

BIOMIMETIKA – SYNERGIA FYZIOLOGICKÝCH PROCESOV Z PRÍRODY A SÚČASNÉHO BIOMOLEKULÁRNEHO INŽINIERSTVA PRI VÝVOJI PROENVIRONMENTÁLNYCH ADSORBENTOV

EVA CHMIELEWSKÁ

*Katedra environmentálnej ekológie, Prírodovedecká fakulta Univerzity Komenského, Mlynská dolina, Ilkovičova 6, 842 15 Bratislava 4
chmielewska@fns.uniba.sk*

Došlo 14.9.15, prijaté 8.12.15.

Kľúčové slová: biomimetika, proenvironmentálne adsorbenty, nanomateriály, tektosilikáty, polysacharidy, znečistenie životného prostredia

Obsah

1. Úvod
2. Moderná veda vs. biomineralizácia z prírody
3. Mikroorganizmy ako nanoroboty 4. generácie nanoproduktov?
4. Organizmy ako prírodné adsorbenty environmentálneho znečistenia
5. Imitácia biosystémov stále aktuálnejšia
6. Súčasné trendy vývoja pokročilých produktov inšpirované prírodou
7. Tektosilikáty ako prírodné nanomateriály a potenciálne matrice multifunkčných adsorbentov
8. Niekoľko analogických príkladov z laboratória
9. Záver

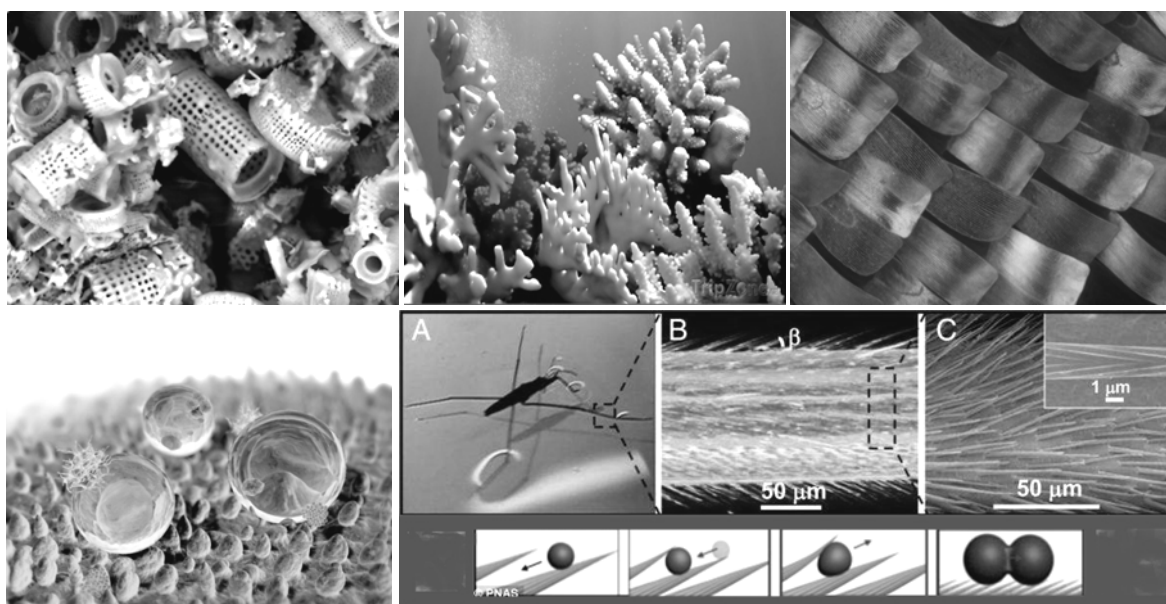
1. Úvod

Biomimetika (z gréckeho slova bios – život a mimesis – imitácia), ktorá využíva poznatky z prírody a funkčné princípy živých organizmov patrí v súčasnosti k najprogressívnejším vedným disciplinám milénia^{1,2}. Taktiež supramolekulárna chémia, ktorá je interdisciplinárnym prienikom fyziky, biológie a tradičnej chémie, svojim progresívnym vývojom prispieva k mimoriadnej expanzii nových vedecko-technických poznatkov do spoločenskej praxi, implementuje pokrokové analytické metódy v záujme hlbšej percepcie prírodných zákonitostí ako paradigmy ďalšieho vývoja a molekulárnej „reko-gnoskácie“ hmoty, kde jednotlivé entity komplexne a hierarchicky integrované, spravidla nebývajú spojené prostredníctvom tradičných kovalentných ale najčastejšie pomocou dynamických, reverzibilných vodíkových, donor/akceptor alebo koordinačných väzieb, za stimulácie

vonkajších environmentálnych faktorov tak, ako spektakulárne mechanizmy v prírode s jej „par excellence“ homeostázou^{1–5}. Tieto deje vrátane samoreplikácie a amplifikácie, ktoré sú v zmysle Darwinovej teórie kľúčovými dejmi počas bioevolúcie hmoty, využívajú pri vývoji bioaktívnych supramolekulárných látok, substancií, či substrátov generovaných a vzájomne integrovaných na molekulárnej úrovni princípy kombinatoriky. S prehľbujúcim poznaním nespočetných funkcií v biologických organizmoch a v živých systémoch sa tak v poslednej dekáde rokov približujeme ku niektorým technologickým postupom pomenovaných revolučne už v roku 1959 Richardom Feynmanom tzv. algoritmom zakódovaným v DNA „zdola nahor“ t.j. princípom syntézy materiálov od atomárnej a molekulárnej úrovni k makro- až supramolekulárnej a ku finálnym vlastnosťam produktov ako sú superhydrofóbne, samočistiace, biokompatibilné, multi-funkčné, tepelne a radiačne rezistentné, anizotropné a pod. imitujúce prírodné procesy a deje⁶ (obr. 1).

