rekonstrukcije postojećeg postrojenja. Određivanjem količine, sastava i donje ogrjevne moći ukupnih retortnih plinova i para (~275 °C), predloženo je da se oni ne kondenziraju, već da se direktno uvide u ložište, gdje bi uz dovod zraka (kisika) izgarali uz nastajanje dimnih plinova visoke temperature (~950 °C).



Ovako nastali dimni plinovi služili bi za indirektno zagrijavanje retorti pri čemu bi toplinska energija dimnih plinova, nastalih izgaranjem ukupnih retortnih plinova, bila gotovo u potpunosti dostatna za podmirenje toplinskih potreba postrojenja za suhu destilaciju drva. Osim toga, predloženo je da se "preostala" toplina dimnih plinova temperature oko 500 °C nakon retorti koristi za sušenje drvene mase (u sušarama) prije ulaska u retorte. Na taj način bi se povećala temperatura ulaznog drva i smanjila njegova vlažnost, što bi umanjilo dosadašnje toplinske potrebe za zagrijavanje drvene mase i isparavanje vode (vlage) te tako vremenski skratilo fazu "otplinjavanja" retorti.



Slika 7. Shematski prikaz postrojenja u Belišću nakon rekonstrukcije (prema *Prijedlogu IV*) bez nastajanja SDO-a: (R1-R6) retorte, (S1, S2) sušionice, (H1-H6) komore za hlađenje drvnog ugljena, (L) komora za izgaranje.

Provedena mjerenja i teorijski izračuni potvrdili su opravdanost "ideje" provedbe suhe destilacije drva u retortama uz izgaranje ukupnih retortnih plinova, bez kondenzacije plinovito-parovite faze iz retorti, odnosno bez nastajanja SDO-a. Stoga je na temelju CERTING-ovog idejnog projekta, firma Classen Apparatebau Wiesloch GmbH, Wiesloch, u suradnji s Enerkon d.o.o., Zagreb, napravila izvedbeni projekt i izvela rekonstrukciju postojećeg postrojenja.



Rješenje zbrinjavanja SDO-a predloženo idejnim projektom (*Prijedlog IV*) i ostvareno rekonstrukcijom postojeće postrojenja donijelo je višestruke pozitivne efekte u sklopu koncepta održivog razvoja koji se temelji se na tri područja: ravnomjernom gospodarskom rastu, zaštiti i očuvanju okoliša te poštivanju i unapređenju socijalnih i ljudskih prava.

- Tehnološko-ekonomski pozitivni efekti očituju se:
 - u racionalizaciji procesa SDD, odnosno velikim uštedama na različitim pogonskim troškovima kondenzacije (npr. samo mijenjanje bakrenih cijevi u kondenzatorima bilo je potrebno u količini od oko 1000 kg godišnje),
 - na planu toplinske energije (još značajnije uštede), koje se očituju u značajno manjem korištenju zemnog plina kao energenta, jer se osim inicijalnog zagrijavanja retorti putem spaljivanja zemnog plina, retorte zagrijavaju dimnim plinovima nastalim spaljivanjem ukupnih retortnih plinova,
 - značajne uštede toplinske energije ostvarene su i stavljanjem u pogon dvije sušare za sušenje drva prije početka same suhe destilacije, za što se koriste dimni plinovi nakon izlaska ispod retorti;
- Pozitivni efekti u zaštiti okoliša naročito su bitni, a ostvareni su kroz:
 - nestvaranje ekološki neprihvatljivog, otpadnog nusproizvoda – sirovog drvnog octa,
 - u atmosferu se ispuštaju samo dimni plinovi koji su temperaturom i sastavom ekološki prihvatljivi – ispitivanjem emisija onečišćujućih tvari u zrak utvrđeno je da su maseni protoci CO, NO₂ i krutih čestica u skladu sa zahtjevima "Uredbe o graničnim vrijednostima emisije onečišćujućih tvari u zrak iz stacionarnih izvora" (za srednje uređaje za loženje);
- Nastavkom proizvodnje drvenog ugljena sačuvano je šezdeset postojećih radnih mjesta.

Temeljem daljnje analize na ovaj način rekonstruirane proizvodnje drvnog uglja uočene su i predlažu se nove mogućnosti dodatnog unapređenja i racionalizacije ukupnog procesa. Naime, predlaže se uvođenje kontejnerskog sustava pougljivanja drva (slika 8), što bi dovelo do dodatnog povećanja proizvodnje, njene racionalizacije i pretvaranja proizvodnje u tzv. čistu tehnologiju što bi joj zagarantiralo održivost.



Slika 8. Prikaz modela kontejnera s drvenim ugljenom.

Literatura

1. URL: <http://www.fao.org/bioenergy/home/en/> (15.07.2008.)
2. Uredba o graničnim vrijednostima emisije onečišćujućih tvari u zrak iz stacionarnih izvora, *Narodne novine* 140, 1997.
3. Benefits of Bioenergy. IEA Bioenergy: ExCo: 2005:01, URL: <http://www.ieabioenergy.com/LibItem.aspx?id=179> (15.07.2008.)
4. A. Lukić, *Geografski učinci proizvodnje i potrošnje biogoriva*, u *Geografski horizont* 54/1 (2008) 45-52, URL: http://issuu.com/h.g.d./docs/gh_1_2008
5. URL: <http://faostat.fao.org/site/381/default.aspx> (15.07.2008.)
6. A. Gorjanović: *Drvo kemijska prerada*, *Tehnička enciklopedija*, Leksikografski zavod "Miroslav Krleža", Zagreb, 1986.



IDENTIFIKACIJA GLJIVICA VAKUUMSKOM MALDI TOF MASENOM SPEKTROMETRIJOM INTACT SPORE MASS SPECTROMETRY FOR FUNGUS IDENTIFICATION BY VACUUM MALDI TIME-OF-FLIGHT MASS SPECTROMETRY

Jasmin Hirschmann¹, Martina Marchetti¹, Hongjuan Dong¹,
Wolfgang Winkler¹, Christian Kubicek² i Günter Allmaier¹

¹Institute of Chemical Technologies and Analytics,
Vienna University of Technology, Getreidemarkt 9, A-1060 Vienna, Austria

²Institute of Chemical Engineering,
Vienna University of Technology, Getreidemarkt 9, A-1060 Vienna, Austria
guenter.allmaier@univie.ac.at

The possibilities of vacuum matrix-assisted laser desorption ionization (MALDI) linear time-of-flight (TOF) mass spectrometry (MS) will be illustrated for the fast identification of microorganisms based on the surface peptide and protein pattern. Particular the early incorporation of MALDI TOF MS in analytical strategies will be emphasized.

The development of intact spore mass spectrometry (ISMS) with UV MALDI for the differentiation of mycotoxin-generating *Fusarium* species based on the surface protein pattern of their spores will be described in detail. Here the connection of sample collection and handling has to be optimized in a very early stage already for the subsequent ISMS approach. The problems and solutions of sample standardization in terms of spore cultivation (e.g. growth media selection), purification (e.g. removal of residues of growth media, spore concentration determination) and MALDI preparation (e.g. matrix selection, solvent systems, spore distribution), of reproducibility of the mass spectrometric measurements and of database developments will be presented.



RAZVOJ POLIMERNIH NANOKOMPOZITA NA OSNOVI SLOJEVITIH HIDROKSIDA DEVELOPMENT OF POLYMERIC NANOCOMPOSITES BASED ON LAYERED HYDROXIDES

Marko Rogošić

Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije Sveučilišta u Zagrebu,
Marulićev trg 19, 10000 Zagreb, Hrvatska; mrogosic@fkit.hr

U potrazi za novim materijalima sve boljih svojstava, u posljednje se vrijeme sve više istražuju nanokompoziti – višefazni materijali u kojima je barem jedna od faza nanometarskih dimenzija. Nanometarske čestice tvore vrlo veliku međufaznu površinu; upravo snažne interakcije na međufaznoj površini daju materijalima drukčija, često bolja mehanička, toplinska, optička, električna i magnetska svojstva u odnosu na klasične kompozite koji imaju mikrometarsku razinu miješanja.

Polimerni nanokompoziti sastoje se, uobičajeno, od polimerne matrice i raznovrsnih punila; čestice nanopunila mogu biti sferične (izodimenzijske), štapičaste/vlaknaste, ili pak listastog oblika. Dakle, u nanometarskom mjerilu mogu se nalaziti tri, dvije, ili samo jedna od dimenzija čestica punila. Od polimernih nanokompozita s listastim punilima, najbolje su istraženi oni na osnovi gline i slojevitih silikata, zato što se ta punila jednostavno i jeftino pribavljaju iz prirodnih izvora. Sintetska slojevita punila, poput slojevitih hidroksida (engl. *layered double hydroxide*, LDH) prednjače čistoćom nad prirodnima. Također, svojstva takvih punila lako se ugađaju izmjenama u postupku sinteze. Mane slojevitih hidroksida su snažna elektrostatska međudjelovanja slojeva, mali međuslojni razmaci i hidrofilnost; ta svojstva u znatnoj mjeri otežavaju ili čak potpuno priječe raslojavanje punila na listiće nanometarske debljine unutar, najčešće, hidrofobnih i nepolarnih polimernih matrica.

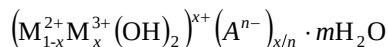
U prezentaciji su opisana najnovija istraživanja na polimernim nanokompozitima koji se sastoje od jedne od triju polimernih matrica, polistirena (PS), polimetilmetakrilata (PMMA) ili poli(stiren-co-metilmetakrilata) (PS-PMMA) «azeotropnog» sastava, te sintetskog punila tetrakalcijeva aluminat-hidrata, modificiranog anionima benzojeve, odnosno undecenske kiseline. Premda su u literaturi opisana ograničena iskustva u pripravi LDH nanokompozita s homopolimernim matricama PS i PMMA, čini se da je ovo prvi put da se LDH pokušao ugraditi u bilo kakvu kopolimernu matricu. K tome, istraživano punilo potpuno je novo.

Priprava slojevitih hidroksida

Struktura slojevitih hidroksida zasniva se na brucitu $[\text{Mg}(\text{OH})_2]$, u kojem su magnezijevi ioni oktaedarski okruženi hidroksidnim ionima; oktaedarske jedinice oblikuju načelno beskonačne slojeve što, naslagani jedan na drugi, tvore tro-dimenzijsku strukturu. Zamjenom dijela dvovalentnih aniona trovalentnima dobiva se pozitivno nabijeni sloj; elektroneutralnost se održava anionima u međuslojnom prostoru, koji osim toga sadrži i znatne količine vode.



Mijenjanjem omjera dvovalentnih i trovalentnih iona, te variranjem protuaniona, moguće je znatno mijenjati svojstva samih slojeva te međuslojni razmak. Opća formula slojevitih hidroksida je:



M^{2+} i M^{3+} su dvovalentni, odnosno trovalentni metalni kationi, a A^{n-} je protuanion. Sintetski slojeviti hidroksidi pripremaju se različitim metodama; koristi se sutaloženje, pri čemu se otopine soli M^{2+}/M^{3+} kationa dodaju otopini željenih aniona, ili pak izravna ionska izmjena, gdje se LDH miješa u otopini željenih aniona prikladne koncentracije. Treća je metoda rehidracije, u kojoj se kalcinirani LDH dodaje otopini željenih aniona; inačica te metode primijenjena je u opisanim istraživanjima.

U prvom je koraku sinteze pripremljen trikalcijev aluminat ($\text{Ca}_3\text{Al}_2\text{O}_6$), prženjem suhe homogenizirane smjese kalcijevog karbonata i aluminijevog hidroksida u stehiometrijskom omjeru. Pri rehidraciji, pripremljena je suspenzija stehiometrijske smjese trikalcijeva aluminata i kalcijeva oksida u smjesi voda/acetona uz dodatak benzojeve ili undecenske kiseline; nakon dugotrajna potresanja suspenzije dobiven je praškasti produkt, koji je nakon filtriranja i ispiranja acetonom osušen. Metodom rendgenske difrakcijske analize (XRD) pokazano je da ugradnja aniona benzojeve kiseline u slojeviti hidroksid povećava međuslojni razmak s 0,76 nm u izvornom LDH na 1,6 nm u benzoatom modificiranom punilu, LDH-B, odnosno maksimalno 1,6 nm u undecenoatom modificiranom punilu, LDH-U. Na opisani su način pripremljena punila s većim međuslojnim razmakom i većom hidrofobnošću, što je trebalo promovirati njihovo raslojavanje u polimernim nanokompozitima.

Priprava nanokompozita

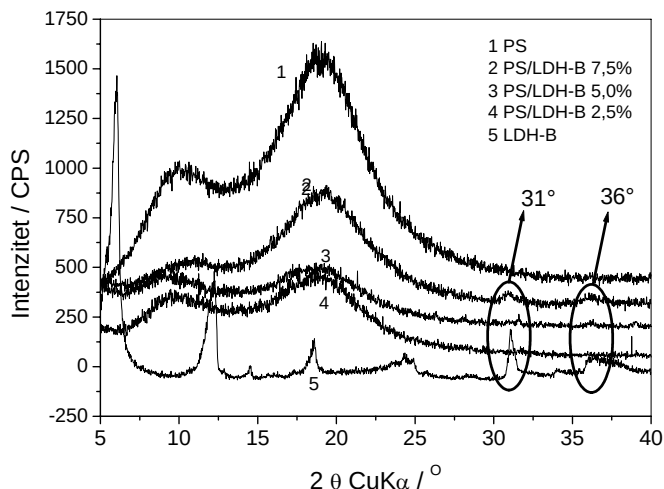
Od brojnih metoda pripreme nanokompozita (npr. sutaloženjem iz otopine, ionskom izmjenom iz otopine, raslojavanjem uz adsorpciju iz otopine, interkalacijom iz taline...), odabrana je metoda *in situ* polimerizacije u masi. U prvome stupnju polimerizacije, punilo je, u odabranom omjeru, miješano s monomerom stirena, metilmetakrilata, ili sa smjesom monomera. Smjesa je polimerizirana u šaržnom izotermnom reaktoru s miješanjem, pri 60 °C, uz dodatak inicijatora azobisisobutironitrila (AIBN), do potpune razgradnje inicijatora. Djelimično polimerizirana smjesa je, nakon dodatka novog obroka AIBN, lijevana u kalupe, koji su zatim u sušioniku zagrijavani do 60 °C do završetka polimerizacije. Ostatni monomer uklanjan je naknadnom termičkom polimerizacijom pri 120 °C. Opisanim su postupkom dobiveni, u pravilu, prozirni kompozitni pripravci. Vidljiva mutnoća pripravaka, koja upućuje na faznu separaciju, opažena je u svim pripremljenim kompozitima s LDH-U, te u kompozitu PMMA/LDH-B.

Karakterizacija nanokompozita

Pripremljeni nanokompoziti karakterizirani su brojnim metodama. Spektri dobiveni metodom infracrvene spektroskopije s Fourierovom transformacijom (FTIR) pokazuju da su u pripremljenim kompozitima PS/LDH-B i PS-PMMA/LDH-B prisutni i punilo i matrica, ali ne govore ništa o načinu ugradnje punila.



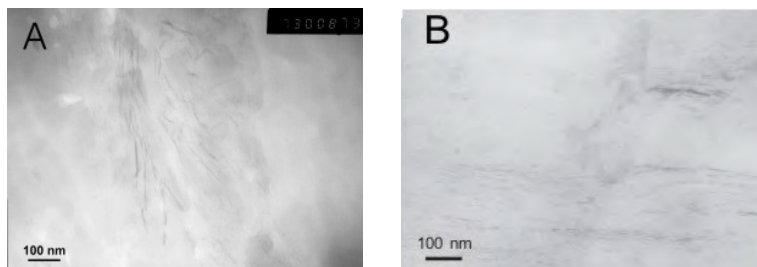
Rezultati dobiveni metodom rendgenske difrakcije (XRD), međutim, pokazuju da u pripravljenim kompozitima dolazi do raslojavanja, jer u spektrima nestaju repetitivne refleksije neraslojenog punila pri nižim kutovima, dok se osnovne refleksije LDH pri 31° i 36° pojavljuju i u kompozitu (Slika 1).



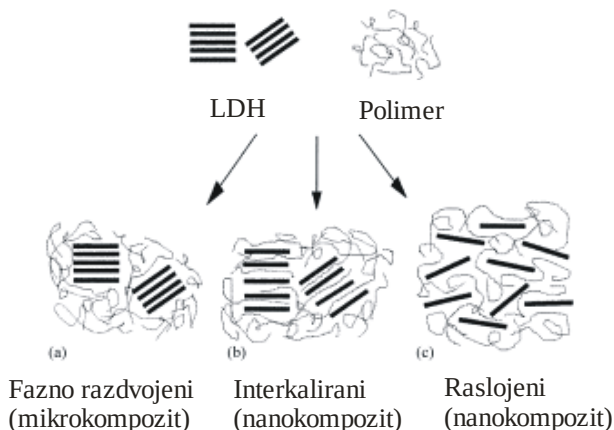
Slika 1. Rendgenski difraktogrami čistog polistirena (PS), slojevitog hidroksida LDH-B, te PS/LDH-B nanokompozitnih uzoraka.

Slični se difraktogrami dobivaju i kod sustava s kopolimerom (PS-PMMA)

Rezultati dobiveni metodom transmisije elektronske mikroskopije (TEM) potvrđuju da dolazi do raslojavanja punila (Slika 2). Raslojavanje je izrazitije u uzorcima s PS matricom, a manje je izraženo u uzorcima s kopolimerom PS-PMMA matricom, gdje nakupine raslojenih hidroksidnih slojeva u većoj mjeri zadržavaju zajedničku orijentaciju. U prvom se slučaju struktura nastalog kompozita približava pravom raslojenom nanokompozitu, a u drugom tzv. interkaliranom kompozitu (Slika 3).



Slika 2. TEM snimke raslojenog PS nanokompozita s udjelom LDH-B od 2,5%. Na slici A prikazan je uzorak s polistirenskom matricom pri povećanju od 73.000 $\times$, a na slici B uzorak s kopolimerom PS-PMMA matricom pri povećanju od 56.000 $\times$.

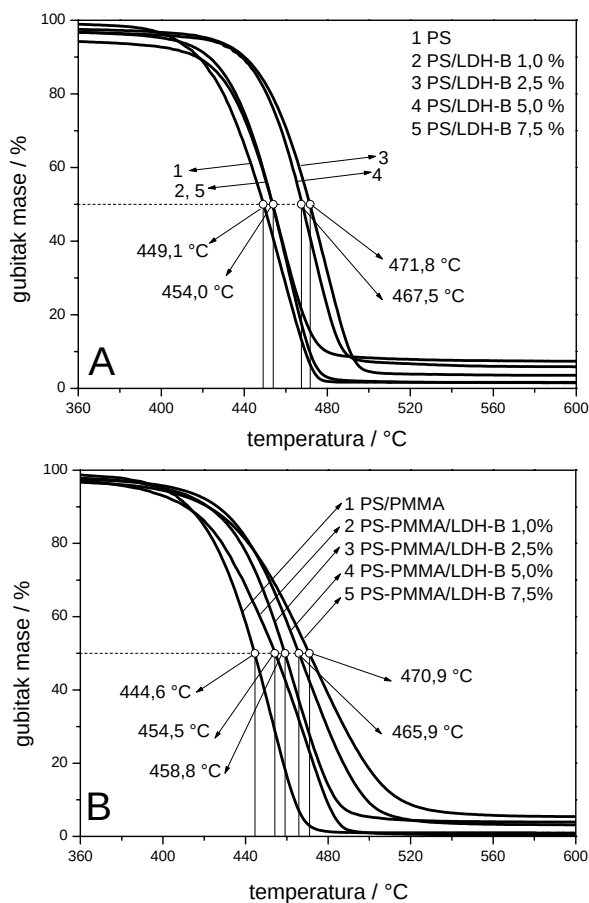


Slika 3. Tipovi kompozita koji nastaju interakcijom slojevitih hidroksida i polimera.

Toplinska svojstva nanokompozita

Pripravljenim nanokompozitima određene su, metodom diferencijalne pretražne kalorimetrije (DSC), temperature staklastog prijelaza, odnosno toplinske degradacije u inertoj atmosferi dušika. Kod uzoraka s PS matricom, opaženo je povišenje staklišta za oko 10 °C u odnosu na čisti polistiren ($T_g=89,8^{\circ}\text{C}$), ali samo za uzorke s 2,5 i 5% mas. punila. Pri manjim, odnosno većim udjelima punila (1, odnosno 7,5%) povišenje staklišta iznosi tek 2-3 °C. Glavnina degradacijske reakcije u neoksidativnoj atmosferi odvija se u području od 360-450 °C, s maksimumom pri oko 430 °C. Uzorci s kopolimernom PS-PMMA matricom pokazuju drukčije ponašanje pri DSC analizi. Dodatkom punila, odnosno pripravom nanokompozita, staklište se ne mijenja bitno u odnosu na čisti PS-PMMA kopolimer (98,9 °C); kod uzorka s najviše punila (7,5% mas.) niže je za oko 5 °C. To ukazuje da je interakcija punila i matrice u ovom slučaju bitno manja, što se i očekuje za interkalirane nanokompozite u usporedbi s potpuno raslojenim.

Temperaturno područje toplinske degradacije bolje se opaža metodom termogravimetrijske analize (TGA) u inertoj atmosferi dušika (Slika 4). Kod uzoraka s PS matricom, maksimum temperature 50%-tnog gubitka mase opaža se kod «srednjih» udjela punila od 2,5 i 5,0% mas. Temperatura toplinske razgradnje povisuje se za oko 20 °C u odnosu na čisti PS. Uzorci s 1 i 7,5% mas punila iskazuju tek neznatno povišenje temperature toplinske degradacije u odnosu na čisti PS. Rezultati, dakle, slijede one dobivene DSC metodom i pripisuju se «pravim», raslojenim nanokompozitima. Kod uzoraka s kopolimernom PS-PMMA matricom, maksimum temperature 50%-tnog gubitka mase pravilno raste s povećanjem udjela punila; takvo se ponašanje pripisuje interkaliranim nanokompozitima. Gubitak mase do 350 °C pripisuje se otparavanju vode i drugih hlapljivih komponenata (acetona) zaostalih u međuslojevima punila.



Slika 4. Termogravimetrijske krivulje:
A – uzorci s PS matricom, B – uzorci s kopolimernom PS-PMMA matricom.
Naznačene su temperature 50%-tnog gubitka mase.

Zaključci i smjernice

Nakon sinteze svih prikazanih rezultata, može se zaključiti da je LDH-B modificiran benzoatnim anionima prikladno punilo za PS, jer pruža mogućnost oblikovanja pravih nanokompozita s potpuno raslojenim punilom. Kod kopolimerne PS-PMMA matrice nastaju interkalirani nanokompoziti; moguća smjernica za daljnja istraživanja bila bi zamjena dijela benzoatnih aniona polarnijim, koji bi omogućili lakši ulazak smjese monomera u međuslojne prostore LDH prije same polimerizacije. Kod pokušaja pripravljanja kompozita PMMA matrice s LDH-B punilom nastao je materijal s faznom separacijom vidljivom golim okom. I ovdje treba pronaći polarniji anion – modifikator koji bi promovirao prodiranje metilmetakrilatnog monomera u međuslojne razmake punila. Plan daljnjih istraživanja uključuje i ispitivanje mehaničkih svojstava pripremljenih nanokompozita.



SEKCIJA 1

KEMIJSKA ANALIZA I SINTEZA

XII. Ružičkini dani – Vukovar – 18. i 19. rujna 2008.



HRVATSKO NAZIVLJE U ANALITIČKOJ KEMIJI CROATIAN NOMENCLATURE IN ANALYTICAL CHEMISTRY

Marija Kaštelan-Macan¹, Vladimir Grdinić² i Njegomir Radić³

¹ Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije,
Marulićev trg 19, 10000 Zagreb, Hrvatska, mmacan@fkit.hr

² Vinkovićeve 26, 10000 Zagreb, Hrvatska

³ Kemijsko-tehnološki fakultet, Teslina 10, 21000 Split, Hrvatska,
njudic@ktf-split.hr

Na hrvatskom nazivlju u analitičkoj kemiji dosada se nije sustavno radilo pa je ono neujednačeno i dobrim dijelom neprimjereno hrvatskoj jezičnoj normi. Znanstvenim se projektom «Hrvatsko nazivlje u analitičkoj kemiji» ono želi uspostaviti i po mogućnosti normirati kako bi moglo biti prihvaćeno i primjenjivano na svim strukovnim i državnim razinama.

Da bi se to postiglo nužno je bolje povezati analitičke kemičare s jezikoslovcima u zajedničkom nastojanju da se obogati hrvatsko znanstveno rječništvo. U tu će se svrhu pregledati postojeća arhivska građa te ostali objavljeni i neobjavljeni izvori te prevesti Compendium of Analytical Nomenclature (IUPAC) i europski dokumenti povezani s analitičkom kemijom.

Prva godina istraživanja rezultirala je prikupljenom i donekle sređenom građom za budući rječnik iz nekoliko važnih operacija analitičkoga procesa. Od tehnika odjeljivanja obrađena su poglavlja taloženje, ekstrakcija i ionska izmjena. Metode određivanja zastupljene su s poglavljem elektroanaliza, a obrađeni su i principi mjerenja te osiguravanje kvalitete analitičkoga procesa. U radu će biti prikazani primjeri prijevoda i prilagodbe engleskih naziva hrvatskoj standardnojezičnoj normi.



AMIDNI DERIVATI BENZIMIDAZOLA AMIDE DERIVATIVES OF BENZIMIDAZOLE

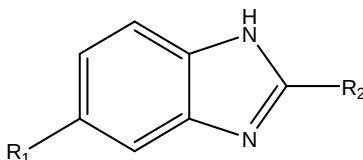
Irena Sović¹, Saša Kostel¹, Tihomir Pospišil¹ i
Grace Karminski-Zamola¹

¹Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije, Zavod za organsku kemiju,
Marulićev trg 19, 10 000 Zagreb, Hrvatska, gzamola@fkit.hr

Heterociklički spojevi kojima pripadaju i benzimidazoli predstavljaju danas najbrojniju skupinu organskih spojeva. Dosadašnja istraživanja pokazala su da benzimidazol i njegovi derivati imaju široki spektar biološkog djelovanja zbog čega su i dalje interesantna grupa spojeva medicinskoj kemiji.

U ovom radu priređeni su amidni derivati benzimidazola. Amidna funkcionalna skupina sastavni je dio svih proteina i prisutna je u mnogim drugim prirodnim i sintetskim spojevima. Poznato je mnogo različitih metoda dobivanja amida, a ovdje je korištena metoda direktne sinteze iz kiseline i amina uz katalizator 1,1'-karbonil-diimidazol.

Navedenom metodom priređeni su spojevi **1**, **2** i **3** iz 3-(dimetilamino)-propilamina i odgovarajućih kiselina benzimidazola.



