



TECHNICKÁ UNIVERZITA V LIBERCI
Fakulta textilní



APLIKACE POLYFENOLŮ NA TEXTILNÍ SUBSTRÁTY

Hana Křížová

AUTOREFERÁT DISERTAČNÍ PRÁCE

Název disertační práce: Aplikace polyfenolů na textilní substráty
Rozsah práce: 134 stran (95 obrázků, 39 tabulek)
Autor: Ing. Bc. Hana Křížová
Obor doktorského studia: Textilní technika a materiálové inženýrství
Forma studia: kombinovaná
Školící pracoviště: Katedra materiálového inženýrství
Školitel: prof. Ing. Jakub Wiener, Ph.D.

Složení komise pro obhajobu disertační práce

Předseda: prof. RNDr. Oldřich Jirsák, CSc.
Místopředseda: prof. Ing. Jiří Militký, CSc.
Členové: prof. Ing. Jiří Kryštůfek, CSc.
doc. Ing. Ladislav Burgert, CSc. (oponent)
doc. Mgr. I. Lovětinská-Šlamborová, Ph.D.
doc. PharmDr. P. Mladěnka, Ph.D. (oponent)
Ing. Michal Černý, Ph.D.
Ing. Jan Marek, CSc.
Ing. Jana Šašková, Ph.D.

S disertační prací je možno seznámit se na děkanátu Fakulty textilní Technické univerzity v Liberci.

Anotace

Polyfenoly přítomné v rostlinách jsou látky s mnoha zajímavými vlastnostmi, jejichž příčinou jsou četné fenolové skupiny. Jsou to silné antioxidanty, mnohé mají schopnost chelátovat kovy, váží se s aminokyselinami a na základě těchto vlastností mají i řadu biogenních účinků: chrání buňky před oxidačním stresem a volnými radikály a tím i před poškozením subbuněčných struktur, stárnutím, degenerací a řadou chorob. Mnohé jsou zkoumány jako farmaka s protizánětlivými, protinádorovými, kardioprotektivními, antivirovými i antimikrobiálními účinky. Fenolové skupiny fungují u těchto látek často jako auxochromy a zároveň místa vhodná pro interakci s textilními substráty, a tak je možné některé z těchto látek využít jako přírodní barviva k barvení přírodních i syntetických vláken. Řadu původních biogenních vlastností vnášejí tato „funkční barviva“ i do textilií, které tak vedle ekologického a přírodního barvení získávají i další „přidanou hodnotu“. Pro nastínění dalších možností využití rostlinných polyfenolů je podán i stručný přehled jejich biologických a technických aplikací v kombinaci s vláknennými substráty, ovšem hlavním těžištěm této práce je řešení těchto interakcí především z pohledu textilního barvení. U vybraných barviv jsou diskutovány nejen běžné stálosti, použití mořidel, vliv podmínek barvení na výsledný odstín a typy vznikajících chemických vazeb, ale i ekologické aspekty tohoto barvení s důrazem na využití barevných zemědělských, lesnických a potravinářských odpadů.

Klíčová slova: polyfenoly, anthokyany, betalainy, flavonoidy, taniny, přírodní barviva

Annotation

Polyphenols present in plants are substances with various remarkable properties that are caused by number of phenolic groups. They are powerful antioxidants; many of them are able to chelate metals and bind with amino acids. Based on these properties polyphenols have a number of biogenic effects: they protect cells against oxidative stress and free radicals and thus against damage of subcellular structures, aging, degeneration and the number of other diseases. Many of them are studied as pharmaceuticals with anti-inflammatory, anticancer, cardioprotective, antiviral and antimicrobial effects. Phenolic groups of these substances often act as auxochromes as well as sites for interaction with textile substrates, therefore it is possible to use them as natural dyes for dyeing natural and synthetic fibres. These "functional dyes" bring a number of their biogenic properties into textiles, that in addition to environmental and natural dyeing acquire more "added value". A brief overview of biological and technical applications of plant polyphenols in combination with fibrous substrates is presented to outline their other uses, but the main focus of this work is on a solution of these interactions from point of view of textile dyeing. On selected dyes are discussed not only ordinary fastness, use of mordants, effect of dyeing conditions on the final hue or type of resulting chemical bonds, but also ecological aspects with emphasis on utilisation of agricultural, forestry and food wastes for this type of dyeing.

Keywords: polyphenols, anthocyanins, betalains, flavonoids, tannins, natural dyes

Annotation

In den Pflanzen anwesenden Polyphenolen sind Substanzen mit vielen interessanten Eigenschaften, deren Ursachen die zahlreichen phenolischen Gruppen sind. Sie sind starke Antioxidanten, haben die Fähigkeit Metalle zu chelatisieren, mit Aminosäuren sich zu binden und auf Grund dieser Eigenschaften haben sie eine Reihe von biogenen Wirkungen. Sie schützen die Zellen vor oxidativem Stress und freien Radikalen und somit vor Beschädigungen der subzellulären Strukturen, vor Alterung, Degeneration und vor einer Anzahl der Erkrankungen, viele von ihnen werden als Heilmittel mit entzündungshemmenden, Krebs, Herz schützenden anti-viralen und anti-mikrobiellen Wirkungen untersucht. Phenolgruppen funktionieren bei diesen Stoffen häufig als Auxochrome und gleichzeitig als Stellen, geeignet für eine Interaktion mit Textilsubstraten und so ist es möglich, einige dieser Substanzen als natürliche Farbstoffe zum Färben von natürlichen und synthetischen Fasern zu verwenden. Eine Reihe origineller biogener Eigenschaften dieser "funktioneller Farbstoffe" tragen sie in das Gewebe ein, welches so neben den ökologischen und natürlichen Färben noch andere "Mehrwerte" gewinnt. Als Entwurf weiterer Anwendungsmöglichkeiten der pflanzlichen Polyphenole ist hier ein kurzer Überblick über die biologischen und technischen Anwendungen in Verbindung mit Fasersubstraten gegeben, jedoch der Schwerpunkt dieser Arbeit ist hauptsächlich die Lösung der Interaktionen aus der Perspektive der Textilfärberei. Diskutiert ist nicht nur die gemeine Farbechtheit, Verwendung von Beizen, Einfluss beim Färben auf den Farbton und Arten der entstehenden chemischen Bindungen, sondern auch die ökologischen Aspekte dieser Färbung, mit Betonung auf die Verwertung der farbigen Landwirtschafts-, Forst- und Lebensmittelabfälle.

Schlüsselwörter: Polyphenole, Anthocyane, Betalaine, Flavonoide, Tannine, natürliche Farbstoffe

Obsah

1	Úvod	1
2	Předmět a cíl disertační práce	2
3	Přehled současného stavu problematiky	4
4	Použité metody, popř. studované materiály	10
5	Přehled dosažených výsledků.....	115
6	Zhodnocení výsledků a nových poznatků	23
7	Seznam použité literatury	25
8	Seznam publikovaných prací autora.....	28
8.1	Publikace v časopisech	28
8.2	Příspěvky ve sborníku z konference	28
8.3	Citace.....	29
	Curriculum Vitae	30
	Stručná charakteristika dosavadní odborné, výzkumné a vědecké činnosti	31
	Zápis o vykonání státní doktorské zkoušky	33
	Vyjádření školitele doktoranda.....	34
	Oponentské posudky disertační práce.....	36

1 Úvod

Rostlinné polyfenoly jsou intenzivně studovány již zhruba od 80. let minulého století. Jedná se o širokou skupinu látek s řadou zajímavých účinků, z nichž nejstudovanější je jejich antioxidační aktivita ve vztahu k lidskému zdraví. I když množství publikací, které se zabývají polyfenoly, přibližně od konce 80. let minulého století exponenciálně roste, publikace popisující interakce polyfenolů s textilními substráty nejsou příliš početné a mají hojnější zastoupení pouze v oblasti mořidel a přírodního barvení.

Spojení textilních materiálů s polyfenoly ve skutečnosti otevírá zajímavé možnosti v mnoha oblastech. Aplikace polyfenolů na vlákenné substráty lze zjednodušeně rozdělit do tří okruhů:

- **textilní barvení**, jehož součástí je kromě barvení s využitím rostlin a moření také hledání možnosti efektivního zhodnocení zemědělských odpadů a jejich využití k barvení textilií
- **technické aplikace**, jako je např. příprava nanočástic a nanoporézních struktur chemickou redukcí v přítomnosti polyfenolů, funkcionalizace nanovláken, výroba pryskyřic, čištění vody kontaminované ionty kovů, výroba textilií odolných vůči plísním a hnilobě nebo některé méně obvyklé aplikace, jako je odstraňování zápachu z ovčí vlny pomocí taninů
- **biomedicínské aplikace**, mezi které patří především zpevňování biopolymerních tkáňových nosičů ve tkáňovém inženýrství a vývoj materiálů pro léčbu a krytí ran včetně využití antibakteriálních, protizánětlivých a hojivých vlastností těchto materiálů

Všechny tyto aplikace vycházejí z chemických vlastností polyfenolů, mezi kterými dominuje chelatace kovů, tvorba četných vodíkových můstků a redukční vlastnosti.

2 Předmět a cíle disertační práce

Cílem této práce je v teoretické části podat stručný přehled vlastností, výskytu a použití rostlinných polyfenolů, dále zmapovat tuto problematiku pro účely dalšího výzkumu a v experimentální části ověřit využití a potenciál některých rostlinných odpadů a materiálů, se zaměřením na interakce v nich obsažených vybraných fenolických látek a barviv s textilními vlákny a mořidlovými solemi.

I když by se mohlo zdát, že předkládaná disertační práce je věnována pouze barvířské tématice, není tomu tak: právě unikátní vlastnosti přírodních polyfenolických látek vnášejí do textilního substrátu vedle barvy i další „přidanou hodnotu“, jako jsou např. antioxidační vlastnosti, schopnost zhaset volné kyslíkaté radikály, ochrana před UV zářením, antibakteriální vlastnosti, schopnost pohlcovat pachy nebo sorbovat ionty kovů. Proto i když jsou tyto látky z rostlin extrahovány jako barviva, natahovány na vlákna jako barviva a následně i hodnoceny jako barviva, je na tyto látky stále pohlíženo spíše jako na léčiva nebo úpravnické látky s barvicí schopností.

Předmětem mého studia a testování byly tedy nejen barevné charakteristiky tkanin obarvených přírodními substráty, jako jsou barevnost a běžné stálosti, ale i další zmíněné vlastnosti, které jsou diskutovány se zřetelem k jejich chemické struktuře a interakcím s textilními vlákny.

Práce si neklade za cíl podat vyčerpávající přehled polyfenolů – nejedná se o review, proto jsou v úvodním přehledu některé části zmíněny pouze stručně, některé vynechány a některé probrány podrobněji. Pozornost je věnována především látkám a skupinám látek, které byly předmětem mého studia a experimentů: taninům, flavonoidům a anthokyanům. Dále vzhledem k dostupnosti barevných odpadů a zdánlivé podobnosti barviv obsažených v červené řepě s anthokyanem byla práce rozšířena ještě o řepné betalainy, okrajově jsou zmíněny i karotenoidy.

Po úvodním všeobecném přehledu je druhá kapitola, která je nejobsáhlejší kapitolou teoretické části disertační práce, věnována již podrobnějšímu popisu jednotlivých skupin vybraných fenolických přírodních barviv: zabývám se zde jejich výskytem, vlastnostmi, chemickou strukturou, z níž vyplývají možné interakce s textilními substráty, historií jejich použití v barvení a také konfrontuji výsledky barvení a dosažené stálosti z publikací různých autorů. Popsána je také problematika moření: zmíněna jsou zde vybraná mořidla a následně je modelově řešena interakce soustavy vlákno – mořidlo – barvivo na příkladu hlinitých a železnatých solí, vlny a flavonoidů. Při vysvětlení těchto interakcí nabízím paralelu s biologickým modelem interakce kovových iontů s bílkovinami, kterým se zabývá farmakologie při výzkumu flavonoidních kardioprotektivních léčiv.

Druhá kapitola obsahuje také stručný přehled analytických metod, které se používají při identifikaci, kvantifikaci a separaci polyfenolů. Podrobněji je zde zmíněna elektroanalytická metoda - cyklická voltametrie, se kterou jsem se blíže seznámila během své několikaměsíční stáže, kterou jsem absolvovala v r. 2012 na Oenologické katedře Farmaceutické fakulty 1. univerzity ve francouzském Montpellier.

Třetí až pátá kapitola jsou věnovány antioxidačním, antibakteriálním a UV protektivním vlastnostem polyfenolů, což jsou vlastnosti, které tyto látky vnášejí následně i do textilních materiálů.

Šestá kapitola je přehledem nejvýznamnějších technických aplikací polyfenolů, v nichž dominují taniny a klade si za cíl především ukázat šíři této problematiky a směry možného výzkumu interakcí polyfenolů s textilními materiály.

Síťování kolagenu, elastinu, hojení popálenin a léčba ran pomocí taninů a flavonoidů jsou obsahem sedmé kapitoly, která je stručným přehledem jejich biomedicínských aplikací.

V osmé kapitole jsou popsány metody, kterými byly analyzovány a měřeny rostlinné extrakty i obarvené textilie. Metody jsou rozděleny do oddílů Instrumentální analýza, Chemická laboratorní analýza a Biologické testy.

Polovina rozsahu celé disertační práce je věnována vlastním experimentům. Experimentální kapitola 9 je jednoduše a logicky členěna podle práce s jednotlivými typy barviv i přírodních materiálů: barvení taniny s použitím dubové kůry, barvení anthokyany z révových výlisků, barvení řepnými betalainy a barvení žlutými květy s obsahem flavonoidů. U všech těchto materiálů je řešena optimalizace extrakce barviv, barvení tkanin, hodnocení stálostí a dále zmiňované přidané hodnoty v podobě antibakteriálních a UV protektivních vlastností. Modelově je zde řešeno i moření a možnost minimalizace použité koncentrace mořicí soli, dále kinetika rozkladu barviva a aplikace Vickerstaffova kinetického barvicího modelu. Všechny podkapitoly jsou doprovázeny diskuzemi a hodnocením dosažených výsledků s odkazem na vlastní publikace.

Závěr práce následně obsahuje kritické zhodnocení využití studovaných odpadních materiálů, případně květů z divoce rostoucích i okrasných rostlin se zřetelem ke zdravotní nezávadnosti jimi upravených oděvních textilií, ekologické problematice a ekonomickému přínosu.

3 Přehled současného stavu problematiky

3.1 Přehled rostlinných polyfenolů

Polyfenoly jsou (nejen) rostlinné látky, které představují chemicky velmi různorodé sloučeniny, jejichž společným pojítkem je obsah hydroxylových skupin vázaných na aromatickém jádře či jádrech. Jsou to snadno oxidovatelné látky s nízkým redox potenciálem, které jsou schopné redukovat látky s oxidačními účinky a reaktivní volné radikály. Polyfenoly vykazují řadu fyziologických, biogenních a dalších účinků, např. protizánětlivé, vazodilatační, antibakteriální, antivirové, adstringentní (svíravé), spasmolytické, antiagregační, hepatoprotektivní, antialergenní, cytostatické, chelatační, enzymově inhibiční či naopak stimulační a jsou používány v potravinářství, farmacii a kosmetice.

