

## Tirpių vandenyje modifikuoto krakmolo jodoforų stabilumas

V. Navikaitė, P. P. Danilovas, R. Klimavičiūtė, J. Bendoraitienė

Kauno technologijos universitetas  
Radvilėnų pl. 19, LT-50254, Lietuva  
El. paštas vesta.navikaite@gmail.com

crossref <http://dx.doi.org/10.5755/j01.ct.63.1.4519>

Gauta 2013 m. balandžio 4 d.; priimta spaudai 2013 m. kovo 18 d.

Atliktus oksidacinę bulvių krakmolo (K) ir katijoninio bulvių krakmolo (KK) (PL = 0,06, 0,33, 0,66) destrukciją Fentono reagentu gauti vandenyje tirpūs gamtinio ir katijoninio krakmolo dariniai (KD ir  $KKD_{PL}$ ). Didelio efektyvumo skysčių chromatografijos (HPLC) metodu nustatyta, kad tokiomis sąlygomis polisacharido (PS) molekulinė masė sumažėja 30–500 kartų, o cheminės analizės tyrimais įrodyta, kad jame atsiranda iki 1,04 % karbonilinių ir iki 0,2 % karboksigrupių. UV-VIS spektrofotometriniu metodu patvirtinta, kad tirpūs  $KKD_{PL}$  sudaro nestecheometrinius polielektrolitinius kompleksus (PK) su anijoniniais jodo dariniais ( $I^-I_2$ ), o KD sudaro mėlynos spalvos įtarpos kompleksus su jodu. Gauti iki 10 % jodo nuo jodoforo masės turintys  $KD-I_2$  ir  $KKD_{PL}-I_2$  tirpalai. Jodoforų tirpalų stabilumas palygintas su pramoninių jodoforų  $KI-I_2$  ir  $PVP-I_2$  tirpalų stabilumu. Kambario temperatūroje stabiliausias yra  $KKD_{0,06}-I_2$  tirpalas – molekulinio jodo nuostoliai siekė iki 37 %, tuo tarpu,  $PVP-I_2$ ,  $KKD_{0,33}-I_2$  tirpalų – 80–85 %, o  $KI-I_2$  tirpale jau po 7 parų jodo nebuvo. Įvertinus jodo nuostolius dėl hidrolizės nustatyta, kad jodoforų tirpaluose, kuriuose jodas buvo sujungtas su įvairaus PL  $KKD$ , jodo hidrolizė buvo panaši ir atitinkamai 3–10 kartų spartesnė lyginant su jodo hidrolize  $KI-I_2$  ar  $PVP-I_2$  tirpaluose. Nustačius laisvo jodo kiekį įvairių jodoforų tirpaluose, mažiausi jo kiekiai rasti, kai tirpalai paruošti iš  $PVP-I_2$  ir  $KKD_{0,06}-I_2$ , tokie PK stabiliausi.

### Įvadas

Jodas kaip antiseptikas yra žinomas ir naudojamas jau daugiau kaip 150 m. Tradicinės jo formos yra 2 % ar 5 % vandeniniai tirpalai, turintys kalio ar natrio jodido bei jodo tinktūros – 2 % ar 7 % jodo tirpalai etanolyje. Tiek vandeniniai, tiek etanoliniai jodo tirpalai nėra stabilūs, todėl laikui bėgant jų antibakterinis poveikis ženkliai mažėja [1]. Kur kas stabilesni yra jodoforai – tai kompleksadario ir elementinio jodo ar trijų jodido kompleksai. Kompleksadariais gali būti neutralūs polimerai: polisacharidai, polivinilpirolidonas (PVP), polivinilo alkoholis, poliakrilinė rūgštis, poliamidai ir kt. [2]. Polimerinių jodoforų sintezėse išnaudojamas jodo ir jo joninių kompleksų – trijų jodido, pentajodido ( $I_3^-$ ,  $I_5^-$ ) gebėjimas su polimerais sudaryti krūvio pernešimo, joninius, įtarpos kompleksus. Pasaulyje plačiai tirta sąveika tarp jodo ir gamtinių (krakmolo, chitozano) [3, 4] bei sintetinių (poliviniloalkoholio, polivinilpirolidono, polidialildimetilamonio chlorido (PDADMAC), poliuretano, nailono) [5–6] polimerų.

Bene seniausias ir plačiausiai žinomas „mėlynasis“ krakmolas. Tai amilozės ir jodo įtarpos kompleksas. Molekulinis jodas su jodidu vandeniniuose ir etanoliniuose tirpaluose dėl dipolių sąveikos sudaro linijines polijodidų: trijų jodido ( $I_2 \cdot I$ ), pentajodido ( $I_2 \cdot I_2 \cdot I$ ) ir t. t. grandinėles, kurios įsiterpia į tuščiavidurius amilozės spiralių kanalus. Rūgščiame terpėje padidėja spiralių stabilumas, nes tarp anhidroglukoziidinių likučių susidaro daugiau vandenilinių ryšių. Šarminėje terpėje, atvirkščiai – įtarpos komplekso stabilumas sumažėja. Šildant mėlynos spalvos jodo-krakmolo tirpalus, jie praranda būdingą spalvą, nes įtarpos kompleksas yra, dėl atsirandančių defektų mažėja vidutinis amilozės spiralių ilgis [7].

Jodas yra linkęs sudaryti ir kitos rūšies – krūvio pernašos kompleksus. Jie susidaro tarp elektronų donoro su nedideliu jonizacijos potencialu ir stipraus elektronų akceptoriaus. Vienas iš daugiausiai ištirtų ir taikomų medicinoje tokio pobūdžio kompleksų yra  $PVP-I_2$ .

KI turinčiuose vandeniniuose tirpaluose susidarę anijoniniai jodo junginiai, visų pirma,  $I_3^-$ , gali būti adsorbuoti katijoninėmis polimerinio adsorbento grupėmis. Stiprių bazinių savybių anijonitai labai greitai sujungia jodą iš tirpalų, susidarant polijodido kompleksams  $RI \cdot (I_2)_n$  (čia R – anijonito funkcinė grupė, n –  $I_2$  molių skaičius tenkantis vienai anijonito funkcinėi grupei). n vertė labai priklauso nuo KI kiekio tirpale ir yra didžiausia (n = 4,75), kai jodido tirpale nėra. Be to, anijonitai jodido formoje efektyviau adsorbuoja jodą už tuos pačius anijonitus chlorido formoje [8, 9]. Polimeriniu anijonitu sujungtas jodas labai sunkiai atpalaiduojamas į vandenį ar orą, tačiau lieka chemiškai aktyvus. Todėl jodo turintys anijonitai [10] ar kiti polimerai, prijungę jodą pirminėmis, antrinėmis, tretinėmis amino ar ketvirtinėmis amonio grupėmis [11, 12], gali būti naudojami kaip baktericidai. Anijonitai taip pat yra naudojami jodui išgauti iš geoterminių ir natūralių mineralinių vandenų [9].