1 $R_1 = H$, $R_2 = \text{CONH}(\text{CH}_2)_3\text{N}(\text{CH}_3)_2$

2 $R_1 = \text{CONH}(\text{CH}_2)_3\text{N}(\text{CH}_3)_2$, $R_2 = H$

3 $R_1 = R_2 = \text{CONH}(\text{CH}_2)_3\text{N}(\text{CH}_3)_2$

Literatura:

- [1] Starčević, K.; Kralj, M.; Ester, K.; Karminski-Zamola, G.; *Heterocycles* **71** (2007) 647-656.
- [2] Hranjec, M.; Kralj, M.; Piantanida, I.; Sedić, M.; Šuman, L.; Pavelić, K.; Karminski-Zamola, G.; *J. Med. Chem.* **50** (2007) 5696-5711.
- [3] Micco, I.; Nencini, A.; Quinn, J.; Bothmann, H.; Ghiron, C.; Padova, A.; Papini, S.; *Bioorg. Med. Chem.* **16** (2008) 2313-2328.



CIKLIČKI DERIVATI BENZIMIDAZOLA I IMIDAZO[4,5-*b*]PIRIDINA CYCLIC DERIVATIVES OF BENZIMIDAZOLES AND IMIDAZO[4,5-*b*]PYRIDINES

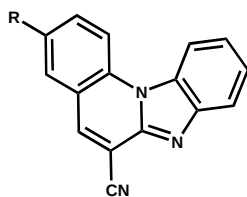
Marijana Hranjec, Borka Lučić, Nataša Perin i
Grace Karminski-Zamola

Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije, Zavod za organsku kemiju,
Marulićev trg 19, 10000 Zagreb, mhranjec@fkit.hr

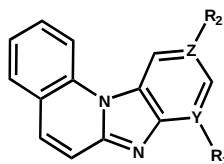
U zadnjih nekoliko godina izrazito je povećan interes za pripravom potencijalnih biološki aktivnih heteroaromatskih organskih spojeva. Mehanizam biološkog djelovanja većine kemoterapeutika temelji se na interakciji s polinukleotidima DNA/RNA.

Supstituirani benzimidazoli, imidazo[4,5-*b*]piridini i njihovi kondenzirani ciklički derivati zanimljivi su, kako medicinskim, tako i sintetskim organskim kemičarima zbog širokog spektra biološkog djelovanja kojeg posjeduju. Novi gore navedeni ciklički derivati sintetizirani su kao dio našeg kontinuiranog istraživanja temeljenog na pripravi potencijalnih antitumorskih supstancija.

Polazeći iz acikličkih prekursora, reakcijama fotokemijske dehidrociklizacije ili dehidrohalogeniranja mogu se vrlo uspješno prirediti ciklički derivati benzimidazola i imidazo[4,5-*b*]piridina. Osim što su priređene molekule potencijalni antitumorski agensi, na temelju dosadašnjih rezultata možemo pretpostaviti da će se u interakciji s DNA/RNA ponašati kao interkalatori, a također posjeduju i zanimljive spektroskopske karakteristike, naročito izraženu fluorescenciju te stoga mogu naći primjenu i kao optičke disperzne boje.



R = NO₂, NH₂, NHR



Y=N Z=C R₁=CH₃⁺I⁻ R₂=H
Y=C Z=N R₁=H R₂=CH₃⁺I⁻

Literatura:

- [1] M. Demeunynck, C. Bailly, W. D. Wilson, *DNA and RNA binders*, Wiley-VCH, Weinheim, 2002.
- [2] M. Hranjec, M. Kralj, I. Piantanida, M. Sedić, L. Šuman, K. Pavelić, G. Karminski-Zamola, *J. Med. Chem.* **50** (2007) 5696-5711.
- [3] M. Hranjec, I. Piantanida, M. Kralj, L. Šuman, K. Pavelić, G. Karminski-Zamola, *J. Med. Chem.* (2008) prihvaćen za objavljivanje.



ENZIMSKA HIDROLIZA ŠKROBA U PROCESU EKSTRAKCIJE SMJESE ŽITARICA ENZIMIC HYDROLYSIS OF STARCH IN EXTRACTION PROCESS OF GRAINS MIXTURES

Zorica Hodžić, Majda Srabović i Melita Joldić
Prirodno-matematički fakultet, Univerzitet u Tuzli,
Univerzitetska 4, 75 000 Tuzla, BiH

U procesu proizvodnje pивske sladovine, najznačajnija je enzimска hidroliza škroba. Cilj hidrolize škroba je nastajanje fermentabilnih ugljikohidrata (glukoza, maltoza i maltotrioza), koje kvasci mogu fermentirati. Ekstrakcija i depolimerizacija škroba, iz različitih smjesa ječmenog slada i nadomjesnih žitarica rađena je u kiseloj sredini (pH 5,4-5,6), uz dodatak komercijalnog enzima (Termamyl 120 L, 0,05%). Reakcione smjese ječmenog slada i žitarica (kukuruzne krupice, riže i sirovog ječma) podvrgnuti su ekstrakciji postupkom infuzije (50-65-75°C). Koncentracije: glukoze, maltoze i maltotrioze u ekstraktima, određene su HPLC-RI metodom. Najveća koncentracija ukupnih fermentabilnih ugljikohidrata te maltoze izmjerena je u Ekstraktu IV (ječmeni slad, kukuruz, riža), a zatim slijede: Ekstrakt II (ječmeni slad, kukuruz), Ekstrakt III (ječmeni slad, kukuruz, sirovi ječam) i Ekstrakt I (ječmeni slad, sirovi ječam). Poređenjem procentnih sadržaja: glukoze, maltoze i maltotrioze u fermentabilnim ekstraktima, uočena je negativna korelacija glukoze i maltotrioze u odnosu na maltozu. Dodatak komercijalnih enzima bitno utiče na stepen hidrolitičke razgradnje škroba u toku ekstrakcije, što pokazuju vrijednosti pojedinih fermentabilnih ugljikohidrata u ispitivanim ekstraktima, u odnosu na vrijednosti istih u kontrolnom ekstraktu (infuzija ječmenog slada bez dodatka enzima).

Ključne riječi: škrob, smjese žitarica, ekstrakcija, enzimска hidroliza, glukoza, maltoza, maltotrioza

Literatura:

1. Wojciechowski P M, Koziol A, Noworyta A. Iteration Model of Starch Hydrolysis by Amylolytic Enzymes. *Biotechnol and Bioeng.* 75 (5): 530-539, 2001.
2. Clement A, Young D, Brechet C. Simultaneous identification of sugars by HPLC using evaporative light scattering detection (ELSD) and refractive index detection (RI): application to plant tissues. *J Liq Chromatog.* 15 (5): 805-817, 1992.
3. Del Pozo-Insfran D, Urias-Lougo D, Hernandez-Brenes C, Salivar S. Effect of Amiloglucosidase on Wort Composition and Fermentable Carbohydrate Depletion in Sorghum Lager Beer. *J Inst Brew.* 110 (2): 124-132. 2004.



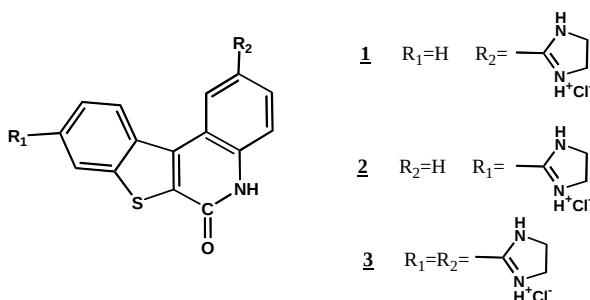
NOVI IMIDAZOLINSKI DERIVATI BENZO[b]TIENO[2,3-c]KINOLONA NOVEL IMIDAZOLINYL DERIVATIVES OF BENZO[b]THIENO[2,3-c]QUINOLONES

Maja Aleksić i Grace Karminski-Zamola

Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije, Zavod za organsku kemiju,
Marulićev trg 19, 10000 Zagreb, gzamola@fkit.hr

Kao dio našeg kontinuiranog istraživanja i sinteze potencijalnih kemoterapeutika iz reda kinolona, priredili smo nove imidazolinske derivate acikličkih amido-benzo[b]tiofena te njihovih cikličkih derivata benzo[b]tieno[2,3-c]kinolona. Dosadašnji rezultati pokazali su da neki od priređenih heterocikličkih benzo[b]tieno[2,3-c]kinolona i tieno[2',3':4,5]tieno[2,3-c]kinolona pokazuju izraženo i selektivno djelovanje na neke stanične linije humanog karcinoma. Ispitivanjem interakcije navedenih kinolona s polinukleotidima DNA i RNA dokazali smo da je jedan od mehanizama njihovog biološkog djelovanja interkaliranje između parove baza polinukleotida.

Sinteza navedenih spojeva **1-3** je višestupnjevita a počinje iz odgovarajućih benzo[b]tiofen-karbonil klorida koji u reakciji s aminima daju cijano supstituirane acikličke amide. Reakcijom fotokemijskog dehidrohalogeniranja priređeni su ciklički kinoloni dok su imidazolinski derivati porijeđeni Pinerovom reakcijom.



Literatura:

- [1] I. Jarak, M. Kralj, L. Šuman, G. Pavlović, J. Dogan, I. Piantanida, M. Žinić, K. Pavelić, G. Karminski-Zamola, *J. Med. Chem.* **48** (2005) 2346-2360.
- [2] I. Jarak, M. Kralj, I. Piantanida, L. Šuman, M. Žinić, K. Pavelić, G. Karminski-Zamola, *Bioorg. Med. Chem.* **14** (2006) 2859-2868.
- [3] J. Dogan-Koružnjak, M. Grdiša, N. Slade, B. Zamola, K. Pavelić, G. Karminski-Zamola, *J. Med. Chem.* **46** (2003) 4516-4524.



ISPITIVANJE ŽBUKE HRAMA S ARHEOLOŠKOG LOKALITETA NARONA – VID EXAMINATION OF TEMPLES WALL MORTAR FROM ARCHAEOLOGICAL SITE NARONA VID

Pero Dabić¹, Petar Krolo¹, Juraj Šipušić² i Neven Ukrainczyk²

¹Kemijsko-tehnološki fakultet, Teslina 10/V, 21000 Split, dabic@ktf-split.hr

²Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije, Marulićev trg 19, 10000 Zagreb

Grad Narona, sada mjesto Vid kod Metkovića, spominje se od 4. stoljeća prije Krista i bio je važna rimska kolonija u dolini rijeke Naron (Neretva). Arheološkim istraživanjima lokaliteta Narone od 1995. otkriven je i istražen hram, Augusteum, podignut 10. god. prije Krista. Pored vrijednih mramornih kipova, zdanje je zanimljivo i po arhitekturi i građevnim materijalima koji su se održali i do danas.

U radu su provedena ispitivanja zidne žbuke, na vanjskoj strani hrama, koja je u naravi imitacija masivnih mramornih blokova. Na presjeku uzorka jasno su vidljiva dva različita sloja: gornji sloj debljine oko 1 cm i donji sloj debljine 3 – 4 cm. Gornji sloj ima glatku bijelu površinu s agregatom u obliku jasno vidljivih prozirno-žutih kristala. Donji sloj je bijelo-siva žbuka s finim agregatom svijetlih do sivih zaobljenih zrna, po izgledu kao riječni pijesak. Provedena je granulometrijska analiza slojeva te kemijska analiza odabranih frakcija volumetrijski i EDXRF-om. Termičkom analizom izabranih frakcija određen je sadržaj karbonata u ispitivanim uzorcima. Rengenska difrakcija iskorištena je za određivanje mineraloške analize veziva i agregata. Dobiveni rezultati ukazuju da je gornji sloj žbuke na bazi čiste vapnene žbuke, a kao agregat korišten je usitnjeni, prozirni kamen, vapnenac. Donji sloj je tipična vapnena žbuka s riječnim pijeskom kao agregatom.

Literatura:

1. E. Marin et al, Augusteum Narone, splitska siesta naronskih careva, Arheološki muzej, Split, 2004.
2. P. Krolo, P. Dabić, Ekspertiza uzoraka žbuke s lokaliteta Arheološki muzej Narona, Kemijsko – tehnološki fakultet u Splitu, Split, 2007.



**PRIMJENA NEKIH TENZIDA U
SPEKTROMETRIJSKOM ODREĐIVANJU
Cd (II)-DITIZONATA
APPLICATION SOME SURFACTANTS IN
SPECTROPHOTOMETRIC DETERMINATION
Cd (II)- DITHIZONATE**

Ranka Kubiček, Jozo Budimir, Mersiha Suljkanović i
Jasmin Suljagić
Tehnološki fakultet, Univerzitet u Tuzli, BiH

Tenzidi zbog svoje hidrofilno-hidrofobne strukture utječu na ravnotežna stanja u vodenim otopinama. Stvaranje molekulskih agregata-micela u području kritične micelarne koncentracije (CMC) doprinosi pojavi solubilizacije hidrofobnih organskih molekula iz reda organskih liganda. Solubilizacijom organskog liganda moguće je izbjeći upotrebu toksičnih organskih otapala i tako isključiti postupak ekstrakcijske separacije iz spektrometrijskog određivanja.

U ovim istraživanjima komparirani su rezultati spektrometrijskog određivanja Cd(II) kao kompleksa sa ditizonom uz korištenje ekstrakcije i uz prisustvo tenzida u vodenoj otopini.

Solubilizatorska svojstva tenzida Tritona 100-X i tetradecilamonij-bromida istražena su u koncentracijskom području većem od njihove kritične micelarne koncentracije. CMC svakog od tenzida je određen tenziometrijski.

Dobiveni rezultati pokazuju da je primjenom istraživanih tenzida moguće izbjeći korištenje organskog otapala za otapanje ditizona.

Ključne riječi: kadmij, spektrometrija, kompleksi

Literatura

1. Ana Dominguez, Aurora Fernandez, Noemi Gonzales, Emilia Iglesias, Luis Montenegro, Journal of Chemical Education, **74** (1977) 1227-1231
2. H. Abdollahi, M. Shariat Panahi, Mohammad reza Khoshayand, Iranian Journal of Pharmaceutical research (2003) 207-212
3. E. Pramauro, A. Bianco Prevot, Pure and Appl. Chem. **67** (1995) 551-555



SINTEZA I ISPITIVANJE ANTITUMORSKOG I ANTIVIRUSNOG DJELOVANJA ADAMANTANSKIH FTALIMIDA SYNTHESIS, ANTICANCER AND ANTIVIRUS INVESTIGATION OF ADAMANTANE PHTHALIMIDES

Nikola Basarić¹, Margareta Horvat¹, Oliver Franković¹, Kata
Mlinarić-Majerski¹, Marko Marjanović², Marijeta Kralj²,
Željka Mačak Šafranko³ i Zorka Mikloška³

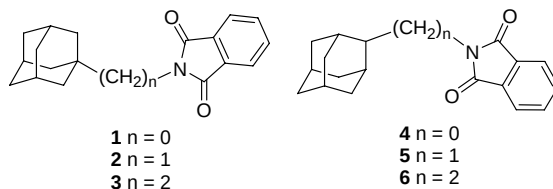
Institut "Ruđer Bošković", Bijenička cesta 54, 10 000 Zagreb

¹ Laboratorij za sintetsku organsku kemiju, Zavod za organsku kemiju i biokemiju,
majerski@irb.hr

² Laboratorij za funkcionalnu genomiku, Zavod za molekularnu medicinu,
marijeta.kralj@irb.hr

³ Laboratorij za molekularnu patologiju, Zavod za molekularnu medicinu,
mikloska@irb.hr

Istraživanja u Laboratoriju za sintetsku organsku kemiju već više od 30 godina usmjerena su na sintezu različitih kavezastih molekula. Pri tome su zbog širokog spektra biološkog djelovanja od posebnog interesa spojevi koji u svojoj molekulskoj strukturi sadrže adamantan. Na primjer, neki derivati adamantanskih ftalimida pokazali su antitumorsko[1], antivirusno[2] i antimikrobno djelovanje[3].



U okviru ovog rada bit će prezentirana sinteza novih adamantanskih derivata ftalimida (**1-6**), te *in vitro* ispitivanje njihovog djelovanja na HSV-2 virus soj G, kao i ispitivanje antitumorskog djelovanja.

- [1] (a) Orzeszko, A.; Lasek, W.; Świtaj, T.; Stokisk, M.; Kamińska, B., *Il Farmaco* **2003**, 58, 371-376. (b) Shibata, Y.; Shichita, M.; Sasaki, K.; Nishimura, K.; Hashimoto, Y.; Iwasaki, S., *Chem. Pharm. Bull.* **1995**, 43, 177-179. (c) Nagasawa, H. T.; Elberling, J. A.; Shiota, F. N., *J. Pharm. Sci.* **1980**, 69, 1022-1025.
- [2] Vamecq, J.; Van Derpoorten, K.; Poupaert, J. H.; Balzarini, J.; De Clerq, E.; Stables, J. P., *Life Sci.* **1998**, 63, 267-274.
- [3] (a) Orzeszko, A.; Gralewski, R.; Starościak, B. J.; Kazimierzczuk, Z., *Acta Biochem. Pol.* **2000**, 47, 87-94. (b) Orzeszko, A.; Kamińska, B.; Orzeszko, G.; Starościak, B. J., *Il Farmaco* **2000**, 55, 619-623.



ULTRAZVUČNA EKSTRAKCIJA EPIKATEHINA I PROCIJANIDINA B2 IZ ČOKOLADE ULTRASONIC SOLVENT EXTRACTION OF EPICATECHIN AND PROCYANIDIN B2 FROM CHOCOLATE

Danijela Ašperger, Sandra Babić, Dijana Drljača, Marina Mrđa,
Dragana Mutavdžić, Alka J. M. Horvat i Marija Kaštelan-Macan
Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije, Zavod za analitičku kemiju,
Marulićev trg 19, 10 000 Zagreb

Proantocijanidini su polifenolni spojevi koji su zapravo velika skupina bioflavonoida. Mogu se naći u različitim biljkama. Karakteristični polifenolni spojevi u sjemenkama kakaovca su epikatehin (EC) i procijanidin B2 (pB2), koji djeluju antioksidativno. Izrazito crna čokolada sadrži jako puno EC i pB2 za koje je utvrđeno da su dvostruko, pa i trostruko jači antioksidansi od bioflavonoida u crnom vinu i zelenom čaju. Da bi bilo moguće pratiti utjecaj tehnološkog procesa proizvodnje čokolade na sadržaj EC i pB2 nužno ih je ekstrahirati iz polazne sirovine, ali i nakon svakog pojedinog koraka proizvodnje.

Klasičnom ekstrakcijom tekuće-kruto ekstrahira se niz spojeva koji smetaju pri određivanju EC i pB2. Ultrazvučna ekstrakcija je metoda ekstrakcije analita otapalom iz krutog uzorka djelovanjem ultrazvučnih valova kod kontroliranih uvjeta temperature i snage, čime se postiže bolje iskorištenje uz manju potrošnju organskih otapala i kraće vrijeme ekstrakcije. Pravilnim odabirom otapala za ekstrakciju i eksperimentalnih uvjeta, moguće je ukloniti ukupne interferencije ostalih tvari prisutnih u uzorku.

Cilj ovog rada bio je optimirati postupak ultrazvučne ekstrakcije EC i pB2 kako bi se smanjio utjecaj matice, odnosno poboljšalo iskorištenje. U svrhu postizanja što bolje ekstrakcije ispitana su različita otapala (voda, etanol, metanol, 1- i 2- propanol, aceton i acetonitril), i mijenjani su eksperimentalni uvjeti kao što su: volumen otapala (2, 5; 7; 10 mL), temperatura (30; 60; 80 °C) i vrijeme (5; 10; 15, 20, 25, 30 minuta) ekstrakcije, te snaga ultrazvučne kupelji (120, 600, 1200 W).

Dobiveni optimalni uvjeti mikrovalne ekstrakcije za 25 mg odmašćenog uzorka čokoladnog praha bez masnoće su: 5 mL 80% metanola kod 30 °C uz trajanje ekstrakcije 25 minuta kod snage ultrazvučne kupelji od 600 W.

Za određivanje EC i pB2 u ekstraktima primijenjena je tankoslojna kromatografija.

ZAHVALA

Ovaj rad je financiran od strane Bilateralnog projekta HR-SLO: „Razvoj kromatografskih metoda za određivanje proantocijanidina u hrani i nutrijentima“ i od Ministarstva znanosti, prosvjete i športa Projektom: 125-1253008-1350.



SINTEZA NOVIH ČALKONA NA BAZI 7-HIDROKSI-4-METIL-2-OKSO-2H-KROMENA SYNTHESIS OF NOVEL CHALCONES ON THE BASIS 7-HYDROXY-4-METHYL-2-OKSO-2H-CHROMEN

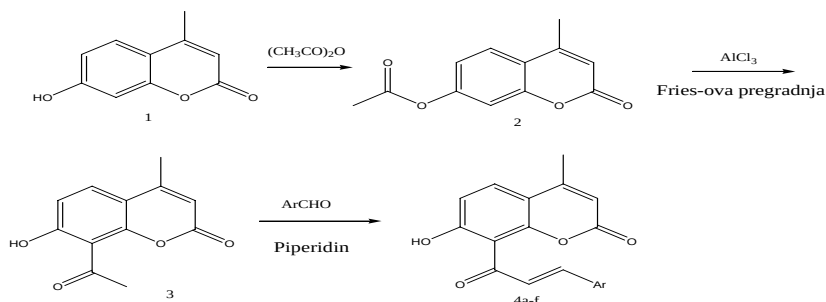
Maja Molnar¹, Milan Čačić¹, Mladen Trkovnik² i Tatjana Jakšić¹

¹Prehrambeno-tehnološki fakultet, Kuhačeva 18, Osijek

²F. Malnara 8, odvojak 7. Zagreb

Čalkoni, biosintetski proizvodi šikiminskog ciklusa, su skupina privilegirane strukture koja pokazuje širok spektar bioloških aktivnosti. Oni su prekursori različitih flavona i ključni intermedijeri u sintezi mnogih heterocikličkih sustava. Čalkoni (1,3-propenon ili 1,3-difenil-2-propen-1-oni) tvore važnu skupinu prirodnih spojeva, od kojih neki posjeduju širok spektar bioloških aktivnosti, kao što su antibakterijsko djelovanje, antifungalno, antivirusno, antiupalno, antitumorsko, antioksidativno i djeluju kao inhibitori tirozinaze.

Tradicionalno, čalkoni se mogu prirediti Claisen-Schmidt-ovom kondenzacijom, koja se odvija u lužnatom ili kiselom mediju pod homogenim uvjetima. Heterogeni katalizatori mogu se upotrijebiti kod ove kondenzacije i to Lewis-ove kiseline i Brönsted-ove kiseline.



Ar: a. fenil-; b. 2-hidroksifenil-; c. 2-klorfenil-; d. 3-klorfenil-; e. 2-fluorfenil-; f. 3-fluorfenil-

Literatura:

1. R. W. Snow, C. A. Guerra, A. M. Noor, H. Y. Mynt, S. I. Hay, *Nature* 434 (2005) 214.
2. D. I. Klayman, *Science* 228 (1985) 1049-1055.
3. S. F. Nielsen, T. Bosen, M. Larsen, K. Schonning, H. Kromann, *Bioorg. Med. Chem.* 12 (2004) 3047 – 3054.



SINTEZA NEKIH 4-TIAZOLIDINONA NA BAZI 7-HIDROKSI-2-OKSO-2H-KROMENA SYNTHESIS OF SOME 4-THIAZOLIDINONES ON THE BASIS 7-HYDROXY-2-OXO-2H-CHROMEN

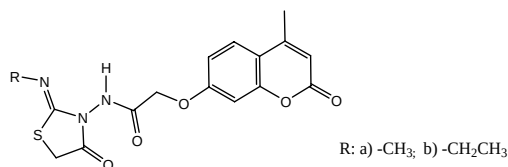
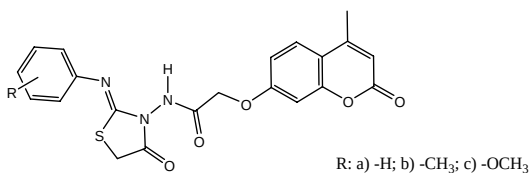
Milan Čačić¹, Maja Molnar¹, Mladen Trkovnik² i
Ivana Baračkov¹

¹Prehrambeno-tehnološki fakultet, Kuhačeva 18, Osijek

²F. Malnara 8, odvojak 7. Zagreb

Mnogi biološki aktivni spojevi kao jezgru u svojoj strukturi imaju 4-tiazolidinon, koji je nositelj antiupalnih, antibakterijskih, antitumorskih i drugih svojstava. 4-Tiazolidinoni su također poznati kao antagonisti kalcija i inhibitori HIV-RT. U literaturi se mogu naći opisane razne metode sinteze tiazolidinona, međutim najčešće se oni dobivaju u trikomponentnim reakcijama koje uključuju amin, aldehid i merkaptocetenu kiselinu. Kao alternativa ovoj metodi koristi se Mannichova reakcija formaldehida sa aminom i merkaptocetene kiseline.

U našim ranijim radovima u sintezi heterocikla kao supstituirajuća skupina bila je kumarinska jezgra. U ovom radu biti će prikazano neke od sinteza različitih supstituiranih 4-tiazolidinona sa kumarinskom jezgrom.



Literatura:

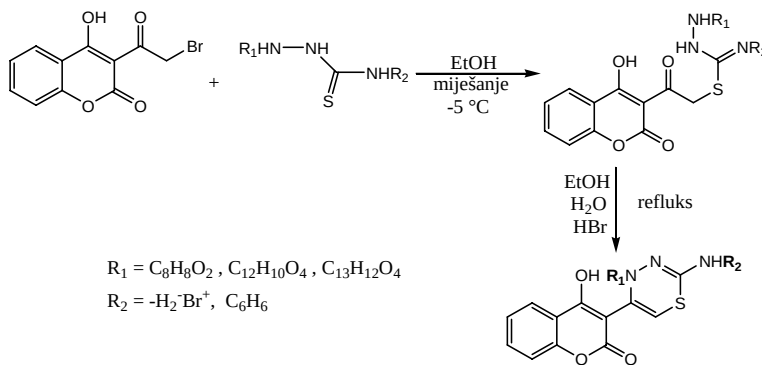
1. S. P. Singh, S. S. Parmar, K. Raman, V. I. Stenberg, *Chem. Rev.* **(1981)** 81, 175 – 203.
2. P. Vicini, A. Geronikaki, A. Kitka, M. Incerti, F. Zani, *Bioorg. Med. Chem.* **(2006)** 14, 3859.
3. C. P. Holmes, J. P. Chinn, G. C. Look, E. M. Gordon, M. A. Gallop, *J. Org. Chem.* **(1995)** 60, 7328 - 7333



SINTEZA I DIZAJN NOVIH TIADIAZINA S KUMARINSKOM JEZGROM SYNTHESIS AND DESIGN OF NEW THIADIAZINES WITH COUMARIN NUCLEUS

Bojan Šarkanj, Milan Čačić, Maja Molnar i Tomislav Klapac
Prehrambeno-tehnološki fakultet, F. Kuhača 18, 31000 Osijek, Hrvatska,
bsarkanj@ptfos.hr

Kumarin (2*H*-kromen-2-on) i njegovi derivati su heterociklički spojevi sa jednim ili više heteroatoma, nalaze se u različitim biljnim vrstama a mnogi od njih pokazuju značajnu biološku aktivnosti. Zbog izražene biološke aktivnosti intenzivno se istražuju novi putevi i metode sinteze najrazličitijih molekulskih struktura sa kumarinskom jezgrom. Tiadiazin kao i njegovi derivati također pokazuje široki spektar bioloških aktivnosti zbog kojih se aktivno istražuju djelovanja njegovih novosintetiziranih derivata. Tiadiazinska jezgra se koriste uglavnom kao aktivna tvar u fungicidima, insekticidima, baktericidima i pesticidima, a koriste se i kod regulacije rasta biljaka. Rezultat ovog rada su novi tiadiazini sa jednom odnosno dvije kumarinske jezgre.



