SLOVENSKÁ TECHNICKÁ UNIVERZITA V BRATISLAVE

Fakulta chemickej a potravinárskej technológie

Chémia a technológie pre život

18. celoslovenská študentská vedecká konferencia
s medzinárodnou účasťou

Bratislava 9. 11. 2016

ISBN 978-80-227-4628-1

18. celoslovenská študentská vedecká konferencia s medzinárodnou účasťou

Chémia a technológie pre život

Sekcie:

1. Analytická chémia
2. Analytické separačné metódy
3. Anorganická chémia
4. Anorganická technológia
5. Anorganické materiály
6. Aplikovaná organická chémia
7. Biochémia
8. Biotechnológia
9. Drevo, celulóza a papier
10. Ekonomika a manažment
11. Environmentálne inžinierstvo
12. Fermentačné technológie
13. Fyzikálna chémia
14. Chémia a technológia mlieka, mäsa a cereálií
15. Chémia a technológia tukov a kozmetiky
16. Chemické a biochemické inžinierstvo
17. Mikrobiológia
18. Mikrobiologické aspekty v potravinárstve
19. Polygrafia a aplikovaná fotochémia
20. Prírodné a syntetické polyméry
21. Riadenie procesov
22. Ropa, palivá a petrochémia
23. Syntetická organická chémia
24. Technológia organických látok
25. Technológie ochrany životného prostredia a environmentalistika
26. Výživové aspekty potravín a hodnotenie rizika

18. celoslovenská študentská vedecká konferencia s medzinárodnou účasťou
Chémia a technológie pre život

Garant konferencie:

doc. Ing. Monika Bakošová, CSc.

Programový výbor:

prof. Ing. Ján Šajbidor, DrSc., predseda
prof. Ing. Stanislav Biskupič, DrSc.
doc. Ing. Pavol Daučík, PhD.
prof. Ing. Miloslav Drtil, PhD.
prof. Ing. Miroslav Fikar, DrSc.
prof. Ing. Tibor Gracza, DrSc.
prof. Ing. Ján Híveš, PhD.
prof. Ing. Ivan Hudec, PhD.
doc. Ing. Marián Janek, PhD.
prof. Ing. Alexander Kaszonyi, CSc.
prof. Ing. Marian Koman, DrSc.
prof. Ing. Ján Labuda, DrSc.
prof. Ing. Ľubomír Valík, PhD.
prof. RNDr. Ľudovít Varečka, DrSc.
doc. Ing. Katarína Vizárová, PhD.
doc. Ing. Monika Zatrochová, PhD.

18. celoslovenská študentská vedecká konferencia s medzinárodnou účasťou
Chémia a technológie pre život

Organizačný výbor:

Predseda:

Ing. Michal Horňáček, PhD., organická technológia, ropa a petrochémia

Členovia:

doc. Ing. Pavel Ačai, CSc., chemické a biochemické inžinierstvo
RNDr. Jana Blaškovičová, PhD., analytická chémia
Ing. Patrik Body, potravinárska a kozmetická technológia
Ing. Ľuboš Čirka, PhD.
Ing. Katarína Čížová, drevo, celulóza a papier
Ing. Marek Fronc, PhD., fyzikálna chémia a chemická fyzika
Ing. Ivana Gálisová, technológie polymérnych materiálov
Ing. Katarína Haberová, drevo, papier, polygrafia a fotochémia
Ing. Zora Hajdúchová, PhD., anorganické materiály
Ing. Lucia Ivanová, environmentálne inžinierstvo
Ing. Martin Kalúz, PhD.
Ing. Vladimír Krasňan, biochemická technológia
Ing. Svetlana Kryštofová, PhD., biochémia a mikrobiológia
Ing. Emília Kubiňáková, anorganická technológia
Ing. Martina Kuperová, PhD., ekonomika a manažment
Ing. Silvia Mošovská, PhD., výživa a hodnotenie kvality potravín
Ing. Juraj Oravec, PhD.
Ing. Tomáš Soták, PhD., organická technológia, ropa a petrochémia
doc. Ing. Peter Szolcsanyi, PhD., organická chémia
Ing. Ivan Šalitroš, PhD., anorganická chémia
Ing. Veronika Uríčková, PhD., analytická chémia
Ing. Anna Vasičkaninová, PhD., riadenie procesov

18. celoslovenská študentská vedecká konferencia s medzinárodnou účasťou
Chémia a technológie pre život

Recenzenti:

Ing. Michal Horňáček, PhD.
doc. Ing. Pavel Ačai, CSc.
RNDr. Jana Blaškovičová, PhD.
Ing. Patrik Body
Ing. Katarína Čížová
Ing. Marek Fronc, PhD.
Ing. Katarína Haberová
Ing. Zora Hajdúchová, PhD.
Ing. Lucia Ivanová
Ing. Vladimír Krasňan
Ing. Svetlana Kryštofová, PhD.
Ing. Emília Kubiňáková
Ing. Martina Kuperová, PhD.
Ing. Silvia Mošovská, PhD.
Ing. Tomáš Soták, PhD.
doc. Ing. Peter Szolcsanyi, PhD.
Ing. Ivan Šalitroš, PhD.
Ing. Veronika Uríčková, PhD.
Ing. Anna Vasičkaninová, PhD.

© Fakulta chemickej a potravinárskej technológie,
Slovenská technická univerzita v Bratislave
Vydalo: Nakladateľstvo STU
Náklad 270 CD, počet strán 484, rok vydania 2016
Forma: recenzovaný zborník na CD
Editori: doc. Ing. Monika Bakošová PhD., Ing. Michal Horňáček, PhD.,
Ing. Juraj Oravec, PhD.

ISBN 978-80-227-4628-1

Obsah

Analytická chémia

VOLTAMETRICKÉ STANOVENí MODIFIKOVANÝCH FRAGMENTŮ DNA
Josková, H., Dudová, Z. 3

ELEKTROCHEMICKÁ OXIDÁCIA KYSELINY CHOLOVEJ A CHENODEOXYCHOLOVEJ NA TUHÝCH ELEKTRÓDACH
Habániková, S., Klouda, J., Schwarzová-Pecková, K. 5

DNA BIOSENZOR PRE TESTOVANIE RIZIKA TOXICITY KVANTOVÝCH BODIEK
Nemčeková, K., Blaškovičová, J., Labuda, J. 7

ELEKTROANALYTICKÉ STANOVENIE VITAMíNU C VO FARMACEUTICKÝCH PRíPRAVKOCH POMOCOU BÓROM DOPOVANEJ DIAMANTOVEJ ELEKTRÓDY
Sálusová, I., Cinková, K., Švorc, L. 9

ELEKTROCHEMICKÉ ŠTÚDIUM INHIBíTORU DNA METHYLTRANSFERÁZ ZEBULARíNU
Dobrovodský, D., Daňhel, A. 10

TESTOVÁNí METODY STANOVENí DUSIČNANŮ S VYUŽITíM PŘENOSNÉHO FOTOMETRICKÉHO ANALYZÁTORU
Kränková, B., Šelešovská, R. 12

STANOVENIE BROMIDOV METÓDOU VYSOKOROZLIŠOVACEJ MOLEKULOVEJ ABSORPČNEJ SPEKTROMETRIE
Zelenayová, B., Čacho, F., Machyňák, L. 14

POROVNANIE DVOCH KVANTIFIKAČNÝCH METÓD V NMR METABOLOMIKE
Kopčík, M., Kaliňák, M. 16

VYUŽITIE PRíRODNÝCH MATERIÁLOV V JADROVEJ CHÉMII
Petercová, S., Dulanská, ., Mátel, L. 18

SEKVENČNÉ STANOVENIE VYBRANÝCH RÁDIONUKLIDOV VO VZORKÁCH RÁDIOAKTíVNYCH KONCENTRÁTOV
Silliková, V., Dulanská, S. 20

Analytické separačné metódy

ORGANICKÉ SLOUČENINY CíNU V ŽIVOTNíM PROSTŘEDí A MOŽNOST JEJICH STANOVENí
Fojt, J. 25

STANOVENí ANTIBIOTIK V ODPADNíCH VODÁCH
Suková, P., Vávrová„ M. 27

INFLUENCE OF RELEVANT PARAMETERS ON THE RECOVERY OF PESTICIDES BY DLLME FROM ALCOHOLIC BEVERAGES
Kráľová, V., Andraščíková, M., Hrouzková, S. 29

TESTOVANIE VLASTNOSTí MAGNETICKÝCH POLYMÉROV S ODTLAČKOM MOLEKULY
Brokešová, E., Machyňáková, A., Hroboňová, K. *31*
MATRIX EFFECTS IN PLUM BRANDY ANALYSIS BY DISPERSIVE LIQUID LIQUID MICROEXTRACTION
Palacka, D., Suranová, A., Zichová, S., Hrouzková, S. *33*
VÝŤAŽNOSTI PESTICíDOV Z FARMACEUTICKÝCH PRODUKTOV DISPERZNOU MIKROEXTRAKCIOU KVAPALINA-KVAPALINA
Turková, D., Szarka, A., Hrouzková, S. *34*
VLIV ANIONTŮ ZÁKLADNíHO ELEKTROLYTU NA MARKERY ELEKTROOSMOTICKÉHO TOKU V KAPILÁRNí ELEKTROFORÉZE
Čokrtová, K. *36*
VLIV DRASELNÝCH KATIONTŮ NA ZÁKLADNí LINII V KAPILÁRNí ELEKTROFORÉZE
Kolečkářová, T. *38*
STANOVENIE VEKU ODTLAČKU PRSTA METÓDOU GC-MS
Szabóová, Ž., Galbavá, P., Gábrišová , Ľ., Blaško, J., Kubinec , R. *40*
ANALÝZA POLÁRNYCH ORGANICKÝCH LÁTOK V CIGARETOVOM POPOLE POMOCOU GC-MS
Galbava, P., Szabóová, Ž., Ferency, V., Gabrišová, Ľ., Blaško, J. *42*
ANALÝZA NÁPOJOV VYRÁBANÝCH Z HROZNA A POPíSANIE KINETIKY REAKCII PRI ICH VÝROBE POMOCOU GC-MS
Gabrišová, Ľ., Galbavá, P., Szabóová, Ž., Kubinec, R., Blaško, J. *45*

Anorganická chémia
NÁVRH A SYNTÉZA TETRAÉDRICKÝCH LIGANDOV PRE PRíPRAVU ZLÚČENíN TYPU MOF
Király, N., Almáši, M. *49*
PRíPRAVA A CHARAKTERIZÁCIA KOMPLEXNÝCH ZLÚČENíN NIKLU S 2,2'-BIPYRIDíNMI A TCNQ
Hegedus, M. *50*
VPLYV KATIÓNOV NA SORPCIU 99MTCO4- NA POTENCIÁLNE VYUŽITEĽNÝ SN-HYDROXYAPATIT V NUKLEÁRNEJ MEDICíNE
Hamárová, A., Rosskopfová, O. *51*
KARBOXYLÁTOMEĎNATÉ KOMPLEXY S LIGANDMI MODIFIKUJÚCIMI VZÁJOMNÉ INTERAKCIE ČASTíC
Vaisová, J., Puchoňová, M., Valigura, D. *53*
SYNTÉZA, ŠTRUKTÚRNE A MAGNETICKÉ VLASTNOSTI KOORDINAČNÝCH ZLÚČENíN KOBALTU S 2,6-BIS(BENZIMIDAZOLYL)PYRIDíNOVÝMI LIGANDAMI
Juráková, J., Moncoľ, J., Šalitroš, I. *55*
ŠTÚDIUM DIKARBOXYLÁTOKOBALTNATÝCH KOMPLEXOV S KYSELINOU JANTÁROVOU
Brezovan, M. *57*

SPIN CROSSOVER VLASTNOSTI A KOOPERATIVITA TUHÝCH ROZTOKOV KOMPLEXOV FE(III) A CO(III) S PENTADENTÁTNYMI SCHIFFOVÝMI LIGANDAMI
Haniková, D., Šalitroš, I., Moncoľ, J. *59*
CHIRÁLNE KOMPLEXY CU(II) AKO TEMPLÁTY PRE SYNTÉZU CHIRÁLNYCH POLYOXOMETALÁTOV
Hlaváč, R. *61*

Anorganická technológia
DEGRADÁCIA BIOMATERIÁLOV V PROSTREDí ŽELEZANOV
Fašková, A. *65*
HODNOCENí ELEKTROCHEMICKÝCH CHARAKTERISTIK TVÁŘENÉ HOŘČíKOVÉ SLITINY AZ61
Kotek, J. *67*
DEGRADÁCIA MIKROPOLUTANTOV - ANTIEPILEPTíK V ODPADNÝCH VODÁCH
Fašková, L., Kubiňáková, E., Híveš, J. *69*
CHARAKTERIZÁCIA CU KATALYZÁTOROV ELEKTROCHEMICKÝMI METÓDAMI
Bodišová, J., Gál, M. *71*
ŠTÚDIUM ENZÝMU ENTEROKINÁZA NA HG ELEKTRÓDE POMOCOU CHRONOPOTENCIOMETRICKEJ ROZPÚŠŤACEJ ANALÝZY
Čierna, M., Gál, M. *73*
SKÚMANIE OXIDAČNO-REDUKČNÝCH VLASTNOSTí FISETINU V ZÁSADITOM PUFROVANOM A NEPUFROVANOM PROSTREDí
Štrbová, R., Gál, M. *75*
ELEKTROCHEMICKÁ CHARAKTERIZÁCIA FISETINU V PUFROVANOM PROSTREDí
Wetterová, A., Gál, M. *77*
OBJEMOVÉ ZMENY MATERIÁLOV VHODNÝCH PRE AKUMULÁCIU TEPLA PRI ICH TEPELNOM ZAŤAŽENí
Bogárová, E. *79*
DEGRADÁCIA ANTIFLOGISTIKA DIKLOFENAK V ODPADOVÝCH VODÁCH
Gazdová, K., Kubiňáková, E., Híveš, J. *81*
STANOVENIE BIOCHEMICKÝCH VLASTNOSTí ENTEROPEPTIDÁZY POMOCOU ELEKTROCHEMICKEJ IMPEDANČNEJ SPEKTROSKOPIE
Melníková, E., Gál, M. *83*
ÚPRAVA VZHĽADU POVRCHOV DREVA POMOCOU EXTRAKTOV Z KÃŤRY STROMOV
Baďurová, B. *85*
KORÓZNE SPRÁVANIE CHEMICKY A ELEKTROCHEMICKY VYLÚČENÉHO NIKLU V UMELOM POTNOM ELEKTROLYTE
Ábel, M., Zemanová, M. *87*

Anorganické materiály

REDUKCE ŠESTIMOCNÉHO CHROMU V CEMENTOVÝCH POJIVECH
Hrubý, P. *91*
VPLYV PRíDAVKU OXIDU HLINITÉHO NA VLASTNOSTI KERAMICKEJ HMOTY PYROSTAT
Orlovská, M., Bača, L., Janíček, M. *93*
STUDIUM BAREVNÝCH VLASTNOSTí SLOUČENIN TYPU BI-ZR-NB V ZÁVISLOSTI NA ZPŮSOBU PŘíPRAVY
Marková, D., Zríni, M., Hablovičová, B., Šulcová, P. *95*
PRíPRAVA MODELOVÝCH TERNÁRNYCH ZMESí
Šusteková, V. *97*
PRESSURELESS SINTERING OF BORON CARBIDE
Rákošová, V., Bača, L. *99*
KORÓZIA A NíZKOTEPLOTNÁ DEGRADÁCIA DENTÁLNEJ KERAMIKY NA BÁZE ZRO2.
Mikušínec, S., Galusková, D., Nowicka, A., Galusek, D. *101*

Aplikovaná organická chémia

HECKOVE AMINOKARBONYLÁCIE S TETRAKARBONYLBROMIDOM ŽELEZNATÝM
Šurab, P. *105*
KARBONYLAČNÉ TRANSFORMÁCIE ALKENOLOV A ARYLHALOGENIDOV S FE(CO)4BR2
Panák, B. *106*
MODIFIKÁCIE HYALURÓNANU KYSELINOU CHOLOVOU A VYUŽITIE TÝCHTO DERIVÁTOV PRE NOSIČOVÉ APLIKÁCIE
Kvaková, K., Huerta-Angeles, G., Velebný, V. *107*
ÏĂ-KONJUGOVANÉ DIENÓNY N-BENZYLPIPERIDÓNU A SUBSTITUOVANÝCH TIOFÉNOVÝCH ALDEHYDOV AKO POTENCIÁLNE BIOLOGICKY AKTíVNE ZLÚČENINY
Korcová, J., Végh, D., Kožíšek, J. *109*
SYNTETICKÉ ŠTÚDIE PRíPRAVY ANALÓGOV GALBAZíNU
Minichová, B., Szolcsányi, P. *111*
REGIOSELEKTíVNA SYNTÉZA NOVÝCH DERIVÁTOV BENZO[B]DITIOFÉNOV
Pavilek, B. *113*

Biochémia

REGULÁCIA METABOLIZMU ENDOTELOVÝCH BUNIEK V PODMIENKACH IN VITRO
Horváthová, J., Moravčík, R., Zeman , M. *117*
POROVNANIE EXPRESIE MIRNA-21-3P A MIRNA-21-5P V TKANIVE KOLOREKTÁLNEHO KARCINÓMU ČLOVEKA
Voglová, K., Bezaková, J., Vicián, M., Reis, R., Zeman, M. *119*

KOEXPRESIA P-GLYKOPROTEíNU A NESTíNU V LEUKEMICKÝCH BUNKÁCH
Kočibálová, Z., Guzyová, M., Breier, A., Sulová, Z. *121*
VYUŽITIE TIAZOLOVEJ ORANŽE AKO VHODNÉHO MOLEKULOVÉHO MARKERU PRE TOPOLÓGIU DNA
Trinkovičová, T., Demkovičová, E., Víglaský, V. *123*
EPIDERMTM - ALTERNATíVNY TROJDIMENZIONÁLNE RASTÚCI TKANIVOVÝ MODEL POUŽíVANÝ V TOXIKOLÓGII
Vyšehradská, L., Jantová, S. *124*
CHARAKTERIZÁCIA ŠTRUKTÚRNYCH FORIEM ŽELEZA V BIOLOGICKÝCH TKANIVÁCH
Bonková, I., Miglierini, M., Bujdoš, M. *126*
ÚLOHA H2S PRI REGULÁCIí CIEVNEJ ODPOVEDE A PRODUKCII OXIDU DUSNUTÉHO.
Matuška, A. *128*

Biotechnológia
SANÁCIA POLYCHLÓROVANÝCH BIFENYLOV BIOLOGICKÝM POSTUPOM A NANOTECHNOLÓGIOU
Monoková, M., Horváthová, H., Dercová, K. *133*
VYŠŠIE ALKOHOLY A ESTERY AKO SÚČASŤ PRIMÁRNEJ A SEKUNDÁRNEJ ARÓMY HROZNOVÉHO VíNA
Drtilová, T., Bajnóciová, L., Špánik, I., Furdíková, K. *135*
PRODUKCIA OXIDOREDUKČNÝCH ENZÝMOV A ICH APLIKÁCIA PRI REGENERÁCII KOFAKTOROV
Rosenbergová, Z., Markošová, K., Rebroš, M. *137*
PRíPRAVA A VYUŽITIE GLYKÁNOVÝCH BIOSENZOROV V BIOPOZNÁVANí
Blšáková, A., Hushegyi, A., Květoň, F., Tkáč, J. *139*
HYDROLYTICKÁ AKTIVITA β-N-ACETYLHEXÓZAMINIDÁZ
Pokorná, E., Hronská, H. *141*
REKOMBINANTNÁ PRíPRAVA HYDROPEROXID LYÁZY
Kazimírová, V., Markošová, K., Rebroš, M. *142*
FUNGÁLNE KONTAMINANTY POĽNOHOSPODÁRSKYCH PLODíN
Gajdoš, M., Olejníková, P., Ježíková, Z. *144*

Drevo, papier, celulóza
CHARAKTERIZÁCIA VLASTNOSTí LÁTOK IZOLOVANÝCH ZO SMREKOVEJ KÃŤRY
Nosaľová, J., Majová, V. *147*
IDENTIFIKÁCIA LÁTOK V EXTRAKTE Z LEVANDULE INT. GROSSO, ICH VLASTNOSTI A ÚČINKY
Ondrigová, K., Majová, V. *149*

ÚPRAVA ODOLNOSTI EXTERIÉROVÝCH DREVENÝCH MATERIÁLOV APLIKÁCIOU PRíRODNÝCH EXTRAKTOV Z KÃŤRY STROMOV
Kuráňová, D. *151*
SMREKOVÁ KÃŤRA - ZDROJ CENNÝCH LÁTOK
Šturdíková, M., Kohútová, M. *153*
ZVYŠOVANIE ÚČINNOSTI EXTRAKCIE KÃŤRY JEJ PREDÚPRAVOU
Chupáčová, N. *155*
VPLYV VEĽKOSTI ČASTíC KÃŤRY A DRUHU ORGANICKÝCH ROZPÚŠŤADIEL NA ÚČINNOSŤ IZOLÁCIE EXTRAKTíVNYCH LÁTOK
Pribišová, M., Strižincová, P. *157*
IDENTIFIKÁCIA LÁTOK EXTRAHOVANÝCH ÚČINKOM MIKROVLNNÉHO ŽIARENIA
Čeriová, J. *159*
VONNÉ LÁTKY Z LEVANDULE
Ramajová, H., Majová, V. *161*
STANOVOVANIE PENTÓZANOV V EXTRAKTOCH
Hajdu, F. *163*

Ekonomika a manažment
FLUKTUÁCIA ZAMESTNANCOV V OBCHODNÝCH REŤAZCOCH
Mičíková, M., Múčka, A. *167*
BENCHMARKING AKO NÁSTROJ RASTU EFEKTíVNOSTI STUPAVAR S.R.O.
Marenčáková, E. *169*
FINANČNÁ STABILITA AKO DÃŤLEŽITÝ FAKTOR INVESTIČNÉHO ROZVOJA PODNIKU
Staruch, J. *171*
ELEKTRONICKÝ OBCHOD AKO FENOMÉN MODERNEJ DOBY
Setnická, T., Hodúrová, B. *173*
SLOVENSKO VRCHOLOM EURÓPY?
Kováč, D., Kliman, V. *175*
HODNOTENIE ÚVEROVEJ SPÃŤSOBILOSTI DLŽNíKA
Hromníková, H. *177*
SWOT ANALÝZA A JEJ PRAKTICKÉ VYUŽITIE
Rusina, M. *179*
DOKÁŽE REKLAMNÁ KAMPAŇ OVLYVNIŤ AJ TEBA?
DUBEŇOVÁ, B., BRENKUSOVÁ, A. *181*

Environmentálne inžinierstvo
MOŽNOSTI HYDROMETALURGICKÉHO ZPRACOVÁNí POUŽITÝCH BATERIí
Kamenická, B., Krejčová, A., Weidlich, T. *185*

VYUŽITIE VYBRANÝCH ORGANICKÝCH ODPADOV NA VÝROBU BIOPLYNU
Plekancová, M., Ivanová, L., Bodík, I. *187*
VYUŽITIE AERÓBNEHO KALU Z ČISTIARNE PRIEMYSELNÝCH ODPADOVÝCH VÃŤD NA VÝROBU BIOPLYNU
Ujová, L., Ivanová, L., Bodík, I. *189*
ALTERNATíVNE PROCESY ODSTRAŇOVANIA DUSíKA Z ODPADOVÝCH VÃŤD-NÁBEH NITRITAČNÉHO REAKTORA
Cao Thanh Hong, N., Drtil, M. *191*
ANAERÓBNE SPRACOVANIE BIOMASY Z VÝROBY PENICILíNU A JEHO KOFERMENTÁCIA S ODPADOVOU BIOMASOU Z VÝROBY CYSTíNU
Palguta, M., Chávez Fuentes, J., Hutňan, M. *193*
OBOHATENIE VODY HORČíKOM A VÁPNIKOM S VYUŽITíM FLUIDIZAČNÉHO REAKTORA
Vrabeľ, M., Derco, J. *195*
BIOLÚHOVANIE KOVOV Z BANSKÉHO ODPADU POMOCOU MIKROSKOPICKÝCH HÚB DRUHU ASPERGILLUS NIGER
Polák, F., Čerňanský, S., Ružička, P. *197*
STANOVENIE VHODNÉHO PH PRE ÚČINNÚ FYKOREMEDIÁCIU RÁDIONUKLIDOV MIKRORIASAMI DUNALIELLA SALINA A CHLORELLA VULGARIS
Tatarová, D., Galanda, D., Kuruc, J. *199*