KTU Biopolimerų tyrimo mokslo laboratorijoje daugiau kaip prieš dešimtmetį pradėti sintetinio katijoninio polimero (PDADMAC) sąveikos su jodu tyrimai ir apibendrinti disertacijoje [13]. Atliktų teorinių tyrimų pagrindu sukurti pigūs, atsparūs hidroterminiam poveikiui polimeriniai jodo akceptoriai. Be to, buvo nustatyta [14], kad PDADMAC-jodo kompleksai efektyviai nukenksmina koliforminėmis ir saprofitinėmis bakterijomis užterštą vandenį.

Siekiant išplėsti krakmolo panaudojimo galimybes, krakmolas gali būti modifikuojamas prijungiant

funkcines grupes, pvz., amino- arba ketvirtinių amonio grupių [15]. Šie dariniai išsiskiria iš kitų chemiškai modifikuotų krakmolo darinių tuo, kad turėdami teigiamo krūvio ženklą grupių gali prisijungti anijonus ir sudaryti polikompleksus.

Krakmolo ir jo darinių savybės taip pat gali būti pakeistos atliekant makromolekulių destrukciją, kurios metu gali susidaryti vandenyje tirpūs dekstrinai. Dekstrinų molekulinė masė siekia 800–70000 Da, tuo tarpu gamtinio krakmolo –  $10^5$ – $10^6$  Da (amilozė) ir  $10^7$ – $10^8$  Da (amilopektinas) [16, 17].

Turėdami prijungtą N-(2-hidroksipropil-3-trimetil)amiono grupių krakmolo dariniai pasižymi tam tikru antibakteriniu aktyvumu, kuris ženkliai išsauga prijungus molekulinį jodą [18].

Literatūroje [19] pateikti duomenys parodo, kad katijoninis krakmolas (KK) gali būti žaliava krakmolo jodoforams gauti. Tokių jodoforų privalumas galėtų būti panaudoto jodo biokaidumas. Tačiau nėra duomenų apie tirpius vandenyje krakmolo darinių jodoforus bei jų stabilumą. Ištyrus eksploatacines savybes ir palyginus jas su pramoninių polimerinių jodoforų savybėmis, galima būtų įvertinti naujų krakmolo jodoforų tinkamumą biocidams iš gamtinių medžiagų gauti.

Darbo tikslas – gauti vandenyje tirpius katijoninio krakmolo-jodo kompleksus ir ištirti naujų jodoforų tirpalų stabilumą įvairiomis sąlygomis bei palyginti modifikuoto krakmolo jodoforus su analogiškais pramoniniais medicininės paskirties produktais Liugoliu (KI-I<sub>2</sub>), joduoto povidono (PVP-I<sub>2</sub>).

## Medžiagos ir tyrimų metodikos

Tyrimuose naudotas aukščiausios rūšies bulvių krakmolas (K) (SP AB „Stumbras“ Antanavo gamykla, Lietuva), polisacharidui katijonizuoti naudotas vandeninis 70 % N-(2-hidroksipropil-3-trimetil)amiono chlorido (GTAC) tirpalas (Fluka, Vokietija), krakmolo ir katijoninio krakmolo jodoforams sudaryti – standartinis 0,05 M jodo tirpalas, šių tirpalų analizei – natrio tiosulfato tirpalas (Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub>). Polisacharido oksidacinei destrukcijai vykdyti naudotas 30 % vandenilio peroksido (H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>) tirpalas (Chempur, Lenkija). Dekstrinų tirpalų dializei naudota celiuliozinė dializės membrana, porų dydis 25–30 Å (CARL ROTH, Vokietija).

*Krakmolo katijonizavimas.* Gamtinis bulvių krakmolas modifikuotas reakcijos mišiniu sudarytu iš GTAC ir vandeninio NaOH tirpalo. Ruošiant mišinį pirmiausiai sumaišyti NaOH ir GTAC tirpalai ir tokiu mišiniu užpildytas PS. Gaminant katijoninį krakmolą (KK), kurio pakeitimo laipsnis (PL) pagal katijonines grupes gautas 0,06, reagentų molinis santykis reakcijos mišinyje buvo PS : GTAC : NaOH : H<sub>2</sub>O = 1 : 0,075 : 0,04 : 1,5, o katijoninio krakmolo atveju, kai gautas PL = 0,33 ir PL = 0,66 atitinkamai – PS : GTAC : NaOH : H<sub>2</sub>O = 1 : 0,35 : 0,04 : 3,15, PS : GTAC : NaOH : H<sub>2</sub>O = 1 : 0,72 : 0,04 : 5. Reakcija vykdyta 48 val., 45 °C temperatūroje. KK (PL = 0,06; 0,33; 0,66) gerai plautas izopropanolio ir vandens mišiniu (9 : 1), vėliau acetonu, katijoniniai dariniai filtruoti ir džiovinami kambario temperatūroje. PL pagal katijonines grupes apskaičiuotas

nustačius azoto kiekį X (%) bandiniuose Kjeldalio metodu prieš tai juos 20 h ekstrahavus Soksleto aparate metilo alkoholiu:

$$X = \frac{(V_0 - V) \cdot C \cdot 1,4}{m_{med\dot{z}}}; \quad (1)$$

$$PL = \frac{162 \cdot X}{1400 - 151,5 \cdot X}; \quad (2)$$

čia  $V_0$  – NaOH kiekis sunaudotas tuščiam bandiniui nutitruoti, ml;  $V$  – NaOH kiekis sunaudotas bandiniui nutitruoti, ml;  $C$  – NaOH koncentracija, mol/l;  $m_{med\dot{z}}$  – bandinio masė, g;

*Gamtinio krakmolo arba KK oksidacinė destrukcija.* Oksidacinė destrukcija atlikta tirpale, kurio sudėtis PS : H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> : FeSO<sub>4</sub> = 1 : (0,02–0,06) : (0,001–0,003), gamtinio krakmolo arba katijoninio krakmolo (KK) koncentracija tirpale sudarė 15 %, reakcija vykdyta 1 h 90–95 °C temperatūroje. Gamtinio krakmolo ir jo dekstrinų KD, KD1 destrukcijos laipsnis įvertintas išmatavus jų 0,1 % tirpalų redukuotą klampą Ostvaldo viskozimetru [20], esant 25 °C temperatūrai, tirpiklis 1 M KOH.