Rostlinné polyfenoly zahrnují několik tisíc látek, které se dělí do 4 velkých skupin: **fenolové kyseliny, flavonoidy, stilbeny a lignany**. Asi nejvíce studovanou skupinou jsou flavonoidy, které se dále dělí na anthokyanidiny, flavonoly, flavanoly, flavanony, chalkony aj.^{1,2}

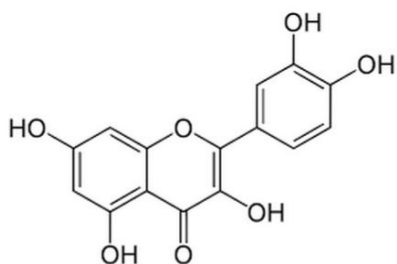
3.1.1 Flavonoidy

Flavonoidy jsou deriváty difenylpropanu nebo fenylochromanu. Mají dva substituované benzenové kruhy A a B, s kruhem A je kondenzován pyranový kruh C. Tento pyranový kruh obsahuje trojvazný kyslík, který svým kladným nábojem umožňuje vznik oxoniových solí. Flavonoidy zahrnují asi 4000 látek, které jsou různými deriváty této struktury. Jejich klasifikace je založena na stupni oxidace pyranového C - kruhu. Hydroxylové (fenolové) OH skupiny se nejčastěji vyskytují v poloze 3', 4', 5 nebo 7.³

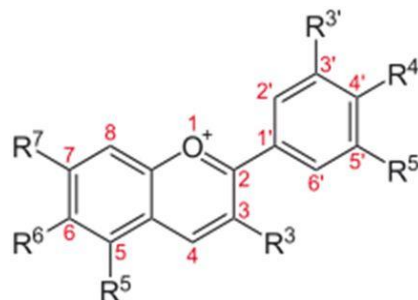
Nejnámějším a nejrozšířenějším flavonolem je žlutý **kvercetin** (obr.1), který má mnoho biogenních účinků (např. protizánětlivé, antioxidační, protinádorové). Je velmi špatně rozpustný ve vodě, jako lipofilní látka však velmi dobře proniká buněčnými membránami.

3.1.2 Anthokyanany

Anthokyanany (obr.2) jsou ve vodě rozpustná přírodní barviva, která jsou obsažena v buněčných vakuolách různých rostlinných částí- v květech, plodech, listech, stoncích i podzemních částech rostlin. Jsou zodpovědné za pestrou paletu červených, fialových a modrých odstínů květin, plodů, zelenin a semen. Jejich typickou vlastností je změna barvy podle pH prostředí, obecně od červené v kyselém prostředí, přes purpurovou do modré v prostředí zásaditém. Anthokyanany jsou vedle chlorofylů nejvýznamnější skupinou rostlinných pigmentů ze skupiny flavonoidů.



Obr.1 Kvercetin



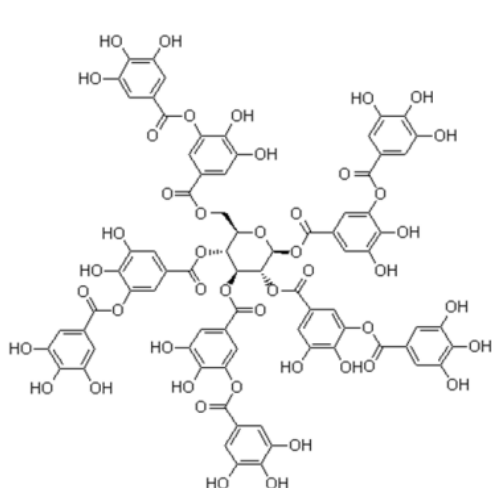
Obr.2 Základní struktura antokyanů

Anthokyanany jsou glykosidické formy anthokyanidinů – jejich cukernou složku (glykon) tvoří nejrůznější mono-, di- i trisacharidy složené z (dosud identifikovaných) pěti monosacharidů. Druh anthokyanidinu obsaženého v rostlině do značné míry určuje její barvu: červenooranžovou vytváří především obsah pelargonidinu, červenou pelargonidin s kyanidinem, fialovou kyanidin s delfinidinem, modrou obvykle vyvolávají deriváty delfinidinu a chelátové komplexy kyanidinu s kovy, hnědou barvu mají sloučeniny kyanidinu s rutinem.⁴ Brilantních odstínů flavyliových solí, silné barvicí schopnosti a relativní zdravotní nezávadnosti anthokyanů se využívá v potravinářství k dobarvování potravin. I když mají anthokyanany nestabilní odstíny a nízkou světlostálost, přesto byly odedávna používány k barvení textilií. Novodobé studie, které se zabývají barvením anthokyanany, používají k barvení mj. plody modré révy nebo výlisky z těchto plodů. K barvení je používán čerstvý nebo sušený materiál, barvicí lázeň bývá nejčastěji připravena extrakcí anthokyanů varem ve vodě. Maximum anthokyanů extrahovaných za varu je pozorováno v průběhu prvních 30 - 45 minut.

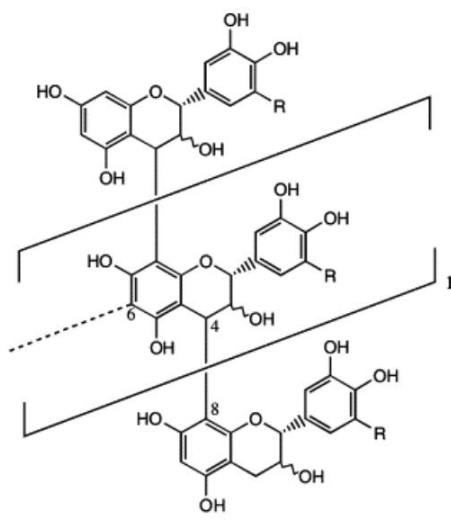
Anthokyanany nejlépe barví živočišná vlákna – vlnu^{5, 6, 7, 8} a přírodní hedvábí⁹, ale jsou jimi barvena i rostlinná vlákna (bavlna⁶, juta¹⁰). Při barvení je používáno nejčastěji předmoření taninem, kamencem nebo zelenou skalicí. Různí experimentátoři se však rozcházejí v závěrech o stálostech v praní, které se pohybují mezi stupněm 3–5 a nejasnost vyvolávají především různorodé údaje o světlostálosti, která se i u stejně mořených textilií pohybuje od velmi nízkých hodnot (stupeň 1⁵) po velmi dobré (stupeň 4⁶) až „výborné“.⁸

3.1.3 Taniny

Další významnou skupinou polyfenolů jsou rostlinné **taniny**, což jsou oligomerní a polymerní látky, které se nacházejí v nejrůznějších částech rostlin, jako je dřevo, kůra stromů, ovocné slupky, lusky, listy, kořeny a hálky rostlin. Často se jedná o hořké látky a adstringencia - léčiva se svíravým účinkem, která tlumí žláзовé sekrece, působí lokální zúžení cév, mají protiprůjmový účinek apod. Rozdělení taninů vychází z celkového jednoduchého dělení polyfenolů Edwina Haslama:¹¹



Obr.3 Kyselina tříslivá



Obr.4 Kondenzovaný tanin

První skupinou jsou **hydrolyzovatelné taniny**, jejichž monomerní jednotky tvoří kyselina gallová a ellagová (obr.3), které jsou pospojovány esterovými vazbami. Jejich typickým zástupcem je kyselina tříslová (obr.), která byla poprvé izolována z extraktu z čínské škumpy. Kyselina tříslová je oligomer složený z 2-12 jednotek kyseliny gallové, konvenčního chemického vzorce $C_{76}H_{52}O_{46}$. Kyselina tříslová se používá např. v textilním barvířství jako mořidlo při barvení celulósových vláken, dále ve farmaceutickém průmyslu jako látka s protiprůjmovým účinkem, dříve byla používána jako antidotum při otravě houbami a dokonce i při otravě strychninem, během 1. světové války jako prostředek k léčbě popálenin^{12, 13}. Druhou skupinu taninů představují taniny **kondenzované** (obr.4), jejichž monomerní jednotky (flavan-3-oly) jsou spojeny pevnými kovalentními vazbami mezi uhlíky a proto nejsou tak snadno hydrolyzovatelné. Bohatým zdrojem hydrolyzovatelných taninů jsou kůry stromů především mírného pásma - bývají extrahovány např. z listů sicilské škumpy (*Rhus coriara*), z plodů a kůry různých dubů nebo z lusků jihoamerické tary (*Caesalpinia spinosa*), z kaštanu (*Castanea sativa*), přičemž taniny povahy katechinu lze nalézt spíše v tropických stromech.¹⁴ Kondenzované taniny se hromadí hlavně ve vakuolách a dále v epidermální a subepidermální vrstvě listů a ovoce. Jejich nejbohatším zdrojem jsou různé stromy, především velmi tvrdé jihoamerické dřevo kebračo (rody *Schinopsis* a *Aspidosperma*), dále tropické stromy *Lithocarpus Glaber*, a *Commiphora angolensis* nebo dřevo z akácie.¹⁵ Třetí skupinou jsou **florotaniny**, což jsou deriváty floroglucinu. Vyskytují se především v hnědých mořských řasách. A konečně **katechiny**, které tvoří přechodnou skupinu mezi hydrolyzovatelnými a kondenzovanými taniny, které kombinují vlastnosti a složení obou. Jsou obsaženy např. v čajových lístcích a kakaových bobech a je jim také připisován nespočet léčivých a blahodárných účinků na lidský organismus.

Třísloviny (taniny) obsažené v kůře stromů byly odedávna používány nejen jako mořidla či prostředek k vyčiňování kůží, ale také jako přírodní barviva. Konkrétně dubová kůra dává na vlně sytější hnědé barvy, bavlnu barví světlejšími odstíny. Obsahuje totiž kromě kyseliny tříslové další látky použitelné jako barviva – např. žluté barvivo **kvercitrin**, což je rhamnoglykosid kvercetínu (C. I. 75720/ Natural Yellow 10¹⁶). Na vlně a bavlně mořené kamencem nebo dichromanem draselným dává různé odstíny žluté až žlutohnědé barvy.¹⁷

Za barvicí schopnosti extraktů z kůry a listů většiny stromů jsou však zodpovědné především v nich obsažené **katechiny**. Ty se mohou, podobně jako i ostatní taniny, vázat na vlákna několika mechanismy:

1. **iontovou vazbou** mezi deprotonizovanou fenolovou skupinou a protonizovanými aminoskupinami bílkovinných vláken (vlna, hedvábí) a polyamidu
2. četnými **vodíkovými můstky**, které vznikají mezi pseudovakantními orbity vodíků fenolových skupin (pokud nejsou disociovány) s volnými elektronovými páry kyslíku, případně dusíku ve struktuře vláken
3. **kovalentními vazbami**, které mohou vznikat mezi chinonovými a semichinonovými skupinami přítomnými v taninu a vhodnými reaktivními skupinami vláken.

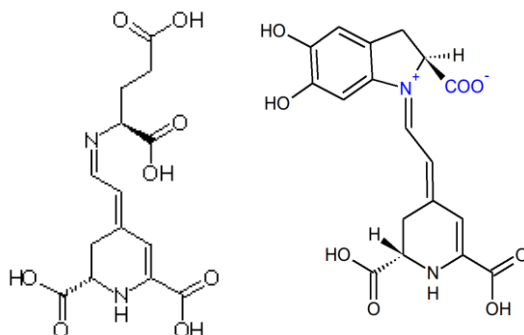
Většina autorů používá taninové extrakty z kůry nebo listů stromů k barvení předmořených vláken. Např. extrakt z kůry východoasijského kořenovníku *Rhizophora apiculata* dává na hedvábí s kamencem nebo modrou skalicí různé odstíny hnědočervené barvy, se zelenou skalicí odstín šedočerný, většinou s mokrymi stálostmi stupně 4-5 a světlostalostí stupně 3-5, a to nejen při barvení vlny, bavlny a hedvábí, ale i na polyamidu, acetátovém hedvábí a viskóze.¹⁸ Podobné výsledky vybarvení a stálostí byly dosaženy při barvení hedvábí pomocí listů eukalyptu.^{19, 20}

Vliv taninů na vybarvení je u hnědých a černých odstínů často dominantní, ale s všudypřítomností taninů je třeba počítat i při barvení přírodními barvivy obecně, protože často jsou právě taniny v rostlinných extraktech příčinou kalnosti barevných odstínů.²¹

Adstringentní a antibakteriální schopnosti extraktů z dubové kůry^{20, 22, 23} byly odedávna využívány v lidovém léčitelství a vrací se k nim i současná medicína, farmacie a kosmetický průmysl.²⁴ Také u řady textilií obarvených dubovou kůrou nebo i kůrou či listím z jiných stromů jsou často pozorovány vlastnosti, které vláknům tyto extrakty dodávají, jako např. zvýšená ochrana před UV zářením^{25, 26} nebo schopnost potlačovat růst bakterií.^{18, 27}

3.2 Betalainy

Betalainy jsou deriváty heterocyklického indolu a jsou obsaženy např. v červené řepě, v mangoldu²⁸, laskavci²⁹, opuncii^{30, 31} nebo v některých okrasných rostlinách (např. nocenka, bougainvillea³²). Hojně se využívají v potravinářství k dobarvování potravin pod označením E162. Toto barvivo je navenek podobné anthokyanům, oba typy pigmentů jsou rozpustné ve vodě a mají silné antioxidační účinky.³³ Na rozdíl od anthokyanů jsou však řepné pigmenty barevně stabilnější v různě kyselém prostředí, ale mnohem méně stabilní na světle. Betalainy se vyskytují v rostlinách v podobě žlutých až žlutooranžových **betaxanthinů** (v červené řepě je obsažen vulgaxanthin, obr.5) a červenofialových **betakyaninů** (v červené řepě je obsažen betanidin, obr.6). Betalainy jsou značně citlivé na vyšší teplotu. Betanin zahříváním degraduje, červená barva se ztrácí a mění se na světle hnědou.³⁴ Už tedy samotná extrakce betalainů je celkem obtížná, vzhledem k tomu, že velmi snadno degradují. Také světelná degradace betalainů závisí na pH, např. světlostálost betalainů při pH 3.0 je vyšší než při pH 5.0.³⁵



Obr.5 Vulgaxanthin Obr.6 Betanidin

Většina vědeckých prací věnovaných barvení betalainy se zabývá barvením vlny (případně polyakrylu³⁶) pomocí betalainů z plodů různých druhů opuncie.^{30, 31, 37, 38} Většina autorů se shoduje na značné tepelné nestabilitě betalainů, dále je znám vliv pH barvicí lázně na výslednou K/S hodnotu a sytost vybarvení tkaniny, protože při pH 5 se nejsilněji uplatňuje **iontový charakter vazby** betalainu na protonizované vlněné vlákno. Překvapivý je však závěr většiny autorů, že světlostálost vlněné tkaniny obarvené betalainy je velmi dobrá (stupeň 3 až 5, někdy dokonce 6 a více^{30, 37} i u nepředmořených tkanin, a to i přes obecně známou nízkou světelnou stabilitu betalainů.