Fermentačné technológie
1,3-PROPÁNDIOL, PREKURZOR PRE CHEMICKÚ SYNTÉZU
Gyuranová, D., Dolejš, I., Rebroš, M. *203*
ODPADOVÝ GLYCEROL - SUBSTRÁT PRE PRODUKCIU BIOPALíV
Hrončeková, Š., Krasňan, V., Rebroš, M. *205*
MOŽNOSTI PRíPRAVY A APLIKÁCIE TRANS-KARVEOLU
Šilhárová , D., Hronská , H. *207*
OVPLYVNENIE MOLEKULOVEJ HMOTNOSTI KYSELINY HYALURÓNOVEJ ZMENOU FERMENTAČNÉHO PROCESU
Wikarská, M., Franke, L., Márová, I. *208*
VPLYV RÃŤZNYCH VLNOVÝCH DĹŽOK VIDITEĽNÉHO SPEKTRA SVETLA NA SYNTÉZU KAROTENOIDNÝCH PIGMENTOV KVASINKOU RHODOTORULA GLUTINIS
Vongrej, J., Tkáčová, J., Klempová, T., Čertík, M. *210*
VPLYV TEPLOTY NA ZLOŽENIE LIPIDOV KVASINKY YARROWIA LYPOLITICA
Hambalko, J., Gajdoš, P., Čertík, M. *211*

Fyzikálna chémia

ČIŠTĚNí GLYCEROLU ZíSKANÉHO TRANSESTERIFIKACí ROSTLINNÝCH OLEJŮ
Nečasová, K., Kotala, T., Hájek, M., Kocík, J. *215*
ELEKTROCHEMICKÁ DETEKCIA INZULíNU A GLUKÓZY NA ZLATÝCH MIKROELEKTRÓDACH
Hovancová, J., Šišoláková, I. *218*
OXIDAČNÉ STAVY A D-ELEKTRÓNOVÁ ŠTRUKTÚRA CHLOROKOMPLEXOV PRECHODNÝCH KOVOV
Štekláč, M. *220*
2D NANOČASTICE OXIDU TITANIČITÉHO DOPOVANÉ DUSíKOM - EPR ŠTÚDIUM
Darvasiová, I. *222*
EPR ŠTÚDIUM SPINOVÝCH ADUKTOV V ORGANICKÝCH ROZPÚŠŤADLÁCH
Tholtová, A., Brezová, V., Lušpai, K., Barbieriková, Z. *224*
ČASOVÝ VÝVOJ KONCENTRÁCIE, POTENCIÁLU A ELEKTRICKÝCH PRÚDOVÝCH HUSTÃŤT V NANOKANÁLI S TROMI IÓNMI
Sebechlebská, T., Neogrády, P., Valent, I. *226*
DEGRADOVATEĽNÉ BIOMATERIÁLY NA BÁZE ŽELEZA MODIFIKOVANÉ POLYMÉRNYM POVLAKOM
Gorejová, R. *228*
MESOPORÉZNí VRSTVY OXIDU TITANIČITÉHO PŘIPRAVENÉ MATERIÁLOVÝM TISKEM
Chludilová, M. *229*
CHARAKTERIZÁCIA KORÓZII ODOLNEJ OCELI METÓDOU MÖSSBAUEROVEJ SPEKTROMETRIE
Pašteka, L., Miglierini, M. *231*

Chémia a technológia mlieka, mäsa a cereálií

CHEMICKÉ ZLOŽENIE MÄSA MANGALICE V ZÁVISLOSTI VEKOVEJ KATEGÓRIE OŠíPANEJ
György, A. *235*
INAKTIVÁCIA LISTERIA MONOCYTOGENES NA ŠUNKE
Repková, L. *237*
VÝZNAM A VYUŽITIE MLEDZIVA
Bronďošová, I., Mikolajová, M. *239*
VZŤAH MEDZI ČREVNOU MIKROFLÓROU A OBEZITOU
Miklošková, H. *241*
HODNOTENIE NOVOVYŠLACHTENÝCH ODRÃŤD PŠENICE
Bašistová, S., Lancíková, V., Karovičová, J., Lauková, M. *243*
REZISTENTNÝ ŠKROB A JEHO POTENCIÁL NA VYUŽITIE V POTRAVINÁRSTVE
Kolarič, L., Minarovičová, L., Kuchtová, V. *245*

GENETICKY MODIFIKOVANÉ POTRAVINY A BIOPOTRAVINY
Matejová, M., Minarovičová, L., Lauková, M. *247*
ŠTÚDIUM ANTIPROLIFERAČNEJ AKTIVITY NITROCHINOLÓNOV NA BUNKÁCH RASTÚCICH IN VITRO
Utekalová, K., Jantová, S. *249*
APLIKACE INFRAČERVENÉ SPEKTROMETRIE PRO PROFILOVOU CHARAKTERIZACI CEREÁLIí VE SPOJENí S MULTIVARIAČNí ANALÝZOU
Gavlasová, D. *251*
METABOLOMICKÝ FINGERPRINTING CANNABIS SATIVA, VÝVOJ METODY A JEJí APLIKACE PRO SELEKCI ODRŮD
Hricko, J. *253*

Chémia a technológia tukov a kozmetiky
CHARACTERIZATION OF COSMETIC DISPERSION BY CENTRIFUGAL ANALYZER
Tumová, Š. *257*
KOŽNÉ ALERGÉNY A IRITANTY V KOZMETICKÝCH VÝROBKOCH - CHARAKTERISTIKA A TESTOVANIE
Todorchevska, L., Hojerová, J. *259*
NÁVYKY POUŽíVANIA FOTOPROTEKTíVNEJ KOZMETIKY PRE DETSKÚ POPULÁCIU - SPOTREBITEĽSKÝ PRIESKUM
Štefucová, N., Hojerová, J., Peráčková, Z. *261*
NÁVYKY POUŽíVANIA FOTOPROTEKTíVNEJ KOZMETIKY U DOSPELEJ POPULÁCIE - SPOTREBITEĽSKÝ PRIESKUM
Tomastová, P., Hojerová, J., Peráčková , Z. *263*
HYGIENICKÉ PRíPRAVKY BYTOVEJ CHÉMIE - PRIESKUM SPOTREBITELSKEJ OBĽUBY A OCHRANY ZDRAVIA PRI PRÁCI
Krahulcová, M., Beránková, M., Hojerová, J. *265*
IN VITRO HODNOTENIE NARUŠENIA KOŽNEJ BARIÉRY CHEMICKÝMI LÁTKAMI Z PRíPRAVKOV BYTOVEJ CHÉMIE
Melegová, L., Birbičová, S., Hojerová, J., Beránková, M. *267*
BIOLOGICKY AKTíVNE LÁTKY V KÃŤRE SMREKA OBYČAJNÉHO
Lipjanska, L., Kreps, F., Burčová, Z., Schmidt, Š. *269*
PRACOVNÉ NÁVYKY NEPROFESIONÁLOV APLIKUJÚCICH PESTICíDY VO SVOJICH ZÁHRADÁCH - PRIESKUM
Cagáňová, M., Beránková, M., Hojerová, J. *271*
CHARAKTERIZACE ZA STUDENA LISOVANÝCH ROSTLINNÝCH OLEJŮ POMOCí U-HPLC-HRMS/MS
Uttl, L. *273*

Chemické a biochemické inžinierstvo
MEMBRANE PROCESSES AND DEALCOHOLISATION OF MODEL SOLUTIONS BY REVERSE OSMOSIS
Jastřembská, K. *277*

SPLYŇOVANIE ORGANICKÝCH LÁTOK V PROSTREDí SUPERKRITICKEJ VODY
Štefanko, D., Rusková, R. *279*
ANALÝZA PREVÁDZKOVANIA CIRKULAČNÉHO CENTRA CHLADIACICH VÄŤD A MOŽNOSTI JEHO ZEFEKTíVNENIA
Véghová, L. *281*
VÝROBA VODíKA PARNÝM REFORMINGOM ZEMNÉHO PLYNU A ALTERNATíVNYCH SUROVíN
Prešinský, P. *283*
ENERGETICKÁ NÁROČNOSŤ REGENERÁCIE IMIDAZÓLIOVÝCH IÓNOVÝCH KVAPALíN Z ICH VODNÝCH ROZTOKOV
Šulgan, B. *285*
TECHNOLOGICKÉ A ENERGETICKÉ ASPEKTY EFEKTíVNOSTI VYUŽITIA TEPLA V RADIAČNEJ SEKCII VÝROBNE VODíKA PARNÝM REFORMINGOM Z.P.
Kostelka, R. *287*
SCALE-UP A INTENZIFIKÁCIA VÝROBY CHEMICKÝCH ŠPECIALíT S OHĽADOM NA BEZPEČNOSTNÉ LIMITY
Kačmárová, A. *290*
REGENERÁCIA ROZPÚŠŤADLA (IÓNOVEJ KVAPALINY) PRI SEPARÁCII ZMESI CYKLOHEXÁN-TOLUÉN
Barabas, S. *292*

Mikrobiológia
KLONOVANIE A EXPRESIA GÉNOV KÓDUJÚCICH CHVOSTíKOVÉ VLÁKNA AKTINOFÁGA μ 1/6 V BUNKÁCH ESCHERICHIA COLI
Laco, A., Godány, A. *297*
MOŽNOSTI MERANIA TRANSPORTU CA2+ V KONíDIÁCH A MYCÉLIU VLÁKNITÝCH HÚB
Polozsányi, Z. *299*
SYNTÉZA PROTEOLYTICKÝCH ENZÝMOV AKO ODPOVEĎ HUBY TRICHODERMA ATROVIRIDE NA SVETLO
Galádová, H., Maťaťa, M., Varečka, Ľ., Šimkovič, M. *301*
ANALÝZA PROTEíNOV A VLASTNOSTI BIPARTITNÝCH GRAFOV
Kožíková, J. *304*
SEKUNDÁRNY METABOLIZMUS VLÁKNITÝCH HÚB RODU TRICHODERMA
Víglaš, J. *306*
REZISTENCIA VLÁKNITÝCH HÚB VOČI ANTIFUNGÁLNYM ZLÚČENINÁM
Jelínková, L. *307*
ADAPTOVANIE SA TRICHODERMA ATROVIRIDE NA OLIGOTROFNÉ PODMIENKY A ZíSKANIE JEJ METABOLÓMU
Dzidová, M. *308*

ZMENY METABOLÓMU ZA PODMIENOK VEDÚCICH K BUNKOVEJ SMRTI VLÁKNITÝCH HÚB
Vrtíková, Z. *310*

Mikrobiologické aspekty v potravinárstve
VYUŽITIE NíZKOTEPLOTNEJ PLAZMY NA REDUKCIU BAKTERIÁLNEJ MIKROFLÓRY ČIERNEHO KORENIA
Halászová, N., Mošovská, S. *315*
DYNAMIKA RASTU LACTOBACILLUS PLANTARUM V ZÁVISLOSTI OD KULTIVAČNEJ TEPLOTY
Spodniaková, S., Matejčeková, Z., Liptáková, D., Valík, L. *317*
ANALÝZA DYNAMIKY RASTU DRUHU FUSARIUM OXYSPORUM V ZÁVISLOSTI OD MENIACEJ SA AKTIVITY VODY
Molnárová, M., Koňuchová, M., Liptáková, D. *319*
VPLYV NACL NA DYNAMIKU RASTU BAKTÉRIí MLIEČNEHO KYSNUTIA A ESCHERICHIA COLI
Šipošová, P., Mančušková, T., Medveďová, A. *321*
TERMOREZISTENCIA STAPHYLOCOCCUS AUREUS
Urgelová, K., Lehotová, V., Medveďová, A. *323*
DYNAMIKA RASTU ESCHERICHIA COLI A STAPHYLOCOCCUS AUREUS
Györiová, R., Alžbeta, M. *325*
HODNOTENIE ÚČINNOSTI APLIKÁCIE ÚSTNYCH VÃŤD
Kulan, M., Valík, L. *327*
HODNOTENIE ÚČINNOSTI APLIKÁCIE ÚSTNYCH VÃŤD
Antálková, V., Valík, L. *329*

Polygrafia a aplikovaná fotochémia
ŠTÚDIUM POVRCHOV FAREBNÝCH VRSTIEV V OBJEKTOCH DEDIČSTVA
Haberová, K., Stojkovičová, D. *333*
STANOVENIE PRAVOSTI DOKUMETNOV POMOCOU METÓDY GC-MS
Parciova, S., Ház, A., Reháková, M. *335*
ČISTENIE POVRCHOV OBJEKTOV VÝTVARNÉHO UMENIA MODERNÝMI METÓDAMI
Lipová, D., Haberová, K. *337*
STABILIZÁCIA PAPIEROVEJ PODLOŽKY POŠKODENEJ KORÓZIOU ATRAMENTU POUŽITíM CHELATAČNÉHO ČINIDLA
Vajová, I. *339*
SURFACE-ENHANCED INFRARED ABSORPTION SPECTROSCOPY (SEIRAS) TO BLACK INKJET PRINTS
Oravec, M., Miura, K. *341*
ŠTÚDIUM VPLYVU REŠTAURÁTORSKÉHO ZÁSAHU NA VZHĽAD VÝTVARNÉHO DIELA
Miklovičová, D., Reháková, M., Stojkovičová, D. *343*

ŠTÚDIUM SPEKTRÁLNYCH VLASTNOSTí INKJETOVÝCH VÝTLAČKOV VO FORENZNEJ, KRIMINALISTICKO-TECHNICKEJ ANALÝZE GRAFICKÝCH OBJEKTOV
Lefflerová, P., Gál, L. *345*
FOTOELEKTROCHEMICKÉ OXIDACE VODNÝCH POLUTANTŮ
Pachovská, M. *347*
HYBRIDNÉ PEROVSKITOVÉ SOLÁRNE ČLÁNKY
Krištofovičová, B., Mikula, M. *349*
PRíPRAVA SIEŤOTLAČENÝCH KATALYTICKÝCH VRSTIEV VODIVÉHO POLYMÉRU PEDOT:PSS PRE APLIKÁCIU V HYBRIDNÝCH SOLÁRNYCH ČLÁNKOCH
Blažek, P., Gemeiner, P. *351*
ABSTRAKT RÖNTGENOŠTRUKTÚRNY VÝSKUM KRYŠTALICKÝCH LÁTOK
Laštúvková, M. *353*

Prírodné a syntetické polyméry
PRíPRAVA VLÁKIEN Z BIODEGRADOVATELNÝCH POLYMÉROV
Stredanská, T. *357*
PRíPRAVA LÁTOK POMOCOU CHEMOBIOKATALÝZY
Trebuľová, L., Rebroš, M., Dolejš, I. *358*
IZOLÁCIA A IDENTIFIKÁCIA VLÁKNITÝCH HÚB A A BAKTÉRIí IZOLOVANÝCH Z ARCHEOLOGICKÝCH NÁLEZíSK
Špacírová, Z., Olejníková, P. *359*
SPEKTROSKOPICKÉ SKÚMANIE DOKUMENTOV PRE KRIMINALISTICKÉ ÚČELY
Vašíčková, S. *361*
PRíPRAVA BIOPALíV KATALYTICKOU KONVERZIOU LIGNíNOV
Lisý, A. *363*
PROCESOVÉ A NEPROCESOVÉ PRVKY V SYSTÉME CELULÓZKY - IDENTIFIKÁCIA ZDROJOV A ICH VPLYV NA VÝROBU A ZARIADENIA
Skalová, S. *365*
VPLYV ZLOŽENIA NA VLASTNOSTI TAVENíN ZMESí PLA/PHB
Veselý, M. *368*

Riadenie procesov
NÁVRH RIADENIA CHEMICKO-TECHNOLOGICKÝCH PROCESOV V PROSTREDí UNISIM DESIGN
Artzová, P. *373*
NÁVRH POKROČILÉHO RIADENIA PRE LABORATÓRNY CHEMICKÝ REAKTOR
Hanulová, L. *374*
FUZZY RIADENIE DESTILAČNEJ KOLÓNY
Horňák, M. *375*

RIADENIE MIMO CHEMICKO-TECHNOLOGICKÉHO PROCESU POMOCOU LQ A PID REGULÁTOROV
Kukla, J. *377*
NÁVRH PID REGULÁTOROV METÓDOU NÁSOBNÉHO DOMINANTNÉHO PÓLU
Hronec, R. *378*
MATEMATICKÉ MODELOVANIE MEMBRÁNOVYCH PROCESOV
Čizmazia, O. *379*
TVROBA HMI V SCADA SYSTÉME PROMOTIC
Boloz, M. *380*
INVERZNÉ KYVADLO
Bakaráč, P. *381*

Ropa, palivá a petrochémia
KOMERČNÉ HLINKY - POTENCIÁLNY KATALYZÁTOR PRE ALKYLÁCIE AROMÁTOV
Trubianska, H., Horňáček, M. *385*
ZMĚNY OBJEMU PŘI PŘíPRAVĚ BINÁRNíCH ROPNÝCH SMĚSí
Hussein, T., Maxa, D. *387*
RECYKLÁCIA ODPADOVÝCH PLASTOV ZO STARÝCH VOZIDIEL V PRí-TOMNOSTI PRíRODNÝCH ZEOLITOV.
Benžová, P., Hájeková, E. *389*
FARBIVOM SENZIBILIZOVANÉ SOLÁRNE ČLÁNKY NA BÁZE VODIVÝCH POLYMÉROV PEDOT:PSS A POLYPYROLU
Bodnár, M. *391*
ODSTRAŇOVANIE CHLÓROVANÝCH UHĽOVODíKOV PRI PYROLÝZE PLASTOV
Andrejkovicsová, K., Peller, A., Hájeková, E. *393*
VÝVOJ LABORATÓRNEHO REAKTORA NA SLEDOVANIE TVORBY KOKSU PRI PYROLÝZE UHĽOVODíKOV
Jambor, B., Hájeková, E. *396*
TVORBA KOKSU PRI PYROLÝZE UHĽOVODíKOVÝCH SUROVíN
Pastorek, R., Jambor, B., Hájeková, E. *398*
PREMENA RASTLINNÝCH OLEJOV NA PALIVÁ V PROCESE FLUIDNÉHO KATALYTICKÉHO KRAKOVANIA
Vlk, J. *400*

Syntetická organická chémia
TOTÁLNA SYNTÉZA PROTULAKTÓNU A
Čarný, T. *403*
STUDIUM PŘEMOSTĚNí HORNíHO OKRAJE THIACALIX[4]ARENŮ
Tarus, V., Slavík, P., Lhoták, P. *404*

VPLYV OCHRANNÝCH SKUPíN NA DUSíKU 2,3-DIHYDROIZOXAZOLOV NA PRíPRAVU A REAKTIVITU IZOXAZOLIDíNOVÝCH OXIRÁNOV
Štadániová, R. *405*
VYUŽITIE ACETOXYIZOXAZOLIDíNOV V SYNTÉZE POLYSUBSTITUOVANÝCH PIPERIDíNOVÝCH DERIVÁTOV
Dikošová, L. *407*
ŠTÚDIUM STEREOSELEKTIVITY 1,3-DIPOLÁRNYCH CYKLOADíCIí NITRÓNOV ODVODENÝCH Z HEXÓZ
Puhová, Z. *409*
PYROLIDíNOVÉ ANALÓGY ARYLCERAMIDU HPA-12
Zeman, M., Markus, J., Berkeš, D. *411*
VPLYV β-HYDROXYLOVEJ SKUPINY ALKENOLOV NA STEREOSELEKTIVITU PD(II)-KATALYZOVANÝCH CYKLIZÁCIí
Štiblariková, M. *413*

Technológia organických látok
VYUŽITIE BIOGLYCEROLU AKO SUROVINY PRE PRíPRAVU KYSELINY MLIEČNEJ CHEMICKOU A MIKROBIOLOGICKOU CESTOU
Tušeková, A. *417*
KATALYTICKÁ OXIDÁCIA ALYLCHLORIDU V PLYNNEJ FÁZE
Kyselicová, A., Horváth, B. *419*
KATALYTICKÁ OXIDÁCIA CELULÓZY NA ORGANICKÉ KYSELINY
Andrušková, V., Soták, T. *421*
KATALYTICKÉ REFORMOVANIE POLYALKOHOLOV
Addová, M., Soták, T. *423*
KATALYTICKÁ PREMENA FURFURALU
Hreusová, M., Soták, T. *425*
KATALYTICKÁ OXIDÁCIA XYLÁNU A XYLÓZY
Kučera, L., Soták, T., Hronec, M. *427*
KATALYZOVANÁ OXIDÁCIA PROPÉNU V PLYNNEJ FÁZE
Tormová, P., Horváth, B. *429*
OXIDÁCIA CYKLOPENTANÓNU
Aulitisová, K., Valocková, D., Gašparovičová, D. *431*
KATALYZÁTORY NA BÁZE MODIFIKOVANÉHO UHLIA PRE OXIDÁCIU CYKLOHEXANÓNU
Siváková, V., Kupkovičová, V., Gašparovičová , D. *433*
NANOČASTICE AU-PD AKO KATALYZÁTORY PRE OXIDÁCIU 1,2-PROPÁNDIOLU NA KYSELINU MLIEČNU MOLEKULOVÝM KYSLíKOM
Šokyová, P., Štolcová, M. *435*

Technológie ochrany životného prostredia a environmentalistika
STANOVENí PLATINOVÝCH KOVŮ VE VELKÝCH MĚSTSKÝCH AGLOMERACíCH
Ježek, S. *439*

STANOVENí MAKROLIDŮ V ODPADNíCH VODÁCH V PRŮBĚHU TECHNOLOGIí APLIKOVANÝCH NA ČISTíRNÁCH ODPADNíCH VOD
Landová, P., Vávrová, M. *441*
INTERAKCIA HUMíNOVÝCH KYSELíN S NANOČASTICAMI OXIDU ZINOČNATÉHO
Šebesta, M., Urík, M., Kratošová, G., Vavra, I., Vojtko, A. *443*
SROVNÁNí ÚČINNOSTI KONVENČNíCH A ALTERNATIVNíCH METOD PRO ODSTRAŇOVÁNí KLOFIBROVÉ KYSELINY Z VOD
Nováková, L., Weidlich, T. *445*
POUŽITIE ČISTÉHO KYSLíKA NA ROZKLAD LIEČIV V ČISTIARNI ODPADOVÝCH VÄŤD
Szabová, P., Ivanová, L., Bodík, I. *447*
DISTRIBUCE LÉČIV V ČISTíRNÁCH ODPADNíCH VOD
Šilhánková, L. *449*
NOVÉ METÓDY ODSTRAŇOVANIA LIEČIV Z VODNÉHO EKOSYSTÉMU
Horáková, I., Žabka, D. *451*
MODIFIKOVANÉ NANOČASTICE - MOŽNÝ SPÄŤSOB INHIBíCIE RASTU NÁDOROVÝCH BUNIEK
Grenčíková, A., Brandeburová, P., Mackuľak, T. *453*
HYDROXYLOVANÉ METABOLITY POLYCYKLICKÝCH AROMATICKÝCH UHLOVODíKŮ V MOČI - MARKERY ENVIRONMENTÁLNí ZÁTĚŽE POPULACE
Báčová, K. *455*

Výživové aspekty potravín a hodnotenie rizika
IZOLÁCIA A IDENTIFIKÁCIA RODODENDROLU A MALINOVÉHO KETÓNU Z BREZOVEJ KÄŤRY A STANOVENIE ICH ANTIOXIDAČNÝCH ÚČINKOV
Červenčík, K., Mošovská, S., Vranková, K. *461*
VÝSKYT BAKTÉRIí MLIEČNEHO KYSNUTIA V PARENÝCH SYROCH
Jurinová, I., Mančušková, T., Medveďová, A. *462*
VÝSKYT STAFYLOKOKOV A ENTEROKOKOV V PARENÝCH SYROCH
Vrábová, L., Mančušková, T., Medveďová, A. *464*
IDENTIFIKÁCIA A CHARAKTERITZÁCIA VYBRANÝCH BAKTERIÁLNYCH KMEŇOV IZOLOVANÝCH Z ČREVNEJ MIKROBIOTY REZISTENTNÝCH VOČI ANTIBIOTIKÁM
Karlíková, K., Lépesová, K., Birošová, L. *466*
MONITORING PREVALENCIE REZISTENTNÝCH BAKTÉRIí V ČREVNOM TRAKTE ĽUDí
Kislíková, K., Bírošová, L., Lépesová , K. *467*
VYUŽITIE BAKTÉRIí MLIEČNEHO KYSNUTIA PRI PRíPRAVE FERMENTOVANÝCH POHÁNKOVÝCH SUBSTRÁTOV
Soltészová, F., Matejčeková, Z., Liptáková, D., Valík, Ľ. *468*

ZHODNOCENí MíRY KONTAMINACE MYKOTOXINY, PESTICIDY A PYRROLIZIDINOVÝMI ALKALOIDY V BYLINNÝCH ČAJíCH URČENÝCH PRO KOJENCE A MALÉ D
Černá, L. *470*
VYUŽITí METABOLOMICKÉHO FINGERPRINTINGU PRO AUTENTIKACI POTRAVIN S DEKLAROVANÝM OBSAHEM BRUSNICE BRUSINKY (VACCINIUM VITIS-IDAEA
Nenáhlová, P. *472*
CHARAKTERIZACE SILYMARINOVÉHO KOMPLEXU PRO HODNOCENí DOPLŇKŮ STRAVY POMOCí VYSOKOROZLIŠOVACí HMOTNOSTNí SPEKTROMETRIE
Palůchová, V. *474*

Analytická chémia

VOLTAMETRICKÉ STANOVENÍ MODIFIKOVANÝCH FRAGMENTŮ DNA

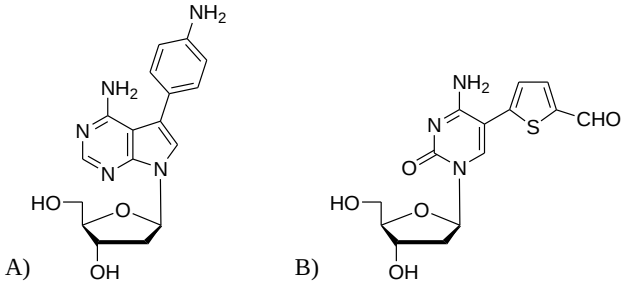
Hana Josková a Zdenka Dudová

Biofyzikální ústav, Akademie věd České republiky, v.v.i., Královopolská 135, 61265 Brno, Česká republika

JoskovaHanka@seznam.cz

Díky elektrochemické aktivitě nukleových kyselin (NK) lze s výhodou použít moderní elektrochemické metody ke studiu struktury a interakcí DNA s jinými molekulami. [1] Zároveň lze DNA využít ve vývoji biosenzorů využitelných v experimentální biologii a lékařské diagnostice. [2,3] Pro tyto účely je však výhodné nebo někdy nezbytně nutné využít značení DNA pomocí vhodně zvolených elektroaktivních (redox) značek. Výhodnou možností značení DNA se osvědčily chemické analogy nukleosidů, které, pokud jsou k dispozici ve formě nukleosid trifosfátů, je možno enzymaticky inkorporovat do řetězců DNA. [4] Modifikace DNA však ovlivňuje její strukturu a interakce (včetně interakcí s povrchy elektrod) a je tedy vhodné se těmito efekty detailně zabývat.