*Molekulinės masės nustatymas gelchromatografiniu metodu.* HPLC sistema sukalibruota naudojant žinomos molekulinės masės dekstranų standartų rinkinį. Prieš analizę krakmolo hidrolizato bandiniai ištirpinti karštame dimetilsulfokside (DMSO) ir paruošti 10 mg/ml koncentracijos tirpalai. Analizei naudotas Agilent 1100 chromatografas su tokia konfigūracija: automatinis mėginio inžektorius, mėginio kiekis – 50 μl; dvi nuosekliai sujungtos gelfiltracinės kolonėlės (*Shodex OHPak SB-802 HQ*, 300 mm, dalelių dydis 8 μm, ir *Waters Ultrahydrogel 500*, 300 mm, dalelių dydis 10 μm), kurios analizės metu buvo išlaikomos 40 °C temperatūroje; detektorius – refraktometras su palyginamąja prizme (*Waters 2410*, sujungtas su *Agilent* sistema per *HP Interface 35900E* konverterį); eliuentas – 0,8 M natrio nitrato tirpalas su 0,5 M acto rūgšties, analizės metu jo srautas buvo 0,5 ml/min.

*Karbonilinių grupių nustatymas dekstrinuose.* 2 % 100 ml K, KD, KKD (PL = 0,06; 0,33; 0,66) tirpalai pašildyti iki 40 °C, tada sureguliuotas pH iki 3,2, įpilta 15 ml hidroksilamino tirpalo (tirpalas pagamintas nedideliame kiekyje vandens ištirpinus 25 g hidroksilamino hidroklorido, toliau įpilta 100 ml 0,5 M NaOH tirpalo ir praskiesta distiliuotu vandeniu iki 500 ml). Tiriamas dekstrino tirpalas 4 h laikytas 40 °C temperatūros džiovintame spintoje. Po 4 h bandiniai nutitruoti 0,1 M HCl iki pH = 3,2. Lygiagrečiai atliktas tuščias bandymas. Pagal pateiktą formulę apskaičiuotas karbonilinių grupių kiekis Y dekstrinuose, % :

$$Y = \frac{(V_0 - V) \cdot C \cdot 0,028}{m_{med\dot{z}}} \cdot 100; \quad (3)$$

čia  $V_0$  – HCl kiekis sunaudotas tuščiam bandiniui nutitruoti, ml;  $V$  – HCl kiekis sunaudotas tiriamajam bandiniui nutitruoti, ml;  $C$  – HCl molinė koncentracija mol/l;  $m_{med\dot{z}}$  – bandinio masė, g.

*Karboksigrupių nustatymas dekstrinuose.* Į 15 % 30 ml KD, KKD (PL = 0,06; 0,33; 0,66) tirpalus įpilta po 3 ml 5 M HCl ir maišyta 30 min. Po to tirpalai supilti į celiuliozinę dializės membraną ir plauti keičiant distiliuotą vandenį, kol plovimo tirpale nelieka HCl (tikrinama su AgNO<sub>3</sub> tirpalu – kol nesusidaro nuosėdos). Karboksigrupių kiekis Z (%) nustatytas titruojant 0,01 M NaOH, (indikatorius – fenolfaleino tirpalas) ir apskaičiuotas pagal formulę:

$$Z = \frac{V \cdot C \cdot 0,044}{m_{medz}} \cdot 100; \quad (4)$$

čia V – NaOH kiekis sunaudotas bandiniui nutitruoti, ml;  
C – NaOH koncentracija, mol/l;  $m_{medz}$  – bandinio masė, g.

*Tirpių krakmolo jodoforų gavimas ir jų stabilumas.* 1 % jodoforų tirpalai gauti į 0,9 % koncentracijos KD, PVP ir KKD (PL = 0,06; 0,33; 0,66) tirpalus įpylus KI-I<sub>2</sub> tirpalo tiek, kad jodo kiekis sudarytų 10 % nuo jodoforo masės. Stabilumui 80 °C temperatūroje įvertinti šviežiai paruošti jodoforų tirpalai laikyti 15 h uždaruose 25 ml talpos buteliukuose džiovavimo spintelėje SNOL (Utena). Stabilumui aplinkos temperatūroje įvertinti jodoforai laikyti 100 ml atvirose stiklinėse, 18 °C temperatūroje iki 18 parų. Jodo kiekis nustatytas tiriamus tirpalus titruojant 0,01 N natrio tiosulfato tirpalu.

*Jodoforų tirpalų UV ir regimosios spinduliuotės spektrai* užrašyti spektrofotometru UNICAM UV/VIS UV3 (JAV), 600 nm/min greičiu, naudojant 10 mm kvarcinio stiklo kiuvetes. Palyginamojoje kiuvetėje buvo distiliuotas vanduo. UV-Reg spektrams užrašyti naudoti 1 % jodoforai, turintys 10 % jodo ir praskiesti 100 kartų.

*Tirpių jodoforų stabilumas 0,02 M natrio acetato tirpale.* Paruošti 10 % KD-I<sub>2</sub>, PVP-I<sub>2</sub> ir KKD-I<sub>2</sub> (PL = 0,06; 0,33; 0,66) jodoforų tirpalai. 5 g jodoforo tirpalo įpilta į mikrodializės kapsulę „QuixSEP“ (CARL ROTH, Vokietija), kuri uždengta celiuliozine dializės membrana ir patalpinta į 200 ml stiklinę ir užpilta 100 ml 0,02 M natrio acetato tirpalu. Tirpalas stiklinėje maišytas magnetine maišykle. Tam tikrais laiko momentais buvo

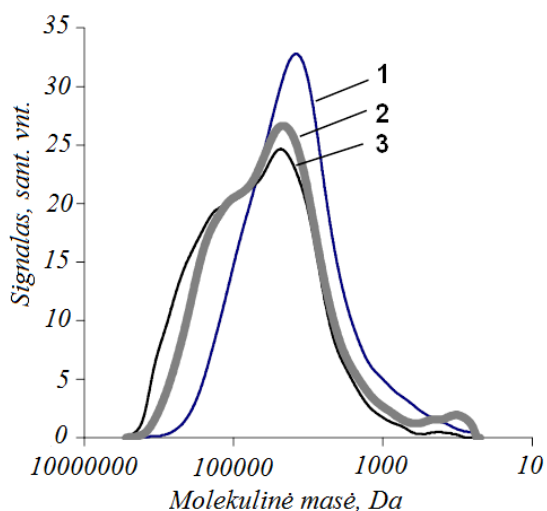
matuota stiklinėje esančio tirpalo 425 nm monochromatinio spindulio sugertis. Baigus bandymą stiklinėje ir kapsulėje nustatytas jodo kiekis, tirpalus titruojant 0,01 N natrio tiosulfato tirpalu.