2. Moderná veda vs. biomineralizácia z prírody

Štúdium biomineralizácie pomáha pochopiť princípy potenciálne využiteľné v modernej materiálovej chémii, ale aj pri syntéze nových proenvironmentálnych adsorbentov a materiálov vhodných na ochranu životného prostredia, aby sa tým podporil udržateľný rozvoj⁷. Počas mnohých miliónov rokov evolúciou optimalizované procesy biomineralizácie vyprodukovali z aquatických médií pri fyziologicky akceptovateľných podmienkach života anorganické minerály (napr. siliku, uhličitan alebo fosforečnan vápenatý, oxidy železa a iné), ktoré sú charakteristické mimoriadne komplexnou hierarchickou štruktúrou (obr. 1). Tieto dynamické deje prebiehajúce na špecifických miestach kontrolovanou kondenzáciou anorganických prekursorov s enzýmami sú synergicky riadené vysoko rozvinutými biologickými a anatomicky prispôbenými fyzikálno-chemickými procesmi^{7–9}. V prírode je biomineralizácia bežná. Vyskytuje sa u baktérií, v rastlinách, u bezstavovcov ale prebieha aj u obratlovcov (*Vertebrata*). Napr. kremík je druhým najrozšírenejším prvkom v zemskej kôre a často sa vyskytuje ako rozpustný ortokremičitan v pôdach a vodách, odkiaľ je prístupný pre zvieratá a rastliny resp. morské riasy – rozsievky (*Diatomeae*) a hubky (*Porifera*). Nad určité koncentrácie 1–2 mmol l⁻¹ a pri neutrálnom pH však kyselina ortokremičitá polykondenzuje, pričom cez vytvárané siloxánové väzby vzniká kryštalický alebo amorfný oxid kremičitý. Kremík má tak biogénny pôvod, avšak gigatónové množstvá tohto oxidu vyprodukovaného ročne vykonáva širšia škála živých organizmov. Na



Obr. 1. Korálové útesy z vápenca, kremičité rozsievky, morfológia motýliho krídla pod elektrónovým mikroskopom, povrch lotosového listu s nopkovou štruktúrou graficky upravený počítačom, komár na vodnej hladine a detail topografie nohy s charakteristicky naklonenými fibrilmi a schémou superhydrofóbného princípu (zľava do prava a zhora nadol)

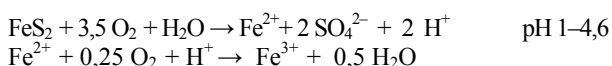
rozdiel od tradičných postupov a syntéz sa prírodné procesy, ako napr. rast kostí mamálií alebo schránok morských rias (*Diatomeae*), uskutočňuje teda postupným vytváraním hierarchicky štrukturovaných organicko-anorganických kompozitov, kde tzv. mäkké (organické) substráty organizované v nanometrových veľkostiach slúžia ako matrica pre kontrolovaný rast špecificky orientovaných a tvarovaných anorganických kryštálov. Anorganická fáza vznikajúca precipitáciou z aquatických médií sa orientuje do tzv. domén, ktoré sú kontrolované mäkkým tkanivom matrice. Tieto biogénne hierarchické kompozity sú charakteristické komplexným štruktúrnym dizajnom, ktorý odráža ich jedinečné správanie a vlastnosti. Okrem toho, mäkké tkanivo v ich biogénno-anorganických kompartmentoch sa vytváralo bioevolúciou v prostredí prírodných vôd, čo by v konečnom dôsledku pri analogickej biosyntéze pokročilých produktov pomohlo vylúčiť obavy z akéhokoľvek environmentálneho znečistenia, ktoré býva sprievodným javom petrochemických výrob^{3–9}.

Iným unikátnym príkladom z prírody sú zvlnené, takmer esovito deformované vrstvy, ktoré pokrývajú bunkové steny, aby spĺňali rôzne funkcie, ako napr. filtračnú, blokujúcu veľké molekuly a umožňujúcu prechod malých molekúl exkrétov počas metabolizácie. Tieto vrstvy s hrúbkou cca 10 nm sú pórovité, trojrozmerné a obsahujú z celkového objemu asi 30 % proteínov. Stavebné molekuly bielkovín, ktoré vytvárajú charakteristickú periodicitu vrstiev, pozostávajú z akýchsi pravidelných priehlbni, ktoré by potenciálne mohli spĺňať

funkciu tzv. nukleačných centier pri aplikácii analogicky syntetizovaných adsorbentov a odstraňovaní toxických kovov^{2–4}.