Tato práce je zaměřena na studium elektrochemických vlastností DNA, které jsou ovlivněna typem a mírou modifikace vybranými skupinami navrženými jako redox značky: formylthiofen a fenylamin konjugované s 2'-deoxyadenosinem a 2'-deoxycytidinem (Obr. 1).



Obr. 1 Struktury nukleosidů modifikovaných vybranými redox značkami:
A) 7-(4-aminofenyl)-7-deaza-2'-deoxyadenosin (dA^{AF}), a B) 5-(5-formylthiofen-2-yl)-2´-deoxycytidin (dC^{FT}).

Modifikované nukleotidy byly úspěšně inkorporovány pomocí polymerázové řetězové reakce (PCR) do fragmentů DNA (331 bp), přičemž bylo možno dosáhnout až 100% substituce přirozených nukleotidů příslušnými konjugáty. S využitím voltametrických metod (cyklické voltametrie a AC voltametrie na visící rtuťové kapkové elektrodě, HMDE, a na elektrodě z pyrolytického grafitu, PGE) byly studovány jejich elektrochemické vlastnosti a interakce s povrchem elektrody v závislosti na struktuře. DNA modifikovaná konjugáty nukleotidů s FT poskytovala na HMDE ireverzibilní katodický pík kolem −1.1 V (proti argentchloridové referentní elektrodě), odpovídající redukci formylové skupiny. Fragmenty DNA modifikované AF naproti tomu poskytovaly charakteristický signál ireverzibilní oxidace aminoskupiny na PGE při +0.6 V. Intenzita obou signálů byla úměrná stupni modifikace DNA. Pomocí AC voltametrie na HMDE byl prokázán vliv modifikujících skupin na adsorpčně-desorpční chování fragmentů DNA na negativně nabitém elektrodovém

povrchu, a to jak jednořetězcové, tak dvouřetězcové ve shodě s lokalizací těchto skupin ve velkém žlábku dvoušroubovice.

Výsledky této pilotní studie tvoří základ pro další výzkum vlivu různých substituentů na zbytcích nukleobází na elektrochemické chování DNA a její interakce s elektricky nabitými povrchy.

Poděkování
Za finanční podporu děkujeme Grantové agentuře České republiky (projekt P206/12/G151).

Reference

[1] Palecek, E.; Bartosik, M. *Chem. Rev.* **2012**, *112* (6), 3427–3481.
[2] Ronkainen, N. J.; Halsall, H. B.; Heineman, W. R. *Chem. Soc. Rev.* **2010**, *39* (5), 1747–1763.
[3] Palecek, E.; Fojta, M.; Tomschik, M.; Wang, J. *Biosens. Bioelectron.* **1998**, *13* (6), 621–628.
[4] Hocek, M.; Fojta, M. *Chem. Soc. Rev.* **2011**, *40* (12), 5802.

ELEKTROCHEMICKÁ OXIDÁCIA KYSELINY CHOLOVEJ A CHENODEOXYCHOLOVEJ NA TUHÝCH ELEKTRÓDACH

Shannelle Diana Habániková, Jan Klouda, Karolina Schwarzová-Pecková

***Univerzita Karlova, Přírodovědecká fakulta, Katedra analytické chemie
UNESCO laboratoř elektrochemie životního prostředí, Albertov 6, CZ-12843 Praha 2, Česká republika***

habaniks@natur.cuni.cz

Úvod

Kyseliny cholová (CA) a chenodeoxycholová (CDCA) sú primárne žlčové kyseliny, amfipatické katabolity cholesterolu, ktoré sú syntetizované v pečeni asi sedemnástimi krokmi. V organizme plnia niekoľko fyziologických funkcií. Okrem mechanizmu na vylučovanie cholesterolu podporujú aj trávenie a vstrebávanie tukov, pôsobia bakteriostaticky, zabraňujú vzniku žlčových kameňov, ateroskleróze a zaisťujú homeostazu cholesterolu pomocou troch nukleárnych receptorov [1].

Koncentrácie žlčových kyselín sú dôležitým parametrom pri chorobách hepatobiliárneho traktu. Na stanovenie žlčových kyselín sa dnes používa najmä HPLC s rôznymi detektormi (MS, MS-MS, TLC, ED), čomu musí predchádzať derivatizácia, alebo radioimunoanalýza, kde je problém s kontamináciou. Aj kvôli týmto problémom, je snaha nachádzať rýchlejšie metódy s jednoduchšími prípravnými metódami, nižšou cenou a vyššou sensitivitou [2]. Medzi takéto sa radí elektrochemická detekcia, aj keď elektrochemická oxidácia žlčových kyselín prebieha podľa našich predbežných experimentov v nevodnom prostredí acetonitrilu s chloristanom ako základným elektrolytom v oblasti vysoko pozitívnych potenciálov, rovnako ako u iných steroidov, napr. cholesterolu. [3] Možná je aj ich redukcia [4].

Bórom dopovaný diamantový film sa ako elektrodový materiál začal skúmať len nedávno, napriek tomu, že je mimoriadne mechanicky a chemicky odolný, má nízky zbytkový prúd a široké potenciálové okno až 3,5 V. Pri takomto rozsahu potenciálov je možné stanoviť široké spektrum organických látok [5]. Tato práca sa zaoberá štúdiom elektrochemickej oxidácie CA a CDCA na BDD elektróde v porovnaní s oxidáciou na sklenom uhlíku a platine v prostredí acetonitrilu, alebo v zmiešanom prostredí acetonitril:voda.

Experimentálna časť

Zásobné roztoky CA (Sigma-Aldrich, p.a. 99,98 %) a CDCA (Sigma-Aldrich, p.a. 99,98 % boli pripravené v acetonitrile (HPLC grade, Sigma-Aldrich). Ako pracovné elektródy boli použité diskové elektródy: BDD (d = 3 mm; Windsor Scientific, Slough, Veľká Británia), sklený uhlík (d = 3 mm; Radiometer Analytical SAS, Villeurbanne, Francie) a platina (d = 2 mm; Radiometer Copenhagen, Dánsko). Ako základný elektrolyt bol použitý $HClO_4$ (Lach-Ner, Neratovice, ČR). Meranie prebiehalo v špeciálnej elektrochemickej cele s medzipriestorom oddeľujúcim pracovnú a referenčnú elektródu a obsahujúcim 0,5 mol l^{-1} $NaClO_4$ a Pleskovovou referenčnou elektródou (0,01 mol l^{-1} $AgNO_3$ a 1 mol l^{-1} $NaClO_4$ v acetonitrile). Na charakterizáciu BDD elektródy bola použitá metóda cyklickej voltametrie (CV) a redoxný marker $K_4[Fe(CN)_6].3H_2O$ (Lach-Ner, Neratovice, ČR). Kalibračné závislosti boli merané metódou diferenčnej pulznej voltametrie (DPV) pri rýchlosti polarizácie 20 mV.s^{-1}, výške pulzu +50 mV a šírke 80 ms.

Výsledky a diskusia

Štúdia bola zahájena na BDD elektróde, vzhľadom k širšiemu potenciálovému oknu v anodickej oblasti v porovnaní s platinou a skleným uhlíkom. Najprv bola charakterizovaná pomocou cyklickej voltametrie redoxného systému $[Fe(CN)_6]^{4-/3-}$ (c = 0,1 mmol.l^{-1}) v 1 mol.l^{-1} KCl, kde bolo pozorované kvasi-reversibilné chovanie s rozdielom potenciálov anodického a katodického píku 80 – 200 mV v závislosti na rýchlosti skenu. Najvhodnejší spôsob aktivácie elektródového povrchu BDD je minimálne 3 minútové leštenie aluminou, ktoré bolo porovnané s 10 s leštením a niekoľkominútovou anodickou aktiváciou pri + 2,4 mV v 0,5 mol.l^{-1} kyseline sírovej. Leštenie elektródového povrchu na alumine bolo následne aplikované pre aktiváciu elektródového povrchu medzi jednotlivými scanmi v prítomnosti CA a CDCA.

Pomocou voltametrických metód bolo dokázané, že anodický pík CA a CDCA sa v prostredi acetonitril-voda (0,26%) vyskytuje v oblasti relatívne vysokých potenciálov okolo +1100 ± 100 mV, v závislosti na rýchlosti skenu a použitej voltametrickej technike. Tento pozorujeme iba pri CA a CDCA, ktoré obe obsahujujú 7-α hydroxylovu skupinu, ostatné testované žlčové kysliny s inou konfiguráciou tento signál neposkytli. Cyklická voltametria dokázala irreverzibilnosť deja s absenciou katodického píku, aj pri vyššom počte cyklov. Pomocou závislosti prúdu na odmocnine z rýchlosti skenu vidno, že oxidačný proces je riadený difúzne. Tento oxidačný proces nebol pozorovaný na BDD elektróde v nevodnom prostredí acetonitrilu s $HClO_4$ ako základnym elektrolytom.

Kalibračné závislosti boli premerané v rozsahu koncentrácií CA a CDCA 1 - 90 μmol·l^{-1} a môžeme konštatovať, že sú lineárne a BDD dosahuje oproti GC a Pt elektródam vyššiu citlivosť.

Záver

Z uvedených výsledkov nám vyplýva, že v prostredí acetonitrilu s minimálnym prídavkom vody je možné oxidovať iba primárne žlčové kyseliny CA a CDCA na BDD elektróde, platinové elektróde a elektróde zo skleného uhlíku. Ďalšia štúdia bude venovaná mechanizmu oxidácie a možnosti jej využitia k selektívnej detekcii týchto žlčových kyselín.

Poďakovanie

Táto práca bola finančne podporená grantom Grantovej agentúry Českej republiky (projekt GAČR P206/12/G151). JK ďakuje Specifickému vysokoškolskému výskumu vedenému pod číslom SVV260317.

Literatúra

[1] Vallim, T.; Tarling, E.; Edwards, P. Cell Metab. **2015**, 17/5, 657 – 669.
[2] Zhang, X.; Zhu M.; Xu, B.; Cui, Y.; Tian, G.; Shi, Z.; Ding M. Biosens. Bioelectron. **2016**, 85, 563-567.
[3] Hojo, K.; Hakamata, H.; Kotani, A. I. A.; Furukawa, C.; Hosokawa, Y. Y.; Kusu, F. J. Chromatogr. A **2007,** 1166, 135-141.
[4] Pecková, K.; Nesměrák K. In *Sensing in Electroanalysis*, Kalcher, K.; Metelka, R; Švancara, I.; Vytřas, K., Eds. University Press Centre: Pardubice, **2012**; Vol. 7, pp. 87-96.
[5] Peckova, K.; Musilova, J.; Barek, J. Crit. Rev. Anal. Chem. **2009**, 39, 148-172.

DNA BIOSENZOR PRE TESTOVANIE RIZIKA TOXICITY KVANTOVÝCH BODIEK

Bc. Katarína Nemčeková, RNDr. Jana Blaškovičová, PhD., prof. Ing. Ján Labuda, DrSc.

Ústav analytickej chémie, Fakulta chemickej a potravinárskej technológie STU v Bratislave, Radlinského 9, 812 37 Bratislava

nemcekova.katarina@hotmail.com

Úvod

Nanomateriály predstavujú širokú škálu látok s výraznými špecifikami vzhľadom na ich rozmery a zloženie. Sú charakterizované ako polovodičové nanokryštály obsahujúce častice s veľkosťou 2-100 nm a priemerom 2-20 nm (10-50 atómov), ktoré majú výhodné fyzikálne a chemické vlastnosti. Medzi tie patria špecifické optické a elektrické vlastnosti a schopnosť fluorescencie, ktorej vlnová dĺžka emitovaného žiarenia súvisí s veľkosťou častíc [1]. Práve preto nanočastice nachádzajú čoraz väčšie uplatnenie pri diagnostike v biomedicíne, v kozmetických, technických aj potravinárskych výrobkoch a inde [2].

Napriek mnohým výhodám a aplikáciám nanočastíc existujú však obavy, ktoré poukazujú na možné riziko enviromentálnych a zdravotných problémov. Keďže ľahko prenikajú do kože, môžu spôsobiť rad poškodení biologických štruktúr. Oxidačné poškodenie DNA vplyvom nanomateriálov ako odpoveď organizmu na zvýšenú prítomnosť reaktívnych foriem kyslíka sa považuje za jeden z kľúčových mechanizmov prejavu ich toxicity [3]. Na hodnotenie miery poškodenia DNA sa používajú mnohé techniky ako kométové testy, elektroforéza na agarózovom géli, plynová alebo kvapalinová chromatografia v spojení s hmotnostným spektrometrom (GC-MS, LC-MS) [4, 5]. Jednou z efektívnych techník testovania toxicity kvantových bodiek je vytvorenie biosenzora s biozložkou na báze DNA, ktorý predstavuje vhodný a pomerne lacný nástroj na skúmanie vplyvu nanočastíc na DNA imobilizovanej na elektróde [6].

Táto štúdia skúma účinok kvantových bodiek CdS s tiolovým obalom na integritu dsDNA z lososích spermií vplyvom UV-C žiarenia.

Experimentálna časť

Experiment sa vykonal použitím elektrochemického biosenzora na báze DNA zloženého z elektródy zo sklovitého uhlíka (glassy carbon electrode). Jej povrch sa modifikoval vrstvou dsDNA zo spermií lososa (Sigma–Aldrich) a následne vrstvou kvantových bodiek CdS. Miera poškodenia DNA sa analyzovala využitím elektrochemického analyzátora (Metrohm Autolab, Holandsko) a elektrochemických metód: cyklickej voltampérometrie (CV) a square-wave voltampérometrie (SWV).

Testoval sa účinok kvantových bodiek CdS rôznej veľkosti (typu 80-1 s priemernou veľkosťou 4,0 nm; 100-1 s veľkosťou 5,5 nm a 120-1 s veľkosťou 10,5 nm, pripravené na Mendelovej univerzite v Brne) a rôznej intenzity fluorescencie vyvolanej pôsobením UV-C žiarenia vlnovej dĺžky 254 nm. Ako analytický signál sa zaznamenávala odozva redoxného indikačného systému na báze $[Fe(CN)_6]^{3-/4-}$ z cyklickej voltampérometrie a odozva zvyškov guanínu a adenínu pomocou square-wave voltampérometrie.

Pre porovnanie sa použila gélová elektroforéza a experiment založený na ožiarení roztoku DNA a kvantových bodiek, následnej imobilizácii na elektróde a voltampérometrickom meraní podielu zachovanej DNA (biosensing).

Výsledky a diskusia

Voltampérometrické signály DNA na biosenzore indikujú, že denné svetlo bez prítomnosti aj v prítomnosti kvantových bodiek nespôsobuje zmenu pôvodnej dsDNA. UV-C žiarenie degraduje DNA, pričom prítomnosť kvantových bodiek CdS značne prehlbuje takúto degradáciu DNA a platí, že podiel zachovanej dsDNA klesá s časom inkubácie pod UV lampou. Podiel poškodenej dsDNA je úmerný intenzite fluorescencie jednotlivých kvantových bodiek CdS, ktorá bola výrazne najvyššia pri CdS typu 80-1. Elektroforetické experimenty potvrdili toto zistenie, keď sa pozoroval úbytok množstva DNA už po 1. minúte ožarovania v prítomnosti CdS typu 80-1.

Záver

Je známe, že jednotlivé druhy slnečného žiarenia zapríčiňujú poškodenie DNA a nepriamo iniciujú mechanizmy, ktoré vyvolajú oxidačné zmeny v jej štruktúre. Najviac negatívne účinky má žiarenie UV-C, menej negatívne žiarenia UV-B a potom UV-A. Na základe vykonaných experimentov sa potvrdil vplyv kvantových bodiek CdS na degradáciu DNA pôsobením UV-C žiarenia v závislosti od ich intenzity fluorescencie. Vhodným zariadením na skúmanie štruktúrnych zmien DNA v prítomnosti kvantových bodiek je použitie elektrochemického biosenzora.

Poďakovanie

Tento príspevok vznikol s podporou Agentúry na podporu výskumu a vývoja na základe zmluvy č. APVV-0797-11 a agentúry VEGA 1/0361/14.

Literatúra

[1] Ekimov, A. I.; Onushchenko A. A.; JETP Lett. **1981**, 34, 345–349.

[2] Medintz, I. L.; Uyeda, T. H.; Goldman, E. R.; Mattoussi, H.; Nat. Mater. **2005,** 4, 435–446**.**

[3] Hlavata, L.; Benikova, K.; Vyskocil, V.; Labuda, J. Electrochim. Acta, **2012**, 182, 134-139.

[4] Petersen, E. J.; Nelson, B. C.; Anal. Bioanal. Chem. **2010**, 398, 613-650.

[5] Labuda, J.; Brett, A. M. O.; Eytugyn, G.; Fojta, M.; Mascini, M.; Ozsoz, M.; Pure Appl. Chem. **2010**, 82, 1161-1187.

[6] Labuda, J.; Vyskocil, V.; DNA/Electrode Interface, Detection of Damage to DNA Using DNA Modified Electrodes. In: Encyclopedia of Applied Electrochemistry, G. Kreysa, K. Ota, R.F. Savinell (Eds.), Springer New York, **2014**. Printed ISBN 978-1-44196-995-8, Online ISBN 978-1-4419-6996-5, pp. 346-350.

ELEKTROANALYTICKÉ STANOVENIE VITAMÍNU C VO FARMACEUTICKÝCH PRÍPRAVKOCH POMOCOU BÓROM DOPOVANEJ DIAMANTOVEJ ELEKTRÓDY

Ivana Sálusová, Kristína Cinková, Ľubomír Švorc

Ústav analytickej chémie, Fakulta chemickej a potravinárskej technológie, Slovenská technická univerzita v Bratislave, Radlinského 9, 812 37 Bratislava

ivanasalusova@gmail.com

Legislatíva EÚ zavádza v súčasnosti do praxe nové vyhlášky a zákony, ktoré si kladú za cieľ zvyšovať nároky na kontrolné laboratóriá. Jednou z požiadaviek je aj zavedenie nových, jednoduchých, rýchlych, dostatočne citlivých, spoľahlivých a ekonomicky nenáročných metód a postupov ako alternatívy k metódam uvedeným v normách (predpisoch). V mnohých prípadoch ide o zavedenie kontrolných metód v oblastiach, u ktorých doposiaľ nie sú dostatočne opísané vhodné analytické postupy. V tejto súvislosti sa ako perspektívna alternatíva k separačným a spektrometrickým metódam ukazujú moderné elektroanalytické metódy založené na využití nových elektródových materiálov, vhodné pre elektroanalýzu rôznych organických látok [1].

Príspevok sa zaoberá vývojom rýchlej a jednoduchej metódy na elektroanalytické stanovenie vitamínu C (kyselina askorbová) prostredníctvom perspektívneho elektródového materiálu - bórom dopovaného diamantu [2]. Účelom práce bola charakterizácia elektródovej reakcie vitamínu C pomocou cyklickej voltampérometrie a optimalizácia experimentálnych podmienok pre jeho stanovenie využitím diferenčnej pulzovej voltampérometrie (DPV). Výsledky preukázali, že elektrochemická oxidácia vitamínu C je ireverzibilný a difúziou riadený dej s výrazným anodickým píkom pri potenciáli +0,87 v prítomnosti Brittonovho-Robinsonovho pufru s pH 4. Na základe metódy kalibračnej krivky boli získané nasledovné analytické parametre: lineárny koncentračný rozsah 5×10^{-6} – 2×10^{-4} mol/L, medza detekcie $1{,}1\times10^{-6}$ mol/L a medza stanovenia $3{,}5\times10^{-6}$ mol/L. Metóda bola aplikovaná na analýzu komerčne dostupného farmaceutického prípravku Celaskon®. Táto práca nadväzuje na zvyšujúce sa nároky analytickej praxe na citlivosť a selektivitu spojené s využitím moderných elektródových materiálov pri stanovení látok z farmaceutického [3], potravinárskeho [4] priemyslu, ako aj rozličných zložiek životného prostredia [5].

Poďakovanie
Tento príspevok vznikol s podporou VEGA MŠ SR a SAV pre projekt č. 1/0489/16. Autori ďakujú aj STU za finančnú podporu v rámci Grantovej schémy na podporu mladých výskumníkov a Programu na podporu excelentných tímov mladých výskumníkov.

Literatúra

[1] Svítková, J., T., Švorc, Ľ., Labuda, J., Barek, J. Crit. Rev. Anal. Chem. **2016**, 46, 248-256.

[2] Svítková, J., Švikruhová, S., Vojs, M., Marton, M., Švorc, Ľ. Monatsh. Chem. **2016**, 147, 1365-1373.

[3] Cinková, K., Švorc, Ľ., Šatkovská, P., Vojs, M., Michniak, P., Marton, M. Anal. Lett. **2016**, 49, 107-121.

[4] Švorc, Ľ., Cinková, K., Samphao, A., Stanković, D. M., Mehmeti, E., Kalcher, K. J. Electroanal. Chem. **2015**, 744, 37-44.

[5] Švorc, Ľ., Rievaj, M., Bustin, D. Sens. Actuators, B **2013**, 181, 294-300.

ELEKTROCHEMICKÉ ŠTÚDIUM INHIBÍTORU DNA METHYLTRANSFERÁZ ZEBULARÍNU

Daniel Dobrovodský, Aleš Daňhel

Biofyzikální ústav, Akademie věd České republiky, v.v.i., Královopolská 135, 612 65 Brno, Česká republika

423144@mail.muni.cz

Úvod

Metylácia DNA je epigenetická modifikácia zodpovedná za reguláciu rôznych biologických procesov vrátane génovej expresie. [1] Abernatná DNA metylácia niektorých génov je dokázane prepojená s výskytom rôznych typov rakoviny. Inhibícia enzýmov katalyzujúcich metyláciu pomocou syntetických analógov prirodzených nukleosidov je preto predmetom záujmu ako chemoterapeutická metóda. [2] Nukleosid zebularín (Fig. 1), ako jedna s takýchto látok, pôsobí v tejto oblasti sľubne kvôli jeho jedinečnej kombinácii chemoterapeutických vlastností a vysokej stability. [3] Moderné bioelektroanalytické metódy ponúkajú širokú škálu techník použiteľných na výskum vlastností, štruktúry a interakcií rôznych biopolymérov a biologicky aktívnych látok, vrátane zebularínu. Aplikáciou týchto metód môže byť objasnené elektrochemické správanie zebularínu ako samotného nukleosidu, ako aj inkorporovaného do DNA pomocou terminalnej deoxynukleotydyl transferázy (TdT) na ortuťovým meniskom modifikovanej striebornej pevnej amalgámovej elektróde (m-AgSAE) a elektróde z pyrolytického uhlíku (PGE), ako základ pre budúce štúdie inhibície enzýmov methyltransferáz.