3.3 Barevné odpady

Využití barevných odpadů z potravinářské, lesnické nebo zemědělské výroby k barvení textilií je zdá být mnohem progresivnější variantou pro přírodní barvení, než je používání divoce rostoucích barvířských rostlin. Průmyslová výroba potravin a nápojů produkuje obrovské množství biologických odpadů, jako jsou lisované plody, destilační zbytky, výlisky a další zbytkové vedlejší produkty, které obsahují značné množství rostlinných barviv, která mohou být využita v textilním průmyslu.

Snad nejvíce studovaným barevným zemědělským odpadem jsou **výlisky z révy**, vzhledem k produkci vína, která v některých zemích (Francie, Itálie, USA, Čína) dosahuje každoročně miliony hektolitřů. Další barevné odpady jsou produkovány moštárnami a konzervárnami – většinou jde o výlisky z ovoce bohatého na anthokyany (červený a černý rybíz, třešně, višně, angrešt) nebo o odpady z barevné zeleniny s obsahem anthokyanů či betalainů (červené zelí, červená řepa, cibule).

Vinná réva je jedna z nejvýznamnějších světových zemědělských plodin. Produkce vína přináší i velké množství odpadního materiálu v podobě výlisků (slupky, pecky, třapiny), které jsou po maceraci a prokvašení stále velmi bohaté na obsah fenolických látek, které nacházíme ve víně a jejichž zdrojem jsou bobule vinné révy, především na barviva (anthokyany u modré révy) a kondenzované taniny. V menším množství jsou zde obsaženy další fenolické látky, např. resveratrol a kvercetin. Všechny tyto látky mají výrazné biogenní účinky: především se jedná o antioxidanty a látky schopné zhaset volné radikály.³⁹

Ve srovnání s tradičními vinařskými giganty jako jsou Francie, Itálie, Španělsko, USA nebo Čína⁴⁰, jejichž roční produkce vína se pohybuje řádově v desítkách milionů hektolitřů⁴¹, je Česká republika jen okrajovým producentem této plodiny (kolem 800 tisíc hektolitřů vína ročně)⁴², přesto i u nás činí vinařský odpad nezanedbatelné množství řádově desítek tisíc tun ročně.

Barevné anthokyany obsažené ve výliscích z révy mohou nalézt další využití vedle potravinářství i v textilním barvířství, v kosmetice a farmacii (antioxidanty a protizánětlivé léky) a jako vstupní surovina v dalších průmyslových odvětvích (např. kondenzované taniny pro výrobu pryskyřic, pojiv a dřevotřísek) před tím, než je již dále nevyužitelný dřevnatý zbytek zužitkován v podobě paliva (brikety, pelety).

Červenou řepu u nás průmyslově zpracovávají konzervárny především do salátů. Objemy zpracované středně velkým konzervářským podnikem, kterých je v ČR několik, se pohybují řádově v desítkách tun ročně, asi pětinu tohoto objemu tvoří odpad, který nejčastěji končí zaorán zpět na poli. Odhadem tedy u nás vzniká ročně několik set tun nevyužitého řepného odpadu. Také tento barevný odpad lze před recyklací využít jako zdroj přírodního barviva pro barvení některých textilií.³⁰

Těžba dřeva přináší množství odpadního materiálu v podobě kůry stromů, která je bohatým zdrojem taninů. Ty mohou sloužit nejen jako mořidla, ale zároveň jako textilní barviva, protože kůra stromů (např. dub, bříza, olše, jírovec) má schopnost barvit především přírodní vlákna na různé odstíny hnědé barvy.⁴³

Dubová kůra je bohatým zdrojem taninů (tríslovin), i když jejich obsah u jednotlivých druhů (nejen) dubů značně kolísá. Např. u nás běžně rostoucí dub zimní (*Quercus petraea*) obsahuje v kůře 8-20% tríslovin, přičemž nejvíce jich obsahuje 2.5 – 4 mm silná kůra 9-10letých stromů. Středomořský dub *Quercus macrolepis* obsahuje v kůře dokonce až 30-42% tríslovin.⁴

Hlavní důvody, proč bychom měli věnovat pozornost a snahu dalšímu využití těchto odpadů, jsou ochrana životního prostředí a ekonomický přínos, protože se jedná o levný zdroj cenných fenolických sloučenin.

Intenzivnější využívání průmyslového odpadu jako obnovitelné suroviny pro výrobu přírodních barviv představuje strategii "udržitelné čistší produkce". Barvířské využití levných vedlejších produktů z jiných výrobních procesů je zajímavý koncept, který může po pečlivé optimalizaci barvicího procesu a znalosti systému dodavatelského řetězce snížit náklady spojené s výrobou přírodních barviv.⁴⁴

4 Použité metody, popř. studované materiály

4.1 Zdroje rostlinných polyfenolů použité k experimentům

Kyselina tříslová, 1701 g/mol (puriss., Sigma-Aldrich)

Směs kondenzovaných taninů (proanthokyanidiny) „Tannin Grape“ (Erbslöh)

Kyselina gallová, monohydrát, 170 g/mol (ACS reagent, $\geq 98.0\%$, Sigma-Aldrich)

Rékové výlisky – odrůdy Fratava, Modrý Portugal (Łobkowiczské zámecké vinařství Roudnice nad Labem), Svatovavřínecké (soukromý vinař z oblasti Mělnicka), červená řepa (drobný pěstitel), dubová kůra (Megafyt Pharma, s.r.o., ČR)

Květy rostlin: zlatice prostřední (*Forsythia intermedia*), janovec metlatý (*Cytisus scoparius*), zákula japonská (*Kerria japonica*), řepka olejka (*Brassica napus*), azalka žlutá (*Rhododendron luteum*), pampeliška lékařská (*Taraxacum officinale*), kamzičník východní (*Doronicum orientale*).

4.2 Textilní materiály použité k experimentům

Bavlněná doprovodná tkanina pro zkoušení stálobarevnosti textilií dle ČSN 800101, (110 g/m²)

Vlněná tkanina pro zkoušení stálobarevnosti textilií dle ČSN 800107, (153 g/m²)

Doprovodná tkanina z polyamidové stříže dle ČSN 800113 (78 g/m²)

4.3 Extrakce barviv a barvení textilií

Pro dvoustupňový (extrakci barviv a následné barvení) i jednostupňový proces (extrakce barviv probíhající současně s barvením) byl používán barvicí aparát Ahiba Nuance ECO (Datacolor) s mikrovlnným ohřevem a regulací otáček patron a programovatelným barvicím cyklem. Tento přístroj byl zároveň používán pro testy odolnosti v praní.

4.4 Analýza extraktů a obarvených tkanin

4.4.1 Instrumentální analýza

Absorpční spektrofotometrie – jednokanálový spektrofotometr Helios Epsilon (Thermo Scientific) a dvoukanálový spektrofotometr UV- 1600 PC (Mapada, Čína)

Skenovací elektronová mikroskopie (SEM) - přístroj UHR SEM Ultra Plus (Carl Zeiss), metoda pozorování povrchu objektů nepřímou metodou, kde se obraz tvoří sekundárním signálem odražených elektronů. Přístroj nabízí vysokou ostrost, rozlišení a možnost trojrozměrného pohledu z dvojrozměrných fotografií.

EDS – součást SEM (Scanning Electron Microscopy with Energy Dispersive X-ray Spectroscopy). EDS poskytuje kvalitativní a kvantitativní prvkovou analýzu vzorku do hloubky 1 - 2 mikrometry.

Cyklická voltametrie

Pro metodu cyklické voltametrie byly použity přístroje Potenciostat / Galvanostat Autolab 12/30/302 (Metrohm) se softwarem GPES (General Purpose Electrochemical System for Windows – version 4.9.007) a elektrochemická pracovní stanice CHI660C (Chenhua, Čína), v zapojení skelný uhlík (pracovní elektroda) - argentochloridová elektroda (referenční elektroda) - platinová elektroda (pomocná elektroda). Skenovací rychlosti: 20, 50, 100 a 200 mV/s, rozsah potenciálů: 0 – 1.2 – 0 V

ICP spektrometrie (Inductively Coupled Plasma)

ICP spektrometr je optický emisní spektrometr s indukčně vázaným plazmatem ke stanovení stopových koncentrací prvků ve vzorku.

Měření byla prováděna na zařízení ICP-OES Perkin Elmer Optima 2100, případně na zařízení s nižším detekčním limitem kovů ICP-MS Perkin Elmer NexIon 300D.

Remisní spektrofotometrie (měření reflektance) – měření CIE Lab hodnot barevných tkanin (Datacolor)

U tkanin byly pomocí remisního spektrometru měřeny $L^*a^*b^*$ hodnoty (jedná se o modifikované hodnoty barevného prostoru CIE XYZ), označující světelnost (jas) L^* (černá 0, bílá 100), barevný posun na ose a^* (+ červená, - zelená) a posun na ose b^* (+žlutá, - modrá) a z hodnot byly vypočteny barevné odchylky podle vzorce (1):

$$\Delta E = \sqrt{(L_2^* - L_1^*)^2 + (a_2^* - a_1^*)^2 + (b_2^* - b_1^*)^2} \quad (1)$$

Stupeň 5 šedé stupnice představuje minimální odstínovou odchylku, což znamená maximální stabilitu vzorku vystaveného zátěži, stupeň 1 představuje velkou odstínovou změnu vzorku oproti předloze, tedy nejhorší stupeň stálosti.

Měření UPF (Ultraviolet Protection Factor)

Ochrana tkanin proti UV záření byla měřena pomocí UV spektrofotometru Shimadzu UV-3101 PC. Tento test spočívá v měření difuzní spektrální transmittance v ultrafialovém spektru textilního materiálu. Transmittance je hodnota UVA a UVB záření, které projde přes testovaný vzorek a nabývá hodnot 0-1. Transmittanci vyjadřuje rovnice (2), kde I_0 je intenzita dopadajícího záření a I je intenzita záření, které textilií projde:

$$T = \frac{I}{I_0} \quad (2)$$

Transmittance vyjádřená v % (0-100) se nazývá transmise. UPF se vypočte podle vzorce (3), kde E_λ je CIE erytemální spektrální efektivita, S_λ je solární spektrální ozáření, T_λ je spektrální transmittance a $\Delta\lambda$ je rozdíl vlnových délek.⁴⁵

$$UPF = \frac{\sum_{290nm}^{400nm} E_{\lambda} \times S_{\lambda} \times \Delta\lambda}{\sum_{290nm}^{400nm} E_{\lambda} \times S_{\lambda} \times \Delta\lambda \times T_{\lambda}} \quad (3)$$

E_{λ} je standardizovaná funkce popisující relativní citlivost kůže (vznik erytému – zarudnutí) na jednotlivé vlnové délky. Navrhli ji McKinlay a Diffey⁴⁶ v r. 1987 a byla přijata jako standard Mezinárodního komisi pro osvětlení (CIE). S_{λ} vyjadřuje spektrální rozložení slunečního záření dopadajícího na zemský povrch.

Test světlostálosti textilií

Tento test odolnosti vybarvení vůči působení světla blíže specifikuje norma ČSN 80 0147, případně AATCC 16-1998.⁴⁷ Testovat obarvené tkaniny lze na slunečním světle při sčítání hodin slunečního svitu. Zrychlený test odolnosti vůči světlu se provádí pomocí xenonové výbojky (tzv. xenotest), která celý proces značně urychluje. Tkaniny v této práci byly testovány pomocí výbojky Ultramed 400 s výkonem 18.8 W/m² v oblasti UVA a 1.71 W/m² v oblasti UVB.

Vzorky byly umístěny ve vzdálenosti cca 0.7 m od zdroje, kolmo na zdroj záření. Tkaniny byly částečně zakryté tak, aby vznikly 4 zóny testovaných oblastí po 0, 2, 4 a 8 hodinách osvětlení. Spolu se vzorky byly UV záření vystaveny i vlněné textilie z tzv. modré stupnice světlostálosti, což jsou textilie barvené různými typy modrých barviv v 8 stálostních stupních, kdy stupeň 1 je narušen na přirozeném slunečním světle už po několika hodinách, stupeň 8 až po několika letech. Testy ukázaly, že umělé UV záření narušilo stupeň 1 už po 1 hodině osvětlení, stupeň 2 byl značně narušen po 4 hodinách osvětlení a po 8 hodinách došlo k narušení stupně 4 modré stupnice světlostálosti.

Testy odolnosti v praní

Stálost v praní byla prováděna upraveným postupem na základě normy ČSN EN ISO 105-a01 (80 0120) - Textilie - Zkoušky stálobarevnosti - Část A01: Všeobecné principy zkoušení. Podle této normy se testuje tzv. sdružený vzorek - prošitý vzorek 10 x 4 cm složený ze tří tkanin: první doprovodná neobarvená tkanina (ze stejných vláken jako zkoušená barevná tkanina), uprostřed je testovaná barevná tkanina a dále druhá doprovodná neobarvená tkanina definovaná normou (vlna pro testovanou bavlnu a naopak).

Sdružený vzorek byl vložen do rotačních patron barvicího aparátu a vyprán v termostátované vodní lázni 30 °C s přídavkem tekutého pracího prostředku bez optického zjasňovače, bez enzymů a bez úpravy (alkalizace) pH. Prací prostředek byl dávkován v množství 20 ml na litr prací lázně, praní probíhalo při poměru lázně 1:50 po dobu 30 nebo 60 minut v destilované vodě, v režimu pro praní jemného prádla (1 ot./min.).

Po oddělení sušení byly subjektivně hodnoceny změny barvy barvené textilie a zároveň zapouštění na doprovodné tkaniny podle pětistupňové šedé stupnice ve standardizovaném osvětlení D45.

Zdravotní nezávadnost obarvených tkanin

Vybrané vzorky byly testovány postupem uvedeným ve vyhlášce 84/2001 Sb.⁴⁸, příloha č.10, bod 5 a 6 – Obsah rizikových prvků v extraktech modelujících kyselý a alkalický pot.

Pro stanovení hodnot vyluhovaných kovů byly louhovány 2 g textilie v100 ml roztoků modelujících kyselý a alkalický pot, při teplotě 37 °C po dobu 4 hodin. Následně byly textilie z roztoků vyjmuty a výluhy analyzovány na přístrojích ICP-OES Perkin Elmer Optima 2100, některé prvky (Pb, Ni, Co) byly přeměřeny na přístroji s nižším detekčním limitem (ICP-MS Perkin Elmer NexIon 300D).

4.4.2 Chemická laboratorní analýza

Stanovení fenolových skupin pomocí Folin-Ciocalteu činidla

Tato metoda spočívá ve spektrofotometrickém vyhodnocení nárůstu absorbance roztoku při 736 nm, kdy vznik různě intenzivního modrého zabarvení indikuje množství přítomných fenolových skupin. Kvantifikace byla prováděna pomocí kalibrační rovnice s použitím standardu (kyselina gallová).