Literatura:

- [1] J. Schröder: Design and Synthesis of Matrix Metalloproteinase Inhibitors Derived from a 6*H*-1,3,4-Thiadiazine Scaffold. *Dissertation*, Universität Bielefeld, 2001.



PRIPRAVA SUPSTITUIRANIH IMIDAZOLIJEVIH I PIRIDINIJEVIH KVATERNIH SOLI, POTENCIJALNIH IONSKIH TEKUĆINA SYNTHESIS OF SUBSTITUTED IMIDAZOLIUM AND PYRIDINIUM QUATERNARY SALTS, POTENTIAL IONIC LIQUIDS

Iva Nižić, Ivan Radoš, Petra Burić, Marina Cvjetko i
Jasna Vorkapić-Furač

Prehrambeno-biotehnološki fakultet Sveučilišta u Zagrebu,
Pierottijeva 6, 10 000, Zagreb, Hrvatska

nizic.iva@gmail.com, ivanrados1986@gmail.com,
buricpetra@gmail.com, mcvjetko@pbf.hr, jvfurac@pbf.hr

Posljednjih je godina sve veća pozornost znanstvenika usmjerena k ionskim tekućinama, tzv. „zelenim“ otapalima, kao potencijalnoj zamjeni za hlapljiva organska otapala. Njihova jedinstvena svojstva poput neznatne hlapljivosti, velike sposobnosti otapanja, velike toplinske, kemijske i elektrokemijske stabilnosti te posebice što nisu zapaljive, čine ih prikladnima za raznovrsnu uporabu u sintetskoj organskoj i anorganskoj kemiji. Većina ionskih tekućina su 1,3-dialkilimidazolijeve i 1-alkilpiridinijeve soli.

U ovom je radu pripravljena serija novih kvaternih soli 1-(3-aminopropil)imidazola i 3-metilpiridina reakcijom kvaternizacije s različitim halogenalkanima, i to primjenom uobičajenih sintetskih postupaka te mikrovalnog zračenja. Neke su od tih soli ionske tekućine, jer se tale ispod 100 °C i u tekućem su stanju, dok su ostale krutine i tale se pri višim temperaturama.

Strukture novih, do sada neobjavljenih spojeva, određene su pomoću podataka dobivenih snimanjem IR-, ¹H- i ¹³C-NMR spektara.



EKSTRAKCIJA I SPEKTROFOTOMETRIJSKO PROUČAVANJE TANTALOVA(V) TIOCINATNOG KOMPLEKSA EXTRACTION AND SPECTROPHOTOMETRIC STUDY OF TANTALUM(V) THIOCYANATE COMPLEX

Vlasta Vojković i Astrid Gojmerac Ivšić

Zavod za analitičku kemiju, Kemijski odsjek, Prirodoslovno-matematički fakultet
Sveučilišta u Zagrebu, Horvátovac 102a, 10000 Zagreb

Kemijska sličnost niobija i tantala stvara ozbiljnu poteškoću kako u analizi tih metala tako i u njihovom međusobnom odjeljivanju. Za pripremu stabilne otopine tantala potrebna je prisutnost kompleksirajućih iona kao što su oksalat, ili tartarat, a dodatak tiocijanatnih iona obično rezultira stvaranjem anionskih kompleksa koji osim tiocijanata mogu sadržavati i druge ione prisutne u otopini. Nastali anionski kompleksi se mogu ekstrahirati u organsku fazu kao ionski asocijat s velikim kationima kao što su tetrafenilfosfonijev (TPP) ili tetrafenilarsonijev (TPA) kation. Uporabom standardne otopine tantala priređene otapanjem Ta_2O_5 u oksalnoj kiselini ispitani su uvjeti nastajanja i ekstrakcije tiocijanatnog kompleksa tantala iz klorovodnično i sumporno kiselih otopina.

Radiometrijskim mjerenjima je utvrđeno da se tantal kvantitativno ekstrahira iz klorovodično kiselih otopina, $c(\text{HCl}) = 2 \text{ mol dm}^{-3}$, u prisutnosti tiocijanata, $c(\text{KSCN}) = 0,5 \text{ mol dm}^{-3}$. Spektrofotometrijska mjerenja su pokazala da intenzitet i položaj maksimuma u apsorpcijskom spektru žuto obojenih organskih ekstrakata ovisi o vrsti i koncentraciji upotrebene kiseline kao i o koncentraciji tiocijanatnih iona u vodenoj fazi. Apsorpcijski maksimum organskog ekstrakta se nalazi u području od 300 do 380 nm ovisno o sadržaju vodene faze. Činjenica da se u uvjetima za kvantitativnu ekstrakciju tantala ekstrahiraju i slobodni tiocijanatni ioni dodatno otežava spektrofotometrijsko proučavanje $\text{Ta(V)}\text{-SCN}$ sustava.

Utvrđeno je da se iz klorovodično kiselih otopina kod optimalnih uvjeta tantal(V) ekstrahira kao ionski asocijat u kojem je odnos $\text{Ta(V)}\text{: TPP(TPA)} = 1 : 1$.

Sustav slijedi Beerov zakon, u rasponu koncentracija tantala(V) od 1×10^{-5} do $1 \times 10^{-4} \text{ mol dm}^{-3}$, a molarna apsorptivnost pri 373 nm iznosi $1,2 \times 10^4 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$. Usporedbom ekstrakcijskih svojstava tiocijanatnih kompleksa niobija i tantala primjenom TPP i TPA utvrđeno je da postoje uvjeti kod kojih se niobij kvantitativno ekstrahira¹ dok tantal ostaje u vodenoj fazi, čime se otvara mogućnost razrade postupka za odvajanje ova dva metala.

Literatura:

1. B.Tamhina, A.Gojmerac Ivšić, *Microchem. J.* **30** (1984) 178-185.



ZNAČAJKE pH METARA I UTJECAJ NA MJERNU NESIGURNOST DESIGN CHARACTERISTIC OF pH METERS AND IT'S INFLUENCE ON MEASURING UNCERTAINTY

Midhat Jašić¹, Ružica Mertz² i Predrag Kvolik³

¹Tehnološki fakultet, Univerzitetska 8, 75000 Tuzla, BiH; midhat.jasic@untz.ba

²Zavod za tlo, Vinkovačka 66 c, 31000 Osijek, HR; zavod.tlo@os.htnet.hr

³Mettler Toledo d.o.o., 10000 Zagreb, HR; predrag.kvolik@mt.com

Mjerenje pH jedno je od najraširenijih metoda za ocjenjivanje kvalitete hrane ili stanja uzorka. Premda je Sørensen 1909. iznio osnovne postavke pH mjerenja, pod utjecajem ISO 17025 standarda sve više se inzistira na statističkoj obradi mjerne nesigurnosti takvog rezultata.

Problem pH mjerenja kao i mjerenja unutar ISO 17025 standarda je slijedeća:

1. potrebno je stvoriti preduvjete za znanstveno mjerenje jer je jedino takovo uporedivo i ponovljivo
2. potrebno je stvaranju preduvjeta pristupiti planski, a isto tako izbjeći moguće sistemske greške

Jedno od mogućih izvora sistemskih grešaka je i podešavanje (adjustment) pH metra, na koje može utjecati starost elektrode, kvaliteta i starost pufera, znanje korisnika, utjecaj temperature i razni drugi faktori. Ovdje će se razmatrati greške koje mogu nastati pri podešavanju a da potiču iz neočekivanog izvora, a to je međudjelovanje korisnika, instrumenta i projektanta uređaja. Svaki projektant uređaja ima u vidu nekoliko problema a to je; kako osigurati podobnost uređaja za rad, kako osigurati jednostavnost rukovanja i kako izbjeći namjerne zloporabe uređaja. Postoje tri osnovna rješenja gore navedenih problema: A-Stisni Cal i zaboravi, B-Stisni Cal, pričekaj znak stabilnosti mjerenja i potvrdi i C-Stisni Cal, podesi i potvrdi. Svaki od gore navedenih rješenja ima dobre i loše strane.

A pristup ima prednost da se isključuje utjecaj čovjeka u značajnoj mjeri, ali i dalje postoji mogućnost međudjelovanja konstrukcije i utjecaja raznih faktora. B pristup omogućuje pored navedenih utjecaja i utjecaj čovjeka, kao faktora pri stvaranju nepovoljnih utjecaja.

C pristup je naizgled najlošiji, ali u praksi daje bolje rezultate od B pristupa kod korisnika s iskustvom i osjećajem za „sitnice“. Tipičan primjer A pristupa je Mettler Toledo pH metri Seven serije. Potrebno je priređenu elektrodu uroniti u pufer, i pritisnuti dugme s oznakom Cal. Sve ostale radnje izvršavaju se automatski. Postupak se ponavlja više puta. Tipičan primjer B pristupa je CyberScan ili Eutech. Preuranjen signal stabilnog odziva i potvrda korisnika može uzrokovati do 0,1 pH razlike između stvarne vrijednosti standarda i „podešene“ vrijednosti. Tipičan pristup C pristupa je Metrel ili WTW starijih serija. Iskusan operator može izbjeći nepovoljne uvjete, ako ih ima. U radu su prikazane najveće vrijednosti odstupanja pH pri podešavanju u namjerno izazvanim situacijama, kod uređaja tipa A, B ili C, kako bi se odredila vrijednost intervala [AB] za mjernu nesigurnost „B“ tipa.



ODREĐIVANJE KLORA U NAFTI INAFTHNIM PROIZVODIMA VALNO DISPERZIVNOM RENDGENSKOM FLUORESCENTNOM SPEKTROMETRIJOM

DETERMINATION OF CHLORINE CONTENT IN PETROLEUM AND PETROLEUM PRODUCTS - WAVELENGTH-DISPERZIVE X-RAY FLUORESCENCE SPECTROMETRY

Štefica Podolski¹, Branka Špehar¹, Dunja Šeremešić¹ i
Roberta Gorup²

¹INA d.d. PF Korporativnih procesa, Sektor istraživanja i razvoja,
Služba Centralni ispitni laboratorij, Većeslava Holjevca 10, 10 000 Zagreb,
stefica.podolski@ina.hr

²RN Sisak, SD rafinerije i marketing, Sektor za preradu nafte,
A.Kovačića 1, 44 000 Sisak

Klor je vrlo agresivan element, pa i u niskim količinama uzrokuje korozijske promjene u procesnim dijelovima postrojenja. U nafti je prisutan organski i anorganski vezan, u manjim količinama, dok je u naftnim proizvodima moguć i veći sadržaj.

U svrhu zaštite okoliša, sadržaj klora određuje se i u otpadnim uljima, da bi se odabrao način njihova zbrinjavanja.

U radu je prikazan razvoj valno disperzivne rendgenske fluorescentne spektrometrijske metode ISO 15597 za određivanje ukupnog, organski i anorganski vezanog klora. Za razradu metode korišteni su certificirani standardni uzorci, a sadržaj klora je određivan i u uzorcima nafti, naftnih proizvoda i otpadnih ulja.

Standardna mikrokulometrijska metoda ASTM D5808, za određivanja sadržaja organski vezanog klora u sirovoj nafti vrlo je precizna i točna tehnika, a razvojno istraživački laboratoriji rafinerijske prerade koriste je za rutinsku provjeru vrlo niskih koncentracija organski vezanog klora u sirovoj nafti.

Točnost rezultata provjeravana je međulaboratorijski, drugim metodama i tehnikama.

Ključne riječi: klor, valno disperzivna rendgenska fluorescentna spektrometrija



POTENCIOMETRIJSKO ODREĐIVANJE ANIONIJSKIH TENZIDA U INDUSTRIJSKIM EFLUENTIMA KORISTEĆI 1,3-DIDECIL-2-METIL-IMIDAZOLIJEV- TETRAFENILBORAT KAO SENZORSKI MATERIJAL POTENTIOMETRIC DETERMINATION OF ANIONIC SURFACTANTS IN INDUSTRIAL EFFLUENTS USING 1, 3-DIDECYL-2-METHYL-IMIDAZOLIUM- TETRAPHENYLBORATE AS SENSING MATERIAL

Dubravka Madunić-Čačić¹, Milan Sak-Bosnar²,
Mirela Samardžić² i Zorana Grabarić³

¹Saponia Kemijska, farmaceutska i prehrambena industrija, Matije Gupca 2,
31000 Osijek, Hrvatska; dubravka.madunic-cacic@inet.hr

²Odjel za kemiju, Sveučilište Josipa Jurja Strossmayera, Kuhačeva 20, Osijek

³Prehrambeno-biotehnološki fakultet, Pierottijeva 6, 10000 Zagreb, Hrvatska

Potenciometrijsko određivanje anionskih tenzida u industrijskim efluentima upotrebom tenzidno-selektivne elektrode za anionske tenzide brza je metoda i jednostavna za izvođenje [1]. O ovom istraživanju kao indikatorska elektroda za određivanje završne točke u potenciometrijskim titracijama upotrijebljena je tenzidno-selektivna elektroda s tekućom membranom. Kao ionsko-izmjenjivački par u tekućoj PVC membrani plastificiranoj s *o*-NPOE upotrijebljen je 1,3-didecil-2-metil-imidazolijev-tetrafenilborat [2]. Senzor je pokazao Nernstovski odziv (59,3 mV/dekada) u području od $4 \cdot 10^{-7}$ do $5 \cdot 10^{-3}$ mol/L za dodecilsulfat i odziv blizak Nernstovskom (57,8 mV/dekada) u području od $8 \cdot 10^{-7}$ do $6 \cdot 10^{-4}$ mol/L za dodecilbensensulfonat. Kao titrans u titracijama upotrijebljen je 1,3-didecil-2-metil-imidazolijev klorid ($c=4 \cdot 10^{-4}$ i $2 \cdot 10^{-4}$ mol/L). Rezultati su uspoređeni s rezultatima dobivenim komercijalnom ionsko-selektivnom elektrodom za tenzide [3] i standardnom metodom [4], i pokazali su zadovoljavajući nivo slaganja.

1. M. Sak-Bosnar, R. Matešić-Puač, D. Madunić-Čačić, Z. Grabarić. *Tenside Surf. Det.* **43** (2006) 82-87.
2. D. Madunić-Čačić, M. Sak-Bosnar, R. Matešić-Puač, Z. Grabarić. *Sens. Lett.* **6** (2008) 339-346.
3. Metrohm «Ionic surfactant» electrode (Cat No 6.0507.120).
4. Water quality - Determination of surfactants - Part 1: Determination of anionic surfactants by measurement of the methylene blue index (MBAS), **ISO 7875-1**, International Standardisation Organisation, Geneva, Switzerland 1996.



MODELIRANJE POTENCIOMETRIJSKE TITRACIJE PSEUDOIONSKEG KOMPLEKSA TRITONA X-100 I BARIJA S NATRIJEVIM TETRAFENILBORATOM KORISTEĆI NOVI POTENCIOMETRIJSKI SENZOR MODELLING OF POTENTIOMETRIC TITRATION OF PSEUDOIONIC COMPLEX TRITON X-100 AND BARIUM WITH SODIUM TETRAPHENYLBORATE USING A NEW POTENTIOMETRIC SENSOR

Milan Sak-Bosnar¹, Dubravka Madunić-Čačić², Nikola Sakač¹,
Olivera Galović¹, Mirela Samardžić¹ i Zorana Grabarić³

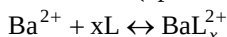
¹Odjel za kemiju, Sveučilište Josipa Jurja Strossmayera, Kuhačeva 20,
31000, Osijek, Hrvatska, msbosnar@kemija.unios.hr

²Saponia Kemijska, farmaceutska i prehrambena industrija,
Matije Gupca 2, 31000 Osijek, Hrvatska

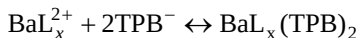
³Prehrambeno-biotehnološki fakultet, Pierottijeva 6, 10000 Zagreb, Hrvatska

Neionski tenzidi drugi su po zastupljenosti u ukupnoj svjetskoj potrošnji površinski aktivnih tvari. Primjenjuju se u detergentima, sredstvima za pranje i čišćenje, kozmetičkim proizvodima i dr.

Većina analitičkih metoda za određivanje etoksiliranih neionskih tenzida, kao najčešće korištene grupe tih spojeva, zasniva se na stvaranju pseudoionskog kompleksa tenzida i nekih metalnih kationa (npr. barija) prema sljedećoj shemi:



gdje je L = etoksilirani neionski tenzid, te njegovoj reakciji s tetrafenilboratom:



U radu je kao modelni tenzid korišten Triton X-100 (oktilfenolpoli(etilenglikoleter)x, x = 10). Eksperimentalni podatci dobiveni iz titracijskih krivulja uspoređeni su s odgovarajućom teorijskom krivuljom u kojoj su nepoznati parametri (koncentracija uzorka, konstanta produkta topljivosti, nagib elektrode, standardni potencijal) optimirani. Koristeći Solver (Excel) mogu se izračunati vrijednosti spomenutih varijabli minimizirajući sumu kvadrata odstupanja između eksperimentalne i teorijske titracijske krivulje. Kriterij najmanjih kvadrata iskorišten je za prilagođavanje teorijske krivulje eksperimentalnoj na cjelokupan set podataka.



AMPEROMETRIJSKO ODREĐIVANJE DUŠIKOVOG(I)-OKSIDA AMPEROMETRIC DETERMINATION OF NITROUS OXIDE

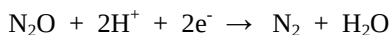
Natalija Velić¹, Mirela Samardžić², Olivera Galović²,
Milan Sak-Bosnar² i Damir Hasenay¹

¹Prehrambeno-tehnološki fakultet, Kuhačeva 18, 31000, Osijek, RH
natalija.skugor@ptfos.hr

²Odjel za kemiju, Kuhačeva 20, 31000, Osijek, RH; msbosnar@kemija.unios.hr

Dušikov(I)-oksid (N₂O) je plin koji je pri sobnoj temperaturi bezbojan, nezapaljiv, bez mirisa i okusa, vrlo stabilan i uglavnom nereaktivan. Nastaje u procesima nitrifikacije i denitrifikacije koje provode odgovarajuće bakterijske vrste u vodama i tlima. Procesi nitrifikacije i denitrifikacije predstavljaju osnovni princip uklanjanja amonijakalnog dušika tijekom biološke obrade otpadnih voda. Budući da je posljednji korak u denitrifikacijskom putu redukcija N₂O do N₂, dinamika procesa denitrifikacije može se pratiti mjerenjem količine nastalog N₂O.

Cilj ovog rada bio je detekcija i kvantifikacija dušikovog(I)-oksida, pri čemu je osnovni mjerni princip ireverzibilna elektrokemijska redukcija N₂O:



Metodom cikličke voltametrije ispitan je utjecaj vremena kondicioniranja elektroda na reproducibilnost i stabilnost mjerenja, kao i utjecaj ionske jakosti, pH i brzine polarizacije na izgled, visinu i pomak voltametrijskog vala. Kao elektrolit upotrijebljena je otopina K₂SO₄ različitih koncentracija. Mjerenja su provedena u području potencijala od ±1,0 V. Kao radna elektroda korištena je platinska elektroda, a kao referentna Ag/AgCl elektroda.

Sadržaj N₂O određivan je amperometrijski u modelnim sustavima, uz upotrebu platinske radne elektrode. Ispitan je i utjecaj potencijalnih interferenata (O₂, CO₂, C₂H₂) koji se mogu očekivati u realnim uzorcima.

Rezultati ispitivanja poslužit će kao osnova za određivanje N₂O u uzorcima otpadnih voda tijekom procesa denitrifikacije.

Literatura:

1. N.P. Revsbach, L.P. Nielsen, P.B. Christensen, J. Sørensen: Combined Oxygen and Nitrous Oxide Microsensor for Denitrification Studies. *Appl. Environ. Microbiol.* 54 (1988) 2245-2249.
2. A. Kudo, A. Mine: Electrocatalytic reduction of nitrous oxide on metal and oxide electrodes in aqueous solution. *Applied Surface Science* 121/122 (1997) 538-542.



SEKCIJA 2

KEMIJSKO I BIOKEMIJSKO INŽENJERSTVO

XII. Ružičkini dani – Vukovar – 18. i 19. rujna 2008.



**INHIBICIJA KOROZIJE ALUMINIJA I
Al-2,5 Mg SLITINE POMOĆU p-KUMARINSKE
KISELINE IZOLIRANE IZ VODENOG
EKSTRAKTA RUŽMARINA
CORROSION INHIBITION OF ALUMINIUM AND
Al-2,5 Mg ALLOY BY MEANS OF p-COUMARIC
ACID SUBFRACTION OF THE AQUEOUS
EXTRACT OF ROSEMARY**

Jagoda Radošević¹, Sanja Slavica Matešić², Antonija Višekruna³ i
Igor Janjatović⁴

¹ Kemijsko-tehnološki fakultet Sveučilišta u Splitu,
Teslina 10/V, 21000 Split, Hrvatska, rjadoda@ktf-split.hr

² TLM-TVP d.o.o., Narodnog preporoda 12, 22000 Šibenik, sanja.slavica@tlm.hr

³ Aluminij d.d., Stjepana Radića 70, 88000 Mostar, BiH
antonija.visekruna@aluminij.ba

⁴ Istra cement d.d., Miroslava Krleža 6, Makloševac, 31500 Našice, Hrvatska
igor.janjatovic@nexe.hr

Zbog vrlo široke primjene i ekonomske važnosti aluminijske slitine sve veća pozornost pridaje se njihovoj zaštiti od korozije pomoću organskih inhibitora.¹ Međutim, veliki broj komercijalnih inhibitora koji se rabe u te svrhe je toksičan, pa se u novije vrijeme ulažu napor da se isti zamjene prirodnim, netoksičnim i ekološki prihvatljivim tvarima.²⁻⁴ Slitina Al-2,5 Mg upotrebljava se kao ambalažni materijal u prehrambenoj i farmaceutskoj industriji.

U radu je ispitana mogućnost inhibicije korozije Al i Al-2,5 Mg slitine u $w = 3\%$ NaCl otopini pri 25 °C pomoću prve kisele fenolne podfrakcije vodenog ekstrakta lišća ružmarina (*Rosmarinus officinalis* L.). Ispitivanje sastava ove podfrakcije pomoću visokotlačne tekućinske kromatografije na reverznoj fazi (HPLC-RP) potvrdilo je postojanje p-kumarinske kiseline u podfrakciji K1. Mjerenja su izvedena metodom potenciodinamičke polarizacije u području koncentracije inhibitora od 1×10^{-6} do 1×10^{-3} mol dm⁻³. Rezultati su pokazali da se ispitivane tvari adsorbiraju na površini metala prema Freundlichovoj adsorpcijskoj izotermi, a dobivene vrijednosti standardne slobodne energije adsorpcije ukazuju na fizikalnu adsorpciju. Iz polarizacijskih krivulja i dobivenih elektrokemijskih veličina može se zaključiti da p-kumarinska kiselina djeluje kao katodni tip inhibitora korozije.

1. Yu. I. Kuznetsov, u J. G. N. Thomas (Ed), "Organic Inhibitors of Corrosion of Metals", Plenum Press, New York, 1996, str. 107.
2. Z. Pilić, Magistarski rad, Kemijsko-tehnološki fakultet Sveučilišta u Splitu, Split, 1998.
3. J. Radošević et al., *Kem Ind* 50 (2001) 537.
4. M. Kliškić, J. Radošević, S. Gudić, V. Katalinić, *J Appl Electrochem* 30 (2000) 823.



UKLANJANJE HUMUSNIH TVARI MICELIJSKIM ZRNCIMA PLIJESNI REMOVAL OF HUMIC SUBSTANCES BY FUNGAL PELLETS

Marija Vuković¹, Tomislav Domanovac² i Felicita Briški¹

¹ Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije Sveučilišta u Zagrebu,
Marulićev trg 19, 10000 Zagreb, Hrvatska; mvukovic@fkit.hr

² IPZ Uniprojekt TERRA, Babonićeva 32, 10000 Zagreb, Hrvatska

Zbog krize pitke vode sve se više istražuje utjecaj onečišćivača na vodene ekosustave, prirodu i izvor onečišćivača te uklanjanje štetnih tvari iz prirodnih voda. Prisutnost humusnih tvari u vodama uzrokovana je prirodnim procesima razgradnje čemu podliježe sva živa priroda. Humusne tvari čine polovinu od ukupno otopljenog organskog ugljika. Nakon kloriranja vode s prisutnim humusnim tvarima nastaju trihalometani, koji se ubrajaju u red karcinogenih i mutagenih agensa. Humusne tvari kompleksiraju metale u tragovima i organske spojeve te stvaraju protone za kemijsku razgradnju u prirodnom okolišu.

Uklanjanje humusnih tvari iz vodenih otopina provedeno je šaržno pri pH vrijednosti 6 i temperaturi 25 °C micelijskim zrcima plijesni *Aspergillus niger* 405, *Aspergillus ustus* 326 i *Stachybotrys* sp. 1103. Tijekom pokusa praćene su koncentracije humusnih tvari u vodenoj otopini spektrofotometrijski pri valnoj duljini, $\lambda = 340$ nm. Provedbom pokusa, odabirom kinetičkog modela te matematičkim modeliranjem, procijenjeni su kinetički parametri potrebni za kvantitativnu usporedbu učinkovitosti uklanjanja humusnih tvari s navedenim plijesnima. Freundlichov model dobro opisuje proces biosorpcije, a proces biorazgradnje modificirani oblik Monodove jednadžbe. U procesu biosorpcije plijesni *Stachybotrys* sp. 1103 i *A. niger* 405 sorbiraju 70,5 % odnosno 74,5 % humusnih tvari. U procesu biorazgradnje te ukupnom uklanjanju humusnih tvari iz vodene otopine, plijesan *A. ustus* 326 pokazala se najučinkovitijom uklanjanjući 92,4 %, a od toga je biorazgrađeno do 27,3 % humusnih tvari.