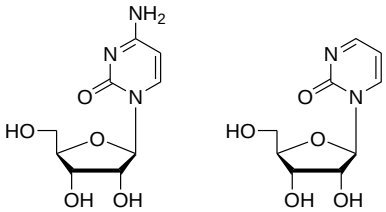


Fig. 1 Štruktúra cytidínu (vľavo) a jeho štruktúrneho analógu zebularínu (vpravo).

Experimentálna časť

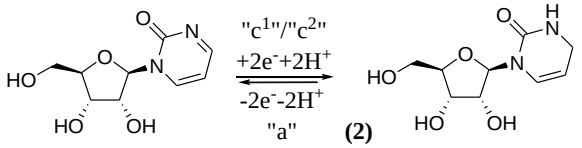
Voltametrické merania boli uskutočnené pomocou potenciostatu PGSTAT128N riadeným programom Nova 1.11 (oboje Metrohm Autolab) v trojelektródovom zapojení pozostávajúcom z m-AgSAE alebo PGE (v bazálnej orientácii) pracovnej elektródy, platinovej pomocnej elektródy a argentochloridovej referentnej elektródy (Ag/AgCl/3M KCl). Elektrochemické spávanie zebularínu bolo študované pomocou cyklickej voltametrie (CV, rýchlosť scanu 5 až 5000 mV s^{-1}) a vzorky oligonukleotidov pomocou adsorptívnej prenosovej techniky s následnou CV (rýchlosť scanu 1.0 V s^{-1}) [4].

Britton-Robinsonov pufer bol použitý ako základný elektrolyt pre štúdium vplyvu pH v rozmedzí 2 až 12 na voltametrické správanie zebularínu. Štúdium elektródových procesov spolu s optimalizáciou reprdukovatelnosti meraní, koncentračnými závislosťami a analýza oligonukleotidov s inkorporovaným zebularínom bolo uskutočnené v mravčanovo amónnom/fosfátovom (AFP) pufri pH 6,9 a acetátovom pufri (AcP) pH 5,0. Kyslík bol z elektrolytov odstránený 5-min prebublaním argónom (4.0, Air Products). Sekvencie

oligonukleotidov (Generi Biotech) boli enzymaticky modifikované zebularínom pomocou TdT (New England Biolabs) a následne analyzované pomocou gélovej elektroforézy (12.5% PAGE). Všetky rozotky boli pripravené v deionizovanej vode Milli-Q plus system (Merck-Millipore) a použité chemikálie p.a. čistoty alebo vyššej (Sigma-Aldrich).

Výsledky a diskusia

Na m-AgSAE a PGE v bazálnej orientácii bol študovaný vplyv pH Britton-Robinsonovho pufru na voltametrické signály zebularínu. V katodickej oblasti potenciálu je na m-AgSAE viditeľný jeden ireverzibilný katodický pík (***c***), ktorého poteniál (E_p) lineárne klesá (E_p(***c***)= −0,059pH−0.705 V) v celom rozsahu študovaného pH (2 – 12). Dva kvázireversibilné signály (***c*^{1}** a ***c*^{2}**) spolu s jedným anodickým píkom (***a***) boli pozorovateľné na PGE pri potenciáloch: E_p(***c*^{1}**) = −0,072pH−0.672 V (pH 2 – 12), E_p(***c*^{2}**) = −0,056pH−0.647 V (pH 2 – 8), a E_p(***a***) = −0,015pH+0.582 V (pH 2 – 9). Anodický signál ***a*** pravdepodobne zodpovedá spätnej oxidácii redukčného produktu 3,4-dihydrozebularínu (**2**) na zebularín (I).



(I)

Zo štúdií vplyvu rýchlosti scanu na výsledné výšky pozorovaných redox signálov zebularínu bolo zrejmé, že redukcia zebularínu na m-AgSAE je riadená difúziou v oboch použitých pufroch (AFP i AcP), rovnako ako signál ***c*^{1}** na PGE, zatiaľ čo v prípade signálov ***c*^{2}** a ***a*** sú elektródové procesy na PGE v oboch pufroch riadené adsorbciou. S ohľadom na tieto skutočnosti bolo možné dosiahnuť opakovateľnosti meraní s realtívnou smerodatnou odchýlkou (RSD, 11 opakování) okolo 5% na m-AgSAE len oplachom elektródy deionizovanou vodou, 12,4% v AFP a 22,4% v AcP na PGE s využitím mechanického olúpávania vrchnných vrstiev pyrolytického uhlíku pomocou kancelárskej lepiacej pásky. Zebularín je možné stanoviť pomocou CV na m-AgSAE v AFP pH 6,9 alebo na PGE v AcP pH 5,0 s limitom detekcie 5 μmol l^{-1}.

Zebularín bolo možné enzymaticky inkorporovať do oligonukleotidového reťazca na 3'- konci pomocou TdT, avšak v porovnaní s cytidínom bol pozorovaný zrejmý inhibičný efekt zebularínu na použitý enzým. Ku štúdiu zebularínom modifikovaných oligonukleotidov nebolo možné využiť m-AgSAE ani PGE, kvôli ich nedostatočnej citlivosti voči signálu zebularínu a preto bolo nutné pripravené produkty inkorporácie detekovať pomocou adsorptívnej prenosovej techniky s následnou CV na HMDE v AcP pufri.

Záver

Táto práca ponúka základnú charakteristiku elektrochemického správania zebularínu za rôznych podmienok. Získané informácie môžu slúžiť ako základ pre ďalší výskum tejto látky, ktorej význam v liečbe rakoviny bude vďaka jej jedinečným enzýmovo inhibičným vlastnostiam naďalej rásť.

Poďakovanie

Za finančnú podporu ďakujeme Grantovej agentúre Českej republiky (projekt P206/12/G151).

Literatúra

[1] Bird, A. P. Cold Spring Harb. Symp. Quant. Biol. **1993**, 58, 281–285.

[2] Lyko, F.; Brown, R. J. Natl. Cancer Inst. **2005**, 97 (20), 1498–1506.

[3] Zhou, L.; Cheng, X.; Connolly, B. A.; Dickman, M. J.; Hurd, P. J.; Hornby, D. P. J. Mol. Biol. **2002**, 321 (4), 591–599.

[4] Paleček, E. Anal. Biochem. **1988**, 170 (2), 421–431

TESTOVÁNÍ METODY STANOVENÍ DUSIČNANŮ S VYUŽITÍM PŘENOSNÉHO FOTOMETRICKÉHO ANALYZÁTORU

Barbora Kränková, Renáta Šelešovská

Ústav environmentálního a chemického inženýrství, Fakulta chemicko-technologická, Univerzita Pardubice, Studentská 573, 532 10 Pardubice, Česká republika

st40178@student.upce.cz

Úvod

V oblasti monitorování kvality vod hrají důležitou roli přenosné analyzátory umožňující rychlé a jednoduché stanovení ukazatelů jakosti vod. Výhodou je okamžitá informace o obsahu látky ve vodě a omezení rizik spojených s transportem a uchováváním vzorku. Diskutabilní může být přesnost těchto analyzátorů a tedy využitelnost výsledků v praxi.

V rámci této práce byl otestován přenosný analyzátor Fotometr PF-12 pro analýzu vod v terénu. Základním ukazatelem jakosti vod je obsah NO_3^-. Ty vznikají biochemickými procesy nebo do vod pronikají v důsledku antropogenní činnosti. NO_3^- způsobují eutrofizaci přírodních vod [1] a v pitné vodě mohou způsobovat methemoglobinemii nebo tvorbu nitrosaminů, které jsou zařazeny mezi pravděpodobné karcinogeny [2]. Proto je důležité mít rychlý a jednoduchý nástroj pro monitorování obsahu NO_3^- ve vodách. Nejčastěji se používá spektrofotometrie [3]. Stanovení NO_3^- metodou průtokové injekční analýzy (FIA) upravuje norma DIN EN ISO 13395:1996 [4]. V literatuře byla popsána i spektrofotometricky sledovaná simultánní neutralizační mikrotitrace (SSSNM) [5].

Cílem práce je ověření stanovení NO_3^- ve vodách přenosným fotometrickým analyzátorem. Byly porovnány výsledky dosažené pomocí Fotometru PF-12, FIA a SSSNM a zhodnoceny použité metody z hlediska přesnosti a správnosti stanovení, náročnosti obsluhy, nákladů na provoz apod.

Experimentální část

Pro stanovení NO_3^- byl použit Fotometr PF-12 (MACHEREY-NAGEL, Německo), destilační aparatura pro SSSNM napojená na mikroampérmetr a zahřívaná topným tělesem [5] a průtokový analyzátor FIA Compact (MLE, Německo) vybavený softwarem FIA Control 1.0.

Použité chemikálie čistoty p.a. Roztok NO_3^- (50 mg/l) byl připraven z $NaNO_3$ (Ing. Petr Švec - PENTA s.r.o., ČR) rozpuštěním v destilované vodě. Byl uchováván v lednici při 4 °C bez přístupu světla, a to po dobu 2 dnů. Další roztoky byly připravovány denně čerstvé ředěním tohoto zásobního roztoku. Pro redukci NO_3^- na NO_2^- byl použit imidazolový pufr (Sigma-Aldrich, ČR), k diazotaci NO_2^- sulfanilamid (Ing. Petr Švec - PENTA s.r.o., ČR) a ke kopulaci N-(1-naftyl)-ethylendiamin (Fluka, ČR). Pro redukci NO_3^- na NH_4^+ byla použita Dewardova slitina (MERCK, Německo) a k alkalizaci 4M NaOH (Ing. Petr Švec - PENTA s.r.o., ČR). Absorpčním roztokem byl 0,1M NH_4Cl (Ing. Petr Švec - PENTA s.r.o., ČR) s přídavkem indikátoru 0,001M methylčerveně (Lachema, Brno, ČR). 0,1071M HCl byla připravena z 35% HCl (Ing. Petr Švec - PENTA s.r.o., ČR). Dále byla použita sada VISOCOLOR ECO (MACHEREY-NAGEL, Německo).

Byly odebírány vzorky vod z přehrady Les Království a z rybníku Podharť. Voda byla odebrána do PET lahví. Na místě odběru byl ihned stanoven obsah NO_3^- Fotometrem PF-12. Vzorky byly uchovávány v lednici při teplotě 4 °C bez přístupu světla. Analýza pomocí FIA a SSSNM proběhla následující den po odběru.

Výsledky a diskuse

Stanovení NO_3^- bylo nejdříve testováno na modelových roztocích o koncentraci 50 a 15 mg/l. Dalšími vzorky byly balená voda a pitná voda z vodovodu. Balená nesycená voda značky ARO od výrobce FONTEA a.s. měla výrobcem deklarovanou koncentraci 11,2 mg/l NO_3^-. U vodovodní pitné vody odebrané z kohoutku na Univerzitě Pardubice nebyl obsah NO_3^- známý. Na závěr byly analyzovány vzorky přírodní vody, a to z přehrady Les Království a rybníka Podharť. Stanovení NO_3^- bylo vždy zopakováno 3× a získané výsledky jsou shrnuty v Tabulce I. Z výsledků vyplývá, že Fotometr PF-12 je velmi dobře použitelný pro stanovení NO_3^- ve vodách a poskytuje výsledky srovnatelné s ostatními testovanými metodami, a to i při analýze provedené v terénu. Nevýhodou analyzátoru může být omezený využitelný koncentrační rozsah s LOQ 4 mg/l. Stanovení NO_3^- Fotometrem PF-12 bylo nejméně náročné ze všech použitých metod. Měření bylo jednoduché a rychlé. Výhodou je zejména automatická kalibrace provedená výrobcem a připravené řady testů s příslušnými činidly. Výstupem měření je přímo stanovený obsah NO_3^- ve vodě. Spotřeba chemikálií je malá. Nespornou výhodou je velikost analyzátoru a uspořádání v kufříku umožňující analýzu vzorků v terénu při odběru. Nevýhodou analyzátoru může být omezený využitelný koncentrační rozsah s mezí stanovitelnosti 4 mg/l. Pro aplikace v souvislosti s monitorováním jakosti přírodních vod je však tato citlivost dostatečná.

Tabulka I Výsledky stanovení NO_3^- v modelových a reálných vzorcích vod

Vzorek	Fotometr PF-12		FIA		SSSNM	
	stanoveno [mg/l]	výtěžnost [%]	stanoveno [mg/l]	výtěžnost [%]	stanoveno [mg/l]	výtěžnost [%]
50 mg/l	49,77±0,30	98,6-100,4	49,970±0,077	99,8-100,2	50,6±1,5	96,2-104,8
15 mg/l	15,23±0,25	98,7-103,3	15,000±0,066	99,3-100,7	15,13±0,37	97,3-104,7
11,2 mg/l	11,33±0,23	98,2-104,5	11,200±0,066	99,1-100,9	11,07±0,20	96,4-101,8
pitná voda	< 4	---	3,770±0,038	---	3,65±0,10	---
přehrada	6,700±0,066	---	6,620±0,066	---	6,92±0,24	---
rybník	18,200±0,066	---	18,30±0,066	---	16,77±0,20	---

Závěr

Přenosný analyzátor Fotometr PF-12 je pro stanovení NO_3^- velmi dobře použitelný a poskytuje výsledky srovnatelné s ostatními testovanými instrumentálně náročnějšími metodami. Analýza je rychlá, levná a velmi jednoduchá na provedení.

Poděkování
Tento příspěvek vznikl s podporou projektu Univerzity Pardubice č. SGSFChT_2015006.

Literatura

[1] Říhová Ambrožová, J.: *Aplikovaná a technická hydrobiologie*. VŠCHT Praha, 2003.

[2] International Agency for Research on Cancer (IARC), staženo 22. 10. 2015 z http://monographs.iarc.fr/ENG/Classification/latest_classif.php

[3] ČSN ISO 7890-3: *Jakost vod. Stanovení dusičnanů*. Část 3: *Spektrometrická metoda s kyselinou sulfosalicylovou* (Leden 1995).

[4] DIN EN ISO 13395:1996: *Water quality - determination of nitrite nitrogen and nitrate nitrogen and the sum of both by flow analysis (CFA and FIA) and spectrometric detection* (December 1996).

[5] Chýlková, J.; Říha, V.; Rosa A.: Vodní hospodářství **1986**, 1, 25.

STANOVENIE BROMIDOV METÓDOU VYSOKOROZLIŠOVACEJ MOLEKULOVEJ ABSORPČNEJ SPEKTROMETRIE

Barbora Zelenayová, František Čacho, Ľubomír Machyňák

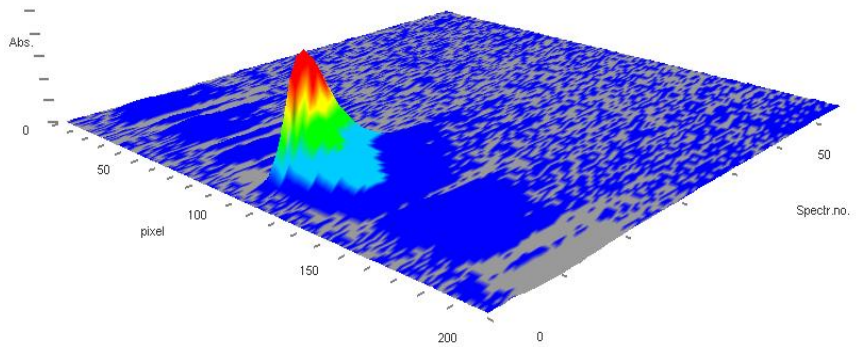
Slovenská technická univerzita v Bratislave ,
Fakulta chemickej a potravinárskej technológie,
Ústav analytickej chémie,
Radlinského 9, 812 37 Bratislava, Slovensko

barborazelenayova@gmail.com

Vysokorozlišovacia atómová absorpčná spektrometria s kontinuálnym zdrojom žiarenia (HR-CS AAS) je pravdepodobne najviac inovatívna technika v oblasti spektrometrie od zavedenia hmotnostnej spektrometrie s indukčne viazanou plazmou (ICP-MS) v roku 1980. HR-CS AAS by nemala byť považovaná za zlepšenie AAS, ale za novú techniku s veľkou radou nových funkcií. HR-CS AAS je porovnateľná s klasickou AAS, no medze detekcie sú nižšie z dôvodu lepšieho pomeru signál/šum. Použitím prvkovo nešpecifického zdroja žiarenia (vysokotlaková xenónová oblúková výbojka) je možné merať absorbanciu nielen na primárnych čiarach analyzovaných prvkov, ale aj pri iných vlnových dĺžkach bez akýchkoľvek technických obmedzení. V spojení s vysokorozlišovacím monochromátorom je možné merať aj jemné vibračno-rotačné pásy dvojatómových molekúl. Týmto spôsobom je možné stanovenie nekovových prvkov, ako je napríklad fosfor, síra a halogény pomocou atómového absorpčného spektrometra. Keďže ide o meranie absorpcie molekúl hovoríme o vysokorozlišovacej molekulovej absorpčnej spektrometrii s kontinuálnym zdrojom žiarenia.

Na meranie bol použitý atómový absorpčný spektrometer firmy Analytik Jena ContrAA 700 s elektrotermickým atomizátorom.

V prezentovanej práci bolo použité tálium na vytvorenie molekuly TlBr, ktorej absorbancia sa merala pri vlnovej dĺžke 342,9815 nm, merania boli uskutočnené v priečne vyhrievanej grafitovej kyvete v prítomnosti modifikátora Ag. Absorpčné spektrum molekuly TlBr je zobrazené na Obr. 1.



Obr. 1 Časovo závislé absorpčné spektrum TlBr generovaného v grafitovej kyvete

Pri stanovení bromidov metódou vysokorozlišovacej molekulovej absorpčnej spektrometrie boli optimalizované teploty rozkladu (pyrolýzy) a teploty tvorby molekuly. Ďalším krokom bola optimalizácia množstva tália a striebra. Optimalizovaná metóda bola validovaná, pričom boli určené parametre ako lineárny rozsah, medza detekcie (LOD) a medza stanovenia (LOQ).

Poďakovanie
Táto práca bola podporovaná Vedeckou grantovou agentúrou VEGA MŠ SR a SAV (projekt č. 1/0489/16).

POROVNANIE DVOCH KVANTIFIKAČNÝCH METÓD V NMR METABOLOMIKE

Martin Kopčík, Michal Kaliňák

Fakulta chemickej a potravinárskej technológie STU v Bratislave, Radlinského 9, 812 37 Bratislava, Slovenská republika

martinkopco@gmail.com

Úvod

Kvantitatívna NMR spektroskopia patrí medzi dobre známe analytické metódy. Je považovaná za jednu z najvhodnejších pre kvantitatívne meranie jednotlivých zložiek v komplexnej zmesi. Hlavným cieľom tejto práce bolo použitie a porovnanie kvantifikácie pomocou softvérov Chenomx NMR Suite a CRAFT v NMR metabolomike.

Pôvodné metódy kvantifikujú metabolity v NMR spektrách pomocou integrálov jednotlivých signálov. Samotnému vyhodnoteniu nameraného spektra predchádzajú jeho rôzne úpravy, čo vnáša subjektívne chyby do analýzy. Moderný softvér Chenomx používa vyspelé metódy dopasovania štandardných spektier metabolitov do nameraného spektra, no stále ostáva identifikácia zlúčenín a do istej miery aj ich kvantifikácia na používateľovi. Záleží na ňom, s akou starostlivosťou a presnosťou ich bude vykonávať, no do veľkej miery to závisí od jeho predošlých skúseností [1].

Nový nástroj CRAFT je vstavaný do softvéru VnmrJ 4.2, ktorý automaticky extrahuje informácie z prvotných dát NMR signálu (z tzv. FID-u) a konvertuje tieto dáta z časovej domény priamo do jednoduchej tabuľky amplitúd. Výsledkom je jednoduchá, rýchla a automatizovaná metóda na interpretáciu analytických údajov s vysokým stupňom reprodukovateľnosti a presnosti. VnmrJ 4.2 a jeho novšie verzie obsahujú kompletnú sadu nástrojov na vykonávanie CRAFT analýzy na jednom FID-e alebo rade súvisiacich dátových sád [2]. V praxi sú amplitúdy extrahované z modelov časových domén v rámci frekvenčného úseku, ktorý nás zaujíma. Tieto amplitúdy sú úmerné hodnotám koncentrácie a používajú sa namiesto integrácie píkov z frekvenčných oblastí pre kvantitatívnu analýzu [3].

Experimentálna časť

Ako modelový mikroorganizmus bol použitý kmeň *Trichoderma atroviride* CCM F534 izolovaný prof. Betinom (bazonym *T. viride*) a získaný z Českej zbierky mikroorganizmov, Masarykova univerzita, Brno, Česká republika. Po naočkovaní paralelných Czapek-Doxových tekutých médií a kultivácii bol na extrakciu metabolitov z prepláchnutého a lyofilizovaného mycélia použitý 50 %-ný metanol. Následne sme pripravili vzorky na metabolomické meranie rozpustením suchého extraktu v D_2O. Ako kvantifikačný štandard sme použili TSP-d_4. ^{1}H-NMR spektrum bolo získané na 14,1 T NMR spektrometri, operujúcom na frekvencii 599,75 MHz pre vodíky. Merania boli vykonávané pomocou softvéru VnmrJ 4.2. Posledným krokom nášho experimentu bola kvantifikácia metabolitov pomocou programu Chenomx NMR Suite a CRAFT a porovnanie výsledkov získaných pomocou týchto dvoch metód.

Výsledky a diskusia

V spektrách sme boli schopní identifikovať a kvantifikovať 26 metabolitov, ktoré môžeme zaradiť do štyroch skupín, a to aminokyseliny, dusíkaté zlúčeniny, organické kyseliny a polyoly.

Väčšina koncentrácií metabolitov bola podobná pri obidvoch metódach v rámci priemernej odchýlky. Pri zistených rozdieloch bola priemerná koncentrácia pomocou CRAFT-u väčšinou vyššia ako pomocou Chenomx. Veľké rozdiely hodnôt, ktoré presahovali priemernú odchýlku, sme pozorovali pri nasledovných metabolitoch: aspartát, betaín, etanolamín, fenylalanín, glutamát, manitol, myo-inozitol, treonín a uridín.

Tieto rozdiely sú spôsobené zväčša prekryvom píkov. CRAFT dokáže rozlíšiť prekrývajúce sa píky, ale len do určitej miery. Ak majú zložky rovnaký chemický posun a rovnakú polšírku/dobu relaxácie, je ťažké ich rozlíšiť, tak ako napríklad v prípade laktátu a treonínu. Na druhej strane široké píky nepredstavujú pre CRAFT problém. Dajú sa jednoducho odfiltrovať nastavením maximálnej polšírky, ktorú algoritmus ešte považuje za signál.

V niekoľkých prípadoch porovnania boli výsledné hodnoty CRAFT-u nižšie. Príkladom je mravčan, ktorý obsahuje jeden pík zodpovedajúci jednému vodíku v dobre rozlíšiteľnej oblasti spektra. Vzhľadom k tomu, že tento pík mal malú intenzitu, CRAFT ho podhodnotil, pravdepodobne v dôsledku šumu.

Záver

Pri metabolomických štúdiách sa analýza pomocou Chenomx stala určitým štandardom. Medzi jej najsilnejšie stránky patrí ľahké cielené profilovanie a identifikácia a kvantifikácia metabolitu v jednom kroku. Avšak samotnému stanoveniu predchádzajú úpravy spektra, ktoré sú zaťažené subjektívnou chybou. Proces analýzy nie je úplne automatizovaný a niektoré kroky ani automatizovať nejde. Hlavne dopasovanie profilov metabolitov do nameraného spektra je pre automatické algoritmy ťažká úloha a teda čas potrebný na stanovenie je relatívne vysoký. Vzhľadom na to, že pri metabolomických analýzach sa stretávame s veľkým objemom dát, ktoré je potrebné spracovať, sa CRAFT javí ako vhodná voľba. Získanie výsledkov je plne automatické a časovo menej náročné. Napriek tomu, že používateľ pracuje so spektrom, ktoré prešlo Fourierovou transformáciou, táto vizualizácia slúži iba na uľahčenie výberu oblastí, ktoré chceme podrobiť analýze. CRAFT získava dáta priamo z časového záznamu zániku voľnej indukcie a tým sa vyhne chybám, ktoré vznikajú pri úprave spektra.

Literatúra

[1] Wishart, D.S. Quantitative metabolomics using NMR. **2008**, 27(3), 228–237.
[2] Agilent Technologies. Agilent VnmrJ 4 CRAFT User Guide. **2014**, 218.
[3] Krishnamurthy, K. CRAFT (complete reduction to amplitude frequency table) – Robust and time-efficient Bayesian approach for quantitative mixture analysis by NMR. *Magnetic Resonance in Chemistry*, **2013**, 51(12), 821–829.