Tato analytická metoda byla vyvinuta v 50. letech minulého století a propracována do mnohých modifikací. Je to metoda nespecifická a umožňuje stanovit monofenoly i polyfenoly. Přestože je dnes možné stanovovat polyfenoly jinými sofistikovanými metodami, je stále používána pro orientační zjištění celkových polyfenolů a citována v mnoha vědeckých pracích.^{49, 50}

Žluté Folin-Ciocalteuovo činidlo obsahuje molybdenan sodný (Na_2MoO_4), wolframan sodný (Na_2WO_4), kyselinu trihydrofosforečnou (H_3PO_4), kyselinu chlorovodíkovou (HCl) a síran lithný (Li_2SO_4). Podstatou analýzy je oxidace fenolů v zásaditém prostředí za současné redukce molybdenanu na oxid molybdeničitý. Vzniká modře zbarvený roztok, který má silnou absorbanci v oblasti kolem 736 nm. Jako standard je nejčastěji používána kyselina gallová a výsledek se vyjadřuje jako ekvivalent její koncentrace.

Metodu je třeba optimalizovat na konkrétní vzorky. Běžně jsem používala Folinovo činidlo v ředění 1 díl činidla : 9 dílů vody. Tento roztok byl dávkován do zkumavek v poměru 1:1 s 0.75 M roztokem uhličitanu sodného (bezvodého), následně se přidá určité množství vzorku (nutno optimalizovat tak, aby výsledná absorbance vzniklého modrého roztoku nepřesáhla měřitelnou hodnotu) a po 45 – 60 minutách inkubace ve tmě (nutno vždy dodržet stejný čas, teplotu, poměr reagensů a další podmínky inkubace pro kalibrační standard i vzorky) se odečítá hodnota absorbance v kyvetě absorpčního spektrofotometru při přibližně 736 nm (spektrum výsledného modrého roztoku nemá výrazné maximum, proto se hodnota, při níž se měří absorbance, u různých experimentátorů mírně liší). Všechna měření byla standardně prováděna trojmo, z nich byla vypočtena průměrná hodnota absorbance, která byla dosazena do kalibrační rovnice standardu a takto vypočtena koncentrace polyfenolů.

Stanovení množství taninů pomocí kožního prášku⁵¹

Český lékopis obsahuje postup stanovení obsahu polyfenolů a tříslovin v duběnkové tinktuře. Nejprve se stanovují celkové polyfenoly pomocí kyseliny fosfowolframové v zásaditém prostředí uhličitanu sodného, po 2 min. se měří absorbance při 715 nm za použití vody jako blanku. Následně se přidá ke stanovovanému roztoku 0.10 g kožního prášku a 60 min se intenzivně protřepává, pak se zfiltruje. Filtrát se zředí vodou stejně jako při stanovení celkových polyfenolů a ve stejných poměrech se přidá kyselina fosfowolframová a uhličitan sodný, po 2 min. se měří absorbance při 715 nm. V lékopisu je jako kalibrační standard

uveden pyrogallol a výsledek, který se vypočítává z rozdílu celkových polyfenolů a polyfenolů neadsorbovatelných na kožní prášek, se uvádí jako množství pyrogallolu a je vyjádřením obsahu tříslovin (tedy taninů, které mají afinitu ke kožním bílkovinám – viz vyčiňování kůží).

Používala jsem tuto metodu modifikovanou a přizpůsobenou již výše uvedenému vypracovanému postupu stanovení polyfenolů s pomocí Folinova činidla. Jako náhradu officinálního kožního prášku jsem použila namletou usušenou kůži z vepřového kolene (podstatný je obsah kožních bílkovin – kolagen a keratin) a jako standard kyselinu gallovou. Absorbanci jsem měřila ve zjištěném absorpčním maximu (736 nm) a reakce probíhala ve tmě po dobu 45 – 60 minut.

Stanovení antioxidační aktivity pomocí stabilního radikálu DPPH⁵²

Tato metoda spočívá ve spektrofotometrickém vyhodnocení poklesu absorbance roztoku stabilního radikálu DPPH (1,1- difenyl 2- pikrylhydrazyl) v ethanolu nebo methanolu při 515 – 525 nm. Měří se rychlost poklesu absorbance nebo srovnání absolutního poklesu absorbance, která je spojena s deaktivací radikálu a změnou jeho barvy z purpurové na žlutou.

4.4.3 Biologické testy

Antibakteriální aktivita

Antibakteriální aktivita obarvených tkanin byla zjišťována s použitím Gram-negativní bakterie *Escherichia coli* a Gram-pozitivní bakterie *Staphylococcus gallinarum*. Vycházela jsem z oficiální testovací metody AATCC 100-2012.⁵³

Jedná se o metodu kvantitativního testování antibakteriální povrchové úpravy textilií. Na Petriho misky s univerzální pevnou živnou půdou pro kultivaci bakterií se vyočkovává zředěné bakteriální inokulum, které bylo po stanovenou dobu v dynamickém kontaktu s upravenou tkaninou. Po 24 h inkubace při 37 °C se počítá úbytek kolonií (CFU) porovnáním s inokulem, které bylo v kontaktu s neošetřenou textilií.

Modifikovaná metoda: Zředěním původního inokula v tekutém živném médiu TSB pomocí sterilního fyziologického roztoku byly připraveny bakteriální suspenze o koncentracích 10^4 CFU v 1 ml. 0.5 g obarvené tkaniny a 0.5 g původní neobarvené tkaniny (blank byl pouze vystaven jednu hodinu varu ve vodní lázni), byly umístěny do uzavřených zkumavek s 10 ml inokula o koncentraci 10^4 CFU v 1 ml. Vzorke byly ponechány po dobu 4 a 24 hodin v dynamickém kontaktu s inokulem za mírného třepání na oscilační třepačce při pokojové teplotě. Po 4 a 24 hodinách byly tkaniny přeneseny do 30 ml sterilního fyziologického roztoku. 1 ml z těchto 30 ml fyziologického roztoku byl po 5 minutách intenzivního třepání vyočkován na pevnou univerzální kultivační půdu TSA. Kultivace probíhala v inkubátoru při teplotě 37 °C po dobu 24 hodin. Byly spočítány počty narostlých kolonií a vyjádřen jejich pokles v % vzhledem k neobarvenému blanku.

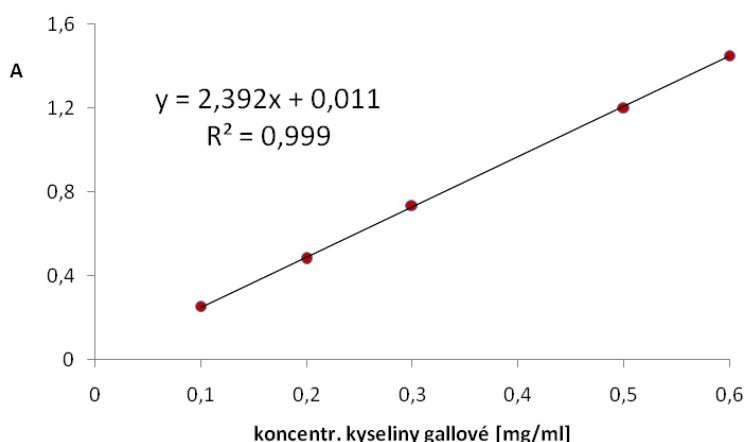
5 Přehled výsledků

5.1 Kvantifikace obsahu polyfenolů a taninů

Analýzy extraktů byly provedeny metodami popsanými v kapitole 4.4.2. 0.5 g každého materiálu bylo extrahováno varem ve 100 ml destilované vody (tj. 5 g sušeného materiálu/litr vody) – se zřetelem k optimálním podmínkám extrakcí (viz dále kapitoly 9.2.1, 9.3.1 a 9.4.1) byla dubová kůra extrahována po dobu 1 hodiny, sušené výlisky z révy, sušené květy pampelišek po dobu 30 minut a sušená červená řepa po dobu 15 minut. S použitím Folinova činidla bylo prováděno stanovení obsahu celkových polyfenolů v jednotlivých extraktech, kvantifikace byla prováděna s pomocí standardu (kyselina gallová) a kalibrační rovnice (obr.7).

U extraktů z dubové kůry, révových výlisků a květů pampelišky byla provedena následná analýza obsahu taninů modifikovanou metodou stanovení taninů pomocí kožního prášku, na jehož povrch se navázaly taniny ve směsi a zbytek byl po filtraci opět analyzován pomocí Folinova činidla. Rozdíl (TPF – nPF) odpovídá obsahu polyfenolů neadsorbovaných na kožní prášek, úbytek polyfenolů tedy odpovídá množství taninů (tríslovin). Ve výliscích byl dále zjišťován obsah anthokyanů metodou podle Giustiové a Wrolstada.

Kvantifikaci barviv v červené řepě není možné touto metodou provést – zkouška s Folinovým činidlem dává s extraktem sice slabě pozitivní reakci, ta ale odpovídá jen obsahu doprovodných fenolových sloučenin v řepě, např. fenolových kyselin a změny pH (pH 1 a 4.5) nevedou k barevným rozdílům jako u stanovení anthokyanů.



Obr.7 Kalibrační přímka a kalibrační rovnice pro výpočet obsahu polyfenolů (standard: kyselina gallová)

Lineární regresní model pro závislost absorbance A (736) nm na koncentraci kyseliny gallové c ve tvaru $y = b_1x + b_2$ má následující odhady parametrů: $b_1 = 2.393$, $b_2 = 0.011$. Koeficient determinace je $R^2 = 0.9998$. V programu Matlab byla provedena analýza tohoto regresního modelu, výstupem jsou výsledky t-testu o významnosti jednotlivých parametrů b_i . Testační statistiky významnosti obou parametrů jsou $T_1=123.53$ pro parametr b_1 a $T_2=1.51$ pro parametr b_2 , přičemž $t_{0,025} = 3.182$. Z toho vyplývá, že parametr b_2 není významně odlišný od nuly, tzn. na hladině významnosti $\alpha = 0.05$ se nulová hypotéza ($H_0: b_i = 0$) pro parametr b_2 nezamítá. Bylo potvrzeno, že parametr b_1 je odlišný od nuly (nulová hypotéza se zamítá a přijímá se alternativní hypotéza H_A). Vzhledem k této analýze je možné pro výpočet jednotlivých koncentrací ekvivalentů kyseliny tríslové vypustit z regresní rovnice absolutní

člen a původní regresní model zjednodušit na tvar $y = b_1x$. Získáme tak odhad parametru $b_1 = 2.418$ a nový regresní model je tedy $y=2.418x$ s koeficientem determinace $R^2 = 0.9997$.

Každé měření bylo provedeno 3x a z těchto hodnot byl vypočten průměr (\bar{x}), směrodatná odchylka (s) a variační koeficient (c_v) (tab.1). Průměrné hodnoty absorbancí byly přepočteny na obsah celkových polyfenolů (TPF) a na kožní prášek neadsorbovatelných polyfenolů (nPF) vyjádřených jako ekvivalent kyseliny gallové podle upravené kalibrační rovnice $A=2.418c$. Přehled výsledků je v tab.2.

Výsledky:

Tab.1 Naměřené hodnoty absorbancí (736 nm) po reakci s Folinovým činidlem a jejich statistické vyhodnocení

Materiál	TPF						nPF					
	A (736nm)			\bar{x}	s	c_v	A (736nm)			\bar{x}	s	c_v
červená řepa	0.154	0.160	0.150	0.154	0.005	0.0325	-	-	-	-	-	-
pampeliška-květ	0.212	0.215	0.201	0.209	0.007	0.0352	0.180	0.191	0.178	0.183	0.007	0.0382
révové výlisky	0.387	0.382	0.389	0.386	0.004	0.0093	0.235	0.242	0.239	0.239	0.004	0.0147
dubová kůra	0.677	0.660	0.668	0.668	0.009	0.0127	0.300	0.322	0.317	0.313	0.012	0.0368

Tab.2 Chemická analýza extraktů použitých k experimentům

Materiál	TPF [hm. %]	nPF [hm. %]	taniny [hm. %]	taniny [% z TPF]
červená řepa	1.25	-	-	-
pampeliška - květ	1.73	1.51	0.22	12.7
révové výlisky	3.19	1.98	1.21	37.9
dubová kůra	5.53	2.59	2.94	53.2

Diskuze:

Jak ukazuje tab.2, celkové množství polyfenolů vyextrahovaných ze suchých materiálů varem ve vodě se pohybovalo od 1.25 (u červené řepy) až po 5.53 % (u dubové kůry) z hmotnosti suchých materiálů, vyjádřeno pomocí ekvivalentního obsahu kyseliny gallové. Z tohoto množství připadalo na taniny od 12.7 (pampeliška – květ) do 53.2 procent (dubová kůra). Jak vyplývá z tab.8, variabilita měření se pohybovala od 0.93 do 3.82 %.

Ve výliscích odrůdy *Fratava* byl zjištěn obsah celkových polyfenolů kolem 3.2 %, přičemž asi 38 % z tohoto množství tvořily taniny. Při analýze separovaného materiálu (slupky vs. jádérka) byl zjištěn obsah celkových polyfenolů v množství přibližně **2.2 % TPF ve slupkách** a **5.3 % TPF v jádérkách** (jádérka jsou bohatým zdrojem kondenzovaných taninů, ve slupkách tvoří hlavní podíl z celkových polyfenolů obsah barevných anthokyanů).

Bez použití barevného standardu je absolutní kvantifikace obsahu anthokyanů obtížná. Lze jen odhadovat, že pokud je u některých odrůd udáván obsah polyfenolů obsažených ve víně až 6 g/litr a z tohoto množství ¼ připadá na anthokyan, macerované výlisky odrůdy *Fratava*

s vysokým obsahem barviv používané na experimenty mohly také obsahovat zbytkové anthokyany v množství, které tvoří $\frac{1}{4}$ z celkových polyfenolů, což by odpovídalo zhruba 0.8% z hmotnosti suchých výlisků, tedy např. při neúčinnějších extrakčních podmínkách se extrakcí 80 g suchých výlisků (odpovídá zhruba 200 g čerstvých výlisků) v 1 litru vody získá barvicí lázeň o koncentraci kolem 0.6 g anthokyanů/litr. Je to jen velmi hrubý odhad, ale srovnáním s výsledky z jiné studie⁶ se zdá, že se tento odhad pohybuje v podobných mezích (autoři udávají obsah přibližně 0.5 – 2.5 g anthokyanů v suchých výliscích).

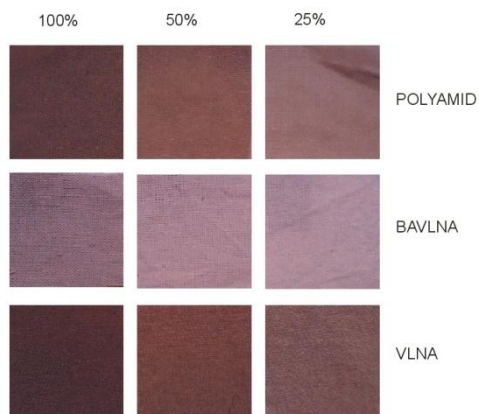
5.2 Extrakční optima jednotlivých barviv

Na základě experimentů byly stanoveny optimální extrakční podmínky barviv z materiálů, které jsou shrnuty v tab.3.