## Rezultatai ir jų aptarimas

*Tirpių vandenyje krakmolo darinių gavimas.* Gamtinis krakmolas šaltame vandenyje netirpsta, o karštame vandenyje sudaro kleisterį, panašiai elgiasi ir katijoninis krakmolas turintis įvairų kiekį katijoninių amonio grupių. Norint gauti gamtinio ir modifikuoto krakmolo tikruosius tirpalus buvo atlikta oksidacinė hidrolizė H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> esant katalizatoriui FeSO<sub>4</sub>, literatūroje [23] tokia reagentų kompozicija vadinama Fentono reagentu. Dekstrinų gavimo sąlygos ir jų sudėtis pateiktos 1 lentelėje. Eksperimentiniu būdu siekiant gauti vandenyje tirpius polisacharido produktus pasirinkti oksidatoriaus H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> kiekiai buvo nuo 0,02 iki 0,06 mol/mol<sub>PS</sub>. Katijoninis krakmolas, kuris turi jonogeninių grupių yra tirpesnis už gamtinį krakmolą, todėl gaunant KKD<sub>0,33</sub> ir KKD<sub>0,66</sub> naudoti mažesni oksidatoriaus kiekiai, o KD ir KKD<sub>0,06</sub> atveju, atvirkščiai – didesni. Vykstant PS oksidacinei destrukcijai ribinis klampos skaičius  $\eta$  žymiai sumažėja ir atsiranda papildomas kiekis karbonilinių ir karboksigrupių. Krakmolo dekstrinų molekulinė masė sumažėja (1 pav.), dėl to jie tampa tirpūs vandenyje. Iš literatūroje [17] pateiktų duomenų žinoma, kad bulvių krakmolo molekulinė masė (MM) svyruoja nuo 10<sup>6</sup>–10<sup>9</sup> Da. Iš 1 paveikslė pateiktų chromatogramų matyti, kad polisacharidus veikiant H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> vyksta makromolekulių destrukcija, KD MM = 5·10<sup>4</sup> Da, KD1 MM = 5·10<sup>4</sup>–2·10<sup>5</sup> Da. Reikėtų atkreipti dėmesį, kad vienodomis sąlygomis oksidinant gamtinį ir katijoninį krakmolą destrukcijos laipsnis gaunamas nevienodas, tuo didesnis KK PL, tuo mažesnis destrukcijos laipsnis, tai patvirtina KKD<sub>0,06</sub> chromatograma (1 pav., 1, 3 kr.) ir mažesnis karbonilinių ir karboksigrupių kiekis (1 lent., 2, 4).

**1 lentelė.** Krakmolo ir tirpių jo darinių gavimo sąlygos ir sudėtis

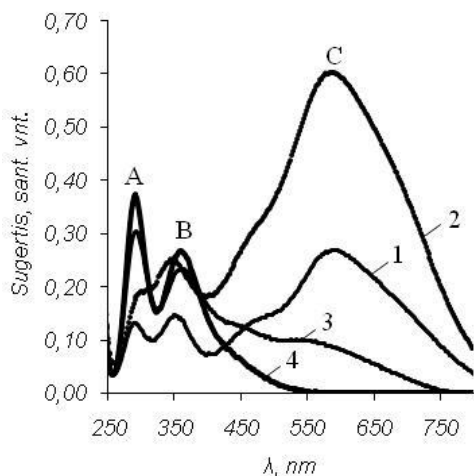
Eil. Nr.	Žymėjimas	Žaliava	PS : H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> : FeSO <sub>4</sub> : H <sub>2</sub> O	Jonogeninių grupių kiekis			Ribinis klampos skaičius $\eta$ , m <sup>3</sup> /kg
				PL <sub>kat</sub>	Karboksigrupių kiekis, %	Karbonilinių grupių kiekis, %	
1	K	Bulvių krakmolas	-	0	0	0	0,398
2	KD	Bulvių krakmolas	1 : 0,06 : 0,001 : 81	0	0,62	1,04	0,009
3	KD1	Bulvių krakmolas	1 : 0,05 : 0,001 : 81	0	0,50	0,86	0,013
4	KKD <sub>0,06</sub>	KK <sub>0,06</sub>	1 : 0,06 : 0,001 : 81	0,06	0,12	0,81	-
5	KKD <sub>0,33</sub>	KK <sub>0,33</sub>	1 : 0,02 : 0,003 : 81	0,33	0,05	0,52	-
6	KKD <sub>0,66</sub>	KK <sub>0,66</sub>	1 : 0,02 : 0,003 : 81	0,66	0,04	0,33	-



1 pav. Krakmolo dekstrinų KD (1) ir KD1 (2) bei katijoninio krakmolo dekstrino KDD<sub>0,06</sub> (3) chromatogramos

*Modifikuoto krakmolo jodoforai.* Tirpūs modifikuoto krakmolo jodoforai buvo gauti sudarant nestecheometrinius polielektrolitinius kompleksus (PK) tarp tirpaus vandenyje krakmolo ir anijoninių jodo darinių. Katijoniniai dekstrinai su jodu sudaro tirpius PK, turinčius iki 10 % nuo PS masės sujungto jodo.

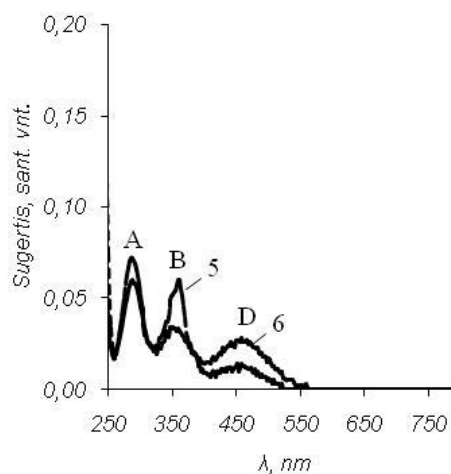
Įpylus į 1 % modifikuotų krakmolo darinių tirpalus KI-I<sub>2</sub> tirpalo, priklausomai nuo polimero prigimties susidarė skirtingos spalvos kompleksai (2 pav.). 3 paveiksle yra pateikti UV ir regimosios spinduliuotės sugerties modifikuoto krakmolo-jodo kompleksų tirpalais spektrai. Palyginimui šiame paveiksle yra pateikti KI-I<sub>2</sub> tirpalo ir polivinilpirolidono-jodo (PVP-I<sub>2</sub>) kompleksų tirpalų spektrai (3 pav.). Krakmolo-jodo kompleksų tirpalų spektruose yra stebimi trys charakteringi spindulių sugerties maksimumai: 288–290 nm intervale priskiriamas joniniams modifikuoto krakmolo-jodo kompleksams, 344–360 nm – trijodido jonams, 585–600 nm – amilozės-jodo įtarpos kompleksams [21]. KKD<sub>PL</sub>, kai PL ≥ 0,3, spektruose pradeda dominuoti joniniams modifikuoto krakmolo jodo kompleksams būdingas UV spindulių sugerties maksimumas, nors KKD<sub>0,33</sub> lieka ir amilozės-jodo kompleksams būdinga