VYUŽITIE PRÍRODNÝCH MATERIÁLOV V JADROVEJ CHÉMII

Petercová Sabina[1], Dulanská Silvia[2], Mátel Ľubomír[3]

Univerzita Komenského v Bratislava, Prírodovedecká fakulta, Katedra jadrovej chémie, Ilkovičova 6, 842 15 Bratislava

[1]sabina.petercova@gmail.com

Úvod

Aplikácia prírodných materiálov stojí pred veľkou výzvou. Rôzne biomateriály vrátane baktérií, húb, rias môžu viazať znečisťujúce látky, priemyselné a poľnohospodárske odpady. Biosorbenty sú lacnejšia a účinnejšia alternatíva na odstránenie kovových elementov a najmä ťažkých kovov z vodných roztokov [1].. Biosorpcia húb do značnej miery závisí od vlastností, ako je pH, koncentrácii iónov kovu, množstva biomasy, fyzikálnej, alebo chemické predbežnej úprave biomasy, prítomnosti rôznych ligandov v roztoku a v obmedzenej miere aj na teplote [2]. Selektivita biosorbentu ako celku je daná zložkami ako sú proteíny a polysacharidy, ovplyvňujú mechanické i retenčné vlastnosti [3]. Cieľom práce bolo pripraviť modifikovaný biosorbent, s obsahom zlúčenín prechodných kovov na pórovitom nosiči.

Experimentálna časť

Drevokazná huba -Prachnovej kopytovitý bola použitá na prípravu modifikovaného biosorbentu a testovaná pre možnosť zakoncentrovania ^{137}Cs z vodných roztokoch. Biosorbent bol modifikovaný za pomoci chloridu železitého, síranu meďnatého a hexakyanoželeznatanu draselného. Zmes bola v kontakte po dobu dvoch dní. Výsledný produkt bol prefiltrovany a lyofylizovaný [6]. Takto pripravený modifikovaný biosorbent bol následne použitý na charakterizáciu sorpčných vlastností pre separáciu ^{137}Cs. V práci bola testovaná kinetika sorpcie cézia, vplyv pH, hmotnosti nosiča Cs^+, konkurenčných iónov, iónovej sily a možnosť desorpcie. Stanovenie výťažkov sorbcie sa sa uskutočnilo meraním ^{137}Cs pomocou gama spektrometrie. Metóda je aplikovaná na zakoncentrovanie ^{137}Cs z vodných roztokov.

Výsledky a diskusia

Merný povrch pripraveného modifikovaného sorbnetu bol zmeraný na SAV a mal hodnotu 39 $m^2 \cdot g^{-1}$. Pripravený produkt bol meraný na AAS kde bol stanovený obsah prvkov : 1,73 % draslíka, 2,98 % meďi, 4,67 % železa. Zistilo sa, že k sorpcii dochádza už v prvých minútach kontaktu. Pripravený biosorbent vykazuje kapacitu až 100 % pri použití nosiča Cs^+ do 50 $mg \cdot g^{-1}$. Pri ďalšom zvyšovaní koncentrácie Cs^+ kapacita sorbentu rýchlo klesala. Maximálna sorpčná kapacita je 100 mg Cs^+ na 1 g impregnovaného sorbentu. Sledoval sa vplyv pH na sorpciu, pH sa menilo v širokom rozsahu (0-10). Zistilo sa, že pripravený biosorbent má vysokú sorpčnú schopnosť pre testovaný rádionuklid takmer v celom testovanom rozsahu pH (1-9). Testovalo sa prostredie sorbcie ^{137}Cs na biosorbent(HCl a HNO_3) s rôznou koncentráciou. V testovanom rozsahu (0,01 – 4) $mol.dm^{-3}$ HNO_3 a (0,01- 9) $mol.dm^{-3}$ HCl predstavovalo percento sorbcie ^{137}Cs na biosorbente (80 - 100) %. Pri testovaní zásaditých roztokov upravených s (1-5) $mol.dm^{-3}$ NaOH percento sorbcie ^{137}Cs kleslo pod hodnotu 70 % . V ďalšej časti práce sa sledovala závislosť

iónovej sily (modelový roztok predstavoval $NaNO_3$ s rôznou koncentráciou a pH) na sorpciu ^{137}Cs. % sorpcie cézia predstvuje 100 % pri vysokej iónovej sile roztoku, sorbuje až do koncentrácii 5 mol·dm^{-3} $NaNO_3$. Na modelových roztokoch bol sledovaný vplyv konkurenčných iónov Na^+ a K^+ na sorbciu ^{137}Cs. V prípade vplyvu K^+, výťažky sorpcie neklesli v testovanej oblasti (0,1- 17) g Cs^+ pod 100 %, v prípade Na^+ došlo k zníženiu % sorpcie cézia až pri použití 7 g Na^+ . Ako ďalšie konkurenčné ióny sa testoval vplyv Ca^{2+} v testovanom rozsahu (0,1 – 3) g a Mg^{2+} v testovanom rozsahu (0,2 – 2) g , v oboch prípadoch výťažky sorpcie ^{137}Cs na biosorbente neklesli pod 100 %.

Záver

V práci bol pripravený a následne testovaný impregnovaný biosorbent z drevokaznej huby. ^{137}Cs vykazuje vysokú selektivitu v širokom rozsahu pH (1-9), rovnako tak možnosť použitia v kyslých roztokov. Vpráci bola stanovená maximálna sorpčná kapacita pre stabilný nosič Cs^+ na 1 g sorbentu bola 100 mg. Testovaný vplyv iónovej sily na možnosť sorpcie ^{137}Cs potvrdila sa vysoká schopnosť sorpcie až do koncentrácie 5 mol.dm^{-3}. Pri sledovaní vplyvu konkurenčných iónov Na^+, K^+, Ca^+ a Mg^{2+}, zistilo sa, že testované katióny nemajú vplyv na sorpciu ^{137}Cs. Biosorbent sa aplikuje na zakoncentrovanie ^{137}Cs z reálnych vzoriek vôd.

Poďakovanie

Moje poďakovanie patrí prof. RNDr. Ľubomírovi Mátelovi, CSc. za cene rady, informácie a odbornú pomoc pri optimalizácii vhodného postupu modifikácie prírodného materiálu – húb a v neposlednom rade rade doc. RNDr. Silvii Dulanskej, PhD. za odborné rady a pomoc pri realizácii experimentu.

Práca bola financovaná z Gratu UK/119/2016 Prírodné biosorbenty pre separácie rádionuklidov.

Literatúra

[1] Wang, J.; Chen, C. Biotechnol. Adv. **2009**, 27, 195-226

[2] Vijayaraghavan, K. ; Yun, Y-S. Biotechnol. Adv. **2008**, 26, 226-291

[3] YI,T. Int. J. Mol. Sci. **2013**,ISSN 1422-0067

SEKVENČNÉ STANOVENIE VYBRANÝCH RÁDIONUKLIDOV VO VZORKÁCH RÁDIOAKTÍVNYCH KONCENTRÁTOV

Veronika Silliková, Silvia Dulanská

Univerzita Komenského, Prírodovedecká fakulta, Katedra jadrovej chémie, Ilkovičova 6, Mlynská dolina, 842 15 Bratislava, Slovenská republika

sillikova2@uniba.sk

Úvod

Pre stanovenie neaktinoidových rádionuklidov, bolo publikovaných niekoľko metód. Napríklad Lee a kol. [1] systemizovali jednoduchý a rýchly separačný proces pre stanovenie ^{99}Tc, ^{90}Sr, ^{94}Nb, ^{55}Fe a ^{59,63}Ni v nízkych a stredne aktívnych rádioaktívnych odpadoch. Postup zahŕňal zrážanie, aniónovú výmenu a extrakčnú chromatografiu. Príspevok opisuje novú metódu pre sekvenčné separovanie ^{99}Tc a ^{126}Sn pomocou kation výmenného a anión výmenného resinu zo vzoriek koncentrátov z JE Mochovce. ^{99}Tc a ^{126}Sn patria do skupiny 19 limitovaných rádionuklidov pre dlhodobé skladovanie na republikovom úložisko v Mochovciach na Slovensku a preto je nevyhnutné stanoviť ich aktivitu.

Experimentálna časť

V práci bol použitý kation výmenný resin (H^+ forma, 50 W x 8, 100 až 200 mesh) a Anión výmenný resin (chloridová forma, 1 × 8, 100-200 mesh), ktoré boli dodané výrobcom Eichrom Technologies, Inc. V prvom kroku práce sa testoval vplyv koncentrácie kyseliny chlorovodíkovej na separáciu ^{113}Sn.

Ďalším krokom bola optimalizácia separačnej metódy na anión výmennom sorbente. Do modelovej boli pridané stopovacie rádionuklidy^{113}Sn a ^{99}Tc^{m}. Každá frakcia sa merala na HPGe detektore pre stanovenie výťažku separácie.

V závere práce sa metóda aplikovala na kvapalné vzorky rádioaktívnych koncentrátov z JE Mochovce. Vzorky sa naniesli po úprave koncentrácie na kation výmenný sorbent z dôvodu odstránenia prítomných interferentov ^{60}Co a ^{137}Cs. Pretečená frakcia sa naniesla na anión výmenný sorbent a po premytí kolóny boli vybrané rádionuklidy postupne eluované. ^{126}Sn bol eluovaný s 2 mol · dm^{-3} HNO_3 a ^{99}Tc s 12 mol · dm^{-3} HNO_3.

Eluované frakcie boli merané na HPGe gama detektore pre stanovenie výťažku, cín bol meraný pri energii 391,6 keV Aktivita ^{126}Sn bola stanovená meraním gama aktivity dcérskeho produktu ^{126}Sb^{m} v rádioaktívnej rovnováhe pri energiách 666,3 keV a 695 keV po dobu 60000 s. Finálne frakcie technécia boli merané pre stanovenie výťažkov ^{99}Tc^{m} pri energií 140 keV. Technécium bolo merané po týždni na kvapalinovom scintilačnom detektore TRI-CARB 3100 TR (Perkin Elmer) po pridaní 15 ml scintilačného roztoku Ultima Gold AB.

Výsledky a diskusia

Objemové aktivity ^{99}Tc v analyzovaných vzorkách koncentrátov sa pohybovali v rozmedzí (3,17 – 5,9) Bq · dm^{-3} a výťažky sa pohybovali v rozmedzí (70 – 89) %. Pri analýze ^{126}Sn objemová aktivita bola v každom prípade menšia ako minimálna detegovateľná aktivita a výťažky sa pohybovali v rozmedzí (66 - 83) %.

Záver

V práci bola vyvinutá nová rádioanalytická metóda sekvenčného stanovenia. Hlavnou výhodou tejto metódy je zníženie doby potrebnej na separáciu rádionuklidov a použitie jednej kolóny pre stanovenie týchto rádionuklidov.

Zoznam literatúry

[1] Lee C. H., Lee M. H., Han S. H., et al. Sequential separation of ^{99}Tc, ^{94}Nb, ^{55}Fe, ^{90}Sr and $^{59/63}$Ni from radioactive wastes. J. Radioanal. Nucl. Chem. 2011, 288, 319-325

Analytické separačné metódy

ORGANICKÉ SLOUČENINY CÍNU V ŽIVOTNÍM PROSTŘEDÍ A MOŽNOST JEJICH STANOVENÍ

Bc. Jakub Fojt

Vysoké učení technické v Brně, Fakulta chemická, Purkyňova 464/118, 612 00 Brno

xcfojt@fch.vut.cz

Úvod

K historicky první syntéze organické sloučeniny cínu (diethylcíndijodidu) došlo náhodně při pokusech s organickými sloučeninami zinku. I přes objev Grignardovy reakce, která výrazně zjednodušila přípravu těchto sloučenin, byly organické sloučeniny cínu (OTC, organotin compounds) považovány za chemickou kuriozitu bez nějakého praktického využití. Teprve s rozvojem průmyslu polymerů ve 40. letech 20. století, kdy se tyto sloučeniny začaly uplatňovat jako aditiva do polymerů, dochází k jejich průmyslové výrobě. Díky neustále se zvyšující výrobě plastů a objevování dalšího využití se staly OTC nejvíce průmyslově vyráběnými organokovovými sloučeninami na světě. Ke zvýšení celosvětové produkce pomohlo i odhalení jejich biocidních účinků, díky kterým byly používány jako pesticidy především jako aktivní složka do antifoulingových barev na trupy lodí [1].

Se zvyšující se produkcí OTC rostl i jejich obsah ve všech složkách životního prostředí, což mělo negativní účinky na mnohé organismy. Nejcitlivějším organismem na negativní účinky OTC jsou vodní měkkýši, kteří i při vystavení subletální dávce vykazují patomorfologické změny na rozmnožovacím ústrojí a další příznaky endokrinní disrupce. Nejvyšších koncentrace OTC byly nalezeny v přístavních oblastech, kde docházelo k jejich uvolňování z antifoulingových nátěrů. Z tohoto důvodu jsou v mnohých zemích tyto barvy výrazně omezovány anebo přímo zakázány. Zdrojem OTC pro lidské tělo jsou nejen vodní organismy, ale také pitná voda, ve které jsou tyto sloučeniny vyluhovány z PVC potrubí, či obaly a domácí potřeby, ve kterých jsou tyto sloučeniny obsaženy jako aditiva [2].

Právě zvyšující se koncentrace těchto látek v životním prostředí a možnost ohrožení lidského zdraví vyvolaly potřebu vytvoření nových metod stanovení OTC sloučenin. V současné vědecké literatuře je popsáno stanovení pomocí vysokoúčinné kapalinové chromatografie, plynové chromatografie, hmotnostní spektrometrie a kapilární zónové elektroforézy. Tato práce se zabývá optimalizací metody kapalinové zónové elektroforézy pro stanovení trimethylcínchloridu.

Teoretická část

K analýze byl použit přístroj Agilent CE s DAD. Parametry kapiláry (křemenná kapilára s vnitřním průměrem 75 μm, celkovou délkou 60 cm a efektivní délkou 53 cm) a základní elektrolyt (roztok pyridinu o koncentraci 5 mmol·dm^{-3}, pH 2,64) byly zvoleny podle metody pro stanovení jiných OTC analytů dle [3]. K detekci byla použita nepřímá UV detekce. Při výběru vhodných vlnových délek k detekci byla nejdříve změřena absorpční spektra základního elektrolytu a trimethylcínchloridu. Pro nepřímou UV detekci byly zvoleny vlnové délky 205 nm a 254 nm. Vlnová délka 254 nm je nejvhodnější neboť absorbance základního elektrolytu dosahuje maxima. Vlnová délka 205 nm, při níž absorbuje UV záření i trimethylcínchlorid, je použita jako paralelní kontrolní měření.

Tvar a velikost píků ovlivňují mimo jiné parametry dávkování. Pro tuto metodu bylo vyzkoušeno dávkování tlakem a elektrokineticky. Nejlepšího tvaru píků bylo dosaženo při použití dávkování s přetlakem 5 kPa po dobu 10 sekund. Optimalizovaným parametrem bylo rovněž napětí. Velikost vkládaného napětí nepřímo závisí na migračním čase. Při použití pracovního napětí 28 kV se negativní pík analytu objevil do 5 minut.

Závěr

Aplikováním výše uvedených parametrů na standardní roztoky trimethylcínchloridu s koncentracemi v rozmezí 0,5 mmol·dm^{-3} až 5 mmol·dm^{-3} s krokem 0,5 mmol·dm^{-3} bylo získáno 10 bodů kalibrační křivky. Dle předpokladu je citlivost metody při detekci vlnovou délkou 254 nm větší než při 205 nm. V budoucnu bude metoda rozšířena i na další analyty ze skupiny OTC. Aby byla zde předložená metoda konkurenceschopná ostatním analytickým metodám, bude nezbytné v dalším výzkumu vyvinout vhodný způsob prekoncentrace. Výhody této metody vůči dalším analytickým metodám je pak především rychlost a nižší cena analýzy.

Literatura

[1] HOCH, M. Organotin compounds in the environment — an overview. *Applied Geochemistry*. 2001, **16**(7-8), 719-743. DOI: 10.1016/S0883-2927(00)00067-6. ISSN 08832927. Dostupné také z: http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0883292700000676

[2] DE CARVALHO OLIVEIRA, Regina a Ricardo Erthal SANTELLI. Occurrence and chemical speciation analysis of organotin compounds in the environment: A review. *Talanta*. 2010, **82**(1), 9-24. DOI: 10.1016/j.talanta.2010.04.046. ISSN 00399140. Dostupné také z: http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0039914010003036

[3] HAN, Feng, James L. FASCHING a Phyllis R. BROWN. Speciation of organotin compounds by capillary electrophoresis using indirect ultraviolet absorbance detection. *Journal of Chromatography B: Biomedical Sciences and Applications*. 1995,**669**(1), 103-112. DOI: 10.1016/0378-4347(95)00122-Y. ISSN 03784347. Dostupné také z: http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/037843479500122Y

STANOVENÍ ANTIBIOTIK V ODPADNÍCH VODÁCH

Bc. Petra Suková, prof. RNDr. Milada Vávrová, CSc.

Vysoké učení technické v Brně, Fakulta chemická, Purkyňova 464/118, 610 00 Brno

xcsukova@fch.vutbr.cz

Úvod

Antibiotika představují velkou skupinu léčivých látek používaných k prevenci a terapii infekčních a parazitárních chorob v humánní i veterinární medicíně. Antibiotika jsou, a to společně s antimykotiky a antimikrobními chemoterapeutiky, látkami prioritně používanými k potlačení již vzniklé infekce probíhající v organismu. Jedná se o látky, které jsou produkovány v průběhu metabolismu mikroorganismů a svým specifickým účinkem zasahují do růstu jiných mikroorganismů způsobujících infekci v hostitelském organismu. Vzhledem k tomu, že antibiotika jsou v současnosti široce využívaná léčiva, je naprosto nezbytné, aby u každého druhu antibiotik byla známá jeho charakteristika a vlastnosti, tj. především mechanismus a citlivost působení, nežádoucí účinky a jeho farmakokinetika. Důležité je rovněž dodržovat pravidla jejich aplikace, protože nesprávné dávkování a užívání antibiotik může vést k vytvoření rezistence bakterií vůči danému druhu antibiotik [1].

Po vyloučení z organismu se léčiva v nezměněné nebo metabolicky transformované podobě spolu s odpadními vodami dostávají na čistírnu odpadních vod (ČOV). Zde však nejsou čistírenskými procesy léčiva odstraněna z odpadní vody dokonale, což má za následek, že mohou pronikat prostřednictvím vyčištěné vody do dalších složek životního prostředí, a to zejména do povrchové vody a půdy, kde mohou negativně působit na organismy zde žijící.

Ze skupiny antibiotik byla diskutována aminopenicilinová antibiotika, zejména ampicilin a amoxicilin, které jsou v dnešní době nejčastěji předepisovanými antibiotiky, a to jak v České republice, tak také ve světě. Antibakteriální účinek těchto antibiotik spočívá v inhibici syntézy buněčné stěny citlivých druhů bakterií a jsou vhodné především k léčbě středně těžkých až těžkých infekcí [2].

Experimentální část

K určení míry kontaminace odpadní vody rezidui aminopenicilinových antibiotik bylo nutné nejprve vybrat a optimalizovat vhodnou preanalytickou a analytickou metodu pro stanovení vybraných antibiotik. Pro izolaci analytů z matrice vzorků odpadních vod byla zvolena extrakce tuhou fází (SPE), pro kterou byly použity extrakční kolonky Supelclean^{TM} ENVI^{TM}-18 1 000 mg/6 ml. Pro finální analýzu antibiotik, zahrnující jejich identifikaci a kvantifikaci, byla použita metoda ultra-vysokoúčinné kapalinové chromatografie s UV-VIS detekcí s diodovým polem (UHPLC/DAD) a také metoda kapalinové chromatografie s hmotnostně spektrometrickou detekcí, a to za použití elektrospreje jako ionizační techniky a sférické iontové pasti jako analyzátoru (HPLC/ESI-MS). Pro UHPLC/DAD analýzu byl použit ultra-vysokoúčinný kapalinový chromatograf Agilent 1 290 Infinity; k samotné separaci docházelo na koloně ZORBAX Eclipse Plus C18 o rozměrech 100×2,1 mm s velikostí částic 1,8 µm. Analýza HPLC/ESI-MS byla prováděna na kapalinovém chromatografu Agilent 1 100 Series, k separaci docházelo na koloně KINETEX C18 o rozměrech 150×3 mm s velikostí částic 2,6 µm.

Sledovaným analytem izolovaným z reálných vzorků odpadní vody byl na základě optimalizace analytických technik především ampicilin, protože pro amoxicilin nebylo dosaženo uspokojivé

výtěžnosti SPE extrakce. Výtěžnost SPE extrakce ampicilinu na kolonkách Supelclean™ ENVI™-18 dosahovala necelých 85 %. Stanovený limit detekce ampicilinu pro metodu UHPLC/DAD měl hodnotu 0,196 4 μg/ml a pro metodu HPLC/ESI-MS 0,031 8 μg/ml.

Výsledky a diskuze

Analýza odpadní vody byla prováděna po čtyři dny z přítoku a odtoku ČOV Brno-Modřice a ČOV situované v areálu Veterinární a farmaceutické univerzity Brno.

Metodou UHPLC/DAD byl ampicilin detekován v každém vzorku odpadní vody, a to jak na přítoku, tak také na odtoku v poměrně vysokých koncentracích. Stanovené koncentrace se však řádově liší od publikovaných výsledků environmentálních analýz zaměřených na residua antibiotik v odpadních vodách uvedených v literatuře (jednotky až desítky μg/l) [2; 3]. Také účinnost eliminace ampicilinu z odpadní vody není na základě dosažených výsledků provedené analýzy příliš vysoká, protože rovněž na odtoku z ČOV byly vždy detekovány vysoké koncentrace ampicilinu, v jednotkách mg/l.

Metodou HPLC/ESI-MS byl ampicilin rovněž detekován v každém vzorku odpadní vody, a to jak na přítoku, tak také na odtoku. Tato metoda je však výrazně selektivnější a na základě separace poměru *m/z* hmoty 350,1 pro ampicilin bylo dosaženo výrazně nižších a reálnějších koncentrací, než tomu bylo v případě použití metody UHPLC/DAD. Zjištěné koncentrace jsou však ve srovnání s odbornou literaturou stále velice vysoké [2; 3].

Závěr

Množství ampicilinu zjištěné na přítoku na ČOV Brno Modřice bylo v porovnání s ČOV VFU Brno vyšší, avšak v žádném případě nedošlo ve sledovaném období k překročení koncentrace 200 μg/l. Na ČOV VFU Brno se koncentrace ampicilinu na přítoku pohybovala v desítkách μg/l. Na odtocích z obou sledovaných ČOV byly koncentrace ampicilinu srovnatelné a v žádném případě nedošlo k překročení hodnoty 20 μg/l. Ke správnějším a selektivnějším výsledkům by bylo vhodné použít tandemovou techniku MS^2, avšak tato metoda by vyžadovala další časově náročnější optimalizaci a nebyla cílem této práce.

Vzhledem k tomu, že po přeměření roztoku standardu ampicilinu metodou UHPLC, a to po 14 dnech od jeho naředění byl prokázán jeho částečný rozklad, lze v reálných vzorcích odpadní vody navíc očekávat i přítomnost jeho degradačních produktů a fragmentů. To však neznamená, že tyto produkty, případně fragmenty antibiotik, nemají negativní dopad na ekosystém.

Poděkování

Práce vznikla za finančního přispění projektu specifického výzkumu MŠMT, č. FCH-S-16-3364 „Kontaminace životního prostředí kontaminanty na bázi anorganických a organických sloučenin.“

Literatura

[1] HAMPL, František a Jaroslav PALEČEK. **2002**. Farmakochemie. 1. vyd. Praha: VŠCHT, 413 s. ISBN 80-708-0495-5.

[2] LARA, Francisco J., Monsalud DEL OLMO-IRUELA, Carmen CRUCES-BLANCO, Carolina QUESADA-MOLINA a Ana M. GARCÍA-CAMPAÑA. Advances in the determination of β-lactam antibiotics by liquid chromatography. TrAC Trends in Analytical Chemistry. **2012**, 38, 52-66.

[3] GROS, Meritxell, Sara RODRÍGUEZ-MOZAZ a Damià BARCELÓ. Rapid analysis of multiclass antibiotic residues and some of their metabolites in hospital, urban wastewater and river water by ultra-high-performance liquid chromatography coupled to quadrupolelinear ion trap tandem mass spectrometry. Journal of Chromatography A. **2013**, 1292, 173-188.

INFLUENCE OF RELEVANT PARAMETERS ON THE RECOVERY OF PESTICIDES BY DISPERSIVE LIQUID-LIQUID MICROEXTRACTION FROM ALCOHOLIC BEVERAGES

Veronika Kráľová, Mária Andraščíková, Svetlana Hrouzková

Slovak University of Technology in Bratislava, Faculty of Chemical and Food Technology, Institute of Analytical Chemistry, Radlinského 9, 812 37 Bratislava, Slovak republic

xkralovav@stuba.sk

Introduction

Pesticides belong to the group of toxic chemicals, providing both helpful and harmful qualities for the mankind. Wide variety of environmental, food or beverage samples are being analyzed for the pesticide residues[1]. This study was focused on the beverage samples with alcohol content. The method used for the separation and isolation of the residues of pesticides in the mentioned samples was the dispersive liquid-liquid microextraction known as DLLME. The advantages of the DLLME method are the simple operation and little operation time consumption which increase the efficiency of this procedure, and also its environmental friendliness due to the use of significantly small volumes of the organic solvents[2].