3. Mikroorganizmy ako nanoroboty 4. generácie nanoproductov?

Živá príroda je najsilnejšou inšpiráciou pre nanotechnológov, pretože podľa potreby štrukturovala hmotu a vlastnosti organizmov do najmenších detailov. Napr. perleť japonskej mušle obsahuje obrovský počet drobných kryštálikov aragonitu navzájom pospájaných skrutkovitými a elastickými proteínmi tak, že jej pancier s abalónovým vnútrom spevňuje oproti čistému vápencu až 3000×. Všetky taxonomické druhy v prírode obsahujú zástupcov s biomineralizačnou schopnosťou. Doteraz sa identifikovalo asi 60 takto biosyntetizovaných minerálov^{2,4,5}. Jedným z najaktuálnejších príkladov biomineralizácie a jej vplyvov na okolité prostredie, ktoré vyžaduje naliehavé riešenie na Slovensku, je tvorba kyslých banských vôd po ťažbe rúd, na odkaliskách a v banských štôlniach. Početné environmentálne záťaž s výskytom agresívnej biomineralizácie vytvárajú na zvetrávajúcich ložiskách sulfidických minerálov silno mineralizované síranové vody s vysokým obsahom sprievodných kovov (Zn, Cu, Sb, As, Fe, Al, Mn). Tento proces sa pripisuje acidofilným chemolitotrofným baktériam *Thiobacillus ferrooxidans* a možno ho vyjadriť nasledovne:



Silno znečistené vody s mimoriadne nízkym pH intenzívne devastujú okolité prostredie a ohrozujú kvalitu blízkych podzemných a povrchových vôd, preto sa ako protiopatrenie na zmiernenie ich vplyvu navrhujú okrem hydrotechnických zásahov tzv. anaeróbne močiare teda opačný redukčný mechanizmus biomineralizácie. Pravdepodobne i ložiská magnetitu (Fe_3O_4) sa vyvíjali prostredníctvom magnetotaktických baktérií údajne už od čias prekambria, pričom samoorganizáciu nanokryštálov riadili magnetosenzormi^{10–14}.

Je mnoho príkladov v prírode, ako napr. extrémofilné baktérie z kmeňa *Deinococcus-Thermus* (*Deinococcus radiodurans*), v ktorých sa potvrdila unikátna vlastnosť mimoriadne rezistentných vrstiev živých buniek, chrániacich ich od externých faktorov prostredia, ako sú kyseliny, zvýšené teploty, rádiácia a iné degradačné vplyvy, ktoré prakticky nenávratne poškodzujú integritu konvenčných membrán. Takže imobilizácia takýchto biomembrán na externý povrch konvenčných adsorbentov by ich pomohla stabilizovať a výrazne by zvýšila ich pridanú hodnotu^{8–15}. Polyextrémofilná, aeróbna, chemoorganoheterotrofná *D. radiodurans* si vytvára mnohonásobné kópie svojho genomu a preto má unikátny reparačný mechanizmus. Poškodené segmenty nukleových kyselín po ich izolácii na kontrolovanom mieste dokáže opraviť už za 12 až 24 hodín. Niektorí autori zdôvodňujú túto unikátnu vlastnosť baktérie prítomnosťou Mn(II) komplexov ako silných antioxidantov, ktoré chránia bunkové proteíny (endonukleázy a ligázy zúčastňujúce sa na reparačnom mechanizme DNA) pred rádiáciou, iní dokonca jej extraterestriálnym pôvodom z Marsu, odkiaľ sa na Zem dopravila s padajúcimi meteoritmi. *D. radiodurans* sa skúša aj geneticky modifikovať, aby sa využila na remediácie nielen rádiáciou zasiahnutých území, ale tiež chemicky znečistených, pretože súčasná veda disponuje už biočipmi s tisíckami DNA senzorov, ktoré dokážu cielene vyhľadať konkrétne reťazce alebo úseky DNA riadiace špecifickú fyziologickú funkciu organizmov. Proces hybridizácie sa spravidla začína oddelením buniek, z ktorých je izolovaná RNA a vytvorená fluorescenčne označovaná komplementárna DNA, pričom všetko prebieha s pomocou počítača³.

4. Organizmy ako prírodné adsorbenty environmentálneho znečistenia

Je mnoho príkladov z minulosti, obzvlášť z obdobia prudkého priemyselného rozvoja, kedy následkom škodlivých emisií v biosfére dochádzalo k hromadným úmrtiam obyvateľstva ale aj všetkých foriem života. Chemické havárie, bojové prostriedky vo vojnách na zneškodnenie nepriateľa, výroba energie a s ňou spojené riziká kontaminácie, strata biodiverzity, elektromagnetický smog, ťažba ropy a havárie ropných tankerov, doprava

a výfukové plyny, klimatické hrozby, výroba komodít s čo najväčším profitom bez rešpektovania legislatívnych noriem na životné prostredie, ale aj demografické príčiny a mnohokrát chýbajúca environmentálna infraštruktúra v dnešnom modernom živote človeka sú najčastejšie dôsledky súčasného stavu kvality nášho životného prostredia^{10,11}. I keď pokročilá analytická chémia dnes dokáže zmerať nano- až pikogramové množstvá polutantov, dopad týchto polutantov na zdravotný stav populácie nie je jednoznačne dokázateľný. Spravidla sa zvykne pridružiť k ostatným faktorom potenciálne zodpovedným za skutkový stav (ku imunologickým, genetickým a faktorom životného štýlu). Navyše, súčasná analytická chémia významne pomáha identifikovať znečistenie v najrôznejších maticiach environmentálnych vzoriek vrátane tkanív živých organizmov. Preto sa dokázali nepriaznivé vplyvy desaťročia používaného DDT dokonca v najodľahlejších miestach na Zemi v tuku polárnych tučniakov (*Aptenodytes*), ale aj intoxikácia ľudí rizikovými kovmi (plumbizmus, itai-itai, Minamata, takmer celé storočie používané olovnaté benzíny a iné). Vedecká komunita sa dnes snaží simulovať tieto bioakumulačné procesy v laboratóriách a tým potvrdiť ich vplyv na živé organizmy resp. manifestovať ich významnosť na neurobehaviorálne, alergické alebo endokrinné ochorenia u ľudí⁴.

Napr. vysoká bioakumulačná schopnosť k pesticídom (špecificky ku DDT) sa potvrdila pomocou črepníkových pokusov u rastlín tým viac, čím mali vyšší obsah prírodných olejov – podzemnica olejná (*Arachis hypogea*), sója fazuľová (*Glycine max*), čínska slnečnica (*Sesamum indicum*) a iné¹⁶. Taktiež podkožný tuk veľrýb a iných morských živočíchov (mamálií) je bohatý na perzistentné organické polutanty (POP), ako sú spomínané DDT, ale aj veľmi častých polychlóvaných bifenylov (PCB). Organizmy tieto toxikanty vyrábané niekoľko desiatok rokov a rozptýlené v životnom prostredí prijímali dermálnou cestou, ingesciou resp. alimentárne s potravou alebo inhaláciou cez respiračný systém. Čím boli staršie, tým pomalšie sa dokázali vysporiadať s antropogénnou kontamináciou, ktorá sa postupne akumulovala predovšetkým v lipidoch a proteínoch. Dnes po analytickej identifikácii týchto tkanív tak pomáhala vytvárať potenciálne modely (biomimetiká) pre výrobu účinných adsorbentov POP. Touto cestou sa simulujú analogické štruktúry, ako napr. substrát mikrobiálnych lipáz triolein sa zakotvil v acetátovocelulózoých sférolitoch alebo lipofilný poly-3-hydroxybutyrát (PHB) vznikajúci mikrobiálne s rovnakými funkčnými skupinami, ako majú lipidy, sa hybridizoval s iným nosičom tak, aby bol účinný na odstránenie stopových množstiev chlóru a nitroderivátov benzenu z vôd^{15,16}. Taktiež špecifické látky nanometrovej veľkosti nanesené ako membrány alebo v podobe iných štruktúrovaných materiálov sú pre čistiarenské procesy veľmi perspektívne, lebo majú vyšší adsorpčný povrch a možno ich upraviť len jednoduchým inkorporovaním na nosič. Rozvoj makromolekulárnej chémie teda prispieva k rozvoju ultrafiltrácie a k vývoju

nových funkčných membrán ako napr. progresívnych dendritických polymérov objavených len v roku 1979 Tomaliom, ktoré možno pomerne ľahko regenerovať len úpravou pH vôd. Snáď jedinou nevýhodou v súčasnosti je ich stále vysoká cena^{5–8}.

5. Imitácia biosystémov stále aktuálnejšia

Progresívne a proenvironmentálne riešenie je využívať napr. odpadový lignín, ktorý má nenahraditeľnú funkciu v rastlinách – vyplňa medzibunkový priestor, čím zabezpečuje priestorovú stabilitu, spevňuje bunkové steny rastlín alebo inhibuje biologický účinok húb na drevo, je netoxickým a v prírode obnoviteľným zdrojom. Na základe chemického zloženia (fenylpropán s hydroxylovými a karbonylovými skupinami) je možné ho potenciálne využiť ako komponent takýchto multifázových kombinovaných adsorbentov. Aj keď celulóza obsahuje rovnaké stavebné prvky ako škrob, vzhľadom na rozdielne väzby medzi molekulami glukózy je jej štruktúra rozdielna. Glukózové reťazce sú prepojené pevne a vytvárajú vysoko kryštalickú a kompaktnú hmotu. Celulóza, výrazne odolná voči depolymerizácii, je vo vode nerozpustná. Hemicelulóza sa na celulózové mikrofibrily viaže vodíkovými väzbami, pričom vzniká sieť, ktorá je základom bunkovej steny rastlín. Prítomnosť lignínu zvyšuje pevnosť bunkovej steny. Lignocelulóza pozostáva spravidla z celulózy (40–50 %), hemicelulózy (20–25 %) a lignínu (15–20 %)^{1–5}.

Keď Polyakova výskumná skupina ešte v roku 1931 polymerizáciou vodného roztoku kremičitanu sodného v prítomnosti $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ ako gélotvorného činidla syntetizovala siliku (SiO_2), na ktorú pridala BTX aditíva a po vysušení produktu ich odstránila vymývaním horúcou vodou, netušila, že položila základ tzv. molekulárneho imprintingu (inverznej replikácie), inej veľmi progresívnej metódy preparovania povrchov. Získaná látka dokázala prednostne adsorbovať len benzén a toluén, kým ku štruktúrne príbuzným zlúčeninám bola inaktívna, teda k BTX sa správala ako pamäťové médium¹⁷. Až v nasledujúcich rokoch sa predmetný fenomén preštudoval komplexnejšie a zmeny povrchovej architektúry siliky sa objasňovali podľa reflektujúcej štruktúry aditív teda templátu (preformy). Najspektakulárnejšie výsledky v novej metodológii syntéz dosiahol snáď výskumný tím pod vedením Patrikeeva, ktorý ako templát použil bakteriálne species inkubované na gélovitej silike, ktorú následne kalcinoval. Vypreparovaná silika sa správala ako výrazný promotér bakteriálnych species v porovnaní s referenčnou silikou. Súčasne vykazovala enantio-selektívne vlastnosti (afinitu k zrkadlovému izoméru)^{17–19}. Dnes výroba komplexných integrovaných obvodov a štruktúrovanie nanoelektronických čipov prebieha s využitím UV imprintingu a tzv. „Lab-on-Chip“ teda miniaturizované integrované laboratória slúžia ako nanoreaktory aj na dekódovanie DNA.

6. Súčasný vývoj pokročilých produktov inšpirované prírodou

Biopolyméry resp. metabolicky odbúrateľné polyméry (agropolyméry ako škrob, celulóza, chitosan) sú predmetom záujmu poslednej dekády rokov z dôvodu neustáleho znečisťovania životného prostredia fosílnymi palivami, ich spaľovaním ako aj petrochemickou výrobou. Napriek týmto snahám hľadať využiteľné prírodné zdroje, biopolyméry sú v súčasnosti stále finančne nákladnejšie oproti petrochemicky vyrobeným polymérom. Navyše, vykazujú menej ušľachtilé vlastnosti pri porovnaní s klasickými syntetickými polymermi, preto sa hľadajú nové inovované riešenia práve ich kombináciou s inými prírodnými zdrojmi. Typickým príkladom sú rôzne nanokompozity teda nové pokročilé materiály, u ktorých po zabudovaní max. 10 % nanočastíc z hmotnosti polymérnej matrice dôjde k veľmi výraznému zlepšeniu ich finálnych vlastností. U proenvironmentálnych adsorbentov prichádzajú do úvahy nanočastice $\text{Fe}(0)$, magnetitu, striebra, oxidu titaničitého, karbónové nanotuby, montmorillonit, zeolit a iné zušľachtľujúce aditíva potenciálne vyrobené v generátoroch ultrazvukovej kavitácie, v nanomlynoch, elektrostatickým rozvlákňovaním a naprašovaním, pyrolýzou, chemickou impregnáciou a pod.^{4,5,7,8,20}. Kým prírodné íly prispievajú k zvyšovaniu mechanických a hydraulických vlastností adsorbentov, nanočastice $\text{Fe}(0)$ pôsobia na environmentálne polutanty redukčne, oxid titaničitý fotokatalyticky, klustery striebra biocídne, nanočastice magnetitu komplexačne, takže zvyšujú chemickú funkčnosť týchto finálnych kompozitov^{12–16}.

Biopolyméry je možné v súčasnosti syntetizovať chemicky alebo nechať túto syntézu uskutočniť mikroorganizmom. Doposiaľ sú známe 4 alternatívne postupy: (i) fermentácia agropolymérov; (ii) bakteriálna biosyntéza a extrakcia polyhydroxyalkanoátov ako prirodzene odbúrateľných polymérov veľmi podobných konvenčným termoplastom resp. pomocou génového inžinierstva upravených transgénnych rastlín (*Brassica napus*); (iii) zo syntetických degradovateľných polymérov ako sú polylaktidy (biopolyestery), ktoré sú súčasťou obnoviteľných zdrojov a získavajú sa fermentáciou glukózy alebo kondenzáciou z polymliečnej kyseliny a (iv) predovšetkým z ropy^{4,5,7–9}.

Na trhu sú už kvôli nízkym cenám prírodných biopolyesterov (2 €/kg) mnohé dostupné komodity predovšetkým na balenie a pre medicínske potreby. Priemyselne ich vyrábajú nadnárodné spoločnosti ako japonské fy Mitsui Chemicals, Mitsubishi, Shimadzu, Toyota a Dainippon Ink Chemicals, nemecké Biomer a BASF, belgická Galactic-Total alebo americká Dupont a Monsanto^{4,5}. Bude zrejme len otázkou času, kedy sa tento trend priemyselnej výroby presadí absolútne alebo aspoň pre početnejšie komodity.

7. Tektosilikáty ako prírodné nanomateriály a potenciálne matrice multifunkčných adsorbentov

V súčasnosti sme takmer v každej oblasti života svedkami prudkého vývoja nanotechnológií súvisiacich s použitím materiálov nanometrových veľkostí (10^{-9} m). Tento fenomén núti vedeckú verejnosť posudzovať aj materiály tradičné alebo konvenčné, u ktorých táto vlastnosť nebola donedávna známa, z nového uhla pohľadu. Prírodné ilovité ióny, v rámci ktorých si nesporne významné miesto získal zeolit, možno charakterizovať tiež ako agregovanú, jemne dispergovanú zmes minerálnych nanočastíc v pôvodnom vulkanickom tufe, kde sú najčastejšie prítomné polymérne $(\text{SiO}_2)_n$ ale aj rôzne oxidy železa, mangánu, vápnika, horčíka, sodíka a draslíka, ba aj lítia alebo titánu a samozrejme hliníka. Prírodný zeolit z priemyselného ložiska na Východnom Slovensku je na základe S(BET) a XRD meraní definovaný ako mezopórovitý materiál zväčša agregovaný koloidne dispergovanými nanočasticami prímiesi až do cca 30 %. Tieto častice boli taktiež podľa analýz TEM potvrdené v kryštalickej podobe. Na základe tejto vlastnosti je *a priori* vhodný ako nosič rôznych funkčných ligandov s chelatačnými vlastnosťami. Okrem vhodnej mezopórovitosti je jeho povrch hydrofilný a bohatý na rôzne aktívne centrá (OH^- , H_3O^+ , AlO_4^{5-}), ktoré môžu s adsorbátom vstupovať do van der Waalsových, vodíkových, dipol-dipol a elektrostatických interakcií^{14–16}.

I syntéza mezopórovitých molekulárných sít (MMS) v 90. rokoch minulého storočia úzko súvisela s chémiou biomimetických anorganických materiálov, o ktorých sa ako prvý už v minulosti zmienil holandský chemik Pieter Harting. Vo svojej klasike štúdií z roku 1872 poukázal na to, že nebiologické anorganické zlúčeniny sa môžu spontánne transformovať na biominerálne látky analogicky ako napr. v biosystémoch (v krvi) existujúce supramolekulárne komplexy Fe(II) alebo v moriach a oceánoch korálové útesy a pod. a vyzdvihol už vtedy úlohu tzv. biotektoniky alebo biomimetiky. Až zač. 20. stor. s rozvojom interdisciplinárneho vedného odboru, akým bola biomineralizácia a supramolekulárna chémia, sa začali intenzívnejšie študovať a simulovať syntézy prírodných látok, ktoré priniesli zásadný význam aj pre syntézu MMS²¹.

Environmentálne adsorbenty novej generácie t.j. také, ktoré preferujú prírodné matrice ako nosiče funkčných skupín, sa pripravujú spravidla mokkými chemickými postupmi ako sú sál-gélové metódy, kedy napr. organický kation (templát) ako kopolymér môže vyrovnávať mezopórovitú štruktúru nosiča, interplanárnou interkaláciou u prírodných ílov, obzvlášť u montmorillonitu alebo povrchovou impregnáciou biopolymérnych látok a vhodných chemických činidiel, ktoré sú imobilizované na maticu prostredníctvom vakantných alebo donorových reakčných centier, adhézných, komplementárných a iných špecifických a nešpecifických interakcií. Preparovanie extérneho povrchu a indukovanie aktívnej vrstvy

prostredníctvom nových funkčných skupín by malo spravidla spĺňať podmienky ekonomickej únosnosti a jednoduchosti, ale aj lokálnej dostupnosti takýchto zväčša biokompatibilných substrátov. Adsorbent určený pre priemyselnú prax by sa mal tak vyznačovať (i) vysokou adsorpčnou účinnosťou k čo najširšiemu spektru polutantov, (ii) vysokou kapacitou a priaznivou kinetikou adsorpcie, (iii) významnou selektivitou, (iv) mal by byť granulovaný s dostatočne veľkým sorpčným povrchom, (v) s požadovanými fyzikálnochemickými a hydrodynamickými vlastnosťami, (vi) dobrou regenerovateľnosťou a (vii) mal by byť ekonomicky prístupný^{8,9,14,16}.

Polysacharidy, ktoré vykazujú výbornú zrácanlivosť vo vode, sú obzvlášť vhodné na výrobu kontaktných membrán nanášaných na povrch, pretože môžu zlepšiť mechanické vlastnosti nosiča, zvýšiť jeho chemickú stabilitu a biokompatibilitu príp. exponovať amfotérne vlastnosti ionomienča. Fázové rozhranie imobilizované na povrch vo forme filmu zvyšuje spravidla plochu rozhrania, difúzny koeficient prestupu látok, selektivitu príp. integruje alebo synerguje viacere separačné funkcie v aplikačných procesoch adsorbenta. Kontaktné (kvapalnú) membrány sa na tuhý nosič (potenciálny adsorbent) nanášajú tak, aby sa pri čo najtenšej vrstve filmu zachovala ich mechanická integrita. V porovnaní s konvenčným aktívnym uhlím alebo komerčne dostupnými syntetickými iónexami majú adsorbenty na báze polysacharidov niekoľko predností. Sú environmentálne nezávadné prírodné materiály, lacné a pre úpravu vôd sú potrebné ich neúmerne nižšie dávky. Ich použitie je veľmi rozmanité v podobe povlakov, kapsul, gélov, filmov, membrán, vlákien alebo nerozpustných granúl (periel). Dokážu odstrániť dokonca koncentrácie polutantov v rozsahoch $\mu\text{g l}^{-1}$. Pretože môžu obsahovať obidve hydrofóbne aj hydrofilné funkčné skupiny, vyznačujú sa mnohokrát amfotérnymi príp. amfifílnymi vlastnosťami^{22,23}. Nedostatkom adsorbentov na báze polysacharidov je zatiaľ pomerne nízky adsorpčný povrch. V súčasnosti je stále málo experimentálnych štúdií, ktoré sa zaoberajú adsorpčnými vlastnosťami polysacharidových adsorbentov a chýbajú tiež výsledky, ktoré by adsorpčný mechanizmus na polysacharidoch objasnili komplexne. Podobne komerčné získavanie ďalšieho polysacharidu chitosanu deacetyláciou schránok kôrovcov v silne alkalickom prostredí nie je environmentálne vhodné riešenie, fermentácia vláknitých húb a mycélia húb by mohla priniesť v budúcnosti určitý posun dopredu. Chitosan je však lacný chelatačný polysacharid, ktorý možno pokladať za konkurenčný materiál pri výrobe potenciálnych adsorbentov budúcnosti.

8. Niekoľko analogických príkladov z laboratória

Dôležitá funkcia živých buniek, najmä v podmienkach ohrozenia, spočíva v sekrécii biogénnych

povrchovo-aktívnych látok alebo špecifických biopolymérnych kyselín ako kyseliny alginátovej a jej soli alginátov. Algináty sú kopolyméry izomérov kyseliny mannurónovej a gulurónovej, ktoré dokážu významne stabilizovať rôzne suspenzie a koloidné roztoky. Sú súčasťou matrice bunkových stien, ktorým dodávajú pevnosť a flexibilitu. V súčasnosti sa získavajú extrakciou z hnedých rias (*Phaeophyta*). Komerčné algináty sa extrahujú predovšetkým z 3 druhov hnedých rias *Laminaria hyperborean*, *Ascophyllum nodosum* a *Macrocystis pyrifera*, v ktorých tvoria asi 40 % sušiny. V rámci nášho výskumu bol biopolymérny alginát ako promotér kombinovaný s mikronizovaným zeolitom v pomere 1 : 2, aby procesom samoorganizovania vytvoril multifunkčnejší peletizovaný produkt obohatený o amfotérne a amfifilné vlastnosti. Tento aluminosilikát prostredníctvom svojich výmenných kationov Ca^{2+} príp. iných extérne dópovaných (Fe^{3+}) pôsobil pri makroretikulácii polysacharidových reťazcov alginátu ako mediátor, čím výrazne zlepšil mechanické a hydraulické vlastnosti finálnych peliet^{14,23}.

Iným biogénnym substrátom s hydrofilnými a permeabilnými vlastnosťami, s nízkou medzifázovou tenziou, ktoré pripomínajú mäkké tkaniva živočíchov, sú hydrogély. Pre tieto vlastnosti sa povrchovo-aktívne látky (tenzidy) a polyelektrolyty ako oktadecylamín (ODA) alebo iné alkylamóniové kationy s min. jedným dlhým uhlíkovým reťazcom vo svojej štruktúre, ktoré vo vode vytvárajú hydrogély, použili na hydrofóbizáciu rôznych povrchov tuhých nosičov vrátane zeolitového, aby nenáročnou technikou depozície LbL a samousporiadaním svojich uhlíkových skupín vytvorili buď jednovrstvové hydrofóbne alebo viacvrstvové hydrofilné adsorbenty. Napokon, všetky prírodné materiály (kosti, DNA, bunkové steny) sa vyvíjali spontánnym procesom samoorganizácie a samousporiadania, navyše s nanopresnosťou. Depozícia samousporiadaním „Layer by Layer“ (LbL) bola ešte koncom 90. rokov minulého storočia uvedená G. Decherom ako alternatíva adsorpcie kationových a aniónových polyelektrolytov na povrch planárnych substrátov, ktoré v dôsledku vlastného náboja interagovali s polyelektrolytom na elektrostatickom princípe^{4,5}. V súčasnosti je priemyselná výroba biotenzidov ako sú soforolipidy, ramnolipidy, saponíny alebo surfaktín ako významných biomimetik s amfifilnými vlastnosťami tiež ekonomicky nákladnejšia než petrochemická výroba tenzidov^{14,22,25}.

Z pohľadu jednoduchosti možno spomenúť ešte sólgelovú modifikáciu povrchu tektosilikátov alkalickými roztokmi železitých solí a syntézu magnetických adsorbentov. Vyššia adsorbiteľnosť aniónových polutantov na povrch modifikovaný koloidnými oxohydroxidmi Fe(III) je tak pravdepodobne podmienená prítomnosťou rôznych jemne dispergovaných Fe(III) hydrogelov, na ktoré sa tieto polutanty viažu komplexačne. Zavedením napr. magnetických nanočastíc (kryštálov magnetitu) do štruktúry zeolitov, ako jediných v rámci ostatných tektosilikátov obsahujúcich väčšie a rovnomernejšie kanály, možno tieto hierarchické

materiály použiť tiež ako vektory pre cieleň, magnetickým poľom riadený transport liečiv, z ktorých sa na rozdiel od konvenčných farmák uvoľňujú do organizmu pomalšie a kontrolovaným spôsobom^{12–15,23–30}.

9. Záver

Vzhľadom k tomu, že v súčasnosti sa čoraz intenzívnejšie presadzujú environmentálne požiadavky a využívanie obnoviteľných zdrojov energie, ale tiež sa neustále zvyšujú náklady na prípravu konvenčných adsorbentov, materiály na báze prírodných biomolekulárnych látok možno už dnes považovať za potenciálne adsorbenty budúcnosti. V literatúre doposiaľ absentuje objektívne a kritické porovnanie účinnosti adsorpcie environmentálnych polutantov na doteraz známych prírodných materiáloch^{14,23}. Aj keď literárne údaje nie sú konzistentné a mnohokrát pomerne rozporuplné, nový trend vývoja pokročilých prírodných adsorbentov s využitím biomateriálového inžinierstva je vo svete nezvratný. Napriek týmto snahám bude treba vynaložiť ešte veľa úsilia, aby sa teoretické štúdie príp. laboratórny výskum posunul do priemyselnej praxe. Biomimetické produkty sa dnes považujú za 3. generáciu nanoproduktov a na trhu je už v predaji do 1000 rôznych výrobkov s týmto princípom (sanitárne čistiace prostriedky, opaľovacie krémy a kozmetika, fasádové samočistiace nátery a iné). Štvrtá generácia tzv. nanoroboty s vlastnosťami živých organizmov sa v súčasnosti stále chápe len ako oblasť science fiction.

LITERATÚRA

1. Mann S. (ed.): *Biomimetic Materials Chemistry*, J. Wiley, Bath 1996.
2. Behrens P., Bauerlein E. (ed.): *Handbook of Biomaterialization, Biomimetic and Bioinspired Chemistry*, Wiley-VCH Verlag, Weinheim 2007.
3. Jabbari E. (ed.): *Handbook of Biomimetics and Bioinspiration. 1 Bioinspired Materials*. (World Scientific Series in Nanoscience and Nanotechnology, Volume 9) World Scientific Publishing, Singapore 2014.
4. Zhou Y. (ed.): *Bio-Inspired Nanomaterials and Nanotechnology*. Nova Biomedical Books. Nova Science Publ., New York 2010.
5. Mittal V. (ed.): *Advances in Polymer Nanocomposite Technology*, Nova Science Publ., New York 2010.
6. Gribbin J., Gribbin M.: *Richard Feynman: A Life in Science*. Dutton 1997.
7. Oliveira M. B., Mano J. F., v knihe: *Handbook of Biomimetics and Bioinspiration* (Jabbari E., ed.), kap.7. World Scientific Publishing, Singapore 2014.
8. Wegner G.: *Acta Mater.* 48, 253 (2000).
9. Russel W. B.: *Supramol. Sci.* 5, 167 (1998).
10. Carson R.: *Silent Spring*, Houghton Mifflin Harcourt, Boston 1962.

11. Meadows D. H., Meadows D. L., Randers J.: *Beyond the Limits*, Argo, Praha 1995.
12. Min J. H., Hering J. G. : *Water Res.* 32, 1544 (1998).
13. Vijaya Y., Srinivasa R. P., Boddu V. M., Krishnaiah A.: *Carbohydr. Polym.* 72, 261 (2008).
14. Chmielewská E.: *Curr. Green Chem.* 1, 108 (2004).
15. Peng X., Xu F., Zhang W., Wang J., Zeng C., Niu M., Chmielewská E.: *Colloids Surf., A* 443, 27 (2014).
16. Cavrak M. (ed.): *Biomimetic Based Applications*, InTech Europe, Rijeka 2011.
17. Polyakov M. V.: *Zh. Fiz. Khim.* 2, 799 (1931).
18. Alexander C., Andersson H. S., Andersson L. I., Ansell R. J., Kirsch N.: *J. Mol. Recognit.* 19, 106 (2006).
19. Patrikeev V. V., Scholin A.: *Mol. Khromatogr., Akad. Nauk SSSR, Just. Fiz. Khim.* 66–72 (1964).
20. Iijima S.: *Nature* 354, 56 (1991).
21. http://en.wikipedia.org/wiki/Pieter_Harting, stiahnuté august 2015.
22. Goto K., Miura T., Hosaka D., Matsumoto H., Mizuno M., Ishida H., Inazu T.: *Tetrahedron* 60, 8845 (2004).
23. Chmielewská E.: *Prírodné zdroje na ochranu životného prostredia*, Vyd. Univerzity Komenského, Bratislava 2014.
24. Rosabal B. C., Era J. B., Fuentes G. R.: *Microporous Mesoporous Mater.* 38, 161 (2000).
25. Lehn J. M.: *Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A.* 99, 4763 (2002).
26. Chil-Sung J., Kitae Baek J. K., Young-Ki O., Sang-Do L.: *J. Hazard. Mater.* 163, 804 (2009).
27. Rodriguez-Iznaga I., Petranovskii V., Rodriguez-Fuentes G. : *J. Environ. Chem. Eng.* 2, 1221 (2014).
28. Watkins R., Weiss D., Dubbin W., Peel K., Coles B., Arnold T. : *J. Colloid Interface Sci.* 303, 639 (2006).
29. Boyle R. W., Jonasson I. R.: *J. Geochem. Explor.* 20, 223 (1984).
30. Flores J., Lima E., Maubert M., Aduna E., Rivera J. L.: *Clays Clay Miner.* 59, 240 (2011).

E. Chmielewská (*Department of Environmental Ecology, Faculty of Natural Sciences, Comenius University, Bratislava*): **Biomimetics – Synergy of Physiological Processes from Nature and Current Biomolecular Engineering in Development of Environmental Adsorbents**

Biomimetics (or bioinspiration) is one of the most revolutionary scientific fields of the 21st century. It is usually defined as a science which imitates nature and living systems, and helps to sustain life on Earth. Due to a better understanding of biological systems, the ability to observe nature, as well as the number of effective nature-inspired solutions to some current technological problems have increased dramatically. Thus, strategies involving molecular recognition, ligand capping, host-guest cluster chemistry and molecular templating are being explored in material chemistry for the construction of higher-order molecular architectures. The present article reports on several synthetic routes, by which naturally available minerals or even waste products have been combined with specific biogenic components (such as surfactants, alginates and waste polysaccharides) in order to prepare novel functional gradient adsorbents suitable for economically and ecologically viable water decontamination.