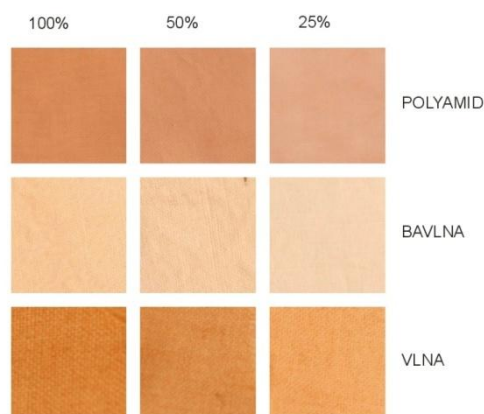
Tab.3 Optimální podmínky vodní lázněové extrakce barviv ze suchých rostlinných materiálů

Materiál	Čas [min]	Teplota [°C]	Množství na 1 liter [g]
Révové výlisky	40	80	80
Dubová kůra	60	100	60
Červená řepa	15	80	60

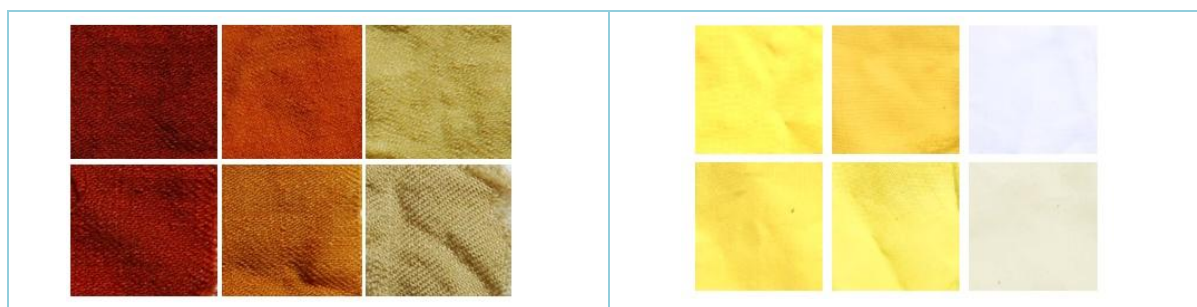
5.3 Barvení tkanin



Obr. 7 Tkaniny obarvené výlisky z modré révy



Obr. 8 Tkaniny obarvené dubovou kůrou



Obr. 9 a 10 Tkaniny obarvené červenou řepou (nahore mořené, dole nemořené, zleva doprava: kyselé – neutrální- zásadité barvení. Vlevo: vlna, vpravo: polyamid)

Anthokyany z révových výlisků obarvily všechny tři druhy tkanin, rostoucí koncentrace výlisků v barvicí lázni se dobře odrazila i v sytosti výsledného vybarvení tkanin. Nejsytěji se obarvila vlněná a polyamidová tkanina, bavlna se podle očekávání barvila hůře. Domnívám se, že v případě anthokyanů se v interakcích s vlákny uplatňují kromě vodíkových můstků (a dle některých studií týkajících se interakcí flavonoidních polyfenolů s bílkovinami i možné hydrofobní interakce mezi některými aminokyselinami a benzenpyranovým kruhem⁵⁴) i iontové interakce a že zde především u vlny hraje roli izoelektrický bod (při pH kolem 4.7).

Dubovou kůrou lze velmi dobře barvit vlněnou a polyamidovou tkaninu na různě sytý hnědý až hnědooranžový odstín, přičemž nejvyšší stálosti byly dosaženy při barvení polyamidové tkaniny. Na obr.9 a 10 je vidět zajímavý efekt rozdílného vybarvení vlny a polyamidu –polyamid se barví převážně žlutými betaxanthiny a na vlně dominuje červený betanin. Také vliv různě kyselých barvicí lázní je patrný. Moření kamencem tyto barvy ještě zvýraznilo a zjasnilo a naprosto výjimečný odstín sytě červenopurpurové barvy byl dosažen na předmořené vlněné tkanině barvené v kyselém prostředí.

Příčiny rozdílné afinity betaxantinů a betakyaninů k oběma typům vláken vycházejí patrně z jejich rozdílné chemické struktury: betaxanthiny mají polárnější molekuly než betakyaniny. Polárnější betaxanthiny jsou rozpustnější ve vodě, a tak se rovnováha mezi soustavou barvicí lázeň-vlákno posouvá u méně rozpustných a méně polárních betakyaninů ve prospěch vlákna. Navíc slabě kyselé prostředí kyseliny octové způsobí kromě protonizace aminoskupin vlny také potlačení disociace karboxylových skupin obou barviv, která jednak jejich rozdílnou rozpustnost ještě prohloubí a jednak lze říci, že zprotonizovaná vlna má v kyselém prostředí kladnější náboj než obě barviva (iminoskupiny těchto barviv se protonizují až v silně kyselém pH), tedy zjednodušeně barvivo je „zápornější“ než vlněné vlákno, a tak jsou barviva k vlně do jisté míry přitahována také na základě elektrických nábojů (nebo spíše jsou méně odpuzována na základě různě silných kladných nábojů).

Hlavní příčinou odlišného vytažení obou barviv na obě vlákna však budou patrně difúzní jevy. Větší a méně ohebná molekula betakyaninů proniká do neporézního polyamidového vlákna mnohem hůře než menší a ohebnější molekula betaxanthinu, zatímco do porézního vlněného vlákna pronikají obě barviva. Navíc zde jistě hraje roli i značná chemická různorodost vlny oproti polyamidu, u něž dochází k vazbám jen se sporadickými karboxylovými a aminoskupinami, které ukončují dlouhé úseky jeho alifatických řetězců.

Odlišnou afinitu barviv z červené řepy tak lze využít např. pro dosažení melírového efektu při barvení směšové tkaniny nebo při barvení dvousložkové vzorované pleteniny.

5.4 Stálosti

Tab.4 Stálosti v praní

Materiál	Barvení	Stupeň šedé stupnice
PA	Révové výlisky	3 - 4
CO	Révové výlisky	2
WO	Révové výlisky	3 - 4
PA	Dubová kůra	> 4
CO	Dubová kůra	> 4
WO	Dubová kůra	> 4
PA	Červená řepa	1 - 2
WO	Červená řepa	1 - 2

Tab.5 Stálosti na světle

Materiál	Barvení	Stupeň modré stupnice
PA	Rékové výlisky	4 - 5
CO	Rékové výlisky	1 - 2
WO	Rékové výlisky	3 - 4
PA	Dubová kůra	4 - 5
CO	Dubová kůra	3
WO	Dubová kůra	3
PA	Červená řepa	3 - 4
WO	Červená řepa	3

5.5 Kinetika barvení dubovou kůrou

Nemořená vlněná, bavlněná a polyamidová tkanina byly barveny v oddělených lázních barvicího aparátu extraktem z dubové kůry při 70 °C. V intervalech 0, 15, 30, 60 a 90 minut byly odebírány vzorky barvicích lázní a byl v nich zjišťován úbytek barviva. Na základě těchto údajů, aplikace Vickerstaffova kinetického modelu barvení⁵⁵ a poloměru vláken r bylo vypočteno vytažení barviva z lázně $\%E_{\infty}$, teoretická rovnovážná hodnota barviva na vláknech C_{∞} , poločas barvení $t_{1/2}$, difúzní koeficient D a rychlostní konstanta K těchto barvicích soustav (viz tab.6).

Tab.6 Přehled kinetických charakteristik barvení polyamidové, vlněné a bavlněné tkaniny extraktem z dubové kůry při 70 °C

Materiál	$\%E_{\infty}$	C_{∞} [mg/g]	$t_{1/2}$ [min.]	r [μm]	D [cm^2/s]	K [min^{-1}]
PA	14.5	0.087	6.3	10	$1.7 \cdot 10^{-7}$	0.053
WO	76.5	0.46	22.1	12	$5.7 \cdot 10^{-8}$	0.015
CO	12.5	0.075	32.5	6	$1.9 \cdot 10^{-8}$	0.010

Hodnoty rychlostních konstant vypočítané z Vickerstaffovy kinetické rovnice naznačují, že polyamid se dubovou kůrou barví přibližně 5x rychleji než vlna s bavlnou – to odpovídá teorii, podle které mají taniny snahu se velmi dobře a rychle vázat na polyamid. Tomu odpovídají i hodnoty poločasů barvení – polovina rovnovážné hodnoty polyfenolů byla na polyamidu dosažena přibližně po 6 minutách, na vlně po 22 a bavlně až po více než půl hodině.

5.6 Antibakteriální účinky polyamidové tkaniny barvené dubovou kůrou

Antimikrobiální testy byly značně přesvědčivé, polyamidová tkanina obarvená extraktem z dubové kůry na „nejméně odstín“ (při barvení byla zvolena koncentrace dubové kůry mírně překračující experimentálně zjištěné optimum maximálního extrakčního výtěžku polyfenolů, pro maximalizaci antimikrobiálního efektu tak byla úmyslně tato barvicí lázeň

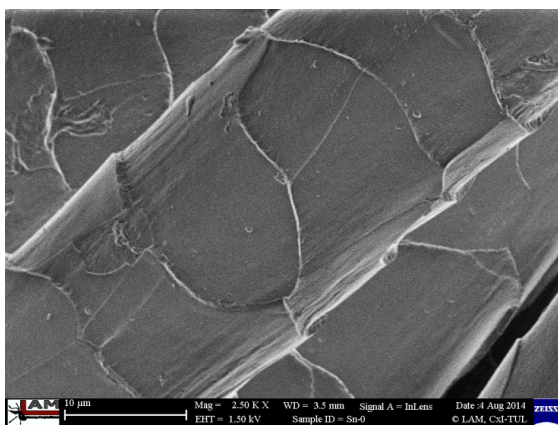
„předimenzována“) vykazovala v dynamickém kontaktu s oběma testovanými bakteriálními kmeny v koncentraci 10^4 CFU/ml suspenze slušný inhibiční efekt jak krátkodobý (po 4 hodinách), tak i dlouhodobý (po 24 hodinách) v přímém kontaktu na povrchu testované tkaniny ve srovnání s polyamidovou tkaninou neobarvenou (přibližně 60% snížení počtu vykultivovaných CFU ve srovnání s neobarveným blankem). Antibakteriální efekt přetrvával ještě po 3 půlhodinových pracích cyklech, i když s každým pracím cyklem docházelo k jeho poklesu.

Polyamidový textilní materiál obarvený extraktem z dubové kůry bez nutnosti používat mořidlové soli hodnotím velmi pozitivně jako ekologicky obarvený materiál s určitým antimikrobiálním potenciálem, výbornou stálostí a zdravotní nezávadností ve smyslu splněných limitů těžkých kovů vyluhovaných do alkalického i kyselého potu. Je vhodný například pro dětské oblečení a použití na místech silně exponovaných potem a bakteriemi – tedy ideálně pro výrobu dětských ponožek. Toto doporučení však má zároveň i své limity a úskalí: musí se jednat o materiál ze stromů vytěžených v ekologicky čisté oblasti nezatížené polutanty a především těžkými kovy. Při průmyslovém použití této barvicí technologie by byl nutností kontinuální monitoring obsahu těžkých kovů a dalších škodlivých látek a polutantů.

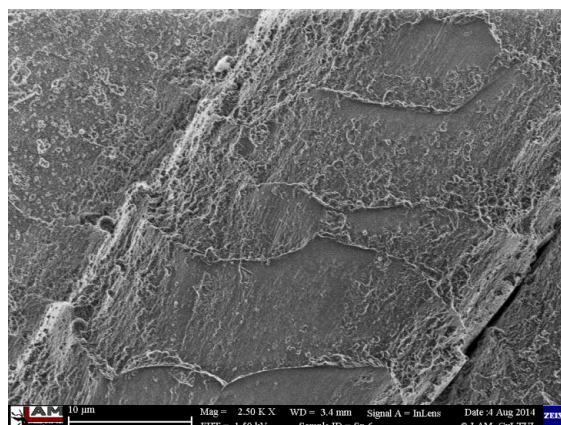
5.7 Moření vlněné tkaniny chloridem cínatým

Vlněná tkanina byla předmořena roztokem chloridu cínatého o koncentracích 0.5, 1, 2, 3 a 6 g/litr mořicí lázně. Moření probíhalo při poměru 1:50 (1 g textilie:50 ml lázně).

Ukázalo se, že vyšší koncentrace cínaté soli mají velmi destruktivní účinek na vlněnou tkaninu. Např. vlněná tkanina mořená cínem o koncentraci 3 g/litr se oproti tkanině mořené koncentrací 0.5 g/litr srazila v každém směru zhruba o 13%. Vyšší koncentrace cínaté soli (6 g/litr) kromě srážení vlny způsobila i výrazné změny omaku (drsnost) a drastické snížení pevnosti tkaniny. Obr.11 a 12 znázorňují snímky ze SEM neupravené vlny a vlny mořené koncentrací SnCl_2 6 g/litr po dobu 12 hodin.



Obr.11 Neupravená vlna (SEM, 2500x)



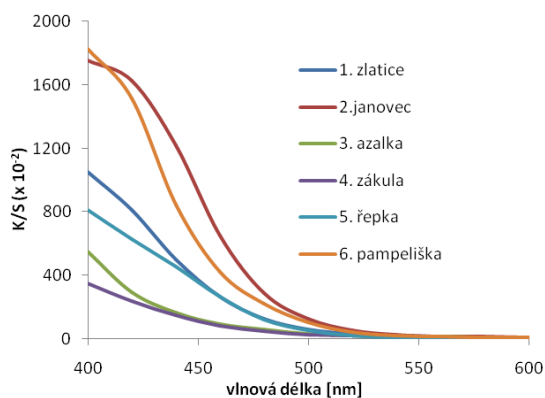
Obr.12 Vlna mořená SnCl_2 o koncentraci 6 g/litr (SEM, 2500x)

5.8 UV protektivní vlastnosti tkanin obarvených květy s obsahem flavonoidů a karotenoidů

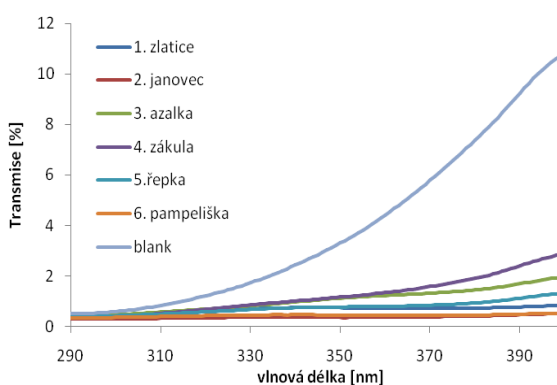
Předmořené vlněné tkaniny byly barveny několika druhy žlutých květů z naší jarní přírody (viz tab.7) převážně s obsahem flavonoidů k dosažení sytého jasně žlutého odstínu na tkaninách.