The objectives of this research were to sum up an overview of DLLME methods and variations used for the sample pretreatment for pesticide residue determination in beverage samples, next to select most convenient experimental parameters of performed DLLME for the extraction of pesticides in model alcohol containing samples, and finally to study the recovery of selected pesticides depending on different alcohol content in model samples.

Experimental part

Chemicals used for the analyte containing model samples were the pesticide standards obtained from different sources with over 95 % purity, tetrachloroethane, chloroform and carbon tetrachloride as the tested extractive solvents, deionized water and the absolute ethanol. Pesticide standards have been properly weight, made into solutions of 1 mg/ml concentration with ethanol or toluene as solvents, using ultrasound for faster dissolving. Solution of mixture of pesticides` standards at the concentration 20 µg/l in ethanol was prepared from individual standards` solutions, later diluted as needed. The DLLME procedure was performed as follows: the model mixture was prepared injecting with ethanol containing model sample of 1 ml, tetrachloroethane of 80 µl and deionized water of 1.5 ml into the centrifugation tube. This mixture went through vortex set to 1800 rpm for 3 min, then through centrifugation set to 4000 rpm for 2 min. The sedimented phase of 75 µl was then transferred into a vial for further analysis.

The recovery study required preparation of fortified samples and matrix-matched standards. Fortified samples consisted of 925 µl of ethanol, 50 µl of mixture of studied pesticides, 25 µl of internal standard, 80 µl of tetrachloroethane and 1.5 ml of deionized water, afterwards vortex at 1800 rpm for 3 min and centrifugation at 4000 rpm for 2 min were performed. Matrix-matched standards prepared in 5 times higher quantities of the model sample, extractive solvent and water went through the same conditions of vortex and centrifugation, then the DLLME extract of 463 µl

was spiked with 25 µl of pesticides` mixture solution and 12.5 µl of internal standard. Analytical technique coupled to detection system for the study of pesticides recoveries was gas chromatography – mass spectrometry (GC-MS), with helium used as the carrier gas.

Results and discussion

Selection of 9 pesticides was made for the study which presence is expected in the fruit spirits due to their use in agriculture.

The influence of the extractive solvent used for DLLME on the pesticide recoveries was the first DLLME parameter studied. Out of three extractive solvents- carbon tetrachloride, chloroform and tetrachloroethane (TCE), TCE provided highest extraction efficiency in the optimum range of 70-120 % for the majority of studied pesticides. Next, evaluation of the extractive solvent volume on the extraction efficiency was studied at three different volumes of TCE- 60, 80 and 100 µl with 80 µl of TCE considered most suitable. The effect of the alcohol content in the sample on the pesticide recoveries was studied at 35, 40, 45 and 52 % of alcohol content in the model sample. Pesticide free matrix was used to evaluate the extraction recovery of pesticides at two concentration levels 50 and 100 µg/l. The lower concentration level of pesticides in the sample was found to be too low to provide sufficient results and in evaluation of the higher concentration level most of the pesticides recoveries showed suitable results in the 70-120 % interval except Pyridaben and Deltamethrin.

Conclusion

The selection of relevant parameters on the extraction recovery of selected pesticides by dispersive liquid-liquid microextraction in alcoholic beverages was realized. The selected parameters were the following: 80 µl of TCE used as the type and volume of the extractive solvent. The influence of alcohol content in the sample was studied.

Acknowledgement
This work was supported by the Scientific Grant Agency of the Ministry of Education of the Slovak Republic and the Academy of Sciences (VEGA, project No. 1/0503/14).

References

[1] Andraščíková, M.; Matisová, E.; Hrouzková, S. Sep. Purif. Revs. 2015, 44, 1-18.
[2] Kráľová, V., Bachelors Thesis, Study of Influence of Selected Parameters on the Recovery of Pesticides by Dispersive Liquid-Liquid Microextraction from Liquid Samples with Some Content of Alcohol, Bratislava, **2016**.

TESTOVANIE VLASTNOSTÍ MAGNETICKÝCH POLYMÉROV S ODTLAČKOM MOLEKULY

Eva Brokešová, Andrea Machyňáková, Katarína Hroboňová

Slovenská technická univerzita v Bratislave, Fakulta chemickej a potravinárskej technológie, Radlinského 9, 812 37 Bratislava, Slovensko

evabrokesova@gmail.com

Úvod

Polyméry s odtlačkami molekúl (MIP) sú syntetické materiály, ktoré vo svojej štruktúre obsahujú dutiny s väzbovými miestami schopnými selektívne viazať cieľový analyt alebo skupinu analytov s podobnou molekulovou štruktúrou. Magnetické polyméry s odtlačkami molekúl (MMIP) sú pripravované na povrchu nosiča, ktorým je napr. Fe_3O_4. Výhodou takto pripravených sorbentov, v porovnaní s blokovou polymerizáciou, je rýchlejšia kinetika sorpcie, výrazne vyššia selektivita, väčší počet dostupných interakčných miest a rovnomerná zrnitosť častíc. Použitie MMIP spája výhody selektívnej extrakcie látok a jednoduché oddelenie sorbentu od roztoku pomocou externého magnetického poľa. [1,2]

Práca bola zameraná na prípravu a testovanie vlastností magnetických polymérov s odtlačkami molekuly kumarínu a 7-hydroxykumarínu.

Experimentálna časť

Magnetické polyméry s odtlačkami molekúl kumarínu a 7-hydroxykumarínu sa pripravili na povrchu Fe_3O_4 magnetických nanočastíc. Funkčným monomérom bola kyselina metakrylová, porogénom chloroform, sieťovacím činidlom etylénglykoldimetakrylát a iniciátorom polymerizácie bol azoisobutyronitril. Templát bol odstránený z polyméru extrakciou použitím zmesi metanol/kyselina octová. Magnetický polymér bez odtlačku molekuly sa pripravil rovnakým spôsobom ako polymér s odtlačkom molekuly, ale bez pridania templátu do polymerizačnej zmesi.

Extrakty rastlinných vzoriek sa analyzovali HPLC metódou. Na separáciu kumarínov sa použila stacionárna fáza LiChrosper®100 (4 x 250 mm I.D., 5 µm) a mobilnou fázou bola zmes 0.3 % kyselina octová/acetonitril (9/1, v/v) a 100 % acetonitril s gradientovou elúciou. Prietok mobilnej fázy bol 1 $ml.min^{-1}$. Na detekciu kumarínov sa použil spektrofotometrický detektor s diódovým poľom.

Výsledky a diskusia

Príprava MMIP zahŕňala prípravu nosiča – magnetitu (Fe_3O_4), modifikáciu jeho povrchu, polymerizáciu MIP nekovalentným spôsobom a extrakciu templátu z polyméru. Ako templáty sa použili kumarín a 7-hydroxykumarín.

Pripravené polyméry sa hodnotili na základe špecifickej sorpčnej kapacity, selektivity a kinetiky adsorpcie. Špecifická sorpčná kapacita pripravených polymérov sa zisťovala vsádzkovým spôsobom a zodpovedala množstvu naviazanej látky na polymér. Najvyššia hodnota špecifickej sorpčnej kapacity sa dosiahla pre látku 7-hydroxykumarín pre oba pripravené polyméry (pre MMIP-7-hydroxykumarín 74,5 µg/g a pre MMIP-kumarín 35,2 µg/g). Štúdiom selektivity sa zistilo, že pripravené polyméry pre templáty 7-hydroxykumarín a kumarín sú skupinovo-selektívne pre

testovanú skupinu látok (7-hydroxykumarín, kumarín, 7-metoxykumarín, 7-hydroxy-4-metylkumarín, 4-hydroxykumarín), pričom najvyššia hodnota selektivitného koeficientu sa dosiahla pre 7-hydroxykumarín. Na základe prešetrenia kinetiky adsorpcie polymérov sa zistilo, že čas potrebný pre maximálnu sorpciu molekúl templátov, alebo ich štruktúrnych analógov, bol 30 minút.

MMIP-7-hydroxykumarín sa použil ako selektívny sorbent pre magnetickú extrakciu kumarínov z rastlinných vzoriek.

Záver

Jednou z výhod magnetickej MIP extrakcie je jednoduchší spôsob oddelenia sorbentu od roztoku použitím magnetického poľa. MIP boli pripravené na povrchu Fe_3O_4 magnetických nanočastíc pre templáty zo skupiny kumarínov a testované z hľadiska sorpčnej kapacity, selektivity a kinetiky sorpcie. Z pripravených a testovaných MMIP vykazoval MMIP-7-hydroxykumarín lepšie sorpčné vlastnosti a bol použitý na extrakciu kumarínov z rastlinných vzoriek.

Poďakovanie
Práca vznikla s finančnou podporou grantu č. 1/0499/14 Vedeckej grantovej agentúry Ministerstva školstva Slovenskej republiky a Slovenskej akadémie vied.

Literatúra

[1] Kong, X., Gao, R., He, X., Chen, L., Zhang, Y. J. Chrom. A **2012**, 1245, 8-16.

[2] Machyňáková, A., Hroboňová, K. Chem. Listy **2016**, 110, 609-615.

MATRIX EFFECTS IN PLUM BRANDY ANALYSIS BY DISPERSIVE LIQUID LIQUID MICROEXTRACTION

Dušan Palacka, Alexandra Suranová, Silvia Zichová, Svetlana Hrouzková

Slovak University of Technology in Bratislava, Faculty of Chemical and Food Technology, Institute of Analytical Chemistry, Radlinského 9, 812 37 Bratislava, Slovak republic

xpalacka@stuba.sk

Matrix-induced chromatographic response enhancement or suppression is a phenomenon that causes overestimation of the analytes concentration, or excessively high recovery results, that arise from higher detector responses observed when a substance is injected in a matrix-modified standard solution (matrix-standard) compared to an injection in pure solvent or matrix-free standard solution[1]. The contribution is devoted to the evaluation of matrix effects observed in analysis of plum brandy by the method combined sample preparation by dispersive liquid-liquid microextraction (DLLME) with gas chromatography and mass spectrometric detection (GC-MS).

The most common strategies to compensate for the matrix effects in GC-MS include: use of isotopically labelled internal standards; method of standard addition; use of matrix-matched standards – standards with the same matrix composition as the analyzed samples; and use of analyte protectants (APs)[2]. Matrix-induced effects, such as signal enhancement or suppression, are ordinarily evaluated using the matrix factor (MF). The MF is calculated for each pesticide by comparing the analyte response in matrix-matched solution vs. the pesticide response obtained in pure solvent, according to the following equation:

$$MF = \left(\frac{response\ \ in\ \ matrix\text{–}matched\ \ solution}{response\ \ in\ \ solvent\ \ solution} - 1\right) \times\ \ 100\%$$

Exceeding the MF higher than 20% or smaller than −20% indicates the peak signal enhancing or suppressing due to the matrix effects in the calibration procedure[3].

The study showed no significant matrix effect for 20 pesticides, signal enhancement for 9 pesticides and signal suppression for 3 pesticides. It was concluded, that solving matrix effects is unavoidable and matrix-matched standard solutions will eliminate the matrix effects substantially.

Acknowledgement

This work was supported by the Scientific Grant Agency of the Ministry of Education of the Slovak Republic and the Academy of Sciences (VEGA, project No. 1/0503/14).

References

[1] Hajšlová, J., Čajka, T. Gas chromatography-mass spectrometry (GC-MS). In: Food Toxicants Analysis. Picó, Y. (Ed.), **2007**, ISBN: 978-0-444-52843-8, Elsevier, Oxford, UK, 419-473.
[2] Hrouzková, S., Matisová, E. Endocrine Disrupting Pesticides. In: Pesticide-Advances in Chemical and Botanical Pesticides 1st ed., **2012**, ISBN: 978-953-51-0680-7, Soundararajan R.P., Ed.; InTech, Rijeka, Croatia, 99-126.
[3] SANTE document. Guidance document on analytical quality control and method validation procedures for pe residues analysis in food and feed. **2015** Document No SANTE/11945/2015.

VÝŤAŽNOSTI PESTICÍDOV Z FARMACEUTICKÝCH PRODUKTOV DISPERZNOU MIKROEXTRAKCIOU KVAPALINA-KVAPALINA

Dominika Turková, Agneša Szarka, Svetlana Hrouzková

Ústav analytickej chémie, Fakulta chemickej a poravinárskej technológie STU v Bratislave, Radlinského 9, 812 37 Bratislava, Slovenská republika

xturkova@stuba.sk

Úvod

V súčasnosti sa v rámci analytických metód smeruje k zjednodušeniu a miniaturizácii metód na prípravu vzoriek a hlavne k zníženiu množstva použitých organických rozpúšťadiel. Jedným z riešení je uvedenie súboru metód označovaných ako mikroextrakcia kvapalina-kvapalina (LLME-liquid-liquid microextraction)[1]. Jednou z týchto metód je disperzná mikroextrakcia kvapalina-kvapalina (DLLME- dispersive liquid-liquid microextraction). DLLME je založená na tvorbe zakaleného roztoku, ktorý vzniká pri rýchlom injektovaní zmesi extrakčného činidla vo vhodnom pomere do roztoku vodnej vzorky. Vytvorí sa zakalená sústava obsahujúca malé kvapky extrakčného rozpúšťadla dokonale dispergované vo vodnej fáze, teda s veľkým styčným povrchom medzi extrakčným rozpúšťadlom a vodnou fázou. To spôsobuje rýchlejšiu extrakciu analytov. Jemné kvapky extrakčného rozpúšťadla vzniknuté po centrifugácii sa usadia na dno centrifugačnej skúmavky, extrakt sa odoberie do vialky a analyt sa deteguje analytickými technikami ako je plynová chromatografia v spojení s hmotnostným detektorom (GC-MS).

Medzi výhody DLLME patrí hlavne krátky extrakčný čas, nízka spotreba rozpúšťadiel, vysoké výťažnosti, nízka cena, vysoký predkoncentračný faktor a jednoduchosť prevádzky.

Práca sa sústreďuje na sledovanie výťažností pesticídov vo vzorkách nutraceutických kvapiek s určitým percentuálnym zastúpením etanolu s použitím DLLME a následným stanovením extrahovaných pesticídov metódou GC-MS.

Experimentálna časť

Analyzovali sa vzorky bylinkových nutraceutických preparátov, ktoré majú priaznivé účinky na trávenie a funkcie žlčníka. Kvapky obsahujú 10 %-ný výťažok zo zmesi bylín (mäta pieporná, list púpavy lekárskej, vňať čakanky obecnej, list ostružníka obecného, kvet mesiačika lekárskeho, koreň kurkumy dlhej, vňať repíku lekárskeho, vňať jablčníka obecného, koreň omanu pravého). Skúmali sa viaceré koncentrácie etanolu: 10 %, 20 %, 30 %, 40 %, 45 % a upravovali sa prídavkom etanolu alebo deionizovanej vody. Metódou DLLME sa vzorky upravovali nasledovne: do centrifugačnej skúmavky sa k 1 ml vzorky, ktorá obsahovala etanol, pridalo 80 µl tetrachlóretánu. Tetrachlóretán predstavuje extrakčné rozpúšťadlo. Zmes sa pretrepávala pri 1800 ot/min po dobu 3 minút a následne sa centrifugovala pri 4000 ot/min po dobu 2 minút. Analýza takto získaných extraktov sa vykonala pomocou GC-MS techniky s automatickým dávkovačom a injektorom s programovanou teplotou vyparovania s hmotnostným detektorom.

Výsledky a diskusia

Sledovali sa pesticídy, ktorých prítomnosť sa očakáva aj v nutraceutických kvapkách v podobe rezíduí, keďže sú bylinného pôvodu a počas pestovania boli ošetrované pesticídmi.

Na základe zvolených podmienok pre DLLME (1 ml vzorky, 80 µl tetrachlóretánu) sa pozorovali výťažnosti pre 42 rôznych pesticídov na koncentračnej hladine 10 µg/l pre vzorky s rôznym percentuálnym zastúpením etanolu.

Obsah pesticídov sa hodnotil metódou GC-MS. MS pracoval v režime skenovania (FS, full scan) a selektívneho monitorovania iónov (SIM, selected ion monitoring). Pre každý pesticíd sa určili tri ióny (1 kvantifikačný a 2 porovnávacie) a zoradili sa do SIM skupín. Výťažnosti sa porovnali na vytvorených grafoch v závislosti od obsahu alkoholu. Najlepšie výsledky sa dosiahli pre vzorky so 40 %-ným zastúpením alkoholu. Rozsah výťažností pesticídov tejto vzorky sa pohyboval v rozmedzí 52-122 %.

Pre 40 %-nú vzorku sme pri procese extrakcie pridali do centrifugačnej skúmavky aj 1,5 ml vody a porovnali výťažnosti so 40 %-nou vzorkou bez prídavku vody. Z výsledkov vyplýva, že sa vplyvom prídavku vody výťažnosti výrazne nezmenili.

Záver

Štúdia riešila vplyv obsahu alkoholu na výťažnosť pesticídov z farmaceutických bylinkových preparátov s určitým obsahom alkoholu metódou disperznej mikroextrakcie kvapalina-kvapalina s následnou GC-MS.

Poďakovanie
Práca bola podporovaná Vedeckou grantovou agentúrou MŠVV a SR a SAV (VEGA projekt č. 1/0503/14).

Literatúra

[1] Hrouzková, S.; Páleníková, A. *Present – Day Challenges in Isolation/Preconcentration and Determination of Endocrine Disrupting Pesticides by Chromatography Combines with Mass Spectrometry*, Endocine Disrupting Chemicals: occurence, Exposures and HealthRisks, S. Johnston (Editor), **2016**, pp. 1-60, NovaSciencePublishers, New York.

VLIV ANIONTŮ ZÁKLADNÍHO ELEKTROLYTU NA MARKERY ELEKTROOSMOTICKÉHO TOKU V KAPILÁRNÍ ELEKTROFORÉZE

Kateřina Čokrtová

Univerzita Karlova, Přírodovědecká fakulta, Katedra analytické chemie, Hlavova 2030, 128 43 Praha, Česká republika

katerina.cokrtova@seznam.cz

Úvod

Kapilární zónová elektroforéza je elektromigrační separační metoda, při níž se látky dělí na základě různé mobility v elektrickém poli. Mobilita látky závisí na její elektroforetické pohyblivosti a na elektroosmotickém toku kapaliny v kapiláře [1]. Elektroosmotický tok je důležitou veličinou, protože jeho hodnota je potřebná pro stanovení efektivní elektroforetické mobility látek. Nejčastějším způsobem měření elektroosmotického toku je přídavek elektricky neutrální látky do vzorku. Tento tzv. marker se pohybuje rychlostí odpovídající rychlosti elektroosmotického toku, kterou lze snadno zjistit z migračního času markeru. Je však známo, že i neutrální látka může získat elektroforetickou mobilitu díky interakcím se složkami základního elektrolytu. Tím může dojít k nepřesnému stanovení hodnoty rychlosti elektroosmotického toku [2].

Cílem práce bylo proměřit mobilitu několika běžně používaných markerů v základním elektrolytu obsahujícím různé anionty a hledat trendy, jejichž znalost by pomohla nalézt vhodné kombinace marker-anion, při kterých nedochází k chybám v měření.

Experimentální část

Měření byla prováděna na přístroji Agilent CE 1600, vnitřní průměr kapiláry 50 μm, celková délka kapiláry 80 cm, délka k detektoru 71,5 cm. Přístroj byl vybaven UV-Vis detektorem s diodovým polem. K vyhodnocení byly použity vlnové délky 200, 214 a 254 nm.

Základní elektrolyt byl připraven neutralizací kyseliny octové hydroxidem sodným pro získání pufru o pH = 4,5 a iontové síle 250 mM. Tento pufr byl s roztoky chloridu sodného, chloristanu sodného nebo síranu sodného (iontová síla 250 mM) míchán v poměru 1:4.

Před každým měřením byla kapilára promývána 5 minut 1M NaOH, 5 minut deionizovanou vodou a 2 minuty základním elektrolytem. Poté byl hydrodynamicky nadávkován vzorek (marker s thiomočovinou). Mezi konce kapiláry bylo vloženo napětí 15 kV po dobu 60 minut. Poté byl dávkován referentní vzorek thiomočoviny. Na závěr byl systém mobilizován tlakem 5 kPa.

Výsledky a diskuze

Byla proměřena mobilita osmi markerů v čistém základním elektrolytu a v základním elektrolytu obsahujícím sůl zkoumaného aniontu. Jako základní elektrolyt byl použit acetátový pufr o nízkém pH pro potlačení elektroosmotického toku.

Zkoumanými markery byly: formamid, *N*-methylformamid, *N*,*N*-dimethylformamid, akrylamid, *N*,*N*-dimethylakrylamid, *N*-methylacetamid, mesityloxid, dimethylsulfoxid. Z migračního času markeru a thiomočoviny byla spočítána relativní mobilita markeru.

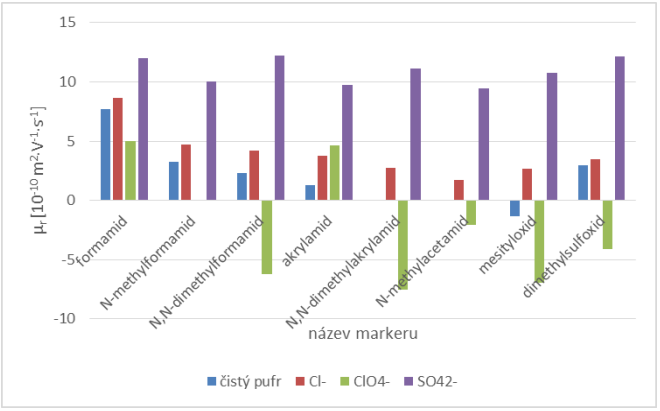
Z výsledků uvedených v Tabulce 1 a na Obrázku 1 je patrné, že relativní mobility markerů se v závislosti na aniontu přítomném v základním elektrolytu velmi liší. Markery elektroosmotického toku tedy interagují s anionty v různé míře. U některých markerů byla hodnota relativní mobility

neměřitelná kvůli nízkému rozlišení píků. Vysoké hodnoty relativních mobilit vykazuje formamid. Nízkou relativní mobilitu vykazují všechny markery v kombinaci s chloristanovým aniontem. *N,N*-dimethylformamid, *N,N*-dimethylakrylamid, *N*-methylacetamid, mesityloxid a dimethylsulfoxid dokonce vykazují mobilitu zápornou. Nejvýraznějším pozorovatelným trendem je vliv míry methylace amidového dusíku na mobility markerů v přítomnosti chloristanu. Nemethylované amidy vykazují vysokou mobilitu, jednou methylované amidy mají mobilitu blízkou nule, dvakrát methylované vykazují vysokou zápornou hodnotu.

Tab. 1 Hodnoty relativních mobilit markerů v kombinaci se všemi anionty (medián ± směrodatná odchylka).

	μ_r [10^{-10} $m^2 \cdot V^{-1} \cdot s^{-1}$]			
	čistý pufr	**Cl^-**	**ClO_4^-**	**SO_4^{2-}**
formamid	7,73±0,07	8,68±0,33	4,98±0,20	12,03±0,34
***N*-methylformamid**	3,24±0,04	4,75±0,32	<NR	10,04±0,52
***N,N*-dimethylformamid**	2,31±0,03	4,18±0,22	-6,19±0,18	12,25±0,14
akrylamid	1,30±0,03	3,78±0,03	4,67±0,08	9,77±0,17
***N,N*-dimethylakrylamid**	<NR	2,73±0,01	-7,53±0,06	11,12±0,27
***N*-methylacetamid**	<NR	1,74±0,08	-2,06±0,09	9,49±0,14
mesityloxid	-1,31±0,01	2,65±0,05	-6,92±0,07	10,8±0,12
dimethylsulfoxid	3,00±0,06	3,45±0,16	-4,13±0,05	12,13±0,15

*<NR= hodnoty byly neměřitelné kvůli nízkému rozlišení píků



Obr. 1 Hodnoty relativních mobilit markerů s využitím thiomočoviny jako referentního markeru.

Závěr

Byly změřeny mobility běžně používaných markerů v základních elektrolytech obsahujících různé anionty. Byly pozorovány některé trendy, z nichž nejvýraznější je vliv methylace amidových markerů na mobilitu v přítomnosti chloristanu, která s rostoucím stupněm methylace přechází z kladných hodnot do záporných.

Literatura

[1] Kašička, V. Chemické listy **1997**, 91, 320-329.
[2] Koval, D.; Kasicka, V.; Zuskova, I. Electrophoresis **2005**, 26, 3221-3231.