regimosios spinduliuotės sugertis 585–600 nm intervale. Neturintis katijoninių grupių KD ir nedaug katijoninių grupių turinčio KKD<sub>0,06</sub> jodoforų tirpalų spalva yra mėlyna (2 pav. ir 3 pav., 1 ir 2). Be to, KKD<sub>0,06</sub>-I<sub>2</sub> sudaro kur kas intensyvesnės mėlynos spalvos kompleksus lyginant su KD-I<sub>2</sub> komplekso spalva, tai gali būti dėl mažesnio katijoninio krakmolo amilozės destrukcijos laipsnio, kuri su jodu sudaro mėlynos spalvos įtarpos kompleksus. KKD<sub>0,33</sub>-I<sub>2</sub> tirpalo spektre (3 pav., 3 kr.) pradeda vyrauti joniniams jodo kompleksams būdinga 288–290 nm UV spindulių sugertis. Padidinus jodoforui gauti naudoto KKD PL iki 0,66, visas jodas yra sujungiamas joniniame komplekse, ir jodoforų tirpalų spektruose nelieka įtarpos kompleksui būdingo maksimumo (3 pav., 4 kr.). Tokių jodoforų tirpalų spalva geltonai ruda. Rudai geltona spalva yra būdinga ir PVP-I<sub>2</sub> krūvio pernašos kompleksui. Esant tirpale tam tikriems jodo dariniams tirpalų spindulių sugerties spektruose atsiranda solvatuotoms jodo molekulėms priklausantis maksimumas D apie 460 nm (3 pav., 6 kr.).

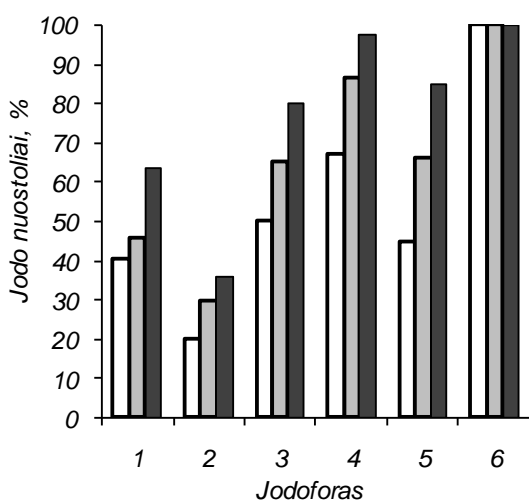


2 pav. 0,01 % jodoforų tirpalai, kai: 1 – KD-I<sub>2</sub>; 2 – KKD<sub>0,06</sub>-I<sub>2</sub>; 3 – KKD<sub>0,33</sub>-I<sub>2</sub>; 4 – KKD<sub>0,66</sub>-I<sub>2</sub>; 5 – KI-I<sub>2</sub>. I<sub>2</sub> kiekis nuo kompleksadario 10 %



3 pav. 0,01 % įvairių jodoforų tirpalų UV-regimųjų spindulių sugerties spektrai: 1 – KD-I<sub>2</sub>; 2 – KKD<sub>0,06</sub>-I<sub>2</sub>; 3 – KKD<sub>0,33</sub>-I<sub>2</sub>; 4 – KKD<sub>0,66</sub>-I<sub>2</sub>; 5 – KI-I<sub>2</sub>; 6 – PVP-I<sub>2</sub>. I<sub>2</sub> kiekis nuo kompleksadario 10 %

*Modifikuoto krakmolo jodoforų tirpalų stabilumas.* Naudojamas jodoforo tirpalas turi būti stabilus saugant uždaruose induose, o atidarius turi galimai mažiau atiduoti jodo į aplinką. Buvo tiriamas 1 % KD ir  $\text{KKD}_{\text{PL-I}_2}$  (turinčių 10 % sujungto jodo) tirpalų stabilumas saugant kambario temperatūroje atviruose induose. Palyginimui tokiomis pat sąlygomis buvo saugomi 1 % PVP-I<sub>2</sub> (turinčio 10 % jodo) ir tokį patį kiekį jodo turintis KI-I<sub>2</sub> tirpalai. Jodoforų tirpalų stabilumui įvertinti nustatyti jodo nuostoliai po 7, 12 ir 18 parų. Gauti rezultatai pateikti 4 paveiksle, iš kurių matyti, kad KI-I<sub>2</sub> tirpale jodo nelieka jau po 7 parų. Tuo tarpu polimerinių jodoforų tirpaluose tam tikras jodo kiekis lieka net po 18 parų.



**4 pav.** Jodo nuostolių, kai jodoforų tirpalai laikyti kambario temperatūroje atviruose induose, priklausomybė nuo laikymo trukmės ir naudoto jodoforo: 1 – KD-I<sub>2</sub>; 2 –  $\text{KKD}_{0,06}$ -I<sub>2</sub>; 3 –  $\text{KKD}_{0,33}$ -I<sub>2</sub>; 4 –  $\text{KKD}_{0,66}$ -I<sub>2</sub>; 5 – PVP-I<sub>2</sub>; 6 – KI-I<sub>2</sub>. Jodo kiekis 10 % nuo jodoforo masės. □ – po 7 parų; ■ – po 12 parų; ■ – po 18 parų

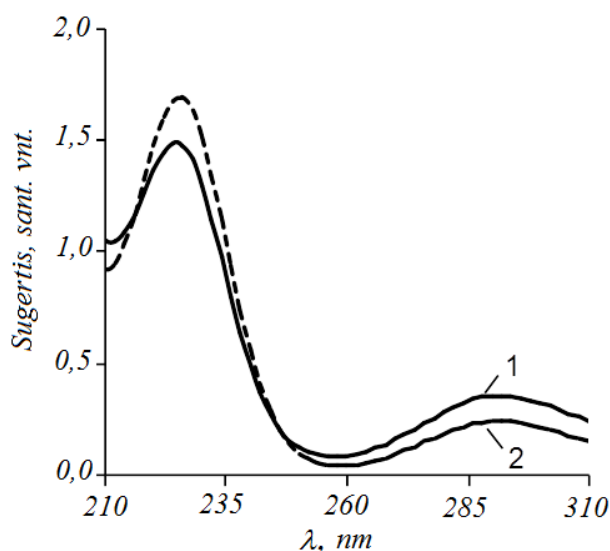
Pakankamai stabilus buvo iš KD gautas amilozės-jodo kompleksas. Žinant, kad 1 g krakmolo gali sujungti tik apie 0,06 g jodo [22], o 1 g KD-jodo komplekso paruošti įdėta 0,1 g jodo, 40 % jodo jodoforo tirpale buvo laisvo. Būtent toks jodo kiekis pasišalino per pirmas 7 paras. Likęs KD-I<sub>2</sub> komplekse sujungtas jodas buvo stabilus, ir per 12 parų pasišalino tik 20 % jodo. Stabiliausias saugant atviruose induose buvo  $\text{KKD}_{0,06}$ -I<sub>2</sub> tirpalas. Toks stabilumas gali būti susijęs su tuo, kad kai  $\text{KKD}_{\text{PL}}$  yra nedidelis, išlieka galimybė sudaryti su jodu įtarpos kompleksą, o jodo perteklius sujungiamas joniniame komplekse katijoninėmis grupėmis. Didinant  $\text{KKD}_{\text{PL}}$ , jodo nuostoliai, saugant iš jų pagamintus jodoforų tirpalus atvirame inde, didėja ir mažiausiai stabilus yra  $\text{KKD}_{0,66}$ -I<sub>2</sub> (4 pav., 4). Saugant PVP-I<sub>2</sub>,  $\text{KKD}_{0,33}$ -I<sub>2</sub> tirpalus (4 pav., 3, 5) gauti panašūs jodo nuostoliai. Jodoforų tirpalų stabilumas stebimas ir vizualiai: tirpalų spalvos intensyvumas, atitinkamai ir spindulių sugerties maksimumai charakteringi molekuliniam jodui (3 pav.), mažėja (2 lentelė).