**PROJEKTIRANJE KOTLASTOG
FOTOBIOREAKTORA ZA UZGOJ MORSKE
ALGE *Nannochloropsis* sp.
DESIGN OF THE BATCH PHOTOBIOREACTOR
FOR SEA ALGAE *Nannochloropsis* sp. CULTIVATION**

Renato Stipišić¹, Neven Cinoti² Sandra Svilović¹,
Ratimir Žanetić¹ i Davor Rušić¹

¹ Zavod za kemijsko inženjerstvo, Kemijsko-tehnološki fakultet Sveučilišta u Splitu,
Teslina 10/V, 21000 Split, Hrvatska; stipisic@ktf-split.hr

² Maring d.o.o., 21000 Split, Hrvatska

U okviru znanstvenog projekta "Kemijsko inženjerstvo u istraživanju marikulture" konstruiran je kotlasti fotobioreaktor za istraživanje mogućnosti uzgoja morskih algi izvan prirodne sredine. Fotobioreaktor sadrži sustav za regulaciju svjetla čiji intenzitet određuje prirast alge, te sustav za miješanje kojim se ispituje hidrodinamički stres koji stvara značajne gubitke u proizvodnji algi. Osim navedenih sustava fotobioreaktor sadrži i sustave za regulaciju temperature, protoka zraka, te kontrolu pH i CO₂.

Zbog svoje važnosti u marikulturi odabrana je alga *Nannochloropsis* sp. Ova alga ima značajnu ulogu u mrijestu i uzgoju najranijih razvojnih stadija riblje mlađi u mrijestilištima i ribogojilištima. Istraživanja su provedena u suradnji s poduzećem "Maring" d.o.o. iz Splita čija je osnovna djelatnost mrijest i proizvodnja komarče. Poduzeće u svom ciklusu proizvodnje ima i proizvodnju svježih ribljih hrane neophodnu za kontrolirani uzgoj komarči.

Fotobioreaktor s pripadajućom opremom omogućava sagledavanje svih parametara neophodnih za praćenje uzgoja alge i dobivanje iskustvenih saznanja o načinu projektiranja i tehničkoj izvedbi ovih tipova fotobioreaktora.

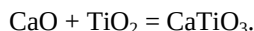
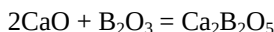


UDJEL B₂O₃ U SINTERIRANOM MAGNEZIJEVOM OKSIDU IZ MORSKE VODE B₂O₃ CONTENT IN THE SINTERED MAGNESIUM OXIDE FROM SEAWATER

Miroslav Labor, Vanja Martinac i Nedjeljka Petric
Kemijsko-tehnološki fakultet Sveučilišta u Splitu,
Teslina 10 / V, 21000 Split, Hrvatska, mlabor@ktf-split.hr

U radu je ispitivan utjecaj dodatka TiO₂ na smanjenje udjela B₂O₃ u magnezijevu oksidu sinteriranom u temperaturnom području od 1550 °C do 1750 °C, uz vrijeme izotermnog sinteriranja od 1, 3 i 5 h. Magnezijev oksid dobiven je iz morske vode nestehiometrijskim načinom taloženja uz dodatak 80 % i 120 % od stehiometrijske količine dolomitnog vapna kao taložnog sredstva. Budući da je B₂O₃ uobičajena nečistoća u magnezijevu oksidu dobivenom iz morske vode, cilj rada bio je utvrditi utjecaj dodatka TiO₂, u količini od 1, 2 i 5 mas. % na smanjivanje sadržaja B₂O₃ tijekom izotermnog i aktiviranog sinteriranja magnezijeva oksida dobivenog iz morske vode. Svojstva magnezijeva oksida specijalne namjene, tj. visoke čvrstoće značajno ovise o sadržaju B₂O₃ u produktu.

Rezultati ispitivanja ukazuju da, pri navedenim uvjetima rada, dodatak TiO₂ pri procesu izotermnog i aktiviranog sinteriranja magnezijeva oksida dobivenog iz morske vode izrazito utječe na isparavanje B₂O₃ iz uzorka u atmosferu. Uočava se različito ponašanje magnezijeva oksida dobivenog 80 %-tnim i 120 %-tnim načinom taloženja, što se dovodi u vezu sa sadržajem CaO u ispitivanim uzorcima. Dakle, dvije reakcije reguliraju udjel B₂O₃ u procesu sinteriranja magnezijeva oksida iz morske vode. To su:



Razmotren je, naime, sustav jednadžbi koje obrađuje termodinamika otvorenih sustava, a na temelju Onsagerovih fenomenoloških postavka. Time su utvrđene relacije o međusobnom utjecaju simultanih nepovratljivih procesa tijekom izotermnog i aktiviranog sinteriranja magnezijeva oksida dobivenog iz morske vode.



VIŠEFUNKCIONALNA POLIMERNA POBOLJŠAVALA REOLOŠKIH SVOJSTAVA MAZIVIH ULJA MULTIFUNCTIONAL POLYMER ADDITIVES AS LUBRICATING OIL RHEOLOGY MODIFIERS

Ivana Šoljić, Ante Jukić i Zvonimir Janović
Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije Sveučilišta u Zagrebu,
Marulićev trg 19, 10000 Zagreb, Hrvatska; isoljic@fkit.hr

Kopolimeri na temelju *n*-alkil metakrilata i stirena upotrebljavaju se kao poboljšavača indeksa viskoznosti i stiništa mazivih motornih ulja. U novije vrijeme, istraživanja se usmjeravaju prema razvoju polimera koji sadrže određene funkcionalne skupine s ciljem poboljšanja smične stabilnosti, kao i pospješivanja detergentnih i disperzantnih svojstava. Sve oštriji propisi vezani uz emisije štetnih plinova pridonijeli su razvitku novih motornih sustava (npr. EGR u dieselskim motorima) koji učinkovito smanjuju emisije NO_x plinova u atmosferu. Međutim, istodobno dolazi do povećanog stvaranja karboniziranih taloga u motornim uljima. Funkcionalni, polarni dio polimernog aditiva čestice taloga dispergira u ulju, koje se nakon određenog vremena zamjenjuje svježim. Na taj način sprječava se taloženje nepoželjnih produkata sagorijevanja na vitalnim dijelovima motora i omogućava njegov učinkovitiji rad uz smanjenje štetnih emisija. Produljuje se i vijek trajanja motora, a smanjenjem trenja smanjuje se i potrošnja goriva.¹ Najčešći komonomeri kojima se postižu dobra detergentna i disperzna svojstva polimernih aditiva su oni s funkcionalnim skupinama na osnovi kisika i dušika.

U ovom radu istraženi su kinetika reakcije radikalske terpolimerizacije stirena, dodecil-metakrilata i dimetilaminoetil-metakrilata, kao i reološka svojstva otopina terpolimera u mineralnom baznom ulju. Terpolimerizacije su provedene u otopini toluena i baznog ulja uz difunkcionalni peroksidni inicijator, izotermno i u širokom području sastava. Azeotropnost sustava i sastav terpolimera u ovisnosti o sastavu smjese monomera, određeni su primjenom Alfrey-Goldfingerove jednadžbe:

$$x_{p1} : x_{p2} : x_{p3} = x_{M1} \left\{ \frac{x_{M1}}{r_1 f_{21}} + \frac{x_{M2}}{r_2 f_{32}} + \frac{x_{M3}}{r_3 f_{23}} \right\} \left\{ x_{M1} + \frac{x_{M2}}{r_{12}} + \frac{x_{M3}}{r_{13}} \right\} :$$

$$x_{M2} \left\{ \frac{x_{M1}}{r_1 f_{31}} + \frac{x_{M2}}{r_2 f_{32}} + \frac{x_{M3}}{r_3 f_{13}} \right\} \left\{ x_{M2} + \frac{x_{M1}}{r_{21}} + \frac{x_{M3}}{r_{23}} \right\} : x_{M3} \left\{ \frac{x_{M1}}{r_1 f_{21}} + \frac{x_{M2}}{r_2 f_{12}} + \frac{x_{M3}}{r_3 f_{23}} \right\} \left\{ x_{M3} + \frac{x_{M1}}{r_{31}} + \frac{x_{M2}}{r_{32}} \right\}$$

gdje je x_{Mi} molarni udio monomera M_i u smjesi monomera, a x_{pi} molarni udio monomernih jedinica $-M_i-$ u terpolimeru. Omjeri kopolimerizacijskih reaktivnosti, r_{ij} , izračunati su na temelju prethodno provedenih neovisnih eksperimenata. Otopinama terpolimera u ulju određeni su kinematička viskoznost na 40 °C i 100 °C, indeks viskoznosti, indeks smične stabilnosti i stinište. Ustanovljeno je da već i vrlo mali udjel funkcionalnog monomera DMAEMA ima znatan utjecaj na vrijednosti primjenskih reoloških svojstava.

1. S. Aldajah, O. O. Ajayi, G. R. Fenske, I. L. Goldblatt, *Wear* 263 (2007) 93.



TROKOMPONENTNI SUSTAVI PORTLAND CEMENT - VAPNENAC - AMORFNI SiO₂ ("SILICA FUME") U BETONU PORTLAND CEMENT – LIMESTONE – SILICA FUME SYSTEMS IN CONCRETE

Jelica Zelić, Dražan Jozić i Draga Krpan-Lisica

Kemijsko-tehnološki fakultet Sveučilišta u Splitu,
Teslina 10 / V, 21000 Split, Hrvatska; zelic@ktf-split.hr

The use of Portland cement containing fine ground limestone is a common practice in European countries. On the other hand, the incorporation of supplementary cementing materials, such as industrials by-products (fly ash and silica fume), is sometimes recommended in order to solve both economical and environmental issues related to cement production. The purpose of this investigation was to establish, from our own experiments, whether there is a synergistic action when a ternary system of Portland cement – limestone – silica fume is used in mortar or concrete. Standard laboratory tests both heat of hydration and mechanical strength development were performed on pastes and mortars made with 70 % (by weight) of Portland cement, type CEM II/B-S (supplied by Dalmacijacement, K. Sućurac, Croatia), and 30 wt. % of cement replacement materials consisted of various combination of fine ground limestone (supplied by Konstruktor, Split, Croatia) and silica fume (supplied by Elkem, Norway). In addition, to these ternary systems, binary blends, such as Portland cement and fine ground limestone (LF), and Portland cement and silica fume (SF), along with 100 % Portland cement mortars, were investigations for comparison. The water-to-cement (w/c) ratio varied from 0.5 to 0.65 by increasing the replacement material addition, but the samples having been prepared to have the same flow table consistency, formed the pats of 122-130 mm in diameter. It is expected that the results and conclusions obtained here on mortars will be transferable to concrete.

The results have shown that both silica fume and limestone can act as inert and active participants. Ratio of their effect changes depending both on their individual content and on the age of hydration. It was found that LF replacement of cement (up to 15 wt. %) caused significant strength losses while SF replacement of cement (up to 15 wt. %) produced greater strength increases related to the control Portland cement mortar. Blending SF and LF (SF/LF ratio = 1) simultaneously with cement brought significant the compressive strength improvements after 28 days compared to the control Portland cement mortar.

This opens up the possibility of partially replacing Portland cement by industrial by-products combined with non-processed microfillers. This concurs with strict requirements upon the cement production (environmental protection, resource utilisation and energy saving), without compromising the fundamental characteristics of the cementitious binder.



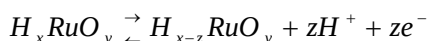
UTJECAJ POLIANILINA NA SVOJSTVA Ru-OKSIDA KAO ELEKTRODNOG MATERIJALA U SUPERKONDENZATORIMA THE EFFECT OF THE POLYANILINE ON THE PERFORMANCE OF Ru-OXIDE AS ELECTRODE MATERIAL IN SUPERCAPACITORS

Suzana Sopčić¹, Marijana Kraljić Roković¹, Zoran Mandić¹,
Višnja Horvat-Radošević² i Krešimir Kvastek²

¹ Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije Sveučilišta u Zagrebu,
Marulićev trg 19, 10000 Zagreb, Hrvatska; mkralj@fkit.hr

² Institut Ruđer Bošković, Bijenička 54, 10000 Zagreb, Hrvatska

Poznato je da je Ru-oksidi jedan od najznačajnijih elektrodnih materijala za primjenu u superkondenzatorima. Ovaj materijal karakteriziraju visoki specifični kapaciteti, široko područje potencijala unutar kojeg se javlja odziv, gotovo reverzibilan ciklički voltamogram te svojstvo da može biti oksidiran i reduciran i više tisuća puta, a da ne dođe do značajnijih promjena u svojstvima materijala. Sposobnost Ru-oksida da daje visoke kapacitete u širokom području potencijala zasniva se na nizu redoks reakcija koje uključuju različita oksidacijska stanja rutenija (Ru(III)/(Ru(II), Ru(IV)/(Ru(III), Ru(V)/(Ru(IV), Ru(VI)/(Ru(IV))).¹ Općenito se redoks reakcija Ru-oksida može prikazati kao:



Nedostatak ovog materijala je taj što se njegova elektrokemijska reakcija odvija samo u tankom sloju na kontaktu s elektrolitom što mu znatno smanjuje iskorištenje po masi. Stoga je neophodno razviti metodu pripreme koja će povećati iskoristivost samog materijala. U literaturi postoji niz pokušaja, pa su tako dobiveni kapaciteti i do 1000 F g⁻¹.²

Svrha rada bila je prirediti kompozitni sloj Ru-oksidi / NafionTM te mu poboljšati svojstva sintezom polianilina unutar pora kompozita. Polianilin je izabran zato što pokazuje električnu vodljivost i vrlo visoke specifične kapacitete. Osim toga polianilin je jeftin i može se oksidirati i reducirati veliki broj puta bez značajnijih gubitaka materijala. U ovom radu priređene su razne suspenzije Ru-oksida u otopini NafionaTM koje su nanošene na površinu elektrode od staklastog ugljika. Nakon sušenja provedena je elektrokemijska sinteza polianilina metodom cikličke voltametrije iz otopine 0,1 mol dm⁻³ anilina u 0,5 mol dm⁻³ H₂SO₄ u granicama potencijala od -100 mV do 900 mV uz brzinu promjene potencijala od 50 mV s⁻¹. Priređeni su slojevi s raznim količinama polianilina. Iz dobivenih rezultata određene su optimalne količine Ru-oksida i polianilina kod kojih će se dobiti najbolja elektrokemijska svojstva kompozita i najveća iskoristivost na materijalu.

1. B. E. Conway, *Electrochemical Supercapacitors. Scientific Fundamentals and Technological Applications*, Kluwer Acad. / Plenum Publ., New York. 1999.
2. L. Liu, P. G. Pickup, *Journal of Power Sources* 176 (2008) 410.



REOLOŠKA SVOJSTVA POLIMEROM MODIFICIRANOG BITUMENA RHEOLOGICAL PROPERTIES OF POLYMER MODIFIED BITUMEN

Vesna Rek i Vesna Ocelić

Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije Sveučilišta u Zagrebu,
Marulićev trg 19, 10000, Zagreb, Hrvatska; vrek@fkit.hr; vocelic@fkit.hr

Povećanje otpornosti bitumena kao veziva za asfalte na trajnu deformaciju uz frekvenciju prometa, može se postići dodatkom polimera. Polimeri usred svoje viskoelastičnosti imaju veću povratnu deformaciju, a usred visoke temperature staklišta povećavaju otpornost na temperature. Kao modifikator bitumena najviše je zastupljen termoplastični elastomer, TR, stiren-butadien-stirenski bločni kopolimer, SBS.

U radu su istražena reološka svojstva modificiranog bitumena s linearnim SBS-om. Reološke značajke: kompleksni smični modul, G^* , kompleksna viskoznost, η^* , i fazni kut, δ , u linearnom viskoelastičnom području određeni su dinamičkim mehaničkim analizatorom, DSR, Physica MCR 301, proizvođača Anton Paar. Starenje materijala, odnosno otpornost na razgradnju djelovanjem topline i kisika iz zraka provedeno je u uređaju Rolling Thin Film Oven Test, RTFOT, uz uvjete prema normi HRN EN 12607-1, na temperaturi od 163 °C u vremenu od 85 minuta, uz prisutnost zraka, protoka oko 4 000 ml/min.

Iz vrijednosti kvocijenta $G^* / \sin \delta$, tzv. parametra kolotruga (Rutting Parametar) određena je otpornost na temperaturu i opterećenje prema SHRP-u (Strategic Highway Research Program), odnosno otpornost bitumena na pojavu trajnih deformacija. Također su određene konvencionalne karakteristike prema određenim normama: točka razmekšanja (HRN EN 1427), točka loma po Frassu (HRN EN 12593), penetracija pri 25 °C (HRN EN 1426), elastični povrat (Ö NORM C 9219) kao i stabilnost pri skladištenju, TUBA-test (HRN EN 13399).

Rezultati istraživanja pokazuju da su reološka svojstva bitumena, BIT modificiranog s SBS-om funkcija udjela polimera. Veći udjel polimera u bitumenu povećava kompleksnu viskoznost, kompleksni modul i smanjuje elastični odgovor polimerom modificiranog bitumena, PMB, povisuje točku razmekšanja i povećava otpornost prema SHRP-u. Starenjem BIT i PMB-a u uvjetima termooksidativne razgradnje, (RTFOT test) navedene reološke značajke, G^* , η^* i δ se mijenjaju. G^* i η^* rastu dok se δ smanjuje. Otpornost na opterećenje i temperaturu prema SHRP-u u uvjetima starenja, RTFOT testom ostaje nepromijenjena. Reološke značajke korelirane su s rezultatima dobivenima s konvencionalnom testovima.



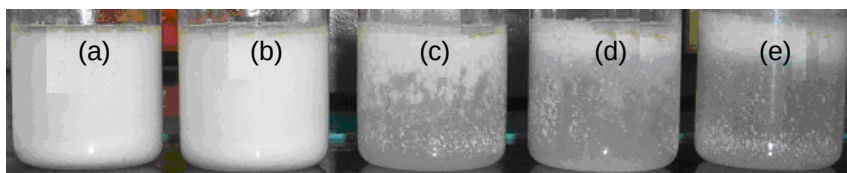
OBRADA RABLJENIH EMULZIJA ULJA U VODI ELEKTROKOAGULACIJOM TRATMENT OF USED OIL IN WATER EMULSIONS BY ELECTROCOAGULATION

Elvira Vidović¹, Ante Jukić¹ i Vedranka Bobić²

¹ Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije Sveučilišta u Zagrebu,
Marulićev trg 19, Zagreb; evidov@fkit.hr; ajukic@fkit.hr

² INA-Rafinerija nafte Zagreb, Lovinčićeva bb, Zagreb; vedranka.bobic@ina.hr

Elektrokoagulacija (EC), kao jedna od metoda obrade otpadnih voda, ima veliki potencijal zbog mogućnosti široke primjene, brzine i jednostavnosti.¹ EC je pokazala vrlo dobar učinak uklanjanja organskih tvari iz komercijalnih emulzija mineralnog ulja u vodi, veći od 90 % izraženo preko vrijednosti ukupnog organskog ugljika (UOU).² Ustanovljeno je da različite gustoće struje u različitim vremenima ostvaruju gotovo istovjetan učinak. Tako je, bez obzira na jakost primijenjene struje, na kraju postignuta podjednaka vrijednost UOU što predstavlja prednost ove metode za slučaj njene primjene kao integralnog dijela obrade otpadnih voda. U ovom radu istražena je djelotvornost EC za razbijanje različitih tipova rabljenih emulzija ulja u vodi: mineralne, polusintetske i sintetske osnove. Maseni udjeli ulja u vodi bili su 10 % i 12 %. Eksperimenti su provedeni šaržno, s elektrodama od željeza i aluminija. Preliminarni rezultati pokazali su veliku djelotvornost elektrokoagulacije za razdvajanje rabljenih emulzija s mineralnim uljem, kao i sintetskim uljem silikonske osnove, i malu djelotvornost obrade emulzija sa sintetskim uljem poliolefinske osnove. Također je utvrđeno da vrsta materijala anode, ima znatan utjecaj na učinkovitost EC. Tako, Fe elektrode uglavnom pokazuju lošiju djelotvornost u odnosu na Al elektrode, ali je ta razlika zanemariva za emulzije s mineralnim uljem.



Vremenski tijek procesa elektrokoagulacije emulzije mineralnoga ulja u vodi pri jakosti struje 0,5 A uz Al elektrode:

(a) 3 min, (b) 6 min, (c) 9 min, (d) 12 min i (e) 15 min.

1. M. Yousuf, A. Mollah, R. Schennach, J. R. Parga, D. L. Cocke, *J Hazard Mater B* 84 (2001) 29.
2. E. Vidović, A. Jukić, M. Milinković i V. Bobić, *Goriva i maziva* 47(3) (2008) 193.



**PROIZVODNJA LAKAZE IZ GLJIVA
BIJELOG TRULJENJA *Trametes versicolor* I
Phanerochaete chrysosporium
LACCASE PRODUCTION BY THE
WHITE-ROT FUNGI *Trametes versicolor* AND
*Phanerochaete chrysosporium***

Marina Tišma¹, Bruno Zelić² i Đurđa Vasić-Rački²

¹ Prehrambeno-tehnološki fakultet Sveučilišta u Osijeku,

F. Kuhača 18, 31000 Osijek, Hrvatska; marina.tisma@ptfos.hr

² Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije Sveučilišta u Zagrebu,

Marulićev trg 19, 10000 Zagreb, Hrvatska; bzelic@fkit.hr; dvracki@fkit.hr

Lignin je teško razgradiv aromatski polimer¹ kojega u prirodi mogu razgraditi gljive bijelog truljenja zahvaljujući lignolitičkom enzimskom sustavu.^{2,3} Jedan od najvažnijih predstavnika ovih enzima je lakaza koja može oksidirati fenolne i nefenolne podjedinice lignina.⁴ Na uspješnost proizvodnje enzima lakaze pri uzgoju gljiva bijelog truljenja osim uvjeta provedbe procesa i dostupnosti hranjivih tvari, značajno utječu i različiti induktori.

U ovom radu je istraživao utjecaj Tweena 80 – površinski aktivne tvari, na proizvodnju enzima lakaze iz gljiva bijelog truljenja *Trametes versicolor* i *Phanerochaete chrysosporium*. Uzgoj je proveden na različitim tekućim hranjivim podlogama u tikvicama na tresilici pri temperaturi 27 °C. Aktivnost enzima je praćena tijekom deset dana uzgoja enzimskim testom u kojemu je kao supstrat korišten 2,2'-azinobis(3-ethylbenzthiazoline-6-sulphonate).

Prilikom uzgoja *Trametes versicolor* na svim hranjivim podlogama došlo je do proizvodnje enzima lakaze. Prisustvo Tweena 80 u svim je pokusima pospjelo proizvodnju enzima lakaze.

Pri uzgoju *Phanerochaete chrysosporium* nije opažena značajnija aktivnost lakaze na svim ispitanim hranjivim podlogama, sa i bez Tweena 80.

1. F. D'Acunzo, C. Galli, B. Masci, *European Journal of Biochemistry* 269 (2002) 5330.
2. W. Liu, C. Yapeg, X. Yang, H. Bao, S. Qian, *Journal of Industrial Microbiology and Biotechnology* 31 (2004) 237.
3. F. D'Acunzo, C. Galli, B. Masci, *European Journal of Biochemistry* 269 (2002) 5330.
4. S. Tsujiyama, M. Minami, *Mycoscience* 46 (2005) 268.



KINETIKA VAKUUMSKOG SUŠENJA PENTAERITRITOLA KINETICS OF THE VACUUM DRYING OF PENTAERYTHRITOL

Jasna Prlić Kardum, Aleksandra Sander i Irena Barun
Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije Sveučilišta u Zagrebu,
Marulićev trg 19, 10000 Zagreb, Hrvatska; jprlic@fkit.hr

Kako bi se nakon procesa kristalizacije dobili nesljepljeni kristali, potrebno je pronaći pogodno otapalo za njihovo ispiranje. Sljedeći korak u procesu proizvodnje je uklanjanje otapala iz nastalog produkta sušenjem.

U ovom radu istraživana je kinetika vakuumskeg sušenja pentaeritritola dobivenog šaržnom kristalizacijom iz vodene otopine. Analizirana je i kvaliteta (oblik) kristala sušenih nakon ispiranja s etanolom, te uspoređena sa podacima dobivenim za slučaj kada kristali nisu isprani (iz zasićene vodene otopine). Istraživani su utjecaji temperature, tlaka i vrste vlage na kinetiku sušenja pentaeritritola. Proces sušenja je brži, a vrijeme trajanja procesa kraće pri višim temperaturama i nižim tlakovima. Proces isparavanja vode je znatno sporiji, a kristali nastali bez ispiranja etanolom slijepljeni su.

Eksperimentalno dobivene krivulje sušenja aproksimirane su Pageovim modelom. Rezultati su pokazali da se odabrani model može koristiti za opis kinetike uklanjanja svih vrsta otapala (vlage). Određen je mehanizam prijenosa vlage u periodu padajuće brzine sušenja. Utvrđen je kapilarni mehanizam sušenja u prvom padajućem dijelu za većinu eksperimenata, a za drugi period padajuće brzine, izračunat je efektivni difuzijski koeficijent.

Parametri matematičkog modela, k i n , maksimalna brzina sušenja, $R_{\max}$ i efektivni difuzijski koeficijent D_{eff} dovedeni su u vezu s uvjetima provedbe procesa, te su na taj način uspoređeni. Vrijednost parametra k raste kako raste i brzina sušenja. Na vrijednost parametra n utječe vrsta otapala koje se uklanja. Povećanjem temperature vrelišta otapala, njegova vrijednost opada. Uočava se i blagi porast sa porastom tlaka.



MODELIRANJE SVOJSTAVA MEĐUPOVRŠINE U POLI(VINIL ACETAT) / SILIKA KOMPOZITIMA INTERFACE PROPERTIES MODELING IN POLY(VINYL ACETATE)/SILICA COMPOSITES

Mirela Leskovac, Sanja Lučić Blagojević, Domagoj Vrsaljko,
Ivona Fiamengo i Vera Kovačević

Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije Sveučilišta u Zagrebu,
Marulićev trg 19, 10000 Zagreb, Hrvatska

Svojstva višefaznih sustava kao što su polimeri punjeni anorganskim česticama ovise o sastavu, morfologiji i svojstvima pojedinih konstituenata kao i o prirodi interakcija na međupovršini polimer / punilo. Obradom površine punila može se utjecati na interakcije na međupovršini polimer / punilo, što omogućava modeliranje svojstava kompozita u cjelini. Jedan od učinkovitih načina obrade površine punila jest uporaba silanskih sredstava za vezivanje. S namjerom da se utvrdi na koji način će obrada površine pirogene nano-silike utjecati na promjenu svojstava međupovršine u poli(vinil acetat) / nano-SiO₂ kompozitu, površina punila obrađena je aminopropil triol silanom (APTO) i 3-metakriloksipropiltrimetoksi silanom (MOPT). Primjenom tehnike kontaktnog kuta, diferencijalne pretražne kalorimetrije (DSC) i rasteznog ispitivanja istražen je utjecaj dodatka neobrađenog i silanom obrađenog silika nanopunila na međupovršinske interakcije, toplinska i mehanička svojstva PVAc kompozita.

Na osnovi proračunatih vrijednosti parametara adhezije: termodinamičkog rada adhezije, slobodne energije međupovršine i koeficijenta razlijevanja procjenjena su svojstva međupovršine u kompozitu. Dobiveni rezultati ukazuju na značajne razlike svojstava i različite mehanizme vezivanja neobrađenog i silanima obrađenog nano-silika punila i PVAc matrice.



SOFTVERSKI SENZOR ZA PREDVIĐANJE SADRŽAJA C₅ i RVP U DEBUTANIZERSKOJ KOLONI SOFT SENSOR FOR C₅ AND RVP CONTENT PREDICTION IN DEBUTANIZER COLUMN

Marina Ivandić¹, Ivica Jerbić² i Nenad Bolf¹

¹ Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije Sveučilišta u Zagrebu,
Marulićev trg 19, 10000 Zagreb, Hrvatska

² INA Rafinerija Nafta Sisak, A. Kovačića 1, 44 000 Sisak, Hrvatska

Za djelotvorno vođenje procesa potrebno je mjeriti velik broj procesnih veličina te instalirati velik broj skupih mjernih i analitičkih instrumenata. Moguće rješenje ovog problema je u primjeni softverskih senzora, tj. modela procesa za predviđanje varijabli koje se ne mjere kontinuirano. Istovremeno, zakonska regulativa nalaže čvrsta ograničenja specifikacije produkata i emisije iz rafinerijske prerade.

U ovom radu prikazano je projektiranje softverskog senzora primjenom linearnih modela i neuronske mreže za nadgledanje kvalitete produkta i vođenje procesa u debutanizerskoj koloni na temelju raspoloživih procesnih mjerenja. Kvalitetno vođenje procesa u debutanizerskoj koloni vrlo je važno u rafinerijskoj proizvodnji zbog održanja kvalitete proizvoda.

Izvedeni su modeli za predviđanje sadržaja C₅ frakcije u ukapljenom naftnom plinu (UNP) i tlaka para po Reidu (RVP) u stabiliziranom FCC benzinu. Dobiveni rezultati su statistički obrađeni. Softverski senzor rješava problem vremenske zadržke radi laboratorijske analize, što omogućuje "on-line" nadziranje i praćenje kvalitete produkta. Svrha je voditi proces tako da udio C₅ frakcije u UNP-u bude manji od 2 %, a RVP bude na željenoj vrijednosti (50 kPa).



EKSTRAKCIJSKA DESULFURIZACIJA FCC BENZINA EXTRACTION DESULFURIZATION OF FCC GASOLINE

Tamara Adžamić, Ana Adamović, Marko Mužić i
Katica Sertić-Bionda

Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije Sveučilišta u Zagrebu,
Marulićev trg 19, 10000 Zagreb, Hrvatska

Poznata je činjenica da prisutnost sumporovih spojeva u motornim gorivima ima niz negativnih posljedica, kako na okoliš (povećanje štetnih emisija u atmosferu), tako i na učinkovitost i vijek trajanja motora, te uređaja za pročišćavanje ispušnih plinova. Sadašnja EU ograničenja količine sumpora u motornim gorivima iznose 50 mg kg^{-1} i vrijede do 2009. godine kada stupa na snagu ograničenje od 10 mg kg^{-1} .

Motorni benzin nastaje miješanjem nekoliko vrsta benzina, prvenstveno dobivenih konverzijskim, sekundarnim procesima prerade nafte. FCC-benzin je jedna od temeljnih komponenti motornog benzina, uz iznimno visok doprinos ukupnoj količini sumpora u motornom benzinu od čak 98 %.² Jedna od obećavajućih metoda odsumporavanja benzina je kapljevinska ekstrakcija, odnosno kombinacija oksidacije i ekstrakcije (ODS). Metoda kapljevinske ekstrakcije temelji se na većoj topljivosti aromata prema nearomatima u odgovarajućim polarnim otapalima. Upotrebom ovog procesa maksimalni učinak uklanjanja sumpora ostvaruje se uz minimalni utjecaj na kvalitetu proizvoda³.

Cilj provedenog istraživanja je odrediti mogućnost smanjivanja koncentracije sumpora iz FCC benzina procesom kapljevinske ekstrakcije s različitim otapalima. U radu su ispitani utjecaji procesnih parametara: temperature, vremena i omjera otapalo / FCC benzin na sadržaj sumpora u FCC benzinu nakon procesa šaržne ekstrakcije. Otapala koja su se koristila su sulfolan i furfural. Ispitivanja su provedena u temperaturnom području od 20 do 70 °C pri omjerima otapalo / FCC benzin od 0,2 do 6 u trajanju od 5 do 50 minuta. Dobiveni rezultati pokazuju da najveći utjecaj na učinkovitost procesa ekstrakcije ima omjer otapalo / FCC benzin, te se najveće izdvajanje sumpora dobiva za sulfolan pri omjeru 4, dok za furfural ta vrijednost iznosi 1. Povećanje temperature ima za sulfolan pozitivan efekt na učinkovitost procesa do 50 °C, dok za furfural povećanjem temperature iznad 25 °C smanjujemo učinkovitost izdvajanja sumpora. Ovim istraživanjem dokazano je da stupnjevi ekstrakcije povećavaju učinkovitost izdvajanja sumpora sulfolanom i furfuralom. Proveden je eksperiment sa 6 stupnjeva ekstrakcije, te se za sulfolan uspjelo ukloniti 89 mas. % ukupnog sumpora nakon 6. stupnja, dok je za furfural ta vrijednost niža i iznosi 46 mas. %.

1. M. Jiang, F. T. T. Ng, *Catalysis Today* 116 (2006) 530.
2. Z. Janović, *Naftni i petrokemijski procesi i proizvodi*, Hrvatsko društvo za goriva, 2005.
3. J. Rydberg, M. Cox, C. Musikas, G. R. Choppin, *Solvent extraction principles and practice*, Marcel Dekker Inc., New York, 2004.



SEKCIJA 3

PREHRAMBENA TEHNOLOGIJA I

BIOTEHNOLOGIJA

XII. Ružičkini dani – Vukovar – 18. i 19. rujna 2008.



KARAKTERIZACIJA MONOFLORNOG MEDA DRAČE PROFIL HLAPLJIVIH SPOJEVA I TEŠKIH METALA CHARACTERISATION OF UNIFLORAL CHRIST'S THORN HONEY - PROFILE OF VOLATILE COMPOUNDS AND HEAVY METALS

Igor Jerković¹, Zvonimir Marijanović², Filipa Caktaš³ i Ana Kasum¹

¹ Zavod za organsku kemiju, KTF, Sveučilište u Splitu, Teslina 10/V; igor@ktf-split.hr

² Odjel za Prehrambenu tehnologiju, Veleučilište "Marko Marulić" u Kninu, Krešimirova 30,
22300 Knin; zvonimir.marijanovic@veleknin.hr

³ Zavod za kemiju okoliša, KTF, Sveučilište u Splitu, Teslina 10/V; caktas@ktf-split.hr

Monoflorni med drače (*Paliurus spina-christi* Mill.) je prehrambeni proizvod s limitiranom proizvodnjom i osebnim mirisnim karakteristikama u usporedbi s ostalim raširenim monoflornim medovima Hrvatske. Općenito je malo informacija dostupno o ovom medu, kao i o samoj drači. Monoflornost uzoraka meda drače je dokazana peludnom analizom (min. 45% peludnih zrnaca). U novije vrijeme, za dokazivanje botaničkog porijekla meda, sve se više koristi i analiza hlapljivih spojeva. U ovom radu je analiziran kemijski profil hlapljivih spojeva monoflornih uzoraka medova drače dobiven mikroekstrakcijom vršnih para na krutoj fazi (HS-SPME) koristeći vlakna s PDMS/DVB i DVB/CAR/PDMS prevlakama. Analiza izoliranih hlapljivih spojeva je provedena spregnutom tehnikom plinska kromatografija-spektrometrija masa (GC-MS), koristeći dvije kolone: HP-FFAP i HP-101. Ukupno su identificirana 33 spoja. Najzastupljeniji su bili alifatski aldehidi, posebno nonanal (15,2-21,2%), zatim slijedi dekanal (5,3-8,4%), te s manjim postotkom oktanal (0,0-2,0%) i heptanal (0,9-5,1%). Četiri diastereomera aldehida jorgovana (2,5-dimetil-5-viniltetrahidrofuran-2-il-propanal) su također bila prisutna s visokim postotcima (15,8-20,8%). Od ravnolančanih alifatskih kiselina identificirane su octena (0,5-4,7%), heksanska (0,8-1,3%), oktanska (1,2-2,4%) i nonanska (2,2-2,2%) kiselina. Jedina razgranata identificirana kiselina je bila 2-etilheksanska (3,1-6,8%) kiselina. Identificirani su i metilni esteri kao što su metil-oktanoat (0,0-1,0%) i metil-nonanoat (0,0-4,7%). Predstavnicu fenilpropanskih derivata bili su benzaldehid (1,9-9,6%), 2-feniletanol (0,7-0,9%), fenilacetaldehid (6,1-6,8%) i benzil-alkohol (0,3-0,4%). Iako ovom tehnikom med nije termički tretiran, izolirana je mala količina poznatog termičkog artefakta, hotrienola (1,3-2,5%). Nadalje, u uzorcima meda od drače mjerena je koncentracija teških metala koristeći diferencijalnu pulsnu anodnu stripping voltametriju (DPASV) na statičkoj živinoj kapajućoj elektrodi (SMDE). U svrhu pojednostavljenja pripreme uzorka radi spriječavanja interferencije organskih komponenti matrice, korišteno je UV razaranje prethodno zakiseljenih uzoraka. Nakon UV fotolize u trajanju od 24 sata, rezultirajuća otopina je direktno analizirana diferencijalnom pulsnom anodnom stripping voltametrijom na SMDE. Srednje koncentracije za Zn, Pb i Cu bile su sljedeće: 2,096, 0,0104 i 0,0914 ppm. Cd nije bio detektiran, a zanimljivo je kako isti nije izmjeren ni pri standardnom dodatku, što potvrđuje kompleksirajuće obilježje matriksa. Analizirani medovi drače sadržavali su relativno niske koncentracije teških metala. Analize metala u medovima su važne za određivanje kvalitete meda, ali i kao bioindikator onečišćenja tla, biljaka i zraka.



UTJECAJ TEMPERATURE ZAMRZAVANJA I SKLADIŠTENJA NA PREŽIVLJAVANJE INOKULIRANIH BAKTERIJA *E. coli* I *S. aureus* U PEKARSKE PROIZVODE EFFECT OF FREEZING AND FROZEN STORAGE ON SURVIVAL OF *E. coli* AND *S. aureus* INOCULATED IN BAKERY PRODUCTS

Vesna Mihaljević-Herman¹, Katarina Berković²,
Senadin Duraković² i Alemka Dunaj¹

¹ Podravka d.d., Kontrola kvalitete i razvoj tehnologije, A. Starčevića 32, 48000
Koprivnica, Hrvatska; vesna.mihaljevic-herman@podravka.hr;
alemka.dunaj@podravka.hr

² Prehrambeno-biotehnološki fakultet, Sveučilište u Zagrebu, Pierottijeva 6, 10000,
Zagreb, Hrvatska, kberkov@pbf.hr; sdurakovic@pbf.hr

U ovom radu istražen je utjecaj temperature zamrzavanja i skladištenja na preživljavanje dodanih bakterija u pekarske proizvode radi boljeg razumijevanja utjecaja mikrobiološke kontaminacije na trajnost i kvalitetu proizvoda. Laboratorijski je simulirana kontaminacija uzoraka, Torbice sa šunkom kontaminirane su bakterijama *Staphylococcus aureus* ATCC 25923, Torbice sa sirom bakterijama *Escherichiae coli* ATCC 25922, a u oba slučaja u količini 10^5 bakterija po cm^2 proizvoda. Uzorci su zamrznuti na dva načina, na temperaturi $-35^\circ\text{C}/20$ minuta i $-18^\circ\text{C}/5$ h i skladišteni na temperaturi $-18^\circ\text{C}/180$ dana i -10°C do $-13^\circ\text{C}/60$ dana. Na osnovi provedenih istraživanja broj živih stanica *S. aureus* ATCC 25923 u uzorcima Torbica sa šunkom nakon dva režima zamrzavanja i skladištenja smanjio se između $0,59 \log \text{cfu/g}$ i $0,99 \log \text{cfu/g}$ ovisno o metodi izolacije. Broj živih stanica *E. coli* ATCC 25922 u uzorcima Torbica sa sirom nakon dva režima zamrzavanja i skladištenja smanjio se između $0,40 \log \text{cfu/g}$ i $2,37 \log \text{cfu/g}$, ovisno o metodi izolacije. Usporedbom prosječnih rezultata dobivenih tijekom skladištenja pokazalo se da je *E. coli* ATCC 25922 manje otporna na zamrzavanje nego *S. aureus* ATCC 25923.

Ključne riječi: *Escherichiae coli*, kvaliteta, pekarski proizvodi, *Staphylococcus aureus*, zamrzavanje



UTJECAJ KVASACA NA FERMENTACIJU MOŠTA VISOKOG SADRŽAJA ŠEĆERA U PROIZVODNJI TRADICIONANOG SLATKOG VINA PROŠEK OD SORTE PLAVAC MALI INFLUENCE OF YEASTS ON HIGH SUGAR MUST FERMENTATION OF CV. PLAVAC MALI IN PRODUCTION OF TRADITIONAL SWEET WINE PROŠEK

Iva Tomić-Potrebuješ¹, Irena Budić-Leto¹, Goran Zdunić¹,
Tomislav Lovrić² i Mara Banović²

¹ Institut za jadranske kulture i melioraciju krša, Put Duilova 11, P.O. 288,
21 000 Split, Hrvatska; iva@krs.hr

² Prehrambeno-biotehnološki fakultet, Pierottijeva 6, 10 000 Zagreb

Today there are numerous dessert (sweet) wines produced all over the world and they are given different names, usually characteristic of the areas they come from. In the winegrowing regions of coastal Croatia the production of dessert sweet wine Prošek has become traditional. In this experiment, dried grapes of Plavac mali variety from vine-growing location of Pelješac were used. Process of alcoholic fermentation done by autochthonous yeasts and two types of selected osmophilic yeasts *Saccharomyces cerevisiae* var. *uvarum* and *Saccharomyces cerevisiae* var. *bayanus* was monitored. In previous research it had been shown that *S. cerevisiae* var. *uvarum* and *S. cerevisiae* var. *bayanus* can carry out alcoholic fermentation at low temperatures and thus create low ratio of volatile acids. Therefore, the purpose of this work is to investigate the influence of yeasts on the production of some products of alcoholic fermentation. Concentration of reducing sugars in must at the beginning of fermentation was 344.3 g/L, and glucose/fructose ratio was 1.33. In all the experiments the yeasts fermented glucose first, while the fermentation of fructose took longer and it was mostly the remaining sugar in the final product. The yeasts influenced the glucose/fructose ratio, which was the lowest when using *S. cerevisiae* var. *bayanus*. This yeast fermented the largest amount of sugars and thus developed lower concentration of volatile acids than *S. cerevisiae* var. *uvarum*. However, the results of this work show that the autochthonous yeast produced the lowest ratio of volatile acids, but also somewhat lower alcohol volume (14.11 %), compared to the osmophilic yeasts (*S. cerevisiae* var. *bayanus*: 14.47 %, *S. cerevisiae* var. *uvarum*: 14.20 %).

Literatura:

1. Bely, M., Stoeckle, P., Masneuf-Pomarède, I., Dubourdieu, D. (2008) *Int.J.Food Microbiol.* **122**, 312-320.
2. Muratore, G., Asmundo, C.N., Lanza, C.M., Caggia, C., Licciardello, F., Restuccia, C. (2007) *Food Technol. Biotechnol.* **45**, 101-106.
3. Serra, A., Strehaiano, P., Taillandier, P. (2005) *Int.J.Food Microbiol.* **104**, 257-265.



NOVI KONCEPT SIGURNOSTI HRANE U RH UTEMELJEN NA KONCEPTU ANALIZE RIZIKA NEW CONCEPT OF FOOD SAFETY IN CROATIA BASED ON RISK ANALYSIS

Andrea Gross-Bošković, Zorica Jurković, Sanja Miloš,
Sandra Bašić, Danijela Petrović i Darja Sokolić-Mihalak
Hrvatska agencija za hranu, I. Gundulića 36b, 31000 Osijek, Hrvatska;
agros-boskovic@hah.hr

Bolesti prenosive hranom veliki su i rastući problem svuda u svijetu. Veliki broj zemalja koji posjeduje sustave prikupljanja podataka o bolestima te izvještavanja o istima, svjedoči o značajnom porastu pojavljivanja bolesti koje su prouzročili mikroorganizmi porijeklom iz hrane, osobito patogeni mikroorganizmi, međutim kemijski uzročnici kontaminacije hrane poput teških metala, pesticida, dioksina i ostataka veterinarskih lijekova na žalost ne zaostaju za patogenima. Upravo stoga je kemijska procjena rizika jedan od značajnih alata novog koncepta u sustavu sigurnosti hrane. Porast javljanja bolesti prenosivih hranom rezultat je većeg broja čimbenika, ali svi su oni povezani sa promjenama načina i stila života. Izmijenjen je demografski profil stanovništva pri čemu raste broj ljudi koji su više osjetljivi za neke određene bolesti. Promjene u poljoprivrednoj i stočarskoj proizvodnji, prošireni sustavi distribucije hrane te porast učešća proizvoda od mesa i peradi u prehrani, osobito u razvijenim zemljama, utječu na porast pojavnosti bolesti prenosivih hranom. Promjene u proizvodnji hrane rezultirale su novim vrstama proizvoda koji mogu polučiti i novim, do sada manje učestalim patogenima. Intenzivne tehnologije uzgoja u stočarskoj proizvodnji, iako smanjuju troškove proizvodnje, dovele su do nastajanja novih zoonoza koje utječu na ljudsko zdravlje. Promjene u načinu prehrane, kao što je sklonost ka svježoj i minimalno procesiranoj hrani, zatim sve više produženi rokovi upotrebe različitih vrsta gotovih prehrambenih proizvoda, kao i sklonost konzumiranja hrane pripremljene izvan vlastitog doma doprinose porastu broja bolesti prenosivih hranom. Hrvatska se zbog približavanja članstvu u Europskoj Uniji intenzivno bavi pitanjima sigurnosti hrane prateći novi koncept koji se sastoji od modela analize rizika te koncepta „od polja do stola“ sve više uvodeći preduvjetne programe osiguravanja zdravstvene ispravnosti i sigurnosti proizvoda. Usklađivanjem zakonodavstva Republike Hrvatske sa pravnom stečevinom Europske unije donesen je Zakon o hrani („Narodne novine“ broj 46/07), koji je u potpunosti usklađen s europskom direktivom 178/2002, a temeljem kojeg je ustrojena i Hrvatska agencija za hranu, središnje tijelo za procjenu rizika te obavještavanje o riziku. Upravo ovim Zakonom učinjen je bitan pomak u smislu odvajanja procjene rizika od upravljanja rizikom pri čemu se osigurava znanstvena i stručna neovisnost, a to je upravo i glavna uloga Hrvatske agencije za hranu u sustavu sigurnosti hrane u Republici Hrvatskoj. Kako bi sustav funkcionirao na ovakav način zahtjeva se interdisciplinarni pristup od strane svih koji sudjeluju u lancu hrane.



DOKAZIVANJE VJERODOSTOJNOSTI REZULTATA ISPITIVANJA P-TESTOVIMA P- TESTS - RESULTS CREDIBILITY VERIFICATION

Nataša Kemić-Matijević, Marica Ogrinec,
Margareta Gmajnić i Zrinka Wolf
Podravka d. d., Kontrola kvalitete i razvoj tehnologije,
Centralni fizikalno-kemijski laboratorij, A. Starčevića 32, Koprivnica

Laboratoriji moraju imati razrađene postupke za kontrolu kvalitete koji služe za nadzor nad valjanošću ispitivanja. Jedan od važnih elemenata osiguranja kvalitete rezultata ispitivanja je sudjelovanje u programima međulaboratorijskih usporedbi ili ispitivanjima osposobljenosti.

Najveći i najopsežniji „Proficiency program“ u analitici hrane osigurava FAPAS (Food Analysis Performance Assessment Service), Centralni znanstveni laboratorij akreditiran prema ISO/IEC 17025.

Centralni fizikalno kemijski laboratorij, Podravka, među prvima u prehrambenoj industriji Hrvatske, već treću godinu zaredom, sudjeluje u opsežnim međulaboratorijskim poredbenim ispitivanjima u svrhu dokazivanja vjerodostojnosti rezultata.

U radu su prikazani rezultati ispitivanja parametara kvalitete i zdravstvene ispravnosti, prema z-vrijednosti, u slijedećim vrstama hrane: mlijeko, pšenično brašno i žitarice za doručak.

Prihvatljivi rezultati ispitivanja upućuju da je osposobljenost laboratorija zadovoljavajuća, a poboljšanje kvalitete primjenjenih analitičkih postupaka moguće je kontinuiranim, dugoročnim praćenjem rezultata.



ODREĐIVANJE POROZNOSTI SREDINE KRUHA RAČUNALNOM ANALIZOM SLIKE IMAGE ANALYSIS OF BREAD CRUMB STRUCTURE IN RELATION TO DIFFERENT ADDITIVES CONTENT

Jasmina Lukinac¹, Frane Čačić¹, Damir Magdić¹,
Stela Jokić¹ i Medea Nagy²

¹Prehrambeno-tehnološki fakultet, Sveučilište J.J. Strossmayer Osijek, Zavod za
procesno inženjerstvo, F. Kuhača 18, P.P. 709, 31000 Osijek, Hrvatska

² Faculty of Food Sciences, Corvinus University of Budapest, Physics-Control
Department, Somlói út 14-16, H-1118 Budapest, Hungary

Tijekom standardizirane i računalom upravljane i nadzirane proizvodnje kruha, pojavljuju se razlike u izgledu gotovih proizvoda. Osim vanjskog izgleda pekarskih proizvoda, važno senzorsko svojstvo koje privlači potrošača je i izgled same sredine kruha. Radi uspostavljanja homogene raspodjele te jednolike veličine šupljina na kruhu bitno je dobro poznavanje procesnih parametara koji na njih utječu. Ti parametri uključuju odabir pojedine vrste brašna i njemu odgovarajućeg aditiva, vrijeme i temperaturu pečenja kruha, udio vode te drugih sastojaka koji su određeni pojedinom proizvodnom recepturom.

Cilj ovog rada bio je odrediti optimalni udio i raspodjelu šupljina sredine kruha na bazi dvije vrste brašna te dodatkom različitih udjela istog aditiva (0.5%, 1.0% i 1.5%), sa stalnim procesnim parametrima i recepturom.

Udio šupljina određen je metodom računalne analize slike na kriškama kruha, a dobiveni podaci su statistički obrađeni te prikazani tablično i grafički.

Pri proizvodnji kruha korištene su dvije vrste Mađarskog brašna (Gyermely BL 55 Busafinomliszt – TIP A i Feher Sutoliszt – TIP B), a kao aditiv korišten je također Mađarski Dunapan. Povećanjem udjela aditiva dolazi do smanjenja volumena kruha, za oba tipa brašna.

Statistička obrada podataka dobivenih analizom slike (analiza presjeka kruha) ukazala je na različitost svojstava brašna tip A i B, kao i utjecaja aditiva na svojstva kruha. Brašno tipa A tvori kriške s prosječno 350 – 500 šupljina na površini s prosječnom površinom šupljine od 100-300 pixela, dok kod brašna tipa B broj šupljina se kreće od 250 – 500 i prosječne površine šupljine od 100 – 600 pixela ovisno o dodanoj količini aditiva. S povećanjem udjela aditiva brašnu dolazi do povećanja broja šupljina i smanjenja prosječne površine šupljine (negativni koeficijent korelacije manji od -0.9 statistički značajan uz $p < 0.005$), što je bolje izraženo kod brašna tipa B.

Ključne riječi: kruh, udio aditiva, računalna analiza slike, izgled sredine kruha



KVALITETNA I SIGURNA HRANA ZA BUDUĆNOST QUALITY AND SAFTY FOOD FOR FUTURE

Drago Šubarić¹, Vlasta Piližota¹, Jelena Đugum²,
Zoran Krsnik³ i Jasminka Lažnjak⁴

¹Sveučilište J. J. Strossmayera u Osijeku, Prehrambeno-tehnološki fakultet,
F. Kuhača 18, Osijek; dsubaric@ptfos.hr

²Ministarstvo poljoprivrede, ribarstva i ruralnog razvoja,
Ulica grada Vukovara 78, Zagreb

³Nacionalna veletržnica, Slavonska avenija bb, Zagreb

⁴ Sveučilište u Zagrebu, Filiozofski fakultet,
Odsjek za sociologiju, Ivana Lučića 3, Zagreb

UNIDO je u sklopu 6. okvirnog programa (FP6) pokrenuo regionalni projekt "Zdrava i sigurna hrana za budućnost" – projekt predviđanja tehnološkog razvitka u Bugarskoj, Hrvatskoj, Češkoj, Mađarskoj, Rumunjskoj i Slovačkoj. Osnovni cilj projekta je usklađivanje sektora hrane u srednjoj i istočnoj Europi s međunarodnim standardima, uz razvoj industrije koja podrazumijeva sigurnost, raznolikost, sofisticiranost proizvoda i njihovu visoku kvalitetu.

Jedan od načina provedbe projekta je i kroz prepoznavanje budućih ključnih tehnologija i novih poslovnih modela koji će promovirati kvalitetu i sigurnost u cijelom lancu hrane, a uz bolje korištenje znanosti, tehnologije i inovacija u donošenju poslovnih odluka. Kao ključne tehnologije odabrane su: *Ispitivanje, mjerenje i dijagnostičke tehnologije, Pakiranje hrane, Biotehnologija, IC-tehnologija i Ostale tehnologije.*

U okviru projekta provedena je anketa među stručnjacima iz odgovarajućih znanstvenih područja, u Republici Hrvatskoj (RH), a vezana za položaj navedenih tehnologija u svijetu i u RH. Anketa je obuhvatila predviđanje mogućnosti razvoja do 2020. godine te utjecaj svake od navedenih tehnologija na zapošljavanje, ekonomski rast, zdravlje potrošača, kvalitetu proizvoda i sigurnost hrane.