Vliv draselných kationtů na základní linii v kapilární elektroforéze

Tereza Kolečkářová

Univerzita Karlova, Přírodovědecká fakulta, Albertov 6, Praha 2, 128 43

kolete@seznam.cz

Úvod

Při studii elektroforetických mobilit markerů elektroosmotického toku v různých separačních pufrech [1] byla při použití draselného pufru pozorována nestabilita na základní linii elektroferogramu, která při vyšších koncentracích pufru znemožňovala odečtení výsledků.

Cílem práce je zjistit, zda je tento jev specifický pro draselné ionty nebo zda se může projevovat i u jiných iontů a je spojen například s jejich spektrometrickými vlastnostmi či jejich vodivostí.

Experimentální část

Měření probíhalo na elektroforéze Agilent Technologies CE 7100 v křemenné kapiláře o vnitřním průměru 50 μm, délce 50,0 cm a efektivní délce 41,5 cm. Teplota kazety s kapilárou byla udržována na 25 °C. Byl použit spektrometrický detektor s diodovým polem a data se zaznamenávala při vlnové délce 200 nm. Základní elektrolyt byl připraven z 0,59M octové kyseliny titrací příslušným hydroxidem na pH 4,5.

Před každou sadou měření byla kapilára promyta 1M NaOH po dobu 10 min a následně deionizovanou vodou po dobu 5 min. Před každým jednotlivým měřením byla kapilára promyta separačním pufrem po dobu 2 min. Při samotném měření bylo na prvních pět minut aplikováno napětí (0-15 kV) a po páté minutě tlak 5 kPa na vstupním konci kapiláry. Před spuštěním napětí byla nadávkována thiomočovina jako marker elektroosmotického toku tlakem 5 kPa po dobu 3s.

Míra nestability základní linie byla vyjádřena jako směrodatná odchylka signálu detektoru v časovém rozmezí 0-5 min (aplikace napětí) a 5-12 min (mobilizace systému tlakem).

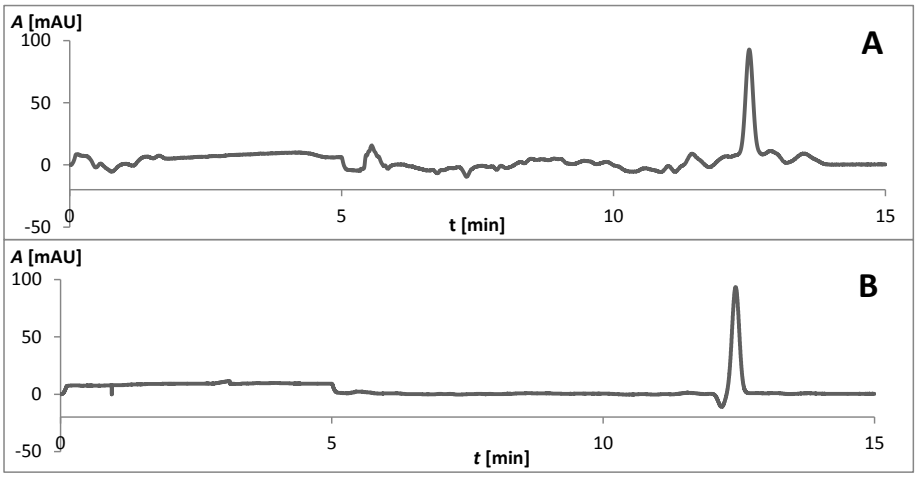
Výsledky a diskuze

Na obrázku 1 pozorujeme vysokou nestabilitu základní linie signálu pro draselný pufr ve srovnání se sodným pufrem. Nerovnosti jsou výraznější v intervalu 5-12 min, kdy je roztok v kapiláře mobilizován tlakem a prochází tak poměrně rychle detektorem. V intervalu 0-5 min, kdy je aplikováno napětí 15 kV, se pufr pohybuje kapilárou velmi pomalu, takže se nerovnosti příliš neprojevují.

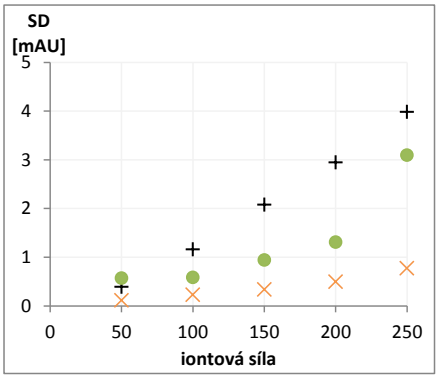
Větší nerovnosti v základní linii signálu draselného pufru by mohly být způsobeny spektrometrickými vlastnostmi kationtu, nicméně rozdílné vlastnosti draselného a sodného kationtu se nepodařilo prokázat, jejich změřená UV-VIS absorpční spektra jsou shodná.

Druhou možností je vznik nerovností vlivem přehřívání. Draselný pufr má vyšší vodivost než sodný, což by vedlo k většímu zahřívání roztoku v kapiláře a tudíž k nárůstu nerovností. Na obrázku 2 je vynesena míra nerovnosti vyjádřená jako směrodatná odchylka signálu proti iontové síle roztoku. Je zde viditelné, že s iontovou silou narůstají nerovnosti u všech kationtů, nicméně u draselného jsou znatelně vyšší. Pokud vyneseme závislost směrodatné odchylky signálu na konduktivitě roztoků jednotlivých iontových sil, obrázek 3, pozorujeme,

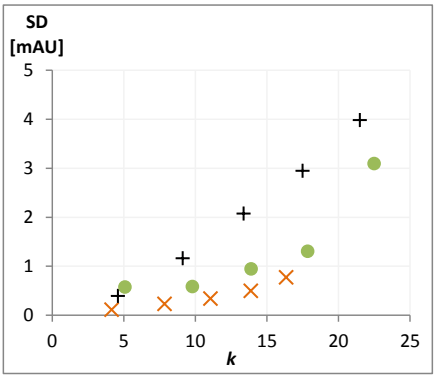
že nárůst nerovností pouze na konduktivitě nezávisí. Přestože amonný pufr má vyšší konduktivitu než draselný, nerovnosti jsou v jeho případě výrazně nižší. Vystupuje zde tedy ještě další dosud neznámý faktor.



Obrázek 1. (A) Elektroferogram draselného pufru. (B) Elektroferogram sodného pufru.



Obrázek 2. Graf závislosti směrodatné odchylky na iontové síle acetátového pufru pH 4,5 s draselným (+), sodným (×) a amonným (•) kationtem.



Obrázek 3. Graf závislosti směrodatné odchylky na konduktivitě acetátového pufru pH 4,5 s draselným (+), sodným (×) a amonným (•) kationtem.

Závěr

U všech zkoumaných kationtů bylo pozorováno zhoršení stability základní linie signálu s rostoucí iontovou silou, nejedná se tedy o jev výlučně spojený s draselnými ionty, ale stále je u nich nejvýraznější. Odlišné chování draselných iontů není spojeno se spektrometrickými vlastnostmi. Konduktivita hraje pouze menší roli.

Literatura

[1] Křížek T.; Kubíčková A.; Hladílková J.; Coufal P.; Heyda J.; Jungwirth P. Electrophoresis 2014, 35, 617-624

STANOVENIE VEKU ODTLAČKU PRSTA METÓDOU GC-MS

Žofia Szabóová [a] , Paulína Galbavá [a] , Ľudmila Gábrišová [b] , Jaroslav Blaško [a] , Róbert Kubinec [a]

[a] Univerzita Komenského, Prírodovedecká Fakulta, Chemický Ústav, Ilkovičova 6, 842 15, Bratislava, Slovenská republika,
[b] Slovenská Technická Univerzita, Strojnícka Fakulta, Ústav procesného inžinierstva, Vazovova 5, 82143, Bratislava, Slovenská republika

zofia.szaboova92@gmail.com

Úvod

Odtlačky prstov našli uplatnenie hlavne vo forenzných vedách, ale napriek vysokému verejnému záujmu a veľkému počtu štúdii je mnoho nepreskúmaných oblastí ako určenie veku odtlačkov, ktoré ešte potrebujú rozsiahly výskum.

Odtlačky majú komplexné zloženie. Obsahujú zložky pochádzajúce z ekrinných (potných) žliaz zahrňujúce vodu, anorganické soli (Na^+, K^+, NH_3, NH_4^+, Ca^{2+}, Mg^{2+}), kyselinu močovú, vitamíny, kreatinín, chloridy, polypeptidy, aminokyseliny, močovinu a iné komponenty [1]. Odtlačky prstov ďalej obsahujú aj zložky pochádzajúce z mazových žliaz ako glyceridy, cholesterol, ester cholesterolu, vosky, voskové estery a skvalén [2]. Na dlaniach a chodidlách sa mazové žľazy nenachádzajú, kožný maz sa do odtlačkov dostáva po kontakte s takou časťou tela (ramená, čelo, tvár, vlasy, hruď), kde sa maz vytvára [1]. V neposlednom rade odtlačky obsahujú zložky z epidermy, metabolity drog a liečiv, externé kontaminanty ako napr. nikotín, zvyšky jedla, kozmetiky a iné komponenty, ktorým je pôvodca odtlačku počas dňa vystavený [4,5,6]. Zloženie odtlačkov prstov je vysoko variabilné [3] a mení sa v dôsledku chemických, fyzikálnych a biologických procesov vrátane degradácie, sušenia, evaporácie, metabolizácie, migrácie, oxidácie a polymerizácie [1]. Najviac zastúpená látka v kožnom maze, využívaná pre zistenie veku odtlačku prsta je skvalén. Ten rýchlo podlieha degradácii, najmä ak je vystavený slnečnému žiareniu, kedy sa môže úplne rozložiť v priebehu dvoch týždňov [1]. Keďže každý jedinec má iné množstvo skvalénu, sledovanie kinetiky jeho rozkladu a monitorovanie množstva jeho oxidačných produktov vo vzorkách na určenie veku je nepostačujúce.

Cieľom práce bolo monitorovanie množstva vybraných stabilných nasýtených mastných kyselín (kys. palmitová a kys. stearová) vo vzorkách, ktoré sa porovnávali s obsahom skvalénu za účelom určenia veku odtlačku prsta na skle.

Experimentálna časť

Podmienkou pri odbere vzoriek bolo, aby si darcovia odtlačku pol hodinu pred odberom neumyli ruky. Prst sa odtlačil na hodinové sklíčko počas 10 sekúnd. Vzorky odtlačkov sa zo skla získavali extrakciou do dichlórmetánu, bázicky transesterifikovali metoxidom sodným a následne sa analyzovali plynovou chromatografiou s hmotnostno-spektrometrickým detektorom (GC-MS).

Výsledky a diskusia

Cieľom práce bolo vyvinúť novú extrakčnú techniku pre skvalén a matné kyseliny z odtlačkov prstov. Ako extrakčné činidlo sa použil dichlórmetán pre jeho dobré extrakčné schopnosti a rýchle odparenie sa zo vzoriek. Na úpravu vzoriek sa použila bázická transesterifikácia s 0,5 M metoxidom sodným v metanole. Po transesterifikácii a zakoncentrovaní sa vzorky odtlačkov analyzovali novo-

vyvinutou GC-MS metódou v SIM móde. V predloženej práci je popísaná kinetika oxidácie skvalénu pri rôznych experimentálnych podmienkach (tma, svetlo, 365 nm lampa), kde sa simulovali prirodzené podmienky expozície odtlačkov. V ďalšom kroku sa porovnávali čerstvé odtlačky extrahované zo skleneného povrchu a odtlačky vystavené dennému slnečnému žiareniu. Zakoncentrovaním a modifikáciou GC-MS metódy sa citlivosť analýzy zvýšila natoľko, že bolo možné analyzovať jeden odtlačok prsta. Využitím novo-vyvinutej analytickej metódy je možné detekovať skvalén a oxidačne stabilne nasýtené mastné kyseliny v čerstvých odtlačkoch a v odlačkoch vystavených slnečnému žiareniu. Z pomeru obsahu skvalénu a kyseliny stearovej je možné rozlíšiť vek dvoch odtlačkov a stanoviť dobu trvania expozície svetla na odtlačok prsta.

Záver

Predložená práca pojednáva o určovaní veku odtlačku prsta využitím metódy GC-MS. Novo vyvinutá metóda umožňuje monitorovanie organických zlúčenín v jednom odtlačku získaného zo skleneného povrchu a umožňuje sledovanie zmien v kompozícii organických látok vystavených niekoľko dni slnečnému dennému svetlu.

Poďakovanie

Tento príspevok vznikol s podporou Agentúry na podporu výskumu a vývoja projektom APVV-15-0466.

Literatúra

[1] Girod, A.; Ramotowski, R.; Weyermann, C. Forensic Sci. Int. **2012**, 223, 10-24.

[2] Croxton, R.; Baron, M.; Butler, D.; Kent, T.; Sears, V. Forensic Sci. Int**. 2010,** 199, 93–102.

[3] Girod, A.; Weyermann, C. Forensic Sci. Int. **2014**, 238, 68-82.

[4] West, M.; Went, M. Forensic Sci. Int. **2008,** 174 (1), 1–5.

[5] Szynkowska, M.; Czerski, K.; Rogowski, J.; Paryjczak, T.; Parczewski, A. Forensic Sci. Int. **2009**, 184, 1024–1026.

[6] Szynkowska, M.; Parczewski, A.; Rogowski, J.; Paryjczaka, T.; Parczewski, A. Surf. Interface Anal. **2010**, 42 (5), 393–397.

ANALÝZA POLÁRNYCH ORGANICKÝCH LÁTOK V CIGARETOVOM POPOLE POMOCOU GC-MS

PAULÍNA GALBAVÁ[a], ŽOFIA SZABÓOVÁ[a], VIKTÓRIA FERENCZY[a], ĽUDMILA GABRIŠOVÁ[b], JAROSLAV BLAŠKO[a],

[a] Univerzita Komenského, Prírodovedecká Fakulta, Chemický Ústav, Ilkovičova 6, 842 15, Bratislava, Slovenská republika,
[b] Slovenská Technická Univerzita, Strojnícka Fakulta, Ústav procesného inžinierstva, Vazovova 5, 82143, Bratislava, Slovenská republika

paulina.galbava@gmail.com

1. Úvod

Informácií o organických zlúčeninách v popole je stále málo. Medzi najviac popísané patria polychlórované dibenzodioxíny (PCDD) a polychlórované dibenzofurány (PCDF) v rôznych spálených zvyškoch odpadu [1]. Okrem týchto zložiek boli identifikované aj polycyklické aromatické uhľovodíky (PAH) [2], aromatické karboxylové kyseliny [3,4] a polychlórované bifenyly (PCB) [5]. Na stanovenie týchto látok sa používajú extrakčné techniky v spojení s chromatografickými metódami. Medzi najčastejšie používané patria Soxhletova extrakcia [6], superkritická fluidná extrakcia (SFE) a jednoduchá extrakcia rozpúšťadlom [7].

Len niekoľko štúdií sa zaoberá analýzou polárnych látok v popole. Analýza popola z tabaku má svoje špecifiká, z 3800 chemických látok si iba veľmi malá časť po spálení zachová svoju pôvodnú štruktúru. Z dôvodu veľmi nízkej koncentrácii sa látky, ktoré boli identifikované v tabaku sa nepodarilo stanoviť v popole.

2. Experimentálna časť

2.1 Chemikálie a derivatizácia

K 50 mg cigaretového popola (Marlboro Touch (Phillip Morris), L&M Red (Phillip Morris), Davidoff Gold (Imperial Tobacco)) sa pridalo 300 µl 1,1,1,3,3,3-hexametyldisilazánu (HMDS, Merck, Darmstadt, GER), 300 µl acetonitrilu (ACN, Merck, Darmstadt, GER) a 2 µl kyseliny trifluóroctovej (TFA, Fluorochem, Derbyshire, GBR). Vzorka sa zahrievala pri 50°C a miešala 30 minút na trepačke (Termal Shaker T-100C, Biosan). Po 30 minútach sme pridali 400 µl BSTFAa vzorkasa zahrievala pri 80°C a miešala na trepačke 30 minút. Následne sa vzorka zcentrifugovala (Labofuge 200, Heraeus) a odobral supernatant na analýzu.

2.2 Inštrumentálne vybavenie

Zložky v zmesi boli separované na plynovom chromatograme s hmotnostným detektorom (Agilent Technologies) na kolóne DB-5 MS, 30 m x 0,25 mm x 0,25 µm (Agilent Technologies). Dávkoval sa 1 µl derivatizovanej vzorky v splitless móde (2 min) do systému s konštantným tlakom 121 kPa a nosným plynom hélium, teplota injektora bola 280 °C Začiatočná teplota separácie bola 60°C (3 min), konečná teplota 280 °C a teplotný gradient 10 °C/min.

Výsledky a diskusia

Chromatografický záznam tabaku poskytuje veľké množstvo polárnych a nepolárnych látok. Naopak, chromatografický záznam popola neobsahuje látky z pôvodného zdroja. Derivatizovaná vzorka popola obsahovala nové látkyvznikajúce pri procese horenia, ktoré sú prítomné v stopovej koncentrácii.

Na základe nameraných hmotnostných spektier látok prítomných po priamej silanizácii popola, sa vybrali charakteristické ióny, ktoré sa používali pri analýze vzoriek popolov. Táto citlivá detekcia v SIM móde poskytuje aj vysokú selektivitu k jednotlivým zložkám popola a teda aj vysokú selektivitu na určenie pôvodu cigaretového popola.

Na chromatografických záznamoch popolov z rôznych druhov cigariet boli dostatočné rozdiely v obsahu látok, za základe ktorých možno rozlíšiť a jednoznačne identifikovať pôvod popola. Práca sa zamerala hlavne na látky, ktoré boli prítomné na danej koncentračnej úrovni iba v jednej vzorke popola. Jednotlivé unikátne zložky pre každú vzorku boli ocharakterizované chromatografickými údajmi (retenčný čas a pomer m/z) a stanovený ich pomerný obsah v rôznych popoloch. Podarilo sa tak určiť 4 charakteristické látky pre značku L&M , 6 látok pre Davidoff a v popole z cigariet Mars bolo nájdených 17 charakteristických látok.

Záver

Novo vyvinutá metóda na priamu silanizáciu neprchavých látok v cigaretovom popole je dvojkroková silanizácia s HMDS a BSTFA. Na základe GC-MS analýz sa potvrdilo, že zloženie popola je závislé od typu spaľovaného materiálu. Pomocou novo vyvinutej metódy sa sledovali zmeny v popole z troch rôznych druhov cigariet a identifikoval sa popol. Pri tejto metóde priamej silanizácie nie je potrebná extrakcia vzorky, čím sa skráti čas prípravy vzorky. Využitie tejto novej metódy je možná vo forenzných vedách pri určovaní pôvodu popola.

Poďakovanie

Tento príspevok vznikol s podporou Agentúry na podporu výskumu a vývoja projektom APVV-15-0466.

Literatúra

[1] Littarru, P., Vargiu, L.: J. Air & Waste Manage. Assoc. **2003**, 53, 914–917.

[2] Eiceman, G.A., Clement, R.E., Karasek, F.W.: Anal. Chem. **1979**, 51, 2343–2350.

[3] Akimoto, Y., Aoki, T., Nito, S., Inouye, Y.: Chemosphere. **1997a**, 34, 263–273.

[4] Akimoto, Y., Nito, S., Inouye, Y.: Chemosphere. **1997b**, 34, 251–261.

[5] Benfenati, E., Mariani, G., Fanelli, R., Zuccotti, S.: Chemosphere. **1991**, 22, 1045–1052.

[6] Pehlivan, M., Pehlivan, E.: J. Anal. Toxicol, **1994**, 18, 397–401.

[7] Onuska, F.I., Terry, K.A., Wilkinson, R.J.: J. High Resol. Chromatogr. **1993**, 16, 407–412.

ANALÝZA NÁPOJOV VYRÁBANÝCH Z HROZNA A POPÍSANIE KINETIKY REAKCII PRI ICH VÝROBE POMOCOU GC-MS

PAULÍNA GALBAVÁ[a], ŽOFIA SZABÓOVÁ[a], VIKTÓRIA FERENCZY[a], ĽUDMILA GABRIŠOVÁ[b], JAROSLAV BLAŠKO[a], RÓBERT KUBINEC

[a] Univerzita Komenského, Prírodovedecká Fakulta, Chemický Ústav, Ilkovičova 6, 842 15, Bratislava, Slovenská republika,
[b] Slovenská Technická Univerzita, Strojnícka Fakulta, Ústav procesného inžinierstva, Vazovova 5, 82143, Bratislava, Slovenská republika

paulina.galbava@gmail.com

Úvod

Víno a všetky nápoje vedúce k vínu sú vysoko komplexné matrice. Ich profil pozostáva z niekoľkých stoviek zlúčenín z rôznych chemických tried, so širokou škálou teplôt varu, polaritou, koncentráciou, atď. Detailný popis výroby vína je veľmi zložitý. Stále sledovanie zloženia vína, počas jeho výroby, si vyžaduje komplexnejšie a rýchlejšie analytické postupy. Cieľom práce je vývoj novej analytickej metódy na analýzu meniaceho sa chemického zloženia počas výroby vína, zahŕňajúcu čerstvú šťavu, mušt, rampáš a samotné víno.

Experimentálna časť

K 2 g vzorky (čerstvá hroznová šťava, burčiak, rampáš a víno) sa pridalo 300 µl 1,1,1,3,3,3-hexametyldisilazánu (HMDS, Merck, Darmstadt, GER), 300 µl acetonitrilu (ACN, Merck, Darmstadt, GER) a 2 µl kyseliny trifluóroctovej (TFA, Fluorochem, Derbyshire, GBR). Vzorka sa zahrievala pri 50°C a miešala 30 minút na trepačke (Termal Shaker T-100C, Biosan). Po 30 minútach sa pridalo 400 µl BSTFA a vzorka sa pri 80°C miešala na trepačke 30 minút. Následne sa vzorka priamo analyzovala plynovým chromatogramom s hmotnostným detektorom (Agilent Technologies) na kolóne DB-5 MS, 30 m x 0,25 mm x 0,25 µm (Agilent Technologies). Dávkoval sa 1 µl derivatizovanej vzorky v splitless móde (2 min) do systému s konštantným prietokom 1,2 ml/min nosného plynu hélia a teplotou injektora 280 °C. Začiatočná teplota separácie bola 60°C (3 min), konečná teplota 280 °C a teplotný gradient 10 °C/min. Detektor pracoval s EI ionizáciou 70 eV v móde scan v rozsahu 45-650 amu.

Výsledky a diskusia

Chromatografické záznamy vzoriek, získaných z vína a z procesu výroby vína, obsahujú niekoľko stoviek rôznych chemických látok. Počas procesu výroby sa koncentračné úrovne jednotlivých látok výrazne menia. Najvýraznejší pokles koncentrácie bol pozorovaný pri cukroch glukóze, fruktóze a sacharóze. Najrýchlejší pokles je zaznamenaný u sacharózy, následne u glukózy a najpomalší u fruktózy. Taktiež je možné pozorovať nárast niektorých látok, najmä organických kyselín, predovšetkým kyseliny octovej, mliečnej a jantárovej. Na chromatogramoch je možné pozorovať koncentračné zmeny látok s nízkym zastúpením ako aminov a iných nízko molekulových látok.

Záver

Novo vyvinutá metóda umožní sledovanie zmien koncentrácie chemických látok počas procesu výroby vína. Tieto získané informácie výrazne zvyšujú možnosť kontroly procesov výroby vína.

Poďakovanie

Tento príspevok vznikol s podporou Agentúry na podporu výskumu a vývoja projektom APVV-15-0466.

Literatúra

Ebeler, S.: Food Rev. Int, **2001**, 17 (1), 45 – 64.

Danilewicz, J. C.: J. Agric. Food Chem., **2014**, 62 (22), 5149–5155.

Belitz, H-D. Grosch, W., Schieberle. P.: Food Chemistry, Springer Science & Business Media, 2008, 1070 p., ISBN 978-3-662-07279-0.