**2 lentelė.** 0,01 % jodoforų tirpalų UV-regimųjų spindulių sugerties kitimas laikant juos atviruose induose kambario temperatūroje

Jodoforas	Spindulių sugerties intensyvumas, sant. vnt.					
	A		B		C	
	$\tau_0$	$\tau_{18}$	$\tau_0$	$\tau_{18}$	$\tau_0$	$\tau_{18}$
KD-I <sub>2</sub>	0,13	0,04	0,15	0,04	0,27	0,04
$\text{KKD}_{0,06}$ -I <sub>2</sub>	0,18	0,14	0,25	0,20	0,60	0,50
$\text{KKD}_{0,33}$ -I <sub>2</sub>	0,31	0,07	0,23	0,05	0,11	0,00
$\text{KKD}_{0,66}$ -I <sub>2</sub>	0,37	0,01	0,27	0,00	0,00	0,00
KI-I <sub>2</sub>	0,07	0,00	0,06	0,00	0,00	0,00
PVP-I <sub>2</sub>	0,06	0,02	0,03	0,02	0,00	0,00

Pastaba:  $\tau_0$  – pradiniu momentu,  $\tau_{18}$  – po 18 parų. Jodo kiekis pradiniu momentu 10 % nuo jodoforo masės.

Saugant atvirame inde jodo nuostoliai gauti dėl laisvo jodo molekulių pasišalinimo iš hidrofiliškos vandens terpės į orą, nes ženklėnės jodido koncentracijos padidėjimo tirpaluose po 18 parų saugojimo nebuvo. Norėdami įvertinti galimus jodo nuostolius dėl hidrolizės bandymams pasirinkta 80 °C temperatūra. Tokioje temperatūroje modifikuoto krakmolo jodoforų tirpalai buvo laikomi 15 h uždaruose buteliukuose nuostoliams į aplinką išvengti. Hidrolizuojantis jodui susidaro jodidas ir po 15 h vandeninio jodoforo tirpalo spektre padidėja UV sugertis jodidui būdingame 218–226 nm bangų ilgių intervale ir sumažėja sugertis joniniams jodo kompleksams būdingų 288–290 nm bangų ilgių intervale (5 pav.).

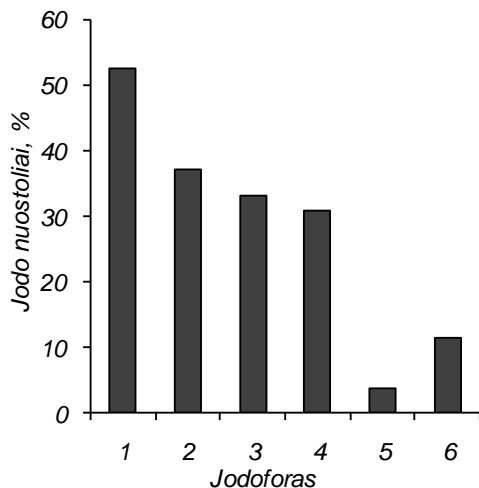


**5 pav.** UV spindulių sugertis  $\text{KKD}_{0,36}$ -I<sub>2</sub> tirpalu: 1 – pradinis tirpalas; 2 – po 15 h hidrolizės 80 °C temperatūroje

Jodo nuostoliai modifikuoto krakmolo-jodo kompleksų tirpaluose dėl hidrolizės pateikti 6 paveiksle.



Iš pateiktų duomenų matyti, kad jodo hidrolizės laipsnis priklauso nuo jodoforui gauti naudoto polimero. Jodoforų tirpaluose, kuriuose jodas buvo sujungtas su įvairaus PL KKD, jodo hidrolizė buvo panaši ir sparti lyginant su jodo hidrolize PVP-I<sub>2</sub> tirpaluose. Viena to priežasčių gali būti kiek didesnis lyginant su gamtiniu krakmolu aldehydinių grupių kiekis, kuris susidarė oksidacinės katijoninio krakmolo destrukcijos metu. Dabartiniu metu pramonė gamina jodoforų tirpalus, kuriuose jodo yra sujungta 10 % nuo jodoforo masės. Jodo nuostoliai KKD jodoforų tirpaluose dėl jodo atpalaidavimo į aplinkos orą ar dėl jodo hidrolizės vandenyje nėra dideli ir palyginami su nuostoliais pramoninio jodoforo PVP-I<sub>2</sub> tirpaluose.



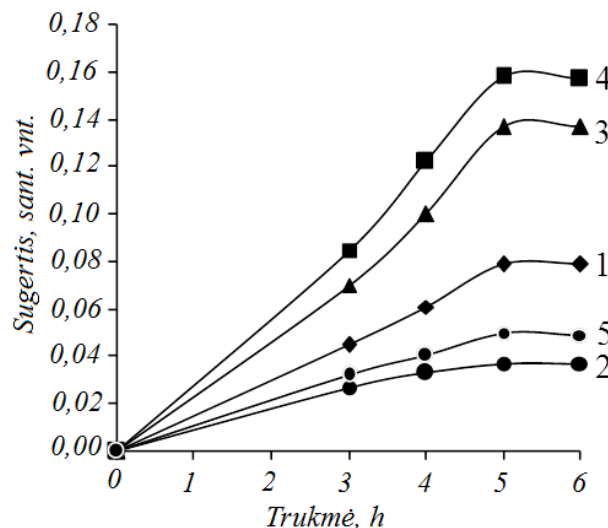
**6 pav.** 1 % jodoforų jodo nuostolių priklausomybė nuo jodoforui gauti naudoto polimero, kai bandiniai laikyti uždaruose buteliukuose 15 val. 80 °C temperatūroje: 1 – KD; 2 – KKD<sub>0,06</sub>; 3 – KKD<sub>0,33</sub>; 4 – KKD<sub>0,66</sub>; 5 – PVP; 6 – KI-I<sub>2</sub>. Jodo kiekis jodofore 10 % nuo jodoforo masės

Viena iš jodoforų savybių, nuo kurios priklauso baktericidinis poveikis, yra laisvo jodo kiekis tirpale. Laisvam jodo kiekiui nustatyti buvo dializuojami iš KD ir KKD paruošti tokios koncentracijos jodoforų tirpalai, kad pradinis jodo kiekis būtų 54 mg. Palyginimui dializuotas tiek pat jodo turintis PVP-I<sub>2</sub> tirpalas. Kaip dializės terpė naudotas 0,02 M natrio acetato tirpalas. Dializės kinetikai įvertinti tam tikrais laiko tarpais buvo matuojama 425 nm monochromatinio spindulio sugertis dializės terpės tirpalu. Iš 7 paveiksle pateiktos šviesos sugerties dializės terpe priklausomybės nuo dializės trukmės ir jodoforui gauti naudoto polimero matyti, kad dializės pusiausvyra nusistovi po 6 h. Pusiausvyros sąlygomis laisvo jodo kiekis dializės terpėje ir jodoforų tirpale yra vienodas. Jodo kiekis dializės terpėje ir likęs jodoforų tirpale nustatytas titruojant natrio tiosulfatu. Jodoforo tirpale nutitruotas jodo kiekis susideda iš laisvo jodo kiekio, kuris yra toks pat, kaip ir dializės terpėje, ir jodofore sujungto jodo kiekio. Gauti duomenys pateikti 3 lentelėje. Šioje lentelėje taip pat pateikti jodo nuostoliai, kurie atsirado dėl jodo garavimo į aplinką, nes indas su dializės terpe buvo atviras.

**3 lentelė.** Laisvo jodo kiekio, jodo kiekio sujungto jodofore ir jodo nuostolių po 6 h dializės priklausomybė nuo jodoforui gauti naudoto polimero, kai pradinė jodo koncentracija 54 mg

Jodoforas	Jodo kiekis, mg		
	Dializės terpėje	Liko sujungta jodofore	Nuostolis
KD-I <sub>2</sub>	1,3	41,8	9,6
KKD <sub>0,06</sub> -I <sub>2</sub>	0,9	43,6	8,6
KKD <sub>0,33</sub> -I <sub>2</sub>	1,9	38,7	11,5
KKD <sub>0,66</sub> -I <sub>2</sub>	2,9	38,4	9,8
PVP-I <sub>2</sub>	0,5	45,2	7,8

Iš 3 lentelėje pateiktų duomenų matyti, kad pusiausvyros sąlygomis laisvo jodo kiekis jodoforų tirpale didėja, didėjant jodoforui gauti naudoto KKD PL. Jodo nuostoliai dializuojant jodoforų tirpalus koreliuoja su laisvo jodo kiekiu dializės terpėje.



**7 pav.** 425 nm monochromatinio spindulio sugerties dializės tirpalu priklausomybė nuo dializės trukmės, kai jodoforui gauti naudotas polimeras: 1 – KD; 2 – KKD<sub>0,06</sub>; 3 – KKD<sub>0,33</sub>; 4 – KKD<sub>0,66</sub>; 5 – PVP.

Iš 7 paveiksle ir 3 lentelėje pateiktų rezultatų galima daryti išvadą, kad stipriausiai jodas sujungtas PVP-I<sub>2</sub> kompleksuose. Labai panašūs rezultatai gauti KKD<sub>0,06</sub>-I<sub>2</sub> jodoforų atveju: laisvo jodo koncentracija pusiausvyros sąlygomis buvo iki 1 mg/l, o polimeras išlaikė daugiau nei 80 % jodo.

## Išvados

Atliekant krakmolo ir katijoninio krakmolo (PL = 0,06, 0,33, 0,66) oksidacinę destrukciją  $H_2O_2$ , katalizuojant  $Fe^{2+}$ , galima gauti tirpius polisacharidų darinius, kai PS :  $H_2O_2$  molinis santykis yra 1 : 0,02–0,06. Polisacharido molekulinė masė sumažėja 30–500 kartų, apdorojant gamtinį krakmolą destrukcijos laipsnis didžiausias, o didėjant katijoninio krakmolo PL destrukcijos laipsnis mažėja. Gauti krakmolo ir katijoninio krakmolo dekstrinai sudaro vandenyje tirpius jodoforų darinius, kurie gali turėti iki 10 % molekulinio jodo.

Palyginus pramoninius tokių pat jodo kieki turinčius medicinines paskirties jodoforus KI-I<sub>2</sub>, PVP-I<sub>2</sub> ir naujuosius jodoforus iš modifikuotų polisacharidų, nustatyta, kad laikant jų tirpalus kambario temperatūroje atvirose induose iki 18 parų stabiliausias yra KKD<sub>0,06</sub>-I<sub>2</sub> tirpalas – molekulinio jodo nuostoliai siekė iki 37 %, tuo tarpu, PVP-I<sub>2</sub>, KKD<sub>0,33</sub>-I<sub>2</sub> tirpalų nuostoliai žymiai didesni – 80–85 %, o mažiausiai stabilus KI-I<sub>2</sub> – jau po savaitės jodo neliko.

Tirpalų stabilumą įvertinus pagal jodo nuostolius dėl hidrolizės nustatyta, kad jodoforų tirpaluose, kuriuose jodas buvo sujungtas su įvairaus PL KKD, jodo hidrolizė 3–10 kartų spartesnė lyginant su jodo hidrolize KI-I<sub>2</sub> ar PVP-I<sub>2</sub> tirpaluose, atitinkamai didesni ir molekulinio jodo nuostoliai.

Nustačius laisvo jodo kieki įvairių jodoforų tirpaluose, mažiausi jo kiekiai rasti kai tirpalai paruošti iš PVP-I<sub>2</sub> ir KKD<sub>0,06</sub>-I<sub>2</sub>, tokie PK stabiliausi.

## Padėka

Autoriai dėkoja Lietuvos mokslo tarybai ir Nacionalinei mokėjimo agentūrai prie Žemės ūkio ministerijos už MT 1131 projekto finansinę paramą.

## Literatūra

1. **Selvagi G., Monstrey S., Van Landuyt K., Hamdi M., Blondeel Ph.** The role of iodine in antisepsis and wound management: a reappraisal // *Acta Chir. Belg.* 2003. Vol. 103. P. 241–247.
2. **Gottardi W.** Iodine and disinfection: theoretical study on mode action, efficiency, stability and analytical aspects in the aqueous system // *Arch. Pharm. Med. Chem.* 1999. Vol. 332. P. 1512–1517.  
[http://dx.doi.org/10.1002/\(SICI\)1521-4184\(19995\)332:5<1512::AID-ARDP151>3.0.CO;2-E](http://dx.doi.org/10.1002/(SICI)1521-4184(19995)332:5<1512::AID-ARDP151>3.0.CO;2-E)
3. **Zwik M. M.** The Blue Complexes of Iodine with Poly(vinyl alcohol) and Amylose // *Journal of Polymer Science, Polymer Chemistry Ed.* 1966. P. 1642–1644
4. **Pat. 4275194 (US).** 1981. Chitosan-iodine adduct.
5. **Ignatova M., Manolova N., Rashkov I.** Electrospinning of poly(vinyl pyrrolidone)-iodine complex and poly(ethylene oxide)/poly(vinyl pyrrolidone)-iodine complex – a prospective route to antimicrobial wound dressing materials // *European Polymer Journal.* 2007. Vol. 43. P. 1609–1623.  
<http://dx.doi.org/10.1016/j.eurpolymj.2007.02.020>
6. **Wang Y., Sotzing G. A., Weiss R. A.** Sorption of iodine by polyurethane and melamine-formaldehyde foams using iodine sublimation and iodine solutions // *Polymer.* 2006. Vol. 47. P. 2728–2740.  
<http://dx.doi.org/10.1016/j.polymer.2006.02.063>
7. **Žemaitaitienė R.J., Žemaitaitis A.** **Polimerų kompleksai.** Kaunas, Technologija. 2012. 160 p.  
<http://dx.doi.org/10.5755/e01.9786094331435>
8. **Vulich A. I., Bogatiriov V. L., Dubinina E. G.** Polučeniye polijodidnykh form anijonita AB-17 // *Visokomolekuliarnije soedinenija. Čiast B.* 1968. Vol. 49 (9). P. 2078–2080.
9. **Thoma J.A., Hudson C. S.** The starch-iodine-iodide interaction. Part I. Spectrophotometric investigation // *J. Am. Chem. Society.* 1960. Vol. 82. P. 4144–4147.  
<http://dx.doi.org/10.1021/ja01501a004>
10. **Ikramatova M. E., Muchamedijev M. T., Musaev U. N.** Kompleksoobrazovanije joda anijonoobmenimi poliakrilonitrilnimi materialami // *Plastičeskije masi.* 2000. Nr. 12. P. 17–18.
11. **Pat. 5639452 (US).** 1997. Iodine/resin disinfectant and a procedure for the preparation thereof.
12. **Pat. 7261879 (US).** 2007. Iodinated anion exchange resin and process for preparing same.
13. **Barkauskaitė J.** Katijoninių polimerų-jodo dariniai ir jų taikymas (daktaro disertacijos santrauka). Kaunas, 2000. 26 p.
14. **Žemaitaitis A., Bendoraitiene J., Valikonyte V.** Usage of modified carbon with polymer-iodine complex for drinking water quality improvement // *Environmental Research, Engineering and Management.* 2001. Vol. 17. P. 35–43.
15. **Thomas D. J., Atwell W. A.** *Starches.* Eagan Press. USA, 1999. P. 1–48.  
<http://dx.doi.org/10.1094/1891127012.001>
16. **Caesar G. V.,** in: J.A. Radley (Ed.). *Dextrin and Dextrinization, Starch and Its Derivatives,* Chapman and Hall, London. 1968. P. 282.
17. **Tester R.F., Karkalas J., Qi X.** Starch-composition, fine structure and architecture // *Journal of Cereal Science.* 2004. Vol. 39. P. 151–165.  
<http://dx.doi.org/10.1016/j.jcs.2003.12.001>
18. **Kavaliauskaitė R., Bendoraitienė J., Plačenytė N., Valikonytė V., Žemaitaitis A.** Katijoninio krakmolo ir jo jodo kompleksų antimikrobinis veiksmingumas // *Cheminė technologija.* 2005. Nr. 3 (37). P. 61–67.
19. **Bendoraitiene J., Sarkinas A., Danilovas P.P., Rutkaite R., Klimaviciute R., Zemaitaitis A.** Cationic Starch Iodophores // *Journal of applied polymer science.* 2012.  
<http://dx.doi.org/10.1002/app.38657>
20. **Makuška R., Buika G., Budrienė S., Vareikis A., Kiverienė J., Žemaitaitis A., Beleška K., Gražulevičius J.V., Radzevičius K.** Polimerų sintezė ir tyrimas. Vilnius, Vilniaus universiteto leidykla, 2006. P. 328–355.
21. **Machnačev V. O.** Soedinenija joda c visokopolimerami. Akademija nauk SSR. Moskva, 1962.
22. **Murdoch K. A.** The amylose-iodine complex // *Carbohydrate Research.* 1992. Vol. 233. P. 161–174.  
[http://dx.doi.org/10.1016/S0008-6215\(00\)90928-5](http://dx.doi.org/10.1016/S0008-6215(00)90928-5)
23. **Fenton H. J. H.** Oxidation of tartaric acid in presence of iron // *J. Chem. Soc., Trans.,* 1894. Vol. 65. P. 899–910.  
<http://dx.doi.org/10.1039/ct8946500089>

V. Navikaitė, P. P. Danilovas, R. Klimavičiūtė,  
J. Bendoraitienė

## THE STABILITY OF WATER-SOLUBLE MODIFIED STARCH IODOPHORS

### Summary

Water-soluble starch derivatives were obtained by the oxidative destruction of native potato starch and cationic potato starch (DS = 0.06; 0.33; 0.66). High-performance liquid chromatography (HPLC) analysis revealed the molecular weight of such polysaccharides to decrease 30–500 times, and chemical analysis showed the appearance of new carbonyl and carboxyl groups up to 1.04 wt % and 0.2 wt %, respectively.

The UV-VIS spectrophotometric analysis proved soluble cationic starch derivatives to form non-stoichiometric polyelectrolyte complexes with anionic iodine species and non-

cationic soluble starch to form blue inclusion complexes with iodine.

Solutions of iodophor complexes having up to 10 wt % of iodine (according to the mass of iodophor) were formed. The stability of iodophors was compared with that of KI-I<sub>2</sub> and PVP-I<sub>2</sub> iodophors which are products widely used in medical applications. After 18 days of experiment, the highest stability was shown by soluble cationic starch (DS = 0.06) – iodine sample, where the loss of molecular iodine was up to 37 wt %. The loss of molecular iodine for soluble cationic starch (DS = 0.33) – iodine and PVP-I<sub>2</sub> samples was 80–85 wt %. The KI-I<sub>2</sub> solution showed the lowest stability, whereas no iodine was found after 7 days. The hydrolysis of iodine in the solutions of soluble cationic starch derivatives was 3–10 times faster as compared with that in KI-I<sub>2</sub> or PVP-I<sub>2</sub> solutions. The free iodine content was lowest in soluble cationic starch (DS = 0.06) and PVP-I<sub>2</sub> solutions; therefore, these two samples are considered to be most stable.