Rezultati ankete su pokazali da najviši stupanj razvoja od odabranih ključnih tehnologija u svijetu imaju *Ispitivanje, mjerenje i dijagnostika*, potom *Pakiranje hrane* (više od 45% ispitanika stavilo ih je u kategoriju prve industrijske primjene i široko korištenih tehnologija) te *Biotehnologija*, dok je *IC-tehnologija* jedina koja, prema mišljenju ispitanika, do sada nema primjenu u sektoru hrane. Isti je poredak tehnologija i u razvoju i primjeni na nacionalnom nivou, s tim da ispitanici naglašavaju da navedene tehnologije primjenjuju samo veliki sustavi koji svoje proizvode izvoze na zahtjevnija tržišta. Prema mišljenju većine ispitanika *IC-tehnologija* i *Nanotehnologija* se uopće ne primjenjuju u sektoru hrane u RH.

Prema mišljenju ispitanika najveći pozitivan utjecaj na sigurnost hrane ima *Ispitivanje, mjerenje i dijagnostičke tehnologije* te *Pakiranje hrane*. Na osnovi rezultata ankete niti jedna tehnologija nije prepoznata kao strateška tehnologija u Hrvatskoj, kako zbog stupnja ekonomskog razvoja (ne postojanja industrije na stupnju razvoja koji zahtijava korištenje odabranih tehnologija) tako i zbog još nedovoljnih ulaganja u razvoj znanosti i tehnološki razvoj. Međutim, prema mišljenjima ispitanika RH ima dovoljno potencijala (ljudskih i tehničkih) i političke, ekonomske i profesionalne volje da se slijede ti trendovi, tako da se uključi u razvoj i primjenu u vlastitoj proizvodnji a s ciljem povećanja konkurentnosti na globalnom tržištu.



PROMJENE KAKVOĆE SVJEŽE IZREZANIH KRIŠKI KRUŠAKA QUALITY CHANGES IN FRESH-CUT PEAR SLICES

Nela Nedić Tiban, Edgar Kralj i Vlasta Piližota

Prehrambeno-tehnološki fakultet, F. Kuhača 18/20, p.p. 709, 31 107 Osijek
nela.nedic@ptfos.hr

Cilj ovog rada bio je utvrditi uvjete za primjenu askorbinske kiseline, natrijevog heksametafosfata i kalcijevog klorida te njihovih kombinacija za sprječavanje posmeđivanja i održanje čvrstoće svježe izrezanih krušaka sorte *Passe Crassane*. Praćen je utjecaj obrade, potapanjem kriški krušaka u otopine odabranih spojeva, na boju i teksturu uzoraka tijekom skladištenja pri 4 °C. Mjerenje i praćenje promjene boje provedeno je primjenom tristimulusnog kolorimetra korištenjem $L^*a^*b^*$ sustava mjerenja boje. Otopine kojima su kruške bile obrađene imale su različit utjecaj na sprječavanje posmeđivanja. Najbolji rezultat u očuvanju boje postignut je obradom kriški krušaka sa kombinacijom 3 %-tne otopine askorbinske kiseline i 0.2 %-tne otopine kalcijevog klorida (u kontrolnom, neobrađenom uzorku nulti dan prosječne vrijednosti $L^*a^*b^*$ iznosile su $L^* 77.64$, $a^* -2.49$ i $b^* 13.20$ a osmi dan u obrađenim uzorcima prosječne vrijednosti su bile za $L^* 73.22$, $a^* -1.77$ i $b^* 18.03$). Rezultati istraživanja su pokazali znakovit pozitivan utjecaj obrade otopinama kalcijevog klorida na teksturu kriški krušaka, tijekom skladištenja pri 4 °C. Prosječne vrijednosti čvrstoće kriški neobrađenih krušaka, mjerenih teksturometrom, nulti dan iznosile su 112.36 g a nakon osam dana skladištenja pri 4 °C, vrijednost čvrstoće kriški krušaka u uzorcima obrađenim kombinacijom otopina 3 % AA + 0.2 % CaCl_2 bila je 77.79 g. Najbolju čvrstoću (97.04 g) nakon osam dana imale su kriške krušaka obrađene otopinom 0.2 % CaCl_2 .

Ključne riječi: kruške, kakvoća, enzimsko posmeđivanje, tekstura

Key words: pears, quality, enzymatic browning, texture

Literatura:

1. G. M. Sapers, R. L. Miller, J. Food Sci., 63 (2), 342-346, 1998.
2. J. R. Gorny, R. A. Cifuentes, B. Hess-Pierce, A. A. Kader, J. Food Sci., 65 (3), 541-544, 2000.
3. V. Piližota, G. M. Sapers, J. Food Sci., 69 (4), 140-143, 2004.



UNOS ŽELJEZA RAZLIČITIM VRSTAMA PEKARSKIH PROIZVODA IRON INTAKE BY DIFFERENT TYPES OF BAKERY PRODUCTS

Daniela Čačić Kenjeric, Ines Banjari, Milena L. Mandić,
Martina Nedeljko i Ana Glavaš

Prehrambeno-tehnološki fakultet, F. Kuhača 18, 31000 Osijek, Hrvatska,
daniela.kenjeric@ptfos.hr

Iron deficiency is the most common and widespread nutritional disorder in the world affecting more than 2 billion people (over 30% of population). It affects all age groups, and children and women in developing countries are at highest risk, but it is the only nutrient deficiency which is also significantly prevalent in industrialized countries. Recommendations for iron intake differ from 8 mg/day for males to 18 mg/day for females. Iron deficiency is a widespread public health problem associated with an increased risk of morbidity and mortality, and iron fortification (of appropriate food vehicles, such as flour, bread and other cereal products and milk-based powders, which are widely consumed) is one of the most costeffective interventions that can reduce its prevalence. According to Croatian Statistical Yearbook, the annual average consumption of bread and other bakery products for year 2006 was 79.78 kg per household member, what is 219 g of bread consumed daily. Iron in bread and other bakery product is non-haeme iron that has very low absorption level of only 10%. The aim of this study was to determine iron intake with consumption of different types of bakery products (bread and bakings). 20 samples of different bakery products, produced by large bakeries that cover most of Slavonija province market, were collected. A rapid spectroscopic method for iron determination in fortified and unfortified foods, developed by Kosse et al. was used. The results had shown that the most commonly consumed types of bakery have lowest levels of iron – semiwhite, white, brown and corn bread (0.65, 0.80, 0.64 and 0.84 µg/g or calculated on an average daily bakery consumption 0.14, 0.18, 0.14 and 0.18 mg, respectively). Two types of mixtures, Sovital and Graham, with combination of different wholegrain flours and oilseeds, had highest levels of iron, 2.54 µg/g or 0.56 mg per average daily bakery consumption, and 3.39 µg/g or 0.74 mg per average daily bakery consumption. Daily consumption of Sovital and Graham bakery products satisfies 3.1 – 9.3% of RDI, while commonly used bakery satisfies 1.8 – 2.3% of RDI. Comparing iron levels for the same types of bread, the same values were measured regardless of producer. Considering all the results we can conclude that the mixture receptures for the same bakery products were consistent. Combination of different wholegrain flours and oilseeds in mixtures resulted in higher levels of iron in such products, and therefore consumption of such bakery products should be encouraged.

Key words: iron deficiency, rapid spectroscopic method, bakery products, iron levels



SEKCIJA 4

MEDICINSKA BIOKEMIJA I

FARMACIJA

XII. Ružičkini dani – Vukovar – 18. i 19. rujna 2008.



DIZAJNIRANJE DOBIVANJA I MORFOLOŠKE KARAKTERISTIKE POLIMORFNE FORME 5-H- DIBENZ(b,f)AZEPIN-5-KARBOKSAMIDA DESIGNING SYNTHESIS AND MORPHOLOGICAL CHARACTERISTICS OF POLYMORPHIC FORM 5-H-DIBENZ(b,f)AZEPINE-5-CARBOXAMIDE

Majda Srabović¹, Božo Banjanin¹, Jozo Budimir², Melita Joldić¹,
Mirza Nuhanović³ i Šeherzada Hadžidedić³

¹Prirodno-matematički fakultet, Univerzitet u Tuzli, Univerzitetska 4, 75000 Tuzla, BiH; majda.boric@hotmail.com; bozo.banjanin@untz.ba; melita.joldic@untz.ba

²Tehnološki fakultet, Univerzitet u Tuzli, Univerzitetska 8, 75000 Tuzla, BiH
jozo.budimir@untz.ba

³Bosnalijek dd, Jukićeva 53, 71000 Sarajevo, BiH; mirzaN@bosnalijek.ba;
seherzada.h@bosnalijek.ba

5-H-DIBENZ(b,f)AZEPIN 5-KARBOKSAMID je farmaceutski aktivni spoj koji kristalizira u četiri različite polimorfne forme: C-monoklinska (forma IV), P-monoklinska (forma III), trigonalna (forma II) i triklnska (forma I). Pripada skupini antikonvulzanata koje koristimo u tretmanu epilepsije, dok njegovo specifično analgetičko djelovanje omogućava primjenu kod trigeminalne neuralgije.

Dizajniranje dobivanja poželjne polimorfne forme 5-H-dibenz(b,f)azepin 5-karboksamida podrazumjeva istraživanje polimorfizma što uključuje eksperimente kristalizacije i fizičko-hemijsku karakterizaciju dobivenih formi.

Cilj ovog rada bio je ispitivanje i iznalaženje uslova kristalizacije sirovog produkta 5-H-dibenz(b,f)azepin 5-karboksamida sa optimalnim rezultatima prinosa uz dobivanje poželjne polimorfne forme. U cilju izbjegavanja neželjenih promjena tokom sinteze veoma je važna identifikacija i karakterizacija njegovog polimorfnog ponašanja



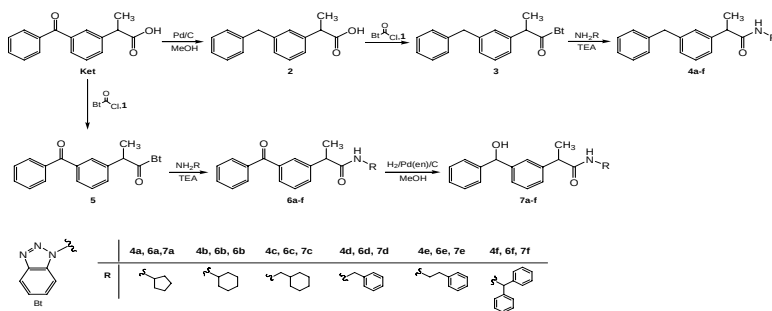
NOVI AMIDNI DERIVATI KETOPROFENA NOVEL KETOPROFEN AMIDE DERIVATIVES

Zrinka Rajić i Branka Zorc

Farmaceutsko-biokemijski fakultet Sveučilišta u Zagrebu, A. Kovačića 1,
10000 Zagreb, Hrvatska, bzbz@pharma.hr

Brojne eksperimentalne, epidemiološke i kliničke studije pokazale su da su nesteroidni protuupalni lijekovi (NSAID) i njihovi derivati obećavajući antitumorski lijekovi te se povezuju sa smanjenim rizikom od raka debelog crijeva, pluća, jetre i drugih tipova raka.^{1,2} Ketoprofen je poznati NSAID, ali njegov poluvijek života u plazmi je kratak. Amidi ketoprofena predstavljaju njegove prolijekeve s produljenim poluvijekom u plazmi te s potencijalno manje nuspojava.

Pripravljeni su novi amidi ketoprofena (**6a-f**), te njihovi potpuno reducirani (**4a-f**) i djelomično reducirani (**7a-f**) strukturni analozi. Iz ketoprofena je katalitičkim hidrogeniranjem uz 10% Pd/C u MeOH dobiven spoj **2**. **2** i ketoprofen su prevedeni u odgovarajuće benzotriazolide **3** i **5** reakcijom s kloridom 1-benzotriazol karboksilne kiseline (BtcCl, **1**).³ Benzotriazolidi **3** i **5** reakcijom nukleofilne supstitucije reagiraju s aminima, pri čemu nastaju odgovarajući amidi **4a-f** i **6a-f**. Amidi **6a-f** reducirani su u spojeve **7a-f**, uz katalizator 10% Pd(en)/C u MeOH.⁴



U daljnjem tijeku istraživanja bit će ispitano citostatsko djelovanje spojeva **4a-f**, **6a-f** i **7a-f**. Budući da su oni i potencijalni protuupalni lijekovi, bit će ispitana njihova sposobnost inhibicije lipooksigenaze, lipidne peroksidaze te njihov antioksidativni potencijal.

Literatura:

1. S. S. Husain, I. L. Szabo, et al., *Am. J. Gastroenterol.* **97** (2002) 542–553;
2. M. Kralj, S. Kapitanović, et al., *J. Cancer Res. Clin. Oncol.* **127** (2001) 173–179;
3. B. Zorc, S. Antolić, et al., *Acta Pharm.* **43** (1993) 127–133; [4] K. Hattori, H. Sajiki, et al., *Tetrahedron* **57** (2001) 4817–4824.



**PROCJENA ANTIOKSIDACIJSKE AKTIVNOSTI I
SPOSOBNOST INHIBICIJE ANTIKOLINESTEAZE
VODENOG EKSTRAKTA I ETERIČNOG ULJA
STOLISNIKA (*Achillea Millefolium* L.)
ANTIOXIDANT AND ANTICHOLINESTERASE
EVALUATION OF WATER EXTRACT AND
ESSENTIAL OIL FROM
MILEFOLIUM (*Achillea Millefolium* L.)**

Mila Jukić, Franko Burčul, Olivera Politeo i Mladen Miloš
Department of Biochemistry, Faculty of Chemical Technology, Teslina 10, 21000
Split, Croatia; mila@ktf-split.hr

The aim of the study was to investigate antioxidative and inhibitory properties on enzyme acetylcholinesterase (AChE) by millefolium (*Achillea Millefolium* L.) water extract and its essential oil. The chemical composition of the essential oil was identified using coupled system gas chromatography-mass spectrometry (GC-MS). The major components identified in the oil are bicyclic sesquiterpenes kamazulene and β -kariofilene.

Antioxidative activities of the plant water extract and its essential oil were analyzed using the 1,1-diphenyl-2-picrylhydrazyl radical scavenging method (DPPH) and Briggs-Rauscher (BR) reaction method. The plant water extract and its essential oil were also tested for AChE inhibitory activity using Ellman's colorimetric method. The results obtained using DPPH method showed that the plant water extract has better antioxidative properties in comparison to its essential oil. The measurement of the essential oil antioxidative activity based on BR reaction showed that this method is not suitable for lipophilic antioxidant. However, the results for the water extract showed that antioxidative activities are linearly dependent on antioxidant concentration. The maximum inhibition against AChE for essential oil was 27,4% at concentration of 0,8 mg/mL, and for the water extract 50% inhibition was reached at concentration of 55,78 mg/mL.

Ključne riječi: millefolium, antioxidation, anticholinesterase, DPPH, Ellman, Briggs-Rauscher



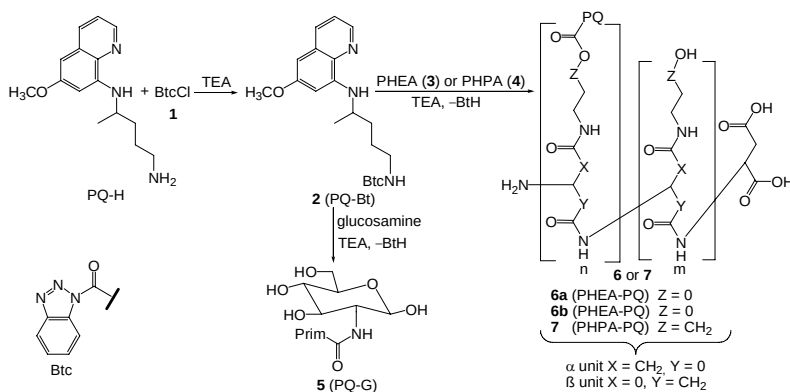
KONJUGATI PRIMAKINA: SINTEZA I ANTIMALARIJSKO DJELOVANJE PRIMAQUINE CONJUGATES: SYNTHESIS AND ANTIMALARIAL EVALUATION

Zrinka Rajić¹, Gabrijela Džimbeg¹, Branka Zorc¹, Ivana Perković¹,
 Prati Pal Singh² i Savita Singh²

¹ Faculty of Pharmacy and Biochemistry, University of Zagreb, A. Kovačića 1,
 10000 Zagreb, Croatia; bzbz@pharma.hr

² National Institute of Pharmaceutical Education and Research, Sector-67, Phase-X,
 S. A. S. Nagar-160 062, India; drppsingh2005@gmail.com

Primaquine (PQ) is the only available drug that is active against both the latent liver forms of the relapsing malaria caused by *Plasmodium vivax* and *P. ovale* and the gametocytes from all species of the parasite.¹ Its usefulness is offset by toxicity and metabolism to inactive metabolites. Modifications at the primary amino group protect PQ against the metabolic process and lead to the increase in the antimalarial activity.² Here we report the synthesis, characterization and antimalarial evaluations of the novel PQ conjugates with glucosamine (PQ-G, **5**) and two polyaspartamide polymers (PQ-PHEA, **6** and PQ-PHPA, **7**), which could be potentially useful prodrugs with increased solubility and prolonged activity.



PQ benzotriazolidine **2** was prepared by acylation of PQ base (PQ-H) with 1-benzotriazole carboxylic acid chloride (BtcCl, **1**). PQ-G, **5** was synthesized by aminolysis of the compound **2** with glucosamine,³ while polyaspartamide conjugates **6** and **7** were prepared from benzotriazolidine **2** and PHEA or PHPA. The conjugates differed in type of covalent bonding, length of spacer, molecular masses and drug-loading. The prepared conjugates **6** and **7** showed a significant blood-schizontocidal activity against *P. berghei* infection in Swiss mice.

- [1] P. Gomes et al., *Tetrahedron* **60** (2004) 5551–5562; [2] (a) A. Philip et al., *J. Med. Chem.* **31** (1988), 870–874; (b) M. Jain et al. *Bioorg. Med. Chem.* **12** (2004) 1003–1010. [3] G. Džimbeg et al., *Eur. J. Med. Chem.* **44** (2008) 1180–1187.



BIOKEMIJA MOKRAĆNIH I/ILI BUBREŽNIH KAMENACA BIOCHEMISTRY URINARY AND/OR KIDNEY STONES

Vesna Babić-Ivančić^{1,3}, Vatroslav Šerić²,
Antun Tucak³ i Maja Dutour Sikirić¹

¹Institut "Ruđer Bošković", Bijenička 54, Zagreb, Hrvatska,
ivancic@irb.hr; sikiric@irb.hr

²Odjel za medicinsku biokemiju, Klinička bolnica Osijek, J. Huttlera 4, Osijek,
seric.vatroslav@kbo.hr

³Medicinski fakultet, Sveučilište JJ Strossmayer Osijek, J. Huttlera 4, Osijek

Urolitijaza, unatoč dugogodišnjim opsežnim fizikalno-kemijskim i metaboličkim istraživanjima, kao i različitim pristupima, ostaje i dalje do kraja nerazjašnjen proces u organizmu čovjeka. Razlog je kompleksna priroda tog višesloženog procesa, a istraživanja koja se provode trebala bi pridonijeti rasvjetljavanju tog problema s naglaskom na efikasnijoj preventivi stvaranja kamenaca koji najčešće nastaje u uvjetima abnormalnog izlučivanja metaboličkih čimbenika rizika pojave urolitijaze.

U ovom radu u okviru metaboličke obrade mokraće određen je pH urina, kristalurija, te niz biokemijskih parametara u prvom jutarnjem urinu. Tako su određene koncentracije kalcija, magnezija, natrija, kalija, klorida, fosfata, urata, oksalata, citrata, kreatinina te glikozaminoglikana. Iz rezultata dobivenih za biokemijske parametre u urinu računati su stupanj prezasićenja urina kod kojeg se stvara kamenac, odnos između promovirajućih i inhibirajućih čimbenika stvaranja kamenaca kao i indeksi rizika za nastanak urolitijaze.



RUTINSKA KONTROLA KVALITETE PROPOLISA U PROIZVODNOM PROCESU RUTIN QUALITY CONTROL OF PROPOLIS IN THE PRODUCTION PROCESS

Zdenka Lalić, Mario Vujić i Andrija Lalić
APIPHARMA d.o.o., Jeronima Kavanjina 26, 10000 Zagreb, Hrvatska,
mario.vujic@apipharma.hr

Propolis se koristi kao sirovina za izradu proizvoda koji su zakonskim propisima svrstani u kategoriju dodataka prehrani i u kozmetiku s posebnom namjenom. Sastav propolisa je varijabilan, a ovisi o klimi, zemljopisnom položaju gdje se košnice nalaze, prevladavajućoj vegetaciji, kao i prisutnosti zagađivača okoline.

Za farmakološki učinak propolisa odgovoran je sadržaj flavonoida te je njihovo određivanje nužno kako bi se dobio kvalitetan proizvod. Farmaceutska literatura ne propisuje minimalne količine flavonoida koje bi podržavale očekivani učinak gotovog proizvoda.

Tvrtka Apipharma d.o.o. razvila je kolorimetrijsku metodu s aluminijevim kloridom za rutinsko određivanje flavonola galangina i quercetina koji su redovito zastupljeni u propolisu hrvatskog porijekla. Određen je minimalni postotak udjela ovih dviju komponenata koji opravdava zahtjeve kvalitete gotovog proizvoda prema upotrijebljenoj sirovini.

Mjerenje se provodi na etanolnim iscrpinama propolisa i iz dobivenih vrijednosti se izračuna udio flavonoida u sirovini propolisa (min 3-5 % prema galanginu i quercetinu) koja ulazi u proizvodni proces.

Ključne riječi: propolis, kontrola kvalitete, flavonoidi, flavonoli, galangin, quercetin, kolorimetrijska metoda, aluminijev klorid



UTJECAJ PREHRANE MASLINOVIM ULJEM NA KONCENTRACIJU METALA I UKUPNIH LIPIDA MOZGA MIŠA EFFECT OF DIETARY OLIVE OIL ON THE BRAIN TISSUE MINERAL CONCENTRATION AND TOTAL LIPID CONTENT IN THE MICE

Radojka Pantović¹, Leo Štefan¹, Melani Sigler¹,
Zlatko Ciganj² i Čedomila Milin¹

¹ Medicinski fakultet, Sveučilište u Rijeci, B. Branchetta 20,
HR-51000 Rijeka; prado@medri.hr

² INA d.d., Rafinerija nafte Rijeka, Urinj b.b., HR-51221 Kostrena

Lipidi su osnovni sastojak svih bioloških membrana, a zbog njihove specifične uloge i važnosti u mozgu, naša istraživanja usmjerena su ka identifikaciji i kvantitativnoj analizi lipida mozga, poglavito fosfolipida i masnih kiselina. Jetra je važan organ jer njezin rad omogućuje održavanje koncentracije nutrijenata u krvi potrebnih za rad mozga, mišića i ostalih tkiva. Jetra ima sposobnost regeneracije, a najznačajniji eksperimentalni model za proučavanje regeneracije jetre temelji se na kirurškom uklanjanju 1/3 jetre u miša (parcijalna hepatektomija, pHx). Proces regeneracije traje 5 do 7 dana.

U ovom radu prikazan je dio naših istraživanja: praćen je a) utjecaj prehrane kukuruznim i maslinovim uljem i b) utjecaj regeneracije jetre nakon operacije parcijalne hepatektomije (pHx) na koncentraciju metala i količinu ukupnih lipida u mozgu C57Bl miševa. Miševi su hranjeni u vremenskom periodu od tri tjedna standardnom hranom, hranom obogaćenom s 5% kukuruznog ulja, te hranom obogaćenom s 5% maslinovog ulja. Maslinovo i kukuruzno ulje visoko su nezasićena ulja, a glavna im je razlika u sadržaju mononezasićenih masnih kiselina. Prikazan je učinak maslinovoga ulja na a) koncentraciju biogenih metala (Zn, Ca, Mg, Fe) i b) maseni udio ukupnih lipida u mozgu intaktnih miševa (kontrola) i mozgu miševa s regenerirajućom jetrom. Cink, kalcij, magnezij i željezo esencijalni su oligoelementi s brojnim ulogama u biološkim procesima i enzimskim reakcijama. Za analizu metala uzorci su razčinjeni mikrovalnom digestijom. Mjerenja koncentracije metala provedena su primjenom spektroskopije induktivno spregnute plazme (ICP-AES).

Ukupini lipidi ekstrahirani su prema modificiranoj Folch-ovoj metodi. Tkivo mozga homogenizirano je u sistemu otapala kloroform:metanol (2:1 v/v) uz dodatak antioksidansa. Nakon ekstrakcije, organski je sloj uparen do suha i izvagan. Maseni udio ukupnih lipida određen je gravimetrijski.

Rezultati analize metala pokazuju da se koncentracija cinka u mozgu miša ne razlikuje značajno između skupina životinja hranjenih različitom prehranom, dok je



za kalcij nađen značajan pad vrijednosti u skupini hranjenoj uz dodatak 5 % maslinovog ulja prema kontrolnoj skupini.

Tijekom procesa regeneracije jetre u skupini hranjenoj standardnom hranom, nađen je značajni pad koncentracije kalcija u tkivu mozga miša nakon 24 sata, dok nakon 48 sati od parcijalne hepatektomije dolazi do značajnog porasta koncentracije kalcija u tkivu mozga miša.

Na koncentraciju magnezija i željeza prehrana maslinovim uljem nije značajno utjecala, kako u intaktnih tako i u parcijalno hepatektomiranih životinja (pHx). Rezultat određivanja ukupnih lipida pokazuje da je kod miševa hranjenih standardnom hranom kompenzacijski rast jetre nakon 12 sati značajno utjecao na smanjenje masenog udjela UL u tkivu mozga. Kod miševa hranjenih standardnom hranom obogaćenom maslinovim uljem nije primjećena značajna promjena u masenom udjelu ukupnih lipida mozga.

Prehrana različitim biljnim uljima utječe na maseni udio ukupnih lipida mozga miša. Primijećeno je značajno povećanje masenog udjela ukupnih lipida u miševa hranjenih maslinovim uljem 12 sati nakon pHx u odnosu na standardnu prehranu. Dobiveni rezultati doprinose razumijevanju promjena biokemijskih karakteristika membrane mozga u miševa na specifičnoj prehrani. Maslinovo ulje ima zaštitnu ulogu i protektivno djeluje na mozak.



SEKCIJA 5

ZAŠTITA OKOLIŠA



PRILOG ISPITIVANJU MOGUĆNOSTI PRIMJENE INDUSTRIJSKOG OTPADA U AGROTEHNIČKIM MJERAMA A CONTRIBUTION TO THE EXAMINATION OF APPLICATION POSSIBILITIES OF INDUSTRIAL WASTE IN THE AGROTECNICAL MEASURES

Una Sofilić, Vanda Mandić i Hana Skopal
Sveučilište u Zagrebu, Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije,
Marulićev trg 20, 10000 Zagreb, Hrvatska; unassk@gmail.com

Neodgovarajuće gospodarenje industrijskim otpadom ogleda se u ne sanitarnom načinu odlaganja otpada, niskom stupnju uporabe, zanemarivom udjelu tehnologija za obradu i/ili preradu otpada, nedostatnog nadzora nad njegovim tokovima i sl.

Na ovaj način se može okarakterizirati dosadašnje gospodarenje otpadom u svim industrijskim granama, što istovremeno ima za posljedicu štetan utjecaj na ljudsko zdravlje i okoliš, a predstavlja i ekonomski gubitak zbog malog iskorištenja materijalnog i energetskog potencijala nekih industrijskih otpada.

Nastali tehnološki otpad uglavnom sakupljaju sami proizvođači otpada, na svojim, uglavnom, neuređenim odlagalištima. Ovakva odlagališta su mnogobrojna na području Republike Hrvatske, a najčešće odlagani otpadi su troske, prašine, muljevi i slično, od kojih neki mogu biti opasni izvori onečišćenja okoliša.

U ovom radu su prikazani rezultati ispitivanja karakteristika neutralizacijskog mulja Željezare Sisak, koji je nastao kao otpadni materijal u postupku neutralizacije otpadne sulfatno kisele kupke korištene pri dekapiranju čeličnih cijevi prije vrućeg pocinčavanja.

Cilj ovog rada je bio unapređenje gospodarenja ovom vrstom neopasnog industrijskog otpada određivanjem njegovih svojstava i iznalaženjem mogućnosti njegove primjene u poljoprivredi. Na temelju utvrđenih fizikalno-kemijskih karakteristika, utvrđena je potencijalna mogućnost korištenja ovog otpadnog neutralizacijskog mulja u agrotehničkim mjerama za kalcinaciju poljoprivrednog tla. Na ovaj način bi se iskoristile vrijedne sastojine ovog otpada i istovremeno zaustavilo njegovo nekontrolirano nagomilavanje u prirodi.

Ključne riječi: industrijski otpad, karakterizacija, agrotehničke mjere, poljoprivreda



USPJEŠNOST UKLANJANJA ARSENA PRIMJENOM RAZLIČITIH KOAGULANATA EFFICIENCY OF ARSENIC REMOVAL FROM WATER USING DIFFERENT COAGULANT

Mario Jakopec, Angelina Grgić,
Jelena Vešligaj Turkalj i Željka Romić
Vodovod Osijek d.o.o. Poljski put 1, 31000 Osijek, Hrvatska,
zeljka.romic@vodovod.com

Crpilište "Vinogradi" nalazi se zapadno od grada Osijeka i obuhvaća 18 bunara. Podzemna voda crpilišta "Vinogradi" je zaštićena od vanjskog zagađenja i njen sastav, odnosno kvaliteta, uzrokovana je geološkim uvjetima vodonosnika.

Po svojim mikrobiološkim svojstvima i po većini fizikalno-kemijskih svojstava ova voda odgovara zakonskim propisima za pitku vodu. Međutim, po sadržaju arsena prelazi dopuštene koncentracije propisane Pravilnikom o zdravstvenoj ispravnosti vode za piće. Tehnološki postupak koji se trenutno primjenjuje u Pogonu za proizvodnju pitke vode Vodovod Osijek d.o.o. temelji se na adsorpciji arsena na željezo (III) hidroksid i koagulaciji s željezovim kloridom, uz prethodnu oksidaciju s KMnO_4 . Primjena tehnologije uklanjanja arsena ovisi o ispunjavanju slijedećih uvjeta: operacije koje se provode moraju biti jednostavne, učinkovite, bezopasne i ekonomski prihvatljive, a koncentracija rezidualnog arsena nakon primjene odabrane tehnologije mora biti u granicama propisanim Pravilnikom o zdravstvenoj ispravnosti vode za piće. S obzirom da postojeći tehnološki postupak ne snižava koncentraciju rezidualnog arsena ispod MDK potrebno je pronaći rješenje za njegovo poboljšano uklanjanje.

Cilj rada je ispitati uspješnost uklanjanja arsena iz podzemnih voda primjenom različitih koagulanata (željezo klorid, aluminijev sulfat, alpaklar, titanov koagulant) u različitim koncentracijama.

Literatura:

1. M. Habuda-Stanić, M. Kuleš, Arsen u vodi za piće. Kem. Ind. 51 (2002) 337-342
2. Narodne novine: Pravilnik o zdravstvenoj ispravnosti vode za piće, Službeni list Republike Hrvatske, No 47/08, 2008
3. M. Habuda-Stanić, M. Kuleš, B. Kalajdžić, Ž. Romić, Quality of groundwater in eastern Croatia. The problem of arsenic pollution, Desalination 210 (2007) 157-162



TEHNOLOGIJA OBRADE POVRŠINSKE I PODZEMNE VODE U OSJEČKOM VODOVODU TECHNOLOGY OF PROCESSING SURFACE AND UNDERGROUND WATER IN OSIJEK WATERWORKS

Dubravko Pichler i Željka Romić

Vodovod Osijek d.o.o. Poljski put 1, 31000 Osijek, Hrvatska,
zeljka.romic@vodovod.com

Kako bismo se približili europskim standardima i našim potrošačima pružili kvalitetu vode kakvu zaslužuju u «VODOVOD-OSIJEK»-u d.o.o. provodimo ispitivanja primjene tehnologija na ekološkim principima obrade vode sa minimalnim dodavanjima kemikalija za obradu vode za piće što je i cilj ovog rada. Vodoopskrbni sustav Grada Osijeka danas je niz objekata povezanih u složeni sustav od 18 zdenaca na crpilištu Vinogradi, pogona za proizvodnju vode za piće na tri paralelne linije sa 22 filterska polja, četiri vodospreme i oko 500 km vodoopskrbne mreže za 150 000 potrošača.

Kao izvor vodoopskrbe koristi se podzemna voda, iako u smjeru razvoja i proširenja u planu je i korištenje vode rijeke Drave kao drugog izvorišta. Upravo u svrhu što racionalnije obrade podzemne i površinske vode provodili smo laboratorijska, a kasnije i “pilot” ispitivanja u pogonu za proizvodnju vode.

Rezultati laboratorijskih istraživanja potvrđeni su u pogonskim uvjetima, te se zaključuje da je zajednički proces obrade površinske i podzemne vode:

- kvalitetniji glede uklanjanja arsena iz podzemne vode
- superiorna kakvoća dobivene pitke vode
- poluči se voda manje tvrdoće (4-60 dH) u odnosu na bunarsku i bez dodavanja kemikalija za omekšavanje vode
- voda koja se distribuira u vodoopskrbnu mrežu ima manje vrijednosti za boju (4-5 ° PtCo skale)
- poboljšava se organoleptika vode za piće
- racionalizacija glede korištenja kemikalija za obradu vode,
- otpad koji nastaje pri proizvodnji vode može slobodno da se distribuira u kolektor bez obrade (smanjenje troškova muljne stanice)

Ključne riječi: površinska voda, podzemna voda, tehnologija vode, kemikalije za obradu vode, arsen



ODREĐIVANJE RADIOAKTIVNOSTI SVINJSKOG MESA I KOSTIJU U SLAVONIJI DETERMINATION OF RADIOACTIVITY IN PORK MEAT AND BONES IN SLAVONIA REGION

Manda Maračić i Gordana Marović

Institut za medicinska istraživanja i medicinu rada

Jedinica za zaštitu od zračenja, Ksaverska cesta 2, HR-10000 Zagreb

mmaracic@imi.hr

Radioaktivne tvari prisutne u okolišu nastaju prirodnim procesima ili su posljedica ljudske djelatnosti. Kontaminacija životne sredine umjetno stvorenim radionuklidima, tj. fizijskim produktima, a time i kontaminacija ciklusa animalne proizvodnje događa se već nekoliko desetljeća.

Zagađenje okoliša fizijskim produktima datira od vremena intenzivnih eksperimenata nuklearnim oružjem u periodu 1954.-1958. godine te 1961.-1962. godine. Obaranje radioaktivnih oborina (*fallout*) iz viših slojeva stratosfere na površinu Zemlje i danas je put kojim fizijski radionuklidi dopijevaju u čovjeka i njegovu okolinu. Nuklearna nesreća u Čornobilju povećala je količinu radioaktivnosti samo u nižim slojevima atmosfere u području "perjanica" radioaktivnih oblaka iz oštećenog nuklearnog reaktora i predstavlja samo "lokalno" povećanje radioaktivnosti i to te 1986. godine i nekoliko sljedećih.

Danas, kontaminaciju okoliša dugoživućim fizijskim radionuklidima čine uglavnom ^{90}Sr ($T_{1/2} = 28$ god.) i ^{137}Cs ($T_{1/2} = 30$ god.). Stroncij se zbog kemijske sličnosti kalciju nakuplja u kostima životinja, a cezij zbog kemijske sličnosti kaliju u mesu. Akumulacija ^{90}Sr najintenzivnija je u dugim kostima mlađih životinja, dok je kod starijih minimalna, budući da se duge kosti najbrže kalcificiraju i kasnije prelaze u ionski neizmjenjivu formu.

U radu je prikazan dio sustavnih radioloških istraživanja koja Jedinica za zaštitu od zračenja Instituta za medicinska istraživanja i medicinu rada provodi na području Republike Hrvatske od 1959. godine. Predočeni su rezultati analiziranih kostiju i mesa svinja na području Slavonije u periodu 1995.-2006. godine. Maksimalna izmjerena koncentracija aktivnosti ^{90}Sr u kostima bila je 1998. godine i iznosila je $6,39 \text{ Bqkg}^{-1}$, a minimalna od $0,67 \text{ Bqkg}^{-1}$ 2003. godine. S druge strane, maksimalna vrijednost koncentracije aktivnosti ^{137}Cs izmjerena je 2005. godine, iznosila je $0,24 \text{ Bqkg}^{-1}$, a minimalna je 2004. godine iznosila $0,06 \text{ Bqkg}^{-1}$.



PRIMJENA NOVIH MATERIJALA U PRERADI OVČJEG KRZNA THE APPLICATION OF NEW MATERIALS IN PROCESSING OF SHEEP FUR

Spomenka Kovač¹, Ivan Štefanić² i Jadranka Akalović³

¹ Prehrambeno tehnološki fakultet Osijek, Kuhačeva 18, Osijek,
spomenka.kovac@ptfos.hr

² Poljoprivredni fakultet Osijek, Trg Sv. Trojstva 3, Osijek,
istefanic@tera.hr

³ Tehnologijsko razvojni centar, Gajev trg 6, Osijek,
pro.nova.doo@zg.htnet.hr

U modernom industrijaliziranom društvu važno mjesto zauzima odgovornost za aktivnu zaštitu okoliša. Propisane granične vrijednosti onečišćenja vode, zraka, krutog otpada i drugih čimbenika postavljaju visoke zahtjeve na proizvode i primijenjenu tehnologiju. Stoga, zaštita okoliša u modernoj i budućnosti orijentiranoj preradi kože predstavlja veliki izazov i za kemijsku industriju koja proizvodi pomoćne materijale za preradu kože.

Pripremni radovi i štavljenje kože uzrokuju veliku količinu krutoga otpada i opterećenje otpadnih voda. Poseban problem predstavljaju kromosome soli.

U ovom je istraživanju razvijen tehnološki postupak za dobivanje perivoga krzna, novoga proizvoda koji se odlikuje boljim svojstvima od proizvoda trenutno dostupnih na tržištu. Osim toga, utvrđen je i postupak štavljenja bez kroma, što omogućuje proizvodnju ekološki prihvatljivog materijala. U tom novom načinu štavljenja rabi se smjesa aldehida i prirodnoga polimera, čime se osigurava proštavljenost kože kroz presjek. Primjena novih materijala i načina štave omogućuje proizvodnju tzv. "chrom free" ovčjeg krzna, koje se može koristiti kao "medicinsko krzno", osobito pogodno za antidekubitalne podloge. Za pripravu ovoga krzna korištena je koža ekološki uzgojenih ovaca.

Istraživanja su provedena u sklopu tehnologijskoga projekta TP – 07 / 0120-01.



SORPCIJSKE KARAKTERISTIKE ORGANSKIH TVARI PODZEMNE VODE VODOOPSKRBNOG SUSTAVA GRADA OSIJEKA SORPTION CHARACTERISTICS OF ORGANIC MATTER FROM GROUNDWATER OF TOWN OSIJEK WATER-SUPPLY SYSTEM

Mirna Habuda-Stanić¹, Brankica Kalajdžić¹, Mirko Kuleš¹, Željka Romić², Mario Šiljeg³, Ivana Maričević¹ i Marijeta Mraz¹

¹ Prehrambeno-tehnološki fakultet, F. Kuhača 18, Osijek,
mirna.habuda-stanic@ptfos.hr

² "Vodovod" d.d. Osijek, Poljski put 1, Osijek; zeljka.romic@vodovod.com

³ Vodotehnika d.d., Koturaška 49, Zagreb; mario.siljeg@vodotehnika.hr

Organske tvari redoviti su sastojak prirodnih voda uslijed geološkog sastava tla ili kao posljedica antropološkog djelovanja. Povećane koncentracije organskih tvari u vodi sve su naglašeniji svjetski problem današnjice jer mnogobojne studije potvrđuju da organske tvari u vodi sudjeluju u nizu kemijskih reakcija, pri čemu se najčešće spominju kancerogeni trihalogenmetani. Stoga novi trendovi u preradi vode za piće podrazumijevaju obradu vode filtrima od aktivnog ugljena ili se aktivni ugljen dozira u kombinaciji sa drugim kemikalijama u procesu prerade vode u cilju uklanjanja organskih tvari.

Podzemna voda osnovna je sirovina u procesu prerade vode za piće grada Osijeka. Kemijski sastav karakterizira nizak sadržaj kisika, povećane koncentracije plinovitih komponenti, te željeza, mangana, arsena i organskih tvari, a uslijed dezinfekcije klorom, postoji značajan potencijal stvaranja trihalogenmetana.

U ovom radu ispitane su i uspoređene adsorpcijske karakteristike organskih tvari iz podzemne vode grada Osijeka na različitim vrstama aktivnog ugljena: Norit Row 0,8 Supra, Norit SA Super, Cullar D, Silcarbon K 835 i Hidraffyn 30 N. Adsorpcijske karakteristike organskih tvari iz aerirane podzemne vode određene su praćenjem UV-apsorpcije pri 254 nm nakon 15, 30, 60, 120, 180 i 240 minuta pri koncentraciji adsorbensa od 0,1 g/L, a adsorpcijski kapaciteti mjereni su nakon 120 minuta pri različitim koncentracijama aktivnog ugljena (0,05, 0,1, 0,5, 0,7, 1,0, 2,0 g/L) i prirodnoj pH vrijednosti. i promjenom pH vrijednosti u rasponu od pH 4 - 9. Promjene su određene pri temperaturi od 25°C i izražene Freudlichovom adsorpcijskom konstantom.

1. V.L. Snoeyink, R.S. Summers: Adsorption of organic compounds. *Water Quality and Treatment*, R.D. Letterman (ur.), McGraw-Hill, Inc., New York, 1999.
2. Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater, 20th Edition, American Public Health Association, 1999.



UTJECAJ KEMIJSKOG SASTAVA TLA NA SADRŽAJ TEŠKIH METALA (Pb, Cu i Zn) NA PODRUČJU GRADA TUZLE INFLUENCE OF CHEMICAL PROPERTIES TUZLA'S AREA SOIL ON HEAVY METALS CONTENT (Pb, Cu and Zn)

Benjamin Ćatović¹, Aida Crnkić¹, Aldina Kesić¹,
Munira Mazalović¹ i Snežana Mićević²

¹Prirodno-matematički fakultet, Univerzitet u Tuzli, Univerzitetska 4, 75300, Tuzla, BiH
benjamin.catovic@untz.ba, aida.crnkic@untz.ba, aldina.kesic@untz.ba,
munira.mazalovic@untz.ba,

²Rudarsko geološko građevinski fakultet, Univerzitet u Tuzli, Univerzitetska 4,
75300, Tuzla, BiH; snezana.micevic@untz.ba

Tlo Tuzlanske regije u periodu poslijeratnog revitaliziranja industrije izloženo je čestim incidentnim stanjima i kontinuiranom, nekontrolisanom unosu polutanata, posebno teških metala. Tlo ima ograničen kapacitet za prijem i zadržavanje teških metala, koji zavisi od pH vrijednosti, sadržaja organske materije zatim sadržaja Fe₂O₃, SiO₂, MnO kao i brojnih drugih konstituenata. U ovom radu ispitivan je utjecaj kemijskog sastava tla na sadržaj teških metala (Pb, Cu i Zn) u tlu na području grada Tuzle. Ispitivanja su izvršena na uzorcima tla urbanog i ruralnog dijela Tuzle. Određivanja sadržaja teških metala (Pb, Cu i Zn) izvršeno je na atomskom apsorpcionom spektrofotometru (AAS metoda).

Od pH vrijednosti velikim dijelom ovisi i sadržaj teških metala. Sa porastom pH vrijednosti raste i sadržaj teških metala u tlu. Teški metali se ubrajaju u kationogene elemente koji obično migriraju u kationskoj formi. Njihova pokretljivost u alkalnom tlu se smanjuje što vodi povećanju sadržaja teških metala u tlu.

Može se uočiti da na većini lokaliteta sa povišenjem sadržaja organske materije raste i sadržaj teških metala. Na urbanom području najveći sadržaj je uočen za Zn, zatim za Cu dok je najmanji za Pb, dok je u ruralnom području situacija nešto drugačija, tj. najveći sadržaji su uočeni za Cu. Organska materija predstavlja sredinu sa brojnim specifičnim mjestima vezivanja, što je posebno karakteristično za Cu jer se on čvrsto veže za nju i na taj način se smanjuje njegova dostupnost biljkama. Sadržaj Cu i Pb korespondiraju sadržaju Fe₂O₃ uz manja odstupanja, jer Fe-oksidi imaju izražen afinitet za bakar. Porastom sadržaja SiO₂ raste i sadržaj teških metala u tlu što posebno vrijedi za Cu i Zn. Povećanjem sadržaja MnO u tlu sadržaj Cu i Zn raste, tj. prisustvo MnO proporcionalno povećava adsorpciju bakra. Mn-oksidi imaju posebno visoku selektivnost prema bakru jer su Mn-oksidi glavni mineralni sastojci u specifičnoj adsorpciji bakra u tlu.



KAFILERIJE KAO KLJUČAN ČIMBENIK U OČUVANJU ZAŠTITE OKOLIŠA RENDERING PLANTS AS KEY FACTOR IN ENVIRONMENT PROTECTION

Sanja Kalambura¹ i Ana Špehar²

¹Veleučilište Velika Gorica, Zagrebačka 5A, 10 410 Velika Gorica, Hrvatska,
sanja.kalambura@vvg.hr

² Agroproteinka d.d., Strojarska cesta 11, 10 361 Sesvetski Kraljevec, Hrvatska,
ana@agroproteinka.hr

Kafilerije su pogoni za toplinsku preradu životinjskih nusproizvoda i otpada koji nastaje prilikom klanja, rasijecanja i prerade svih vrsta mesa, kod ugibanja stoke na farmama, domaćinstvima i sl. Tehnološki, kafilerije su postrojenja u kojima se odvija postupak kuhanja životinjskih nusproizvoda na visokim temperaturama u kotlovima odnosno "sterilizatorima" pri temperaturi 20 min, 133 °C tlak 3 bara i veličini čestice 5 cm. Proces je podijeljen na tri faze: zagrijavanje i sterilizacija sirovine, izdvajanje masti te sušenje i mljevenje dobivenih proizvoda.

Ekološka opravdanost objekata za toplinsku preradu otpada životinjskog podrijetla, kafilerija, prvenstveno proizlazi iz planiranog i organiziranog pristupa skupljanju otpada životinjskog podrijetla, sigurnom prevoženju, a zatim selektivnom uskladištenju i hlađenju u sabiralištima, te otpremi za toplinsku preradu. Uz samu kafilerijsku obradu veže se nekoliko kritičnih točaka koje mogu negativno utjecati na okoliš ako se sustavno ne rješavaju. Današnjim modernim tehnologijama pročišćavanja otpadnih voda kao i pročišćavanja otpadnog zraka u biofilterima negativan utjecaj kafilerijskih pogona smanjen je na minimum.

U radu će biti dan prikaz tehnologije moderne kafilerije otvorenog tipa Agroproteinke d.d. koja svojim kapacitetima zadovoljava potrebe Republike Hrvatske, a ujedno daje ogledni primjer održivog gospodarenja okolišem.



IN MEMORIAM

XII. Ružičkini dani – Vukovar – 18. i 19. rujna 2008.



Akademik prof. dr. DRAGUTIN FLEŠ
(1921.-2005.)

"Akademiku Dragutinu Flešu s dubokim poštovanjem"

Vlasta Piližota i Sibila Jelaska

Akademik Dragutin Fleš rodio se 1. kolovoza 1921. godine u Vukovaru. Osnovnu školu i realnu gimnaziju završio je u Zemunu, a 1941. godine upisao se na Kemijski odjel Tehničkoga fakulteta Sveučilišta u Zagrebu na kojem je diplomao 1946. godine (diplomski rad: Priprema ionskih izmjenjivača na osnovi huminskih kiselina iz mrkih ugljena") uz paralelan rad u kemijskom laboratoriju Gradske električne centrale u Zagrebu (od 1943. godine). Iste godine zaposlio se u "Plivi" - tvornici lijekova u Zagrebu, u Odjelu za proizvodnju kemoterapeutika na proizvodnji Nearsefenamina – Salvarzan). Radio je na sintezi i stereokemiji arsenskih spojeva pod vodstvom ing. Nikole Muića, istaknutog stručnjaka za područje metaloorganskih spojeva, posebno arsenovih i kadmijevih spojeva.

U razdoblju od 1948 – 1950. godine objavio je s ing. Muićem veći broj radova u "Acta Medica Iugoslavica", časopisu koji je u to vrijeme tiskao radove samo na stranim jezicima. U dva rada opisana su antibakterijska svojstva derivata pirola i tuberkulostatske aktivnosti pirolazofenilarsonske kiseline *in vitro*. Istraživanja tuberkulostatskog djelovanja pirolazofenilarsonskih kiselina provedena su prije otkrića *streptomycina*.

Doktorirao je pod nadzorom profesora Krešimira Balenovića 1952. godine na Prirodoslovno-matematičkom fakultetu Sveučilišta u Zagrebu, iz područja sumporovih optički aktivnih β -aminokiselina.

Godine 1950. kao član Foreign Student Summer Project (FSSP), boravio je na prestižnom sveučilištu Massachusetts Institute of Technology (MIT) u Cambridgeu, Mass., SAD, zahvaljujući objavljenim radovima i preporuci prof. Rikarda Podhorskog. Bio je jedan od 71. stipendiste iz 25 zemalja. Došavši na MIT zapazio je da je ime prof. Podhorskog dobro poznato i da se često spominje zagrebačka škola "of unit processes". Osoba koja je također bila često spominjana bio je prof. Franjo Bošnjaković, čija je knjiga "Osnovi termodinamike" bila prevedena na engleski jezik



pod nazivom "Introduction to Thermodynamics" i služila kao udžbenik za studente na MIT-u. Akademsku godinu 1952./53. provodi također na MIT-u, na poslijedoktorskom studiju kod profesora Nicholasa A. Milasa (nositelja osnovnih patenata za industrijsku proizvodnju A-vitamina), gdje postiže vrlo zapažene rezultate na sintezi i strukturi poliena (radio je na zadnjim fazama totalne sinteze β -karotena).

Ime o kojem se puno govorilo među organskim kemičarima bio je prof. "Ruzika" kako su na MIT-u izgovarali ime našeg slavnog Nobelovca Lavoslava (Leopolda) Ružičke. Bili su iznenađeni kada su saznali da je podrijetlom Hrvat, rođen u Vukovaru i da je svoje Nobelovsko predavanje održao u Zagrebu, a ne u Stockholmu ili Zürichu.

Osim spomenutih imena bilo je i mnogo drugih hrvatskih znanstvenika o kojima se na MIT-u govorilo s poštovanjem, kao npr. Andrija Mohorovičić (čija je slika visila na odjelu za seizmologiju i ispod koje je pisalo Andrija Mohorovičić 1857 – 1936, otkrivač Moho diskontinuiteta), pa Nikola Tesla, Vladimir Prelog, Franjo Hanaman i drugi.

God. 1957./58. boravio je, kao stipendist *Alfred P. Sloan Foundation*, na University of Illinois, Urbana, Ill, SAD, u laboratoriju profesora Rogera Adamsa, gdje je radio na katalitičkim reakcijama i apsolutnoj konfiguraciji *Senecio* alkaloida.

Cijeli svoj radni vijek akademik Dragutin Fleš proveo je u gospodarstvu, u hrvatskoj kemijskoj industriji. Radio je u Plivi (1946.-1958.), OKI-u (1958.-1967.) i INA-i (1967.-1985.), gdje je radio kao pogonski inženjer, direktor istraživanja, i član poslovnog odbora Razvoja i istraživanja INE-Industrije nafte, te savjetnik sve do umirovljenja 1985. god.

Godine 1975. izabran je za naslovnoga redovitog profesora na Prirodoslovno-matematičkom fakultetu Sveučilišta u Zagrebu, gdje je održavao nastavu iz predmeta *Stereokemija organskih spojeva*, te na poslijediplomskom studiju. Bio je jedan od osnivača i zapaženi nastavnik poslijediplomskoga studija makromolekulskih znanosti na Sveučilištu u Zagrebu.

Za izvanrednog člana Hrvatske akademije znanosti i umjetnosti izabran je 1981., za redovitog člana 1992. godine, a od 1997. kada je utemeljen Razred za tehničke znanosti bio je prvi tajnik tog Razreda.

Društvo plastičara i gumaraca izabralo ga je za počasnoga člana 1983., što je potvrdila i Skupština Društva za plastiku i gumu 2000.