Tab.7 Přehled rostlin s obsahem žlutých barviv v květech použitých k barvení vlněné tkaniny

Číslo	Rostlina	Latinský název	Čeleď	Doba květu	Hmotnost květu
1	Zlatice prostřední	<i>Forsythia intermedia</i>	Oleaceae	IV - V	0.04
2	Janovec metlatý	<i>Cytisus scoparius</i>	Fabaceae	V - VI	0.1
3	Azalka žlutá	<i>Rhododendron luteum</i>	Ericaceae	V - VII	0.3
4	Zákula japonská	<i>Kerria japonica</i>	Rosaceae	IV - V	0.6
5	Řepka olejka	<i>Brassica napus</i>	Brassicaceae	IV - V	0.03
6	Pampeliška lékařská	<i>Taraxacum officinale</i>	Asteraceae	IV - X	0.8



Obr.13 K/S funkce tkanin obarvených žlutými květy



Obr.14 Transmise záření o vln.délce 290 - 400 nm u předmořené vlny (blank) a u tkanin obarvených žlutými květy z tab.7

Tab.8 UPF hodnoty testovaných obarvených tkanin

Vzorek č.	vlna + SnCl ₂ (blank)	1	2	3	4	5	6
UPF	88.5	186.1	319.3	164.7	173.6	196.4	261.0

Předpokládá se, že flavonoidy (ale i karotenoidy nebo anthokyany) plní v rostlinách roli jednak záchytu pro tkáň rostlin nebezpečného UV záření (uvědomme si, že většin těchto žlutých květů se objevuje na jaře, kdy je sluneční svit v naší zeměpisné šířce nejprudší – Země prochází okolo 4. ledna přísluním, perihéliem, a intenzita slunečního záření je v době konce zimy a počátku jara v severních šířkách nejvyšší) a jednak antioxidantů a lapačů vznikajících radikálů

Na obr.13 jsou vyneseny průběhy Kubelka-Munkovy funkce (K/S hodnoty) v závislosti na vlnové délce. U všech vzorků je patrné, že K/S je maximální v oblasti blízkého UV záření a s rostoucí vlnovou délkou klesá, což znamená, že přítomnost barviva ve hmotě vlákna vede k silné absorpci UV záření, směrem k delším vlnovým délkám převažuje rozptyl světla.

Podobně také transmise blízkého UV-A záření o vlnové délce 290-400 nm obarvenými tkaninami měla ve srovnání s neobarvenou vlněnou tkaninou velmi nízké hodnoty (obr.14) a s tím souvisí vysoké hodnoty UPF (tab.8), které především u tkanin obarvených květem janovce a pampelišky vysoce překračovaly hodnoty definované jako „výborná UV ochrana“. Vzhledem k použité vlněné tkanině s vysokou dostavou, která sama o sobě měla UPF 50+ (88.5), vykazovaly pochopitelně všechny testované vzorky výbornou ochranu před UV zářením, ale průběh K/S funkcí obarvených tkanin ukazuje značné rozdíly mezi obarvenými tkaninami, které se následně promítly i do UPF hodnot. Zatímco neobarvená tkanina začíná propouštět záření s vlnovou délkou už kolem 305 nm, obarvené tkaniny začaly propouštět světlo až s vlnovou délkou kolem 330 nm. Samotné zbarvení způsobilo u testovaných vzorků hodnoty UPF od 164.7 (azalka) do 319.3 (janovec).

Nejvyšší UPF hodnoty ze všech testovaných vzorků byly naměřeny u tkaniny obarvené flavonoidními látkami z květů janovce (UPF 319.3), což byla např. ve srovnání s tkaninou obarvenou žlutou azalkou (UPF 164.7) téměř dvojnásobná hodnota. Také UPF hodnota tkaniny obarvené květem pampelišky, jejíž hlavní látkou zodpovědnou za žluté zbarvení je karotenoid epoxylutein a jejíž jasný sytý odstín žluté se velmi podobal odstínu tkaniny obarvené janovcem, byla velmi vysoká (UPF 261). Zároveň si obě tyto tkaniny i po důkladném vyprání zachovaly vedle tkaniny barvené azalkou také nejlepší schopnost likvidovat volné radikály.

6 Zhodnocení výsledků a nových poznatků

Tato disertační práce se zabývá interakcí polyfenolů s textilními materiály se zaměřením na barvířské aplikace fenolických látek obsažených v odpadních materiálech z produkce vína, zpracování červené řepy a těžby dřeva. U jednotlivých materiálů je řešena optimalizace extrakce barviv a následné barvení vlny, polyamidu a bavlny ve vodní lázni a běžné stálosti. Vedle této ekologické tematiky se práce zabývá i flavonoidy obsaženými v květech divoce rostoucích rostlin. Práce tak pokrývá několik vybraných skupin fenolických přírodních barevných látek: flavonoidy, anthokyany a taniny, pro podobnost s anthokyany jsou přidány ještě betalainy obsažené v červené řepě.

Na těchto modelech je demonstrována i problematika mořidel a vzájemných interakcí s přírodními a syntetickými vlákny. Modelově jsou řešeny také příklady kinetiky barvení a rozkladu barviv. Spojujícím prvkem všech uvedených aplikací je funkcionalizace textilních substrátů rostlinnými fenolickými látkami, které díky svým unikátním vlastnostem dávají vláknům nový rozměr a použití.

Jedním z přínosů této práce je vypracování postupu barvení (nejen) vlněných vláken flavonoidy ve žlutých květech. Přesto, že přírodní barvení je záležitostí transkulturní a jeho tradice sahá do dávné minulosti, je v této práci na odborné úrovni popsána zcela originální receptura přírodního barvení žlutými flavonoidy, která není zmíněna v současné ani historické barvířské literatuře, a to barvení pomocí květů pampelišky, janovce, azalky či zlatého deště. Je však otázka, nakolik přínosné a udržitelné je barvení rostlinami, ať už divoce rostoucími nebo pěstovanými, v průmyslovém měřítku: i přes velmi dobré stálosti a bonus v podobě zvýšené ochrany takové textilie před UV zářením zůstává závažným problémem relativně nízký obsah barviv v rostlinách. To vede k nutnosti zpracovat velké množství materiálu, což celý proces logicky velmi prodraží.

Na druhé straně jsou tu ve velkém množství snadno a levně dostupné zemědělské, lesnické a potravinářské odpady s obsahem barevných rostlinných látek, které se k barvířskému využití přímo nabízejí. Např. barvení textilií betalainy je v naprosté většině dostupných studií věnováno betalainům z jiných rostlinných zdrojů, než je červená řepa – i zde je přínosem této práce určitá originalita ve využití dosud opomíjeného odpadního materiálu.

V rozporu s několika autory a studii, které se zabývají barvením anthokyany z révy, jsem po řadě experimentů s těmito látkami velmi skeptická, pokud jde o jejich využití pro barvení textilií. Pro dosažení sytých odstínů a alespoň trochu přijatelných stálostí se bez použití mořidlových solí neobejdeme a s nízkou životností takového vybarvení i změnou odstínu po každém vyprání je prostě nutno počítat.

I když nepatříme k zemím s příliš silnou tradicí přírodního barvení a přírodní barviva mají mnohé nevýhody z pohledu průmyslového zpracování, celosvětový nárůst výzkumu přírodních barviv předznamenává jejich renesanci. Je třeba akceptovat, že jejich použití je pro část spotřebitelů součástí životního stylu spojeného s ekologií a návratem k přírodě. Otázkou je, nakolik je v tomto stylu akceptovatelný kompromis s využitím anorganických mořidel, byť se jedná o látky, které jsou často používány dokonce i v potravinářském průmyslu (např. kamenec jako součást potravinářských kypřidel nebo chlorid cínatý dosud i u nás stále povolený jako aditivum v nápojích nebo zeleninových konzervách).

Velký a ne zcela využitý potenciál vidím v široce dostupných materiálech s vysokým obsahem taninů, a těmi jsou listy a především kůry stromů. Zde se kromě barevnosti textilií významně uplatňují i další vlastnosti katechinů a taninů – antioxidační a antibakteriální účinky spolu se schopností zhaset volné radikály.

Jeden z hlavních přínosů této práce spatřuji v aplikaci polyfenolů z kůry dubu na polyamidovou tkaninu, spolu se zhodnocením jejích částečně antibakteriálních vlastností a poukázáním na nutnost monitorování obsahu škodlivin ze životního prostředí vzhledem k přirozené schopnosti taninů tvořit komplexní sloučeniny s kovy a patrně i se zvýšenou citlivostí k chromu.

Přírodní barviva by měla být levným, netoxickým, obnovitelným a udržitelným zdrojem s minimálním environmentálním dopadem. Přestože výzkum přírodních barviv běží po celém světě na plné obrátky, stále existuje řada technických problémů v každé oblasti aplikace přírodních barviv, které je třeba překonat, aby tyto technologie mohly být přijaty ve velkém měřítku do praxe. Vyřešení všech problémů spojených se zavedením nových technologií pro výrobu a využití přírodních barviv je však dlouhodobým úkolem a perspektivou.

Tato práce, jejímž leitmotivem jsou přírodní polyfenoly, poukazuje především na to, že textilní aplikace polyfenolů i přírodních barviv obecně nabízejí veliký prostor pro základní výzkum, aplikovaný výzkum i publikační činnost a že by jim měla být i v budoucnu na Fakultě textilní TUL věnována pozornost.

7 Seznam použité literatury

1. Bruneton, J.: Pharmacognosy, Phytochemistry, Medicinal Plants. Intercept Ltd., Andover (1995), s. 275-279
2. Quideau, S. et al.: Plant Polyphenols: Chemical Properties, Biological Activities, and Synthesis. A review. *Angewandte Chemie International Edition* (2011), 50(3), s. 586–621
3. Vodrážka, Z.: Biochemie. Academia Praha (1992)
4. Schweppe, H.: Handbuch der Naturfarbstoffe. Ecomed Landsberg (1993)
5. Karaboyaci, M., Uğur, S. S.: Ecological wool dyeing with pulps of lavender, broom, and red wine. *The Journal of The Textile Institute* (2014), 105(8), s. 821-827
6. Bechtold, T., Mahmud-Ali, A., Mussak, R.: Anthocyanin dyes extracted from grape pomace for the purpose of textile dyeing. *Journal of the Science of Food and Agriculture* (2007), 87, s. 2589-2595
7. Moses, J. J., Ravi, N.: Application of grape skin powder extract on protein textile fabrics. *Man-made Textiles in India* (2003), 46, s. 338-344
8. Moses, J. J., Ravi, N.: Application of grape skin powder extract on protein textile fabrics. *Man-Made Textiles in India* (2003), 46(8), s. 295-300
9. Moses, J. J.: Natural dyeing of silk using grape skin, tamarind, onion skin and turmeric. *Asian Textile Journal* (2002), 11(7), s. 68
10. Raja, N. V., Kala, J.: Dyeing of jute-cotton blends with grape skin waste. *Journal of the Textile Association* (2005), 66(3), s. 117-119
11. Haslam, E.: Practical Polyphenolics - From Structure to Molecular Recognition and Physiological Action. Cambridge University Press, Cambridge (1998)
12. Schofield, P., Mbugua, D. M., Pell, A. N.: Analysis of condensed tannins: a review. *Animal Feed Science and Technology* (2001), 91, s. 21-40
13. Davídek J. et al.: Chemie potravin. Skriptum VŠCHT, Praha (1991)
14. Doat, J.: Les tannins dans les bois tropicaux (Tannin in tropical woods). *Revue bois et forets des tropiques* (1978), 182, s. 37-54
15. Barbehenn, R. V., Constabel, P. C.: Tannins in plant-herbivore interactions. *Phytochemistry* (2011), 72, s. 1551-1565
16. The Colour Index. Society of Dyers and Colourists and American Association of Textile Chemists and Colourists, 3rd Edition (1971)
17. Furry, M. S., Viemont, B. M.: Home dyeing with natural dyes. U. S. Dept of Agriculture (1935), (reprint. by Thresh Publications)
18. Punrattanasin, N. et al.: Silk fabric dyeing with natural dye from mangrove bark (*Rhizophora apiculata* Blume) extract. *Industrial Crops and Products* (2013), 49, s. 122–129
19. Mongkholrattanasit, R., Kryštůfek, J., Wiener, J.: Dyeing of wool and silk by eucalyptus leaves extract. *Journal of Natural Fibers* (2009), 6(4), s. 319-330
20. Berahou, A. et al.: Antibacterial activity of *Quercus ilex* bark's extracts. *Journal of Ethnopharmacology* (2007), 112(3), s. 426-429
21. Mongkholrattanasit, R., Kryštůfek, J., Wiener, J.: Dyeing and fastness properties of natural dye extracted from eucalyptus leaves using padding techniques. *Fibers and Polymers* (2010), 11, s. 346-350
22. Daglia, M.: Polyphenols as antimicrobial agents. *Current Opinion in Biotechnology* (2012), 23, s. 174–181

23. Brown, D. J., Dattner, A. M.: Phytotherapeutic approaches to common dermatologic conditions. *Archives of Dermatology* (1998), 134, s. 1401-1404
24. Davis S. C., Perez, R.: Cosmeceuticals and natural products: wound healing. *Clinics in Dermatology* (2009), 27(5), s. 502-506
25. Mongkholrattanasit, R. et al.: UV protection and fastness properties of silk fabric dyed with *Garcinia Dulcis* (Roxb.) kurz bark by using pad-dry technique. A focus on effect of mordant concentration. *Advanced Materials Research* (2013), 821-822, s. 573-576
26. Mongkholrattanasit, R. et al.: An evaluation of UV protection property of silk fabric dyed with mangrove bark (*Rhizophora apiculata Blume*) extract. *Advanced Materials Research* (2013), 821-822, s. 560-563
27. Itoh, S., Ohara, S.: Fiber processing characteristics with bark extractives of *Acacia mearnsii* De wild. *Mokuzai Gakkaishi* (1999), 45(2), s. 157-163
28. Kugler, F., Stintzing, F. C., Carle, R.: Identification of betalains from petioles of differently colored Swiss Chard (*Beta vulgaris* L. ssp. *cicla* Alef. Cv. bright lights) by high-performance liquid chromatography – electrospray ionization mass spectrometry. *Journal of Agricultural and Food Chemistry* (2004), 52, s. 2975–2981
29. Repo-Carrasco-Valencia, R. et al.: Flavonoids and other phenolic compounds in Andean indigenous grains: quinoa (*Chenopodium quinoa*), kañiwa (*Chenopodium pallidicaule*) and kiwicha (*Amaranthus caudatus*). *Food Chemistry* (2010), 120(1), s. 128–133
30. Ali, N. F., El-Mohamedy, R. S. R.: Eco-friendly and protective natural dye from red prickly pear (*Opuntia Lasiantha* Pfeiffer) plant. *Journal of Saudi Chemical Society* (2011), 15, s. 257–261
31. Guesmi, A. et al.: Dyeing properties and colour fastness of wool dyed with indicaxanthin natural dye. *Industrial Crops and Products* (2012), 37, s. 493–499
32. Stintzing, F. C., Carle, R.: Functional properties of anthocyanins and betalains in plants, food, and in human nutrition. *Trends in Food Science & Technology* (2004), 15(1), s. 19-38
33. Vulić, J. J. et al.: In vivo and in vitro antioxidant effects of beetroot pomace extracts. *Journal of Functional Foods* (2014), 6, s. 68-175
34. Saguy, I., Kopelman, I. J., Mizrahi, S.: Computer-aided determinativ of beet pigments. *Journal of Food Science* (1978), 43, s. 124-127
35. Sapers, G. M., Hornstein, J. S.: Varietal differences in Colorado properties and stability of red beet pigments, *Journal of Food Science* (1979), 44, s. 1245-1248
36. Guesmi, A. et al.: Isolation, identification and dyeing studies of betanin on modified acrylic fabrics. *Industrial Crops and Products* (2012), 37, s. 342-346
37. Guesmi, A. et al.: First application of chlorophyll-a as biomordant: sonicator dyeing of wool with betanin dye. *Journal of Cleaner Production* (2013), 39, s. 97-104
38. Mosshammer, M. R., Stintzing, F. C., Carle, R.: Colour studies on fruit juice blends from *Opuntia* and *Hylocereus cacti* and betalain-containing model solutions derived therefrom. *Food Research International* (2005), 38, s. 975–981
39. Xing, Z. C. et al.: In vitro assessment of antibacterial activity and cytocompatibility of quercetin-containing PLGA nanofibrous scaffolds for tissue engineering. *Journal of Nanomaterials* (2012), s. 1-7
40. www.mapsofworld.com/world-top-ten/world-top-ten-wine-producer-countries.html [staženo 5.9.2015]
41. <http://www.ovine.cz/web/structure/10.html> [staženo 2.6.2013]
42. <http://www.vinopark.cz/magazin/clanek/mze:tuzemska-produkce-vina-loni-vzrostla-na-rekordnich-820000-hl--/> [staženo 2.6.2013]

43. Punrattanasin, N. et al.: Silk fabric dyeing with natural dye from mangrove bark (*Rhizophora apiculata* Blume) extract. *Industrial Crops and Products* (2015), 49, s. 122-129
44. Shahid, M. et al.: Recent advancements in natural dye applications: a review. *Journal of Cleaner Production*, (2013), 53, s. 310-331
45. Hustvedt, G., Cox Crews, P.: The Ultraviolet Protection Factor of Naturally-pigmented Cotton. *Journal of Cotton Science* (2005), 9(47), s. 47-55
46. Diffey, B. L., Mckinlay, A. F.: A reference action spectrum for ultraviolet induced erythema in human skin. *CIE J* (1987), 6, s. 17-22
47. AATCC test method 16-1998: Color fastness to light. On line: <http://www.textileinstruments.net/okit88/UploadFiles/AATCC%2016-Colorfastness%20to%20light.PDF> [staženo 5.9.2015]
48. Vyhláška Ministerstva zdravotnictví ČR č. 84/2001 Sb. o hygienických požadavcích na hračky a výrobky pro děti ve věku do 3 let. On line: <http://portal.gov.cz/app/zakony/zakon.jsp?page=0&nr=84~2F2001&rpp=15#seznam> [staženo 1.8.2014]
49. DIN ISO 14502-1 Determination of substances characteristic of green and black tea - Part 1: Content of total polyphenols in tea- Colorimetric method using Folin-Ciocalteu reagent (ISO 14502-1:2005 + Corrigendum 1:2006)
50. Singleton V. L., Orthofer R., Lamuela-Raventós, R. M.: Analysis of total phenols and other oxidation substrates and antioxidants by means of folin-ciocalteu reagent. *Meth.Enzymol.* 299, 1999, s. 152-178
51. Československý lékopis: Pharmacopoea Bohemoslovaca. 4. vyd. Praha: Avicenum, (1987)
52. Sharma, O. P., Bhat, T. K.: DPPH antioxidant assay revisited. *Food Chemistry* (2009), 113(4), s. 1202–1205
53. AATCC test method 100-2012: Antibacterial Finishes on Textile Materials:Assessment of. On line: http://drywired.com/wp-content/uploads/2015/07/Textile_Bacteria.pdf [staženo 5.8.2015]
54. Madhan, B. et al.: Stabilization of collagen using plant polyphenol: Role of catechin. *International Journal of Biological Macromolecules* (2005), 37, s. 47–53
55. Vickerstaff, T.: The physical chemismy od dyeing. 2nd edn. Oliver and Boyd, London (1954)

8 Práce autora se vztahem ke studované problematice

8.1 Publikace v odborných časopisech

- Křížová, H., Wiener, J.: *Colour changes and instability of anthocyanins*. ACC Journal, XVIII/1 , Issue A, (2012), ISSN: 1803-9782, s. 30-41
- Křížová, H., Wiener, J.: *Polyphenols from grape pomace and their UV radiation testing in carboxymethyl cellulose films*. WASTE FORUM, Vol. 2 (2013), ISSN: 1804-0195, s. 76-83
- Křížová, H., Wiener, J.: *Development of carboxymethyl cellulose/polyphenols gels for textile applications*. AUTEX Research Journal, Vol. 13, Issue 2 (2013), ISSN: 1470-9589, s. 33-36
- Křížová, H.: *Testování světlostálosti vlněné tkaniny barvené anthokyaniny z výlisků z modré révy* WASTE FORUM, Vol. 2 (2014), ISSN: 1804-0195, s. 88-94
- Křížová, H.: *Optimalizace podmínek vodné extrakce anthokyanů z révových výlisků pro účely ekologického barvení textilií*. WASTE FORUM, Vol. 1 (2015), ISSN: 1804-0195, s. 12-19
- Křížová, H.: *Dyeing of woollen and polyamide fabrics by beetroot waste from cannery*. WASTE FORUM, Vol. 2 (2015), ISSN: 1804-0195, s. 57-63
- Křížová, H.: *Changes in the antioxidant activity of polyphenols from grape pomace after interaction with UV radiation*. ACC Journal, Vol. 21, Issue 1 (2015), ISSN: 1803-9782, s. 70-76
- Křížová, H., Wiener, J.: *Dyeing of woollen fabrics pre-treated with tin chloride using yellow blossoms from Central European countryside*. AUTEX Research Journal (in process)
- Křížová, H., Wiener, J.: *Comparison of UV protective properties of woollen fabrics dyed with yellow natural dyes from different plant sources*. AUTEX Research Journal (in process)
- Křížová, H., Wiener, J.: *Colour and antibacterial properties of polyamide fabric dyed using extract from oak bark*. AUTEX Research Journal (in process)

8.2 Příspěvek ve sborníku z konference

- Křížová, H., Wiener, J., Grégr, J.: *Barevné změny anthokyanů*. Zpravodaj spolku textilních chemiků a koloristů. 43. konference TEXCHEM (2011), Pardubice, ČR. ISSN 1214-8091
- Křížová, H., Wiener, J.: *The possibility of textile dyeing with anthocyanins*. Sborník konference. 18. mezinár. konference STRUTEX, TUL, Liberec (2011), ISBN: 978-80-7372-789-4
- Křížová, H., Wiener, J.: *Controlled release of polyphenols from thermal crosslinked carboxymethylcellulose*. Sborník konference. 19. mezinár. konference STRUTEX, TUL, Liberec (2012), ISBN: 978-80-7372-913 -4
- Křížová, H., Wiener, J.: *Využití výlisků z modré révy v textilním průmyslu*. Sborník konference. 8. symposium ODPADOVÉ FÓRUM, Kouty nad Desnou, Czech Rep. (2013), ISBN: 978-80-85990-22-5
- Křížová, H.: *Porovnání antioxidantních vlastností kyseliny askorbové a kondenzovaných taninů*. Sborník konference. DOKTORANDSKÝ WORKSHOP (2013)

- Křížová, H., Wiener, J.: *Synthesis of silver nanoparticles using condensed and hydrolysable tannins*. Sborník konference. 5. mezinár. konference NANOCON, Brno, Czech Rep. (2013), ISBN: 978-80-87294-44-4.
- Křížová, H.: *Cyklická voltametrie aplikovaná na přírodní polyfenoly a antioxidanty*. Sborník konference. 23. chemicko-technologická konference APROCHEM (2014), Hustopeče, ČR
- Křížová, H.: *Testování světlostálosti textilií barvených přírodními barvivy ze zemědělských odpadů*. Sborník konference. 9. sympozium Odpadové fórum, Hustopeče, ČR (2014), ISBN: 978-80-210-6832-2
- Křížová, H., Rotková, J.: *Green synthesis of copper-based nanostructures using tannic acid and testing of their antibacterial properties*. Sborník konference. 6. mezinár. konference NANOCON, Brno, ČR (2014), ISBN: 978-0-12-387720-8
- Křížová, H., Wiener, J.: *Preparation of iron gall nut ink and study of the nanoparticles stability*. Sborník konference. 1. mezinár. konference NART, Liberec, ČR (2015)
- Křížová, H., Wiener, J.: *Functionalisation of polyamide nanofibres by tannin from oak bark extract and testing of its pH dependent stability*. Sborník konference. 7. mezinár. konference NANOCON, Brno, ČR (2015)

8.3 Citace

3 citace k publikaci **Křížová, H., Wiener, J.: *Development of carboxymethyl cellulose / polyphenols gels for textile applications*. Autex Research Journal (2013), 13(2), s. 33-36** uvedené v databázích Scopus a Web of Knowledge:

1. Olejar, K. J., Ray, S., Ricci, A., Kilmartin, P. A.: Superior antioxidant polymer films created through the incorporation of grape tannins in ethyl cellulose. *Cellulose* (2014), 21(6), s. 4545-4556
2. Shi, B., Luan, D., Wang, S. et al.: Borneol-grafted cellulose for antifungal adhesion and fungal growth inhibition. *RSC Advances* (2015), 5(64), s. 51947-51952
3. Hassan, E. A., Hassan, M. L., Moorefield, C. N., Newkome, G. R.: New supramolecular metallo-terpyridine carboxymethyl cellulose derivatives with antimicrobial properties. *Carbohydrate Polymers* (2015), 116, s. 2-8

Curriculum Vitae



Ing. Bc. Hana KŘÍŽOVÁ

nar. 19. 11. 1968 v České Lípě

funkce v rodině:

manželka, matka, dcera, snacha

dosažené vzdělání:

- 1986 Maturita
Gymnázium v České Lípě
obor Technická chemie
absolvovala s vyznamenáním
- 2009 **Bc.**
Fakulta textilní TUL
obor Textilní materiály a zkušebnictví
BP *Ověřování barvitelnosti výtazku
z borytu barvířského*
- 2011 **Ing.**
Fakulta textilní TUL
obor Chemická technologie textilní
absolvovala s vyznamenáním
DP *Barevné změny antokyanů*
- 2014 **Bc.**
Farmaceutická fakulta UK v H. Králové
obor Zdravotnická bioanalytika,
BP *Cyklická voltametrie polyfenolů*

zaměstnání:

OSVČ (grafická a literární činnost)

Stručná charakteristika dosavadní odborné, výzkumné a vědecké činnosti

Doktorské studium

Studium	Prezenční (2011 - 2014) a kombinovaná (2015) forma doktorského studijního programu Textilní inženýrství, obor Textilní technika a materiálové inženýrství na Fakultě textilní Technické univerzity v Liberci
Seznam zkoušek	Makromolekulární chemie, 22. 2. 2012 Tkáňové inženýrství, 18. 1. 2013 Matematická statistika a analýza dat, 2. 8. 2013 Specializace v oboru: Tex. chemie a přírodní barviva, 22. 8. 2013 Experimentální technika oboru: Cyklická voltametrie polyfenolů, 13. 1. 2014
SDZ	Státní doktorská zkouška vykonána dne 22. 6. 2015 s celkovým hodnocením: prospěla

Kurzy a stáže

Letní škola tkáňového inženýrství (TU Liberec), 2007

Letní škola experimentální biologie (Mendelova univerzita Brno a Ústav biofyziky AV ČR (Brno), 2010

Letní škola molekulární biologie, nukleových kyselin a genomiky (Mendelova univerzita Brno), 2011

Výukový kurz tkáňového inženýrství – cévní náhrady, chlopně, srdce (Fyziologický ústav AV ČR, Praha), 2012

Pracovní stáž na Univerzitě Montpellier, Francie (Farmaceutická fakulta UM1 a Polyfenolická sekce laboratoří INRA), 2012

Výukový kurz Práce s buněčnými kulturami myších fibroblastů T3T (Inovativní biomedicínské centrum IEM AS, Praha), 2014

In vivo testování křemičitých nanosubstrátů funkcionalizovaných vybranými přírodními polyfenoly – léčení experimentálních ran na potkanech, Farmaceutická fakulta UK v Hradci Králové (2014)

Výzkumné projekty

SGS projekt č. 4871, Fakulta textilní TUL: Mikroporézní struktury na bázi celulózy (spoluřešitel, 2012)

TAČR PROGRAM ALPHA No. TA01010244: Modifikované materiály pro léčbu chronických a akutních ran a prevenci chirurgických infekcí ve zdravotnictví (člen řešitelského týmu, 2013)

CLUTEX - klastr technických textilií, projekt č. 02/024 5.1 SPK: Biotechnologie pro textil. Výzkum moderního využití přírodních barviv a jejich aplikace na přírodní materiály: Anthokyany, třísloviny (hlavní řešitel, 2013-2014)

SGS projekt č. 48008, Fakulta textilní TUL: Antioxidační vlastnosti polyfenolů sorbovaných na celulózkové materiály (hlavní řešitel, 2013)

SGS projekt č. 21026, Fakulta textilní TUL: Příprava mikroporézních struktur na bázi CMC lyofilizací (spoluřešitel, 2014)

SGS projekt č. 21066, Fakulta mechatroniky TUL: Modelování a studium přírodních a technických procesů, numerických metod a výpočetní techniky (účastník projektu, 2014-2015)

Projekt č. CZ.1.05 / 3.1.00 / 14.0295, NTI TUL: Aplikace nanomateriálů a pokročilých technologií (technický pracovník, 2014)

Projekt č. DF13P01OVV004: Program aplikovaného výzkumu a vývoje národní a kulturní identity (NAKI) - Průzkum, konzervace a péče o novodobé knihovní fondy – materiály a technologie. Nár.knihovna v Praze/ FT TUL (člen řešitelského týmu, 2015-2016)

Zápis o vykonání státní doktorské zkoušky

ZÁPIS O VYKONÁNÍ STÁTNÍ DOKTORSKÉ ZKOUŠKY (SDZ)

Jméno a příjmení doktorandky: **Ing. Hana Křížová**

Datum narození: **19. 11. 1968**

Doktorský studijní program: **Textilní inženýrství**

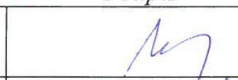


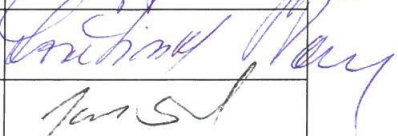
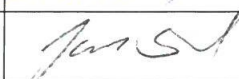
Studijní obor: **Textilní technika a materiálové inženýrství**

Termín konání SDZ: **22. 6. 2015**

prospěla

~~neprospěla~~

Komise pro SDZ:

		Podpis
Předseda:	prof. Ing. Jiří Militký, CSc.	
Místopředseda:	prof. RNDr. Oldřich Jirsák, CSc.	
Členové:	prof. Ing. Jaroslav Šesták, DrSc., dr.h.c.	OMLUVEN
	doc. Ing. Ladislav Burgert, CSc.	OMLUVEN
	prof. Ing. Jiří Kryštůfek, CSc.	
	doc. Mgr. I. Lovětinská-Šlamborová, Ph.D.	
	Ing. Jana Šašková, Ph.D.	