Anorganická chémia

NÁVRH A SYNTÉZA TETRAÉDRICKÝCH LIGANDOV PRE PRÍPRAVU ZLÚČENÍN TYPU MOF

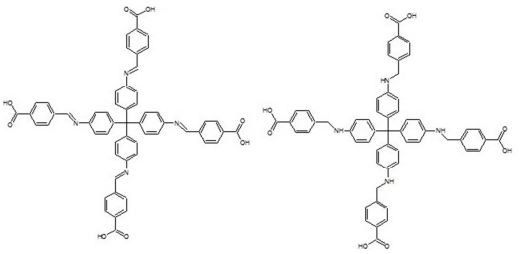
Nikolas Király, Miroslav Almáši

Katedra anorganickej chémie, Ústav chemických vied,
Prírodovedecká fakulta UPJŠ, Moyzesova 11, 041 54 Košice

nikolas.kiraly@student.upjs.sk

Metal-organic frameworks alebo MOF, možno definovať ako 3D koordinačné polyméry, ktoré sú zložené z organického polydentátneho ligandu a iónov kovu. Vhodnou voľbou týchto komponentov a reakčných podmienok, môžu vznikať pórovité 3D polyméry. Najdôležitejšie vlastnosti MOF-ov sú enormne veľké povrchy a vysoká pórovitosť. Vďaka týmto vlastnostiam nachádzajú svoje uplatnenie pri uskladnení a separácii plynov, katalýze, respektíve transporte liečiv.[1]

Cieľom práce bolo vytvoriť postup a pripraviť tetraédrické karboxylové kyseliny, u ktorých je známe, že preferenčne tvoria 3D siete imitujúce známe minerály ako diamant, alebo PtS. Z tohto dôvodu boli navrhnuté dve objemné karboxylové kyseliny: 4,4´,4´´,4´´´-(4,4´,4´´,4´´´- metántetrayltetrakis(benzén-4,1-diyl)tetrakis(azándiyl))tetrakis(metylén)tetra benzoovú (H_4MIB) a kyselinu 4,4´,4´´,4´´´-(4,4´,4´´,4´´´-metántetrayltetrakis(benzén-4,1-diyl)tetrakis(azándiyl))tetrakis(metylén)tetrabenzoovú (H_4MAB) (obr. 1). Po ich úspešnej syntéze, bola štruktúra tetrakarboxylových kyselín potvrdená pomocou infračervenej spektroskopie a nukleárnej magnetickej rezonancie. Tieto kyseliny boli následne použité ako spájače pri syntéze zlúčenín typu MOF. Syntéza koordinačných polymérov prebiehala hydro/solvotermálnou metódou s využitím katiónov prechodných (Zn^{2+}, Co^{2+}, Ni^{2+}, ...), ale aj vnútorne prechodných prvkov (Gd^{3+}, Pr^{3+}, Nd^{3+}, ...).



Obr. 1 Štruktúra kyselín H_4MIB a H_4MAB v uvedenom poradí.

Poďakovanie:
Tento príspevok vznikol s podporou APVV-0073-14, APVV-0520-15, VEGA 1/0745/17 a VVGS-2016-249.

Literatúra

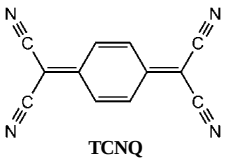
1. S. Kitagawa, R. Kitaura, S. Noro. Chem. Int. Ed. 43, 2004, 2334-2375.

PRÍPRAVA A CHARAKTERIZÁCIA KOMPLEXNÝCH ZLÚČENÍN NIKLU S 2,2‘-BIPYRIDÍNMI A TCNQ

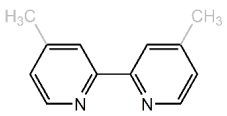
Bc. Michal Hegedüs

Univerzita P. J. Šafárika v Košiciach, Prírodovedecká fakulta, Katedra anorganickej chémie, Moyzesova 11, 041 54 Košice

michal.hegedus@gmail.com



TCNQ



bpy*/*4,4‘-dmbpy

Koordinačné zlúčeniny *3d* kovov obsahujúce vo svojej štruktúre molekulu TCNQ (7,7,8,8-tetrakyanidochinodimetán) v oxidovanej forme predstavujú z hľadiska magnetických a elektrických vlastností intenzívne študovanú skupinu zlúčenín. Anión-radikál $TCNQ^{\bullet-}$ môže v štruktúrach vystupovať ako koordinujúci ligand alebo ako π-, resp. zriedkavejšie σ-dimérizovaný dianión [1]. Pri plnej koordinácii centrálneho atómu chelátovými *N*-donorovými ligandmi ostáva anión-radikál nekoordinovaný. Ako príklady takýchto komplexov v prípade centrálneho atómu Ni(II) (*S* = 1) je možné uviesť zlúčeniny $[Ni(tpy)_2](TCNQ)_2$ a $[Ni(dien)_2](TCNQ)_2$ [2]. V nadväznosti na naše širšie štúdium komplexov s heterogénnymi nositeľmi spinov sme študovali systém Ni(II) - 2,2‘-bipyridín (*bpy*) / 4,4‘-dimetyl-2,2‘-bipyridín (*4,4’-dmbpy*) - TCNQ. Výsledkom syntetických experimentov bola izolácia troch zlúčenín zloženia $[Ni(bpy)_3]_2(TCNQ\text{-}TCNQ)(TCNQ)_2 \cdot 5H_2O \cdot CH_3OH$ (**1**), $[Ni(4,4'\text{-}dmbpy)_3]_2(TCNQ\text{-}TCNQ)(TCNQ)_2 \cdot 2/3H_2O$ (**2**) a $[Ni(4,4'\text{-}dmbpy)_3](TCNQ)_2 \cdot 1/4CH_3OH$ (**3**), pričom všetky sa podarilo pripraviť v podobe monokryštálov vhodných na štúdium ich kryštálových štruktúr.

Zloženie zlúčenín **1**, **2** a **3** bolo potvrdené na základe CHN analýz, infračervenej spektroskopie a monokryštálovej štruktúrnej analýzy. Všetky tri zlúčeniny vytvárajú iónový typ štruktúry. Kladný náboj komplexného katiónu $[Ni(L\text{–}L)_3]^{2+}$ (kde *L–L = bpy/4,4’-dmbpy*) je v jednotlivých štruktúrach kompenzovaný rôznymi formami TCNQ. V kryštálovej štruktúre **1** sa nachádzajú izolované anión-radikály $TCNQ^{\bullet-}$ prekrývajúce sa iba vonkajšími skupinami, ktoré sú usporiadané do supramolekulárnych reťazcov, ako aj slabo σ-dimerizované dianióny $(TCNQ\text{–}TCNQ)^{2-}$. V štruktúre **2** sa pozorujú len voľné anión-radikály $TCNQ^{\bullet-}$, kým v štruktúre **3** je navyše prítomný σ-dimerizovaný dianión $(TCNQ\text{–}TCNQ)^{2-}$. Vo všetkých troch zlúčeninách je priestor medzi objemnými komplexnými katiónmi a planárnymi TCNQ zaplnený solvatujúcimi molekulami.

Poďakovanie

Tento príspevok vznikol s finančnou podporou projektov VEGA 1/0075/13 a APVV-14-0078. Poďakovanie ďalej patrí najmä prof. RNDr. Jurajovi Černákovi, CSc. za odborné vedenie, a taktiež prof. L. R. Falvellovi z Universidad de Zaragoza a Dr. J. Kuchárovi, PhD. za nameranie difrakčných dát.

Literatúra

[1] Wolfgang, K.; Moscherosch, M. Coord. Chem. Rev. **1994**, 129, 157-193.

[2] Alonso, C.; Ballester, L.; Gutiérrez, A.; Perpiñán, M. F.; Sánchez, A. E.; Azcondo, M. T. Eur. J. Inorg. Chem. **2005**, 486-495.

Vplyv katiónov na sorpciu $^{99m}TcO_4^-$ na potenciálne využiteľný Sn-hydroxyapatit v nukleárnej medicíne

Andrea Hamárová, Oľga Rosskopfová

Univerzita Komenského v Bratislave, Prírodovedecká fakulta, Katedra jadrovej chémie, Mlynská dolina CH-1,842 15 Bratislava, Slovenská republika

hamarova17@gmail.com

Úvod

Veľa zlúčenín fosfonátov je v medicíne používaných na liečbu či už chorôb alebo metabolických porúch, ktoré sú spojené s tvorbou kostného tkaniva, metabolizmom Ca a pod. Zlúčeniny fosfonátov, ktoré sa označia ^{99m}Tc sa v klinickej medicíne používajú ako zobrazovacie látky pri vyšetreniach kostí pomocou PET resp. SPECT skenerov [1].

Hydroxyapatit sa radí medzi ortofosforečnany vápenaté, čo sú najviac skúmané fosforečnany [2]. Hydroxyapatit je základnou zložkou oporného systému stavovcov a tvorí až 90% zubnej skloviny a 60% kosti. Ide o najbežnejšie používaný biomateriál, ktorý sa využíva na regeneráciu kostného tkaniva. Vďaka svojim vlastnostiam, ako sú biokompatibilita, nízka hustota, nezápalovosť, netoxicita, neimunogenicita, osteokonduktivita, chemická stabilita, či podobnosti s kostným tkanivom, sa HA využíva ako substitučný materiál v dentálnej a ortopedickej chirurgii [1,3].

Rádioizotopová diagnostika je citlivá klinická metóda, ktorá sa používa pri detekcii osteobalstických poškodeniach kosti, pri diagnostike malígnych a benígnych karcinómov, pre kontrolách obnovy kostného tkaniva po rôznych implantáciách a pod. V tejto práci sa ako rádioizotop používalo ^{99m}Tc, čo je najpoužívanejší rádioizotop v nukleárnej medicíne, a to hlavne kvôli vhodnej doby polpremeny – 6,01 h, vysokošpecifickej aktivite, či vhodnej dostupnosti. Vďaka Sn^{2+} katiónom, ktoré sú najpoužívanejšie pri ^{99m}Tc-rádiofarmák, je $^{99m}TcO_4^-$ z oxidačným číslom (VII) redukovaný na Tc (IV). Takto zredukované technécium vytvára komplexné zlúčeniny s fosfonátmi, ktoré sa naväzujú na hydroxyapatitovú zložku kosti [1, 4].

Cieľom práce bolo stanovenie vplyvu katiónov na sorpciu $^{99m}TcO_4^-$ na Sn-hydroxyapatitu.

Experimentálna časť

Všetky použité chemikálie s čistotou p.a. v experimentálnej časti a materiál boli od firmy Lachema n.p., Česká republika a od firmy Slavus, s.r.o., Slovenská republika. Rádioizotop ^{99m}Tc sa použil z ^{99}Mo / ^{99m}Tc generátora DRYTEC (2,5 – 100 GBq), GE Healtcare, @ 1200 GMT.

Adsorpcia ^{99m}Tc na pripravené vzorky hydroxyapatitu sa sledovala metódou rádioindikácie. Ako rádioizotopový indikátor sa použilo ^{99m}Tc vo forme $^{99m}TcO_4^-$ aniónu. Sorpčné experimenty sa uskutočňovali vsádzkovou metódou v plastových skúmavkách so zátkou. Pomer tuhej a kvapalnej fázy bol 1:100. Študoval sa vplyv konkurenčných katiónov – Ca^{2+}, Mg^{2+}, Fe^{3+} na sorpciu technecistanu na hydroxyapatit (***HA1*** – komerčný HA, ***HA2*** - $Ca(OH)_2+H_3PO_4$, ***HA3*** – $CaCl_2+K_2HPO_4$), ktorý bol modifikovaný cínatými iónmi. Zastúpenie Sn^{2+} iónov bolo 0 mol%, 2 mol%, 6 mol% a 8 mol%. Koncentrácia katiónových roztokov bola v rozmedzí $1 \cdot 10^{-1}$ až $1 \cdot 10^{-5}$ $mol \cdot dm^{-3}$. Všetky roztoky boli označené $^{99m}TcO_4^-$. Relatívna chyba merania bola < 5%.

Výsledky a diskusia

Zvyšovaním koncentrácie Ca^{2+} iónov v roztoku sa percento sorpcie $^{99m}TcO_4^-$ takmer nemenilo v prípade vzoriek HA1 a HA2. HA3 sa správal odlišne v porovnaní s predchádzajúcimi hydroxyapatitmi. Vplyv Ca^{2+} katiónov na sorpciu klesal v poradí $1 \cdot 10^{-2} > 1 \cdot 10^{-1} > 1 \cdot 10^{-3} > 1 \cdot 10^{-5} > 1 \cdot 10^{-4}$ $mol \cdot dm^{-3}$. Pri koncentrácii Ca^{2+} iónov v roztoku $1 \cdot 10^{-3}$ a $1 \cdot 10^{-4}$ $mol \cdot dm^{-3}$ zo zvyšujúcim sa zastúpením Sn^{2+} klesalo percento sorpcie. Pri ostatných koncentráciách konkurenčného katiónu, bolo najvyššie percento sorpcie u sorbentov so 6 mol% Sn^{2+}. Toto správanie môže byť spôsobené

prípravou sorbentu, keďže boli použité soli kyseliny H_3PO_4 s rozdielnym zastúpením Sn (II) a Sn (IV) v sorbente. Vo všeobecnosti nemajú vápenaté katióny vplyv na sorpciu technecistanu na Sn-hydroxyapatit. To znamená, že prítomnosť konkurenčných Ca^{2+} iónov, i keď môže dochádzať k ich iónovej výmene za Sn^{2+}, prípadne Sn^{4+} na povrchu HA, neovplyvňujú prítomné Sn^{2+} ióny v roztoku, a teda Sn^{2+} ióny môžu spôsobiť redukciu technecistanových iónov na chemické formy, ktoré sa následne môžu adsorbovať na povrch HA – TcO_2, $TcO(OH)_2$ a pod. Percento sorpcie technécia môže kolísať v závislosti od množstva cínu v oxidačnom stupni II. Hodnoty pH po sorpcii technecistanu sa pohybovali od 5 do 6,5 pre všetky sorbenty.
Mg^{2+} katióny nevplývali na sorpciu technecistanu pri vzorke HA1. Až pri koncentrácii Mg^{2+} iónov $1 \cdot 10^{-1}$ mol·dm^{-3} v roztoku sa prejavil vplyv a percento sorpcie technécia kleslo len vo vzorke s 2 mol% zastúpením cínu na 60%. Podobne, ako pri Ca^{2+}, tak aj pri Mg^{2+} je vplyv na HA2 minimálny.
Vplyv koncentrácie horečnatých katiónov na percento sorpcie technécia pri vzorkách HA3 klesal v poradí $1 \cdot 10^{-2} > 1 \cdot 10^{-3} > 1 \cdot 10^{-4} \sim 1 \cdot 10^{-1} > 1 \cdot 10^{-5}$ mol·dm^{-3}. Pri počiatočnej koncentrácii $1 \cdot 10^{-5}$ mol·dm^{-3} a s narastajúcim zastúpením Sn^{2+} klesalo percento sorpcie. Pri koncentráciách $1 \cdot 10^{-4}$ mol·dm^{-3}, $1 \cdot 10^{-3}$ mol·dm^{-3} a $1 \cdot 10^{-2}$ mol·dm^{-3} bolo najnižšie R% pri sorbentoch s najvyšším zastúpením cínatých iónov – 8 mol%. Zvláštne správanie sa HA3 môže byť pravdepodobne spôsobené jeho látkovým zložením, ktoré súvisí s jeho prípravou, a tiež s časom medzi prípravou a danými experimentami, mohlo totiž dôjsť k oxidácii Sn (II) na Sn (IV) na povrchu sorbentu v dôsledku jeho skladovania. Hodnoty pH po sorpcii technecistanu na vzorky HA1 – HA3 boli v rozmedzí 5 – 6,5 pri všetkých koncentráciách Mg^{2+} iónov v roztoku.
Pri sorbentoch HA1 a HA2 so zvyšujúcou sa koncentráciou Fe^{3+} iónov v roztoku klesalo percento sorpcie technécia. Podobne ako pri dvojmocných katiónoch aj pri Fe^{3+} iónoch sa HA3 správal inak, ako by sa očakávalo. Najväčší vplyv železitých iónov na sorpciu bol pri počiatočnej koncentrácii $1 \cdot 10^{-5}$ mol·dm^{-3} a $1 \cdot 10^{-1}$ mol·dm^{-3}. O niečo menší vplyv mali ióny s koncentráciou $1 \cdot 10^{-4}$ mol·dm^{-3}. Najmenej bola sorpcia ovplyvnená Fe^{3+} iónmi s koncentráciou $1 \cdot 10^{-2}$ mol·dm^{-3} a $1 \cdot 10^{-3}$ mol·dm^{-3}. Pri $1 \cdot 10^{-5}$ mol·dm^{-3} a $1 \cdot 10^{-4}$ mol·dm^{-3} Fe^{3+} percento sorpcie s narastajúcim zatupením cínu klesalo. Prítomnosť konkurenčných Fe^{3+} iónov významne neovplyvňuje redukciu Tc (VII) na (IV) pomocou Sn^{2+}. Podobne aj koncentrácia cínatých iónov nemala takmer žiadny vplyv na sorpciu technécia. pH po sorpcii pre HA1 – HA3 bolo v rozmedzí 6,7 – 7,5 pri všetkých koncentráciách Fe^{3+} iónov okrem $1 \cdot 10^{-2}$ mol·dm^{-3}, kde boli hodnoty pH 1.

Záver

Študovali sme vplyv konkurenčných katiónov – Ca^{2+}, Mg^{2+} a Fe^{3+} na sorpciu technecistanu na vzorky HA1 – HA3. V tejto práci sme zistili, že vplyv konkurenčných katiónov nebol veľmi výrazný – takmer pri všetkých sorbentoch sa R% pohybovalo od 70% do 99%. Vo výraznej miere záviselo R% od počiatočnej koncentrácie konkurenčných katiónov, ktoré sa pohybovali od $1 \cdot 10^{-1} – 1 \cdot 10^{-5}$ mol.dm^{-3}. Takisto boli ovplyvnené hodnoty R% zastúpením Sn^{2+} katiónov vo vzorkách a vstupnými látkami, ktoré boli použité pri príprave sorbentov. Vo všeobecnosti sa môže skonštatovať, že vplyv konkurenčných katiónov na sorpciu technecistanu vzrastal v poradí $Ca^{2+} < Mg^{2+} < Fe^{3+}$.

Literatúra

[1] Hamárová, A. (2016) [Diplomová práca]. Univerzita Komenského v Bratislave, Bratislava, 1-77.
[2] Viswanath, B., Ravishankar, N. (2008). Biomaterials, 29, 4855-4863
[3] Pivarčiová, L., Rosskopfová, O., et al. (2013). Stiavnica Days 2013, 45, 40-45
[4] Pivarčiová, L., Rosskopfová, O., Galamboš, M. et al. (2016). J Radioanal Nucl Chem, 308, 93-98

KARBOXYLÁTOMEĎNATÉ KOMPLEXY S LIGANDMI MODIFIKUJÚCIMI VZÁJOMNÉ INTERAKCIE ČASTÍC

Jana Vaisová, Miroslava Puchoňová, Dušan Valigura

Oddelenie anorganickej chémie, Fakulta chemickej a potravinárske technológie, Slovenská technická univerzita, Radlinského 9, 812 37 Bratislava

j.vaisova@gmail.com

Komplexy prechodných kovov sa objavujú v rôznych aplikáciách a neustále pribúdajú ďalšie nové poznatky o ich možnom uplatnení. Medzi takýmito možnými aplikáciami komplexov medi nachádzame aj SOD-mimetickú aktivitu a v literatúre narastá počet prác, v ktorých sa komplexy medi skúmajú aj z tohto aspektu[1,2]. Poznatky získané v literatúre o SOD-mimetickej aktivite meďnatých komplexov poukazujú na veľký vplyv druhu aniónového aj neutrálneho liganda v koordinačnej sfére atómu medi a zároveň sa poukazuje na spôsob koordinácie ligandov a nie zanedbateľným je aj charakter koordinačného polyédra centrálneho atómu, ktorý je zrejme limitujúci pre interakciu a vlastnú reakciu supeorxidového aniónradikálu s centrálnym atómom. Táto práca tiež vychádza z týchto predpokladov, pričom sa sústreďuje na zloženie a vlastnosti metyl- a metoxysalicylátomeďnatých komplexov s 4-pyridylmetanolom (4-pyme) ako neutrálnym dusíkatým ligandom. V práci sa na základe analýzy doteraz známych údajov o komplexoch s vybratým dusíkatým ligandom konštatuje, že 4-pyridylmetanol sa dominantne viaže ako monodentátny ligand[3,4]. V práci sa skúma vplyv experimentálnych podmienok v priebehu syntézy na charakter vznikajúcich komplexov. Príprava sa realizovala vo vodnom, alebo acetonitrilovom prostredí. Realizovali sa experimenty so stechiometrickými pomermi Cu : 4-pyme : kyselina = 1 : 2 : 2, alebo 1 : 4 : 2. Celkovo bolo pripravených a charakterizáciou potvrdených desať nových látok všeobecného zloženia $Cu(x\text{-}RSal)_2(4\text{-}pyme)_y(H_2O)_z$ (kde R = Me, MeO; x = 3, 4 a 5; y = 0,5, 1 a 2; a z = 0, 0,5, 1,5, 2, 3 alebo 4). Pri komplexoch s kyselinou 3-metylsalicylovou sme získali dva produkty s rôznymi vlastnosťami. Komplex so sumárnym vzorcom $Cu(3\text{-}MeSal)_2(4\text{-}pyme)_2$ bol pripravený vo vode aj v acetonitrile pri oboch rôznych stechiometrických pomeroch reaktantov a produkt $Cu(3\text{-}MeSal)_2(4\text{-}pyme)_2(H_2O)_{0,5}$ sa získaval len z vodného prostredia. Podobne aj s kyselinou 4-metylsalicylovou sme pripravili produkty prakticky bez ohľadu na experimentálne podmienky a vykazovali takmer totožné vlastnosti. Priradil sa im vzorec $Cu(4\text{-}MeSal)_2(4\text{-}pyme)_2$. Komplexy s kyselinou 5-metylsalicylovou pripravené v molárnom pomere 1 : 2 : 2 vykazovali podobné vlastnosti či už bola ako rozpúšťadlo použitá voda alebo acetonitril. Predpokladá sa ich sumárny vzorec $Cu(5\text{-}MeSal)_2(4\text{-}pyme)(H_2O)_2$. Pri zvýšenom množstve dusíkatého ligandu, konkrétne v molárnom pomere 1 : 4 : 2, sa podarilo vo vode aj v acetonitrile pripraviť pravdepodobne polymérnu zlúčeninu $[Cu(5\text{-}MeSal)_2(4\text{-}pyme)_2]_n$[5]. Pri experimentoch s kyselinou 3-metoxysalicylovou sa pripravili dva rôzne produkty. Pri mólovom pomere 1 : 2 : 2 s použitím vody alebo acetonitrilu viedli experimenty k tvorbe produktov bez dusíkatého ligandu zloženia $Cu(3\text{-}MeOSal)_2(H_2O)$, pričom sa predpokladá prítomnosť dimérnych zoskupení octanového typu. Komplex sumárneho vzorca $Cu(3\text{-}MeOSal)_2(4\text{-}pyme)_2(H_2O)_4$ bol pripravený vo vode až pri „zvýšenom“ mólovom pomere 1 : 4 : 2 a v acetonitrile aj pri pomere 1 : 2 : 2. Komplexy s použitím kyseliny 4-metoxysalicylovej pripravené pri stechiometrickom pomere 1 : 2 : 2 mali jednoznačne rozličné vlastnosti v závislosti od použitého rozpúšťadla. Komplex pripravený s vodou má pravdepodobne štruktúrny vzorec $Cu(4\text{-}MeOSal)_2(4\text{-}pyme)_{0,5}(H_2O)_3$. Podľa výsledkov elementárnej analýzy komplex pripravený v acetonitrile nemá na centrálny atóm naviazaný dusíkatý ligand a bol mu priradený vzorec $Cu(4\text{-}MeOSal)_2$. Tieto zlúčeniny majú spoločnú črtu, ktorá bola viditeľná na

elektrónových spektrách vo forme tzv. „octanového“ pásu v oblasti okolo 400nm. V experimente s použitím kyseliny 5-metoxysalicylovej mali všetky pripravené komplexy tmavšiu farbu ako ostatné pripravené zlúčeniny. Sumárny vzorec $Cu(5\text{-}MeOSal)_2(4\text{-}pyme)(H_2O)_{1,5}$ môžeme priradiť komplexom pripraveným vo vode v pomere 1 : 2 : 2 alebo 1 : 4 : 2 a v acetonitrile pri molárnom pomere 1 : 2 : 2. Pri opakovaní experimentu s použitím acetonitrilu pri pomere 1 : 2 : 2 sa podarilo pripraviť komplex s odlišnými vlastnosťami, podľa ktorých mu pravdepodobne prislúcha štruktúrny vzorec $Cu(5\text{-}MeOSal)_2(4\text{-}pyme)_2(H_2O)_2$. Vo všetkých prípadoch sa získali tuhé vzorky, ktoré boli podrobené elementárnej analýze a meraniu elektrónových a infračervených spektier. Podľa výsledkov elementárnej analýzy boli navrhnuté stechiometrické vzorce produktov. Zatiaľ sa však nepodarilo pripraviť kryštalický produkt, ktorý by bol vhodný na riešenie RTG štruktúry.

Poďakovanie
Táto práca vznikla s podporou grantov VEGA 1/0388/14 a APVV-14-0078.

Literatúra

[1] Abuhijleh, A. L.; Khalaf, J. Eur. J. Med. Chem. **2010**, 45, 3811-3817.

[2] Abuhijleