

10L-06

**POROVNÁNÍ ROZLIŠOVACÍ SCHOPNOSTI
REGRESNÍ ANALÝZY SPEKTER A SPOLEHLIVOSTI
VÝPOČTU DISOCIAČNÍCH KONSTANT PROGRAMY
SQUAD(84) A SPECFIT/32**

**MILAN MELOUN^a, ZUZANA FERENČÍKOVÁ^a,
MILAN JAVŮREK^b**

^aKatedra analytické chemie, Katedra řízení procesů,
Univerzita Pardubice, CZ 532 10 Pardubice, Česká republika
milan.meloun@upce.cz

Porovnáním rozlišovací schopnosti regresní analýzy spekter a spolehlivosti výpočtu konstant stability, disociačních konstant a molární absorpcních koeficientů pěti různě protonovaných iontů salicylátu fysostigminu programy SQUAD(84) a SPECFIT/32 na syntetických a experimentálních datech bylo zjištěno, že SQUAD(84) prokazuje lepší věrohodnost odhadů parametrů, díky originální, náročné statistické analýze reziduí. Pozornost byla věnována předešlém souboru UV/VIS-spekter se silně se překrývajícími spektrálními pásy. Spolehlivost odhadů disociačních konstant organických kyselin je prokazována testem těsnosti proložení vypočtené absorbanční rezponzí plochy krabice experimentálních spekter. Z hladiny experimentálního přístrojového šumu měřené absorbance $s_{inst}(A)$ u syntetických tak u experimentálních dat lze usoudit na správnost a přesnost odhadů disociačních konstant. Pro závislost přesnosti odhadu $s(pK)$ na velikosti šumu měřené absorbance $s_{inst}(A)$ byl odvozen lineární regresní model $s(pK) = \beta_0 + \beta_1 s_{inst}(A)$. Ukázalo se, že parametr β_0 je ve všech případech statisticky nevýznamný čili nulový a přímka prochází počátkem. Je-li přístrojový šum $s_{inst}(A)$ malý, a to menší než 0,5 mA, jsou odhady parametrů $pK_{a,vyp}$ stejné jako předvolené hodnoty parametrů $pK_{a,daný}$, pro které byla syntetická data sítimulována a vychýlení čili systematická chyba odhadů parametrů pK značená $\Delta pK = pK_{a,vyp} - pK_{a,daný}$ je proto zanedbatelná. U všech čtyřech disociačních konstant salicylátu fysostigminu je vychýlení odhadu ΔpK docela malé, i když pro pK_{a4} je oproti ostatním třem vyšší, tj. $\Delta pK = 0,05$ pro $s_{inst}(A)$ rovné 1,0 mA. V intervalu hodnot $s_{inst}(A)$ od 0,1 do 1,0 mA jsou odhady všech čtyř disociačních konstant pK_i dostatečně přesné. Ukázalo se, že z různých regresních diagnostik lze považovat v regresní analýze spekter statistická kritéria těsnosti proložení za nejúčinnější k posouzení věrohodnosti výčíslovaných odhadů parametrů. Velikost instrumentální chyby $s_{inst}(A)$ je jenom nepatrně ovlivněna tvarem Cattellova indexového grafu vlastních čísel $s_k(A) = f(k)$, který předešlým určuje z hodnosti druhého momentu absorbační matice počet světlo-absorbujících částic v rovnovážné směsi rozličně protonovaných částic salicylátu fysostigminu.

LITERATURA

1. Meloun M., Militký J.: *Interaktivní statistická analýza dat*, Karolinum, Praha 2012.

10L-07

**ANALÝZA VLIVU RIZIKOVÝCH FAKTORŮ NA
PROFILU MASTNÝCH KYSELIN MEMBRÁN
ERYTROCYTŮ PŘI ZÁNĚTLIVÉ REAKCI
PO IMPLANTACI KORONÁRNÍHO STENTU
U NEMOCNÝCH S ISCHEMICKOU CHOROBOU
SRDEČNÍ**

**JIŘÍ HANDL^a, VLADIMÍRA MUŽÁKOVÁ^a, MILAN
MELOUN^{b,*}**

^aKatedra biologických a biochemických věd, ^bKatedra
analytické chemie, Univerzita Pardubice, CZ 532 10
Pardubice, Česká republika
st34711@student.upce.cz

Statistickým vyhodnocením dat analýzy krve byly nalezeny závislosti mezi 37 stanovenými mastnými kyselinami membrán erytrocytů a fosfolipidů plazmy pro 47 pacientů s ischemickou chorobou srdeční (ICHS) po implantaci koronárního stentu a následné zánětlivé reakci. Kanonickou korelační analýzou byl nalezen vztah vybraných mastných kyselin v membránách erytrocytů k pěti zvoleným markerům, a to k navýšení C-reaktivního proteinu a malondialdehydu po 24 hodinách, koncentrace triacylglycerolů, LDL cholesterolu a HDL cholesterolu v plazmě. Významný vliv či závislost na pěti markerů vykazovaly kyseliny 12-methyltridekanová, pentadekanová, sapienová, α -linolenová, behenová a dokosatetraenová. Silná negativní korelace se projevila i u skupiny N-3 polynenasycených mastných kyselin, kdy největší inverzní závislost vykazovaly kyseliny α -linolenová a eikosapentaenová. Největší pozitivní korelace s pěticí markerů vykazovaly mastné kyseliny arachidonová, lignocerová, stearidonová, 14-methylhexadekanová, palmitová a trans vakcenová. Ze zvolených markerů se ukázal v nejsilnějším vztahu ke všem vyšetřovaným mastným kyselinám marker zánětlivé reakce C-reaktivní protein. Vícenásobná lineární regrese prokázala v nejsilnější pozitivní korelací k plazmatickému růstu C-reaktivního proteinu kyselinu cerotovou, naopak negativně koreluje kyselina eicosatetraenová. Se zvyšováním koncentrace malondialdehydu je v pozitivní korelací především kyselina cerotová, naopak negativně koreluje kyseliny tetracosatetraenová a nonadekanová. Na zvyšování hladiny sérového amyloidu A v době 24 hodin po implantaci stentu se podílela kyselina trans vakcenová. Opačně, čili snižujícím způsobem, působila na sérový amyloid A kyselina 12-methyltetradecanová. S růstem hladin interleukin-6 během prvních 24 hodin po implantaci intenzivně pozitivně koreluje kyselina pentadekanová, naopak negativně koreluje pak kyselina α -linolenová. Oběma vícerozměrným statistickým metodám předcházela exploratorní analýza, analýza hlavních komponent, faktorová analýza a analýza shluků, které odhalily vzájemné skryté vnitřní vztahy a vazby 37 mastných kyselin.

LITERATURA

1. Meloun M., Militký J.: *Interaktivní statistická analýza dat*, Karolinum, Praha 2012.