V Liberci dne 22. 6. 2015

O průběhu SDZ je veden protokol.

Vyjádření školitele doktoranda

Posudek školitele disertační práce

Studentka: Ing. Bc. Hana KRÍŽOVÁ

Název disertační práce: Aplikace polyfenolů na textilní substráty

Školící pracoviště: FT TUL, Katedra materiálového inženýrství

Školitel: prof. Ing. Jakub Wiener, Ph.D.

Předkládaná disertační práce Ing. Bc. Krížové podává přehled přírodních polyfenolů a jejich jedinečných vlastností a možných použití v kombinaci s textilními substráty, a to se zaměřením na textilní využití barevných rostlinných polyfenolů obsažených v zemědělských a lesnických odpadech.

Ve své disertační práci, která je podložena velkým množstvím provedených experimentů, doktorandka řeší nejen extrakce barviv, barvení rostlinnými barvivy, stálosti a další vlastnosti, které textilie obarvené přírodními polyfenoly získávají (antioxidanty, ochrana před UV zářením, antimikrobiální vlastnosti), ale především se zamýšlí nad principem těchto interakcí s různými typy vláken. Nejnovější vědecké poznatky o interakci flavonoidů s bílkovinami a jejich kardioprotektivním vlivu při chelataci kovů aplikuje do textilní problematiky na interakce flavonoidních barviv s bílkovinnými vlákny a do oblasti mořidel. Své experimenty doprovází obsáhlými diskuzemi a především kritickým hodnocením problematiky přírodního barvení.

Doktorandka přistoupila k disertační práci velmi zodpovědně. Rozsáhlá rešerše obsahuje cca 270 titulů a jejich tématická rozmanitost svědčí o přesahu studované problematiky do několika dalších oborů, např. biologie, farmakologie a biochemie, ve kterých se doktorandka velmi dobře orientuje díky svému biologickému vzdělání.

Během doktorského studia na FT TUL zvládla zároveň vystudovat bakalářský obor Zdravotnická bioanalytika na Farmaceutické fakultě UK a získané vědomosti z biologických oborů výborně aplikuje v řešené problematice. Chování polyfenolů studovala také v r. 2012 během své pětiměsíční pracovní stáže na Farmaceutické fakultě Univerzity v Montpellier ve Francii, kde se věnovala studiu redox vlastností polyfenolů obsažených ve vínu metodou cyklické voltametrie. V r. 2014 absolvovala kratší stáž na Farmaceutické fakultě UK v Hradci Králové při testování křemičitých nanosubstrátů funkcionalizovaných vybranými přírodními polyfenoly při léčení experimentálních ran na potkanech.

Aktivně se prostřednictvím posteru nebo přednášky účastnila 10 konferencí, včetně přednášky na Mezinárodním sympoziu zelené chemie ve francouzském La Rochelle. Kromě několika přednášek na chemicko-technologické konferenci Aprochem také moderovala sekci zaměřenou na nové materiály a přínosy pro životní prostředí.

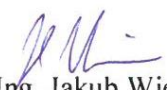
Řadu publikací a fulltextových příspěvků na konferencích směřovala do ekologické tematiky o využití odpadů a ekologickém barvení. Vedle řady recenzovaných publikací je autorkou jednoho impaktovaného článku s několika citacemi (WoS, Scopus), dvou konferenčních příspěvků (WoS, Scopus) a několika dalších publikací v recenzním řízení v impaktovaném časopisu.

Během studia asistovala při cvičeních studentů v předmětu Textilní chemie a Zušlechťování textilií a vedla diplomovou práci zaměřenou na přírodní barviva.

Je zároveň spoluautorkou patentu k přípravě polyamidové nanovlákněné vrstvy s imobilizovaným taninem s novými sorpčními vlastnostmi.

Během doktorského studia byla doktorandka také aktivní při řešení výzkumných projektů. V letech 2011-2014 se jako hlavní řešitel nebo spoluřešitel postupně tří projektů Studentské grantové soutěže zabývala studiem antioxidačních vlastností polyfenolů v kombinaci s textilními substráty, v r. 2013 byla členem řešitelského týmu výzkumného projektu TAČR zaměřeného na modifikované materiály pro léčbu chronických a akutních ran, v letech 2013-2014 byla hlavním řešitelem za TUL v projektu CLUTEX Biotechnologie pro textil -Výzkum moderního využití přírodních barviv a jejich aplikace na přírodní materiály a v r. 2014 technickým pracovníkem projektu NTI Aplikace nanomateriálů a pokročilých technologií.

Přístup doktorandky ke studiu a k řešení problematice hodnotím velmi pozitivně a doporučuji přijmout tuto disertační práci k obhajobě.


prof. Ing. Jakub Wiener, Ph.D.

v Liberci, 15. 9. 2015

Oponentské posudky disertační práce

Oponentský posudek disertační práce.

Autor práce: *Ing. Bc. Hana Křížová.*

Název práce: *Aplikace polyfenolů na textilní substráty.*

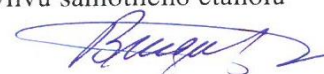
Téma disertační práce je velmi zajímavé a aktuální. V podstatě se zabývá využitím odpadů, které vznikají při výrobě potravin v sektoru rostlinné výroby (výlisky vinné révy nebo odpad při zpracování červené řepy) na straně jedné a na druhé straně se pokouší aplikovat některé přírodní suroviny (tanin dubové kůry nebo extrakty vhodných barevných květů) na textilní substráty. Odpady jsou doposud většinou využity jako hnojivo nebo krmivo. Existují ve světě také pracoviště, která se obdobným alternativním způsobem snaží zužitkovat odpady z produkce masa a masných výrobků. O aktuálnosti řešeného problému svědčí i velmi rozsáhlý seznam použité literatury, kde citované práce pochází převážně z období po roce 2000.

Práce zahrnuje rozsáhlou literární – teoretickou část, kde jsou shrnuty zásadní poznatky ze studovaného oboru a část, kde jsou uvedeny výsledky experimentální práce autorky. V teoretické části může zaujmout čtenáře údaj o využití polyfenolů jako suroviny pro výrobu fenolformaldehydových pryskyřic což je určitá alternativa k úvahám o využití rašelinišť jako zdroji aromatických sloučenin, bez kterých se neobejde řada významných odvětví chemického průmyslu. Neméně zajímavá je informace o síťování kolagenu při výrobě srdečních chlopní.

Celkově představuje předložená disertační práce velmi cenný soubor informací o možném využití polyfenolů nejrůznějšího původu. Z formálního hlediska mám připomínku, že v práci postrádám kapitulu, kde by autorka definovala cíle své disertační práce.

K práci mám některé další připomínky, které mohou být diskutovány v rámci rozpravy při obhajobě práce:

1. Na str. 3. autorka uvádí, že se kyseliny tříslové používá jako mořidlo při barvení celulosových vláken. Kdy se autorka setkala naposledy s touto aplikací?
2. Nebylo by nutno pro aplikace polyfenolů při barvení vrátit se ke starým postupům používaným např. při barvení alizarinem, kdy se jednalo o hlinito-vápenatý komplex? Přesto, že existuje řada prací připomínajících historické barvení přírodními barvivy (např. Filosofická fakulta Karlovy univerzity - Ústav pro klasickou archeologii: Karolina Krejčířiková – Barvení látek v antice) nepodařilo se mi klasický barvicí postup pro tento případ najít.
3. Antibakteriální účinnost polyamidové tkaniny obarvené extraktem z dubové kůry je možno považovat za baktericidní nebo bakteriostatický?
4. Byla použita experimentální metodika prokazující schopnost polyfenolů zhášet volné radikály. Lze tyto závěry přenést z laboratorních podmínek do živého organismu? Solidní výzkumné práce kardiologů potvrzují příznivý dopad přiměřené konzumace etanolu na snížení úmrtnosti na srdeční choroby. Přistupuje k vlivu samotného etanolu také příznivý vliv polyfenolů především v červeném víně?



5. Dle čeho se autorka řídila při výběru rostlin se žlutými květy pro barvení (kap, 9.5.)? Mohla také použít v našich krajích velmi rozšířenou rostlinu, kterou je třezalka tečkovaná (*Hypericum perforatum* – Johanniskraut). Tato rostlina bývá pro barvení textilií používána (viz. Věra Bidlová: Barvení pomocí rostlin, Grada; Praha 2005).
6. V práci je několikrát připomenuta schopnost polyfenolů absorbovat UV záření. Tato skutečnost nám musí připomenout významnou textilní surovinu – len, kde zbytky ligninu (zesíťované deriváty fenolu) ve vláknech prokazatelně snižují propustnost lněných tkanin pro UV záření. Škoda, že toto odvětví textilního průmyslu v ČR zcela zaniklo (první mechanickou přádelnu lnu v kontinentální Evropě založil Johann Faltis roku 1836 v Mladých Bukách).

Uvedené připomínky a dotazy nikterak nesnižují kvalitu a úroveň předložené disertační práce. Doktorandka musela zvládnout řadu zajímavých a v textilním výzkumu ojedinělých laboratorních technik, včetně izolace účinných látek z biologických materiálů a hodnocení jejich vlastností a účinnosti.

Disertační práce představuje velký objem dobře vyhodnocené experimentální práce. Doktorandka prokázala schopnost samostatné a systematické vědecké práce, výsledky zpracovat a předložit odborné veřejnosti formou přednášek na konferencích i publikací v odborném tisku.

Práce splňuje všechny nároky na ni kladené, doporučuji ji k obhajobě.



doc. Ing. Ladislav Burgert, CSc.
Ústav chemie a technologie makromolekulárních látek.
Fakulta chemicko-technologická.
Univerzita Pardubice.

Pardubice, 4. ledna 2016.

OPONENTSKÝ POSUDEK NA DIZERTAČNÍ PRÁCI

Autor práce: Ing. Bc. Hana Křížová

Název práce: Aplikace polyfenolů na textilní materiály

Školitel: Prof. Ing. Jakub Wiener, Ph.D.

Pracoviště: Technická univerzita v Liberci, Fakulta textilní

Podaná dizertační práce analyzuje velmi zajímavé téma využití přírodních polyfenolických látek jako barviv textilií. Téma je rozhodně vědecky podnětné a aktuální vzhledem k možnosti využití odpadních materiálů (např. odpady při přípravě červeného vína nebo ze zpracování řepy) nebo běžně dostupných ale málo využívaných rostlinných zdrojů (např. květ pampelišky). Cíle práce sice nejsou přesně specifikovány ale lze je pochopit při čtení práce. Myšlenka využití přídatných vlastností odpadních materiálů k barvení se všemi výhodami a nevýhodami je hlavní linií práce. Velmi pozitivně hodnotím právě přídatnou hodnotu využití těchto přírodních barviv: zejména mírné antibiotické působení a ochrana před UV zářením.

Vlastní práce čerpá z velmi rozsáhlého počtu literárních zdrojů (271 citací). Při čtení úvodu této práce čtenář získá dobrý přehled o dané problematice. Je tedy jednoznačné, že kolegyně tyto materiály důkladně prostudovala. Rozsah její práce z hlediska různých vědeckých disciplín je velký. Určitě je vhodné poznamenat, že kolegyně zvládla i vědecké postupy z různých vzdálených oborů – od izolace přírodních látek a testování textilních materiálů přes relativně komplikované fyzikální postupy až k biologickým testům jako je např. testování antibakteriální účinnosti.

Z hlediska odborného musím jako oponent vytknout absenci směrodatných odchylek u celé řady grafů. Analogicky chybí v některých případech statistické porovnání výsledků, které tak ztěžuje interpretaci: např. na str. 86 kandidátka tvrdí, že podle obr. 57 (str.83) je optimální teplota pro extrakci anthokyanů 80°C, ale je možné, že při extrakci při 60°C bude účinnost extrakce ze statistického hlediska shodná. Velmi kladně ale hodnotím kritický přístup kandidátky, kdy sama o svých výsledcích z hlediska významu pochybuje, což je v současném vědeckém světě spíše výjimečný stav, protože většina výzkumníků, asi hlavně v důsledku publikačního tlaku, uvádí zejména pozitivní výsledky svého výzkumu. Dovolím si komentář k antioxidačním vlastnostem testovaných látek. Tady jsem totiž v souladu se současnými znalostmi skeptický, žádná klinická studie neprokázala jednoznačně protektivní vliv antioxidantů. Navíc i sama kandidátka píše o prooxidačních vlastnostech těchto látek, na jejich prozkoumání by ale bylo nutné použít jinou metodiku než použití stabilního radikálu (DPPH).

Z hlediska formálního by bylo vhodné, práci spíše koncipovat v souladu s běžnými zvyklostmi – tj. úvod, cíl práce, teoretický úvod, metodologická část, výsledky, diskuze a závěr. V některých částech se totiž práce opakuje a metodologická část je rozdělena mezi ní a výsledky. Diskuze za jednotlivými výsledky je ale pro čtenáře přínosná.

K práci mám následující dotazy, které by měly upřesnit některé části dizertační práce.


- Str.1 – „polyfenolické látky...antioxidační vlastnosti, schopnost zhaset volné radikály“ – nebylo by vhodné tuto část formulovat jinak ?
- Str.2 - Co je myšleno pojmem „fyziologické, biogenní a další účinky“? Pojem biogenní je v práci často užíván podle mého názoru ne zcela v souladu s jeho významem
- Str.10 – Je vhodné opravdu kumariny řadit mezi flavonoidy?

- Str. 37 – „V některých flavonoidech však může interagovat s kovovými ionty i karbonylová skupina v poloze C4“ – není to spíše ve velké řadě případů (např. všechny aglykony flavonolů) ?
- Str. 41- „exogenně indukovaných ROS“ – Nemělo zde být spíše „exogenních ROS“ ?
- Str. 69 – proč byla většina experimentů provedena při 90°C (Obr. 48, 50 a 51), když tato teplota nebyla analyzována (Obr.49)
- Str. 69 – proč byla v případě Obr. 51 použita nelineární regrese a v případě Obr. 50 toto nebylo provedeno ?
- Str. 75, Tab.14 – výsledky tady nejsou příliš jasné, protože kontrolní skupina (neobarvený slepý vzorek) zde není specifikována. Jedná se opravdu o pokles počtu CFU (např. po 0 hod je tam 100%) nebo spíše procento živých bakterií ?

Z hlediska publikačního je kandidátka autorem celkem 7 recenzovaných publikací, z níž jedna je v časopise s IF. Její podíl na těchto publikacích je jednoznačný, kandidátka je totiž první autorkou u všech těchto publikací.

Závěrem lze shrnout, že Ing. Křížová splnila podmínky kladené na dizertační práci. Navíc lze její výsledky považovat za přínosné pro širší vědeckou obec. Její dizertační práci tedy doporučuji k obhajobě jako podklad k získání titulu Ph.D.

V Hradci Králové 22. prosince 2015



.....

Doc. PharmDr. Přemysl Mladěnka, Ph.D.

Katedra farmakologie a toxikologie

Farmaceutická fakulta v Hradci Králové

Karlova Univerzita v Praze