Godine 1998. izabran je za počasnog člana Hrvatske akademije tehničkih znanosti. Akademik Fleš bio je vrlo uspješan znanstvenik i nastavnik. Objavio je više od 200 znanstvenih radova koji se citiraju u sekundarnim i signalnim publikacijama, od čega 100 publikacija citira SCI, oko 70 stručnih i preglednih radova, 31 patent, te približno 100 članaka objavljenih u zbornicima međunarodnih i domaćih znanstvenih i stručnih skupova. Bio je stalni suradnik Hrvatskoga leksikografskog zavoda Miroslav Krleža, posebice za područje polimera i petrokemije. Bio je voditelj 13 doktorskih disertacija i 14 magistarskih radova. Bio je član uredništva velikog broja svjetskih i domaćih znanstvenih časopisa. Kao glavni urednik uredio je dva godišta (1986. i 1987.) časopisa *Polimeri*. Sa svojim suradnicima održao je velik broj plenarnih i sekcijских predavanja, posebice na simpozijima IUPAC-u u Madridu, Budimpešti, Mainzu, Helsinkiju, Strassbourgu, Parisu, Louvenu,



Bruxellesu i Amherstu. Godine 1977. imao je uvodno predavanje o alternirajućim kopolimerima na Gordon Conference u New Londonu, NH, SAD. Sudjelovao je na međunarodnim skupovima o razvoju petrokemije u Bagdadu i Abu Dhabiju.

Kao gostujući profesor boravio je 1977. na Johannes Gutenberg Universitatu u Mainzu, Njemačka, a 1984. na University of Massachusetts, Department of Polymer Science and Engineering, Amherst, SAD. Sudjelovao je kao nastavnik na Ljetnoj školi o optički aktivnim polimerima u Forge-les-Eauxu u Francuskoj (1975.), te na Ljetnim školama o polimerima NATO Institute of Science, Tirrenia, Italija (1980., 1982.).

Akademik Fleš bio je otvoren za suradnju i povezivanje naših istraživača s najrazvijenijim istraživačkim središtima u svijetu. Bio je inicijator, voditelj i organizator svjetski poznatih ljetnih škola o polimerima u Dubrovniku (šest međunarodnih ljetnih škola o polimerima) na kojima su učestvovali najpoznatiji znanstvenici i stručnjaci iz cijeloga svijeta i programa u UNDP-UNIDO Development of New Materials Based on Polymer Blends and Composites (Zagreb, 1988., 1989., 1990.). Zahvaljujući njegovom poznanstvu zaslužan je što je velik broj svjetski poznatih znanstvenika posjetio Hrvatsku i održao predavanja na znanstvenim skupovima u Hrvatskoj akademiji znanosti i umjetnosti, u Hrvatskom društvu kemijskih inženjera i tehnologa i drugdje. Među njima treba posebno istknuti nobelovca P. Floryja, profesore O. Vogla, F. E. Karasza i R. C. Schulza (koji je dopisni član Hrvatske akademije znanosti i umjetnosti).

Istraživačka područja akademika Fleša po kojima je postao prepoznatljiv u svijetu znanosti ponajprije su stereospecifične organske reakcije, te sinteza, karakterizacija i primjena makromolekulskih spojeva. Trajno je nastojao djelovati u usmjeravanju razvoja petrokemijske industrije i makromolekulskih znanosti u Hrvatskoj. Bio je zainteresiran za oplemenjivanje sporednih proizvoda bazne petrokemijske industrije i razvoj zaštićenih postupaka za njihovu tržišnu primjenu, za proučavanje sinteze i karakterizacije optički aktivnih polimera, sintezu alternirajućih kopolimera priređenih participacijom kompleksa koji nastaju prijenosom naboja.

Suradnja akademika Fleša i akademika Krešimira Balenovića na Prirodoslovno-matematičkom fakultetu Sveučilišta u Zagrebu započela je 1970. na sintezi beta-aminokiselina koje sadrže sumpor. Objavljeni rezultati dobiveni u tim istraživanjima povezali su ta dva znanstvenika s vodećim svjetskim središtima u području organske kemije.

Godine 1958., akademik Fleš imenovan je za direktora novoutemeljenoga istraživačkog instituta Organske kemijske industrije (OKI) u Zagrebu (ne napuštajući "Plivu"), u kojem je organizirao njegovu izgradnju kao kontrolno-analitičkog servisa, poluindustrijske stanice za razvoj petrokemijskih i naftnih kemijskih procesa, servisa za preradbu polimernih materijala. Puštanje pogona OKI-ja u rad službeno je objavljeno 3. prosinca 1963. godine, kada je započeo i rad Instituta za istraživanje i razvoj.

Osim unapređenja licenciranih tehnoloških postupaka, akademik Dragutin Fleš usmjerio je znanstvenu aktivnost na zapaženo istraživanje i razvoj novih polimernih materijala, posebice na osnovi amida, supstituiranih butadiena i stirena, propiotiolaktiona i dr. Iz tog područja objavio je velik broj radova i postavio vlastiti mehanizam alternirajućih kopolimerizacija.



Sažeti pregled najvažnijih znanstvenih i razvojnih postignuća akademika Fleša je kako slijedi:

1. Spektroskopski i toksikološki dokazi *cis*- i *trans*-izomera 3,3'-diamino-4,4'-dihidroksi arsenobenzena,
2. Potpuna sinteza β -karotena i 15,15'-dihidroksi- β -karotena,
3. Sintaza optički aktivnih L- β -aminokiselina, dipeptida i tripeptida koji sadrže sumpor,
4. Konfiguracija L-nor-pseudo-efedrina, kloramfenikola i β -propiotiolaktona,
5. Konfiguracija C₁ i C₈-atoma pirolizidinskog dijela *Senecio* alkaloida,
6. Sudjelovanje u razvoju petrokemijske industrije posebno u razvoju makromolekulskih znanosti u Hrvatskoj,
7. Oplemenjivanje nusprodukata bazne petrokemijske industrije i razvoj zaštićenih postupaka za njihovu tržišnu primjenu,
8. Studij sinteze i karakterizacije optički aktivnih polimera,
9. Sintaza alternirajućih kopolimera priređenih participacijom kompleksa koji nastaju prijenosom naboja (CT-kompleksi).

Akademik Dragutin Fleš uvijek je isticao ulogu svojih učitelja i brojnih suradnika čije je doprinose svom cjelokupnom znanstvenom i stručnom opusu pripisivao zajedničkom uspjehu. Posebno se ponosio velikim brojem svojih suradnika od kojih su danas brojni istaknuti znanstvenici u mnogim vodećim institucijama u svijetu i u Hrvatskoj.

Radio je do kraja života. Posljednjih godina na polimernim sustavima kojima se tijekom reakcije polimerizacije utiskuju praznine podešenih izmjera.

Za znanstvena postignuća akademik Dragutin Fleš primio je brojna priznanja i nagrade od kojih treba spomenuti Republičku nagradu Ruđer Bošković, Republičku nagradu tehničke kulture za značajnu inventivnu djelatnost, Republičku nagradu za životno djelo, Orden rada sa zlatnim vijencem, počasno članstvo Akademije tehničkih znanosti, te brojna druga počasna članstva i priznanja.

S akademikom Dragutinom Flešom bilo je ugodno surađivati i družiti se. Bio je tolerantna osoba, ugodna ponašanja i plemenit, pun razumijevanja za čovjeka i njegove potrebe i poteškoće.

Za održavanje i uspjeh skupova "Ružičkini dani" bio je jako zainteresiran i svesrdno je poticao skupljanje svih podataka u vezi održavanja ovih skupova (publikacije, događanja, znamenite osobe, i dr.) kao i njihovo snimanje na elektronske nosače i na taj način bili sačuvani za učesnike budućih skupova a i za širu znanstvenu i stručnu zajednicu.

Odlaskom akademika Dragutina Fleša Hrvatska akademija znanosti i umjetnosti, njezin Razred za tehničke znanosti, kao i cijela Hrvatska a možemo reći i svjetska zajednica izgubili su istaknutog člana, znanstvenika i prijatelja.

Svibanj 2008.



AUTORSKO KAZALO

XII. Ružičkini dani – Vukovar – 18. i 19. rujna 2008.



A

Adamović, Ana 115
Adžamić, Tamara 115
Akalović, Jadranka 138
Aleksić, Maja 88
Allmaier, Günter 78
Ašperger, Danijela 92

B

Babić, Sandra 92
Babić-Ivančić, Vesna 130
Banović, Mara 119
Banjanin, Božo 126
Banjari, Ines 125
Baračkov, Ivana 94
Barun, Irena 113
Basarić, Nikola 91
Bašić, Sandra 120
Belščak, Ana 39
Berković, Katarina 118
Bilić, Mate 66
Bobić, Vedranka 111
Bolf, Nenad 116
Briški, Felicita 104
Bucić-Kojić, Ana 66
Budić-Leto, Irena 119
Budimir, Jozo 90, 126
Burčul, Franko 128
Burić, Petra 96

C

Caktaš, Filipa 117
Ciganj, Zlatko 132
Cinoti, Neven 105
Crnković, Aida 140
Cvjetko, Marina 96

Č

Čačić, Frane 122
Čačić, Milan 93, 94, 95
Čačić Kenjerić, Daniela 125

Ć

Ćatović, Benjamin 140

D

Dabić, Pero 89
Domanovac, Tomislav 104
Dong, Hongjuan 78
Drljača, Dijana 92
Dunaj, Alemka 118
Duraković, Senadin 118
Dutour Sikirić, Maja 130

Dž

Džimbeg, Gabrijela 129

Đ

Đugum, Jelena 123

F

Fiamengo, Ivona 114
Franković, Oliver 91

G

Galović, Olivera 101, 102
Glavaš, Ana 125
Gmajnić, Margareta 121
Gojmerac Ivšić, Astrid 97
Gorup, Roberta 99
Grabarić, Zorana 100, 101
Grđinić, Vladimir 84
Grgić, Angelina 135
Gross-Bošković, Andrea 120

H

Habuda-Stanić, Mirna 139
Hadžidedić, Šeherzada 126
Hasenay, Damir 102
Hirschmann, Jasmin 78
Hodžić, Zorica 87



Horvat, Alka J. M. 92
Horvat, Margareta 91
Horvat-Radošević, Višnja 109
Höcker, Hartwig 24
Hranjec, Marijana 86
Hubalek, Ivan 3

I

Ivandić, Marina 116

J

Jakopec, Mario 135
Jakšić, Tatjana 93
Janović, Zvonimir 107
Janjatović, Igor 103
Jašić, Midhat 98
Jelaska, Sibila 141
Jerbić, Ivica 116
Jerković, Igor 117
Jokić, Stela 122
Joldić, Melita 87, 126
Josic, Djuro 65
Jozić, Dražan 108
Jukić, Ante 107, 111
Jukić, Mila 128
Jurković, Zorica 120

K

Kalajdžić, Brankica 139
Kalambura, Sanja 141
Karmenski-Zamola, Grace 88, 86, 88
Kasum, Ana 117
Kaštelan-Macan, Marija 84, 92
Kemić-Matijević, Nataša 121
Kesić, Aldina 140
Klapec, Tomislav 95
Kljajić, Filip, 18
Kostel, Saša 85
Kovač, Spomenka 65, 138
Kovačević, Davor 61
Kovačević, Vera 114
Kralj, Edgar 124
Kralj, Marijeta 91

Kraljić Roković, Marijana 109
Krolo, Petar 89
Krpan-Lisica, Draga 108
Krsnik, Zoran 123
Kubicek, Christian 78
Kubiček, Ranka 90
Kukhar, Valery P. 52
Kuleš, Mirko 139
Kvastek, Krešimir 109
Kvolik, Predrag 98

L

Labor, Miroslav 106
Lalić, Andrija 131
Lalić, Zdenka 131
Lažnjak, Jasminka 123
Leskovac, Mirela 114
Lovrić, Tomislav 119
Lučić, Borka 86
Lučić Blagojević, Sanja 114
Lukinac, Jasmina 122

M

Mačak Šafranko, Željka 91
Madunić-Čačić, Dubravka 100, 101
Magdić, Damir 122
Mandić Milena L. 125
Mandić, Vanda 134
Mandić, Zoran 109
Maračić, Manda 137
Marchetti, Martina 78
Maričević, Ivana 139
Marijanović, Zvonimir 117
Marjanović, Marko 91
Marović, Gordana 137
Martinac, Vanja 106
Martinez, Sanja 39
Mazalović, Munira 140
Mertz, Ružica 98
Mičević, Snežana 140
Mihaljević-Herman, Vesna 118
Mikloška, Zorka 91
Milin, Čedomila 132
Miloš, Mladen 128



Miloš, Sanja 120
Mlinarić-Majerski, Kata 91
Molnar, Maja 93, 94, 95
Mraz, Marijeta 139
Mrđa, Marina 92
Mutavdžić, Dragana 92
Mužić, Marko 115

N

Nagy, Medea 122
Nedeljko, Martina 125
Nedić Tiban, Nela 124
Nižić, Iva 96
Nuhanović, Mirza 126

O

Ocelić, Vesna 110
Ogrinec, Marica 121

P

Pantović, Radojka 132
Perin, Nataša 86
Perković, Ivana 129
Petrović, Danijela 120
Petric, Nedjeljka 106
Pichler, Dubravko 136
Piližota, Vlasta 123, 124, 141
Piljac Žegarac, Jasenka 39
Planinić, Mirela 66
Podolski, Štefica 99
Politeo, Olivera 128
Pospišil, Tihomir 85
Prlić Kardum, Jasna 113

R

Radić, Njegomir 84
Radoš, Ivan 96
Radošević, Jagoda 103
Rajić, Zrinka 127, 129
Rek, Vesna 110
Rogošić, Marko 79

Romić, Željka 135, 136, 139
Rušić, Davor 105

S

Sak-Bosnar, Milan 100, 101, 102
Sakač, Nikola 101
Samardžić, Mirela 100, 101, 102
Sander, Aleksandra 113
Sertić-Bionda, Katica 115
Sigler, Melani 132
Singh, Prati Pal 129
Singh, Savita 129
Skopal, Hana 134
Slavica Matešić, Sanja 103
Sofilić, Una 134
Sokolić-Mihalak, Darja 120
Sopčić, Suzana 109
Sović, Irena 85
Srabović, Majda 87, 126
Stipčević, Tamara 39
Stipišić, Renato 105
Suljagić, Jasmin 90
Suljkanović, Mersiha 90
Svilović, Sandra 105

Š

Šamec, Dunja 39
Šarkanj, Bojan 95
Šeremešić, Dunja 99
Šerić, Vatroslav 130
Šiljeg, Mario 139
Šipušić, Juraj 89
Šoljić, Ivana 107
Špehar, Ana 141
Špehar, Branka 99
Štefan, Leo 132
Štefanić, Ivan 138
Šubarić, Drago 123



T

Tišma, Marina 112
Tomas, Srećko 66
Tomić-Potrebuješ, Iva 119
Trkovnik, Mladen 93, 94
Tucak, Antun 130

U

Ukrainczyk, Neven 89

V

Valek, Lidija 39
Vešligaj Turkalj, Jelena 135
Vasić-Rački, Đurđa 112
Velić, Darko 66
Velić, Natalija 102
Vidović, Elvira 111
Višekruna, Antonija 103
Vojković, Vlasta 97
Vorkapić-Furač, Jasna 96
Vrsaljko, Domagoj 114
Vujić, Mario 131
Vuković, Marija 104

Z

Zdunić, Goran 119
Zelić, Bruno 112
Zelić, Jelica 108
Zorc, Branka 127, 129

Ž

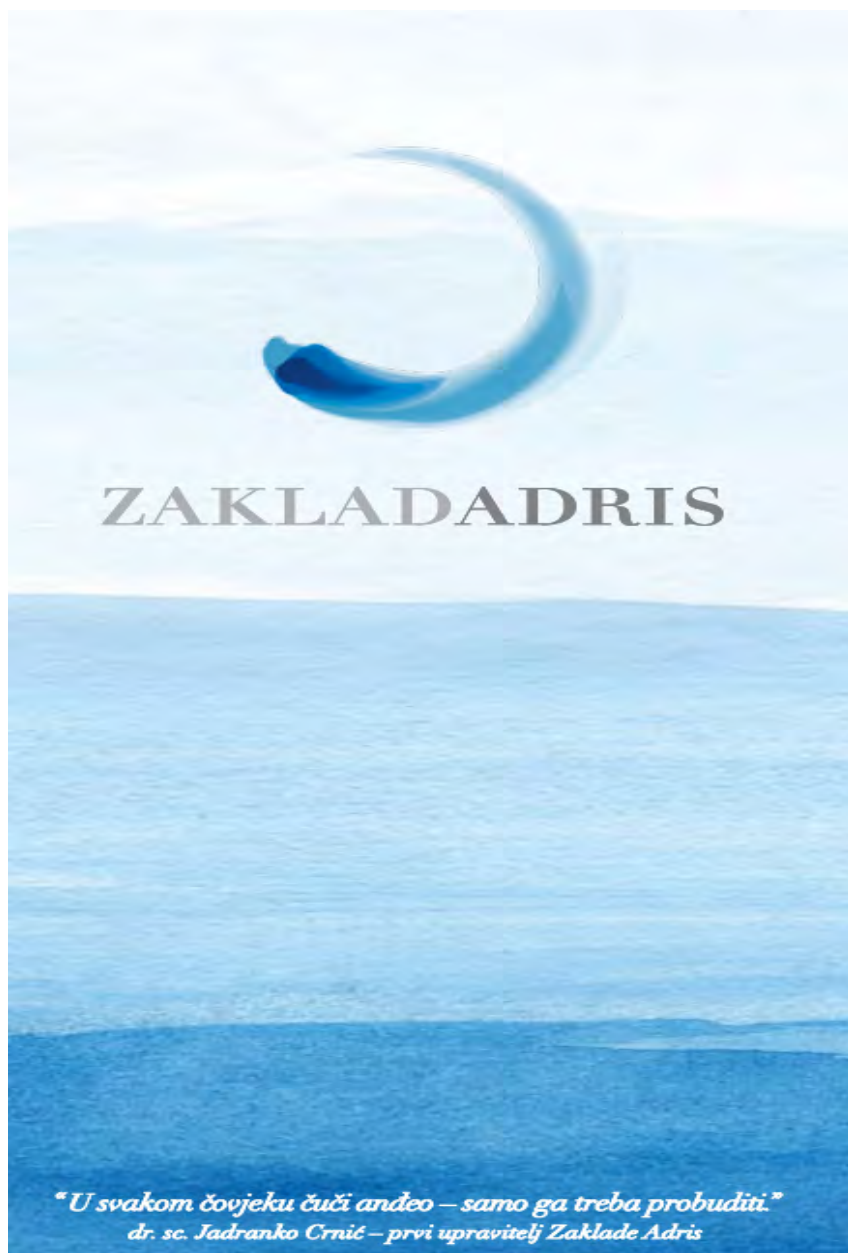
Žanetić, Ratimir 105

W

Winkler, Wolfgang 78
Wolf, Zrinka 121



SPONZORI





PLAĆANJE GORIVA



PLAĆANJE ROBA I USLUGA



PLAĆANJE MAZIVA



PLAĆANJE CESTARINA



DARIVANJE

INA kartica

SVE INFORMACIJE MOŽETE DOBITI NA BROJ TELEFONA 01/64513041 www.ina.hr



tradicija
kvaliteta
pouzdanost

PLIVA je postavlši dijelom Grupe Barr danas među vodećim generičkim farmaceutskim kompanijama u svijetu čiji je temeljni cilj poboljšati kvalitetu života i zaštitu zdravlja visokokvalitetnim i svakome dostupnim lijekovima. Snaga nove kompanije leži u bogatstvu različitosti, visokostručnim zaposlenicima i našoj predanosti da osiguramo visokokvalitetne proizvode koji su rezultat vrhunske tehnologije i znanstvenih dostignuća, troškovno konkurentne proizvodnje te stalne brige o korisnicima. PLIVA razvija, proizvodi i prodaje gotove oblike generičkih lijekova i aktivne farmaceutске supstancije, a njezin portfelj obuhvaća generičke lijekove i generičke lijekove s dodatnom vrijednošću, biogenerike i citostatike.

REZULTATI ISKUSTVA, NAJBOLJE PRAKSE, ZNANJA I INOVATIVNOSTI
www.pliva.hr

Zajedno prema zdravlju



Članica Barr grupe



Belišće grupa

Vaš najbolji izbor

Belišće d.d. - Bilokalknik-IPA d.d. - Valkarton d.d. - Komuna AD - Unijapapir d.d. - Inos papir servis AD



HRVATSKA AGENCIJA ZA HRANU

Hrvatska agencija za hranu (HAH) je pravno tijelo s pravima i obvezama propisanim Zakonom o hrani ("Narodne novine" 117/03, 130/03, 48/04 i 46/07) i Statutom Agencije. Osnivač Hrvatske agencije za hranu je Vlada Republike Hrvatske. HAH je osnovana prema Zakonu o hrani od 14.7.2003. godine, a službeni početak rada počinje 1.1.2005. godine.

HAH obavlja znanstvene i stručne poslove vezane uz procjenu rizika od bolesti prenosivih hranom, obavještava o rezultatima procjene rizika i komunicira s nadležnim institucijama u sustavu sigurnosti hrane. Nadležno tijelo HAH-a je Ministarstvo poljoprivrede, ribarstva i ruralnog razvoja (MPRRR). Hrvatska agencija za hranu za svoj rad odgovara Vladi Republike Hrvatske. Sredstva za rad HAH-a osiguravaju se u Državnom proračunu Republike Hrvatske Tijela HAH-a su: Upravno vijeće; Ravnatelj; Savjetodavno vijeće; Znanstveno vijeće i Znanstveni odbori.

Hrvatska agencija za hranu, u okviru svoje djelatnosti, daje znanstvena mišljenja koja služe kao znanstvena osnova za pripremanje i usvajanje mjera Republike Hrvatske prema odredbama Zakona o hrani.

HAH obavljanjem svoje djelatnosti pridonosi visokoj razini zaštite života i zdravlja ljudi, uzimajući u obzir zdravlje i dobrobit životinja, zdravlje bilja, okoliš i funkcioniranje tržišta. Sjedište Hrvatske agencije za hranu je u Osijeku.



HYPO GROUP
ALPE ADRIA

SLAVONSKA BANKA



GRAD VUKOVAR



HOTEL MURSA

★★



proizvodnja i promet obuće, gumarskih
i ostalih proizvoda
Vukovar



*Utemeljena
1942.*







<http://www.opcw.org/>

JOBST d.o.o.



LABORATORIJSKA
OPREMA

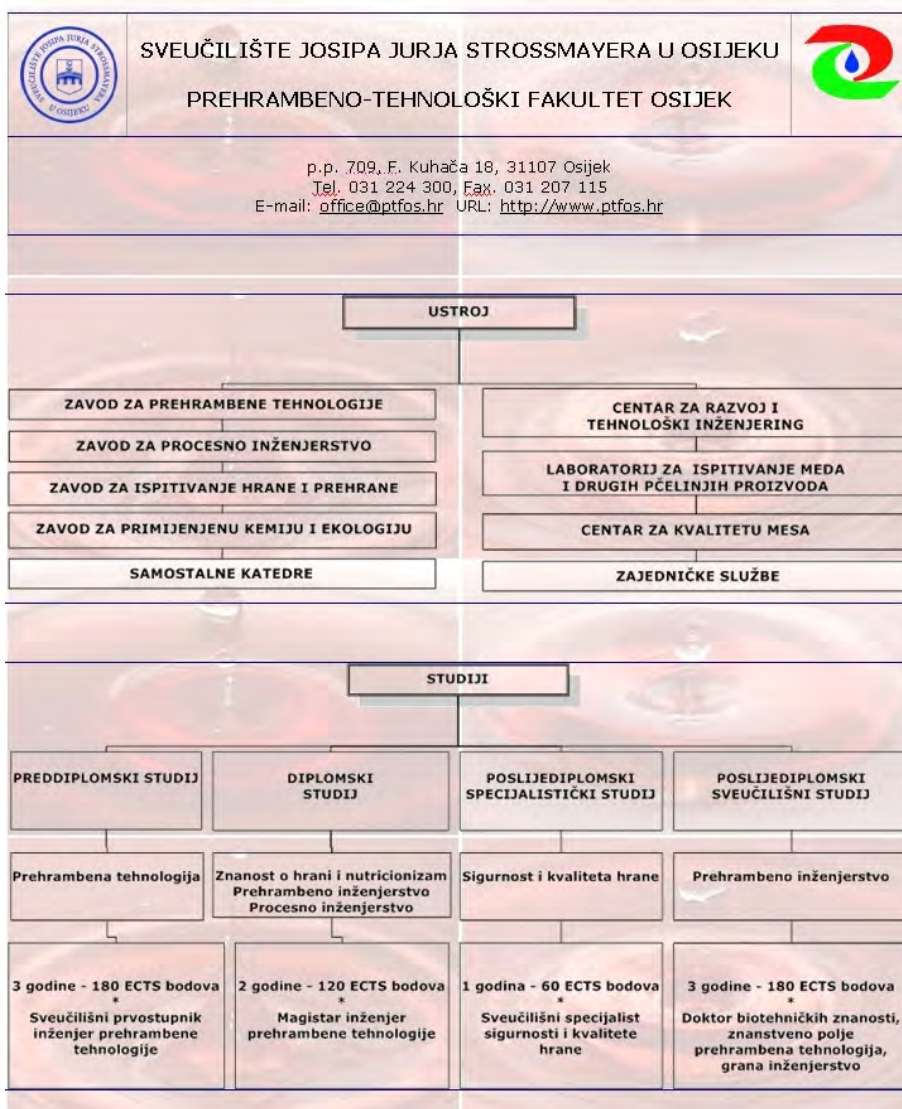
Jobst d.o.o. A. Mihanovića 21
10434 Strmec Samoborski
Tel/Fax: 01/3323-243, 01/3336-062
www.jobstlab.com Matični broj: 01499491

VAŠI PARTNERI U ISTRAŽIVANJU, RAZVOJU, ZAŠTITI OKOLIŠA, BIOTEHNOLOGIJI I KONTROLI



KOMPETENZ IM LABOR
OMNILAB - LABORZENTRUM







DODATAK

XII. Ružičkini dani – Vukovar – 18. i 19. rujna 2008.

HRVATSKO DRUŠTVO KEMIJSKIH INŽENJERA I TEHNOLOGA

U povodu 30. obljetnice održavanja skupova pod nazivom
Ružičkini dani dodjeljuje



ZAHVALNICU

HRVATSKOJ AKADEMIJI
ZNANOSTI I UMJETNOSTI

za izuzetan doprinos organizaciji i radu *Ružičkinih dana*

U Vukovaru, 18. rujna 2008.

PREDSJEDNIK

prof. dr. sc. Ratimir Žanetić



Hrvatsko društvo kemijskih inženjera i tehnologa
Prehrambeno-tehnološki fakultet Sveučilišta J. J. Strossmayera u Osijeku
Društvo kemičara i tehnologa Osijek
Društvo kemičara i tehnologa Belišće
Društvo inženjera kemije i tehnologije Požega

organizatori Znanstveno-stručnog skupa

XII. Ružičkini dani

ovim

CERTIFIKATOM

potvrđuju da je

sudjelovao/la u radu XII. Ružičkinih dana održanih u Vukovaru 18. i 19. rujna 2008. godine.

Predsjednik Znanstveno-organizacijskog odbora
XII. Ružičkinih dana

prof. dr. sc. Srećko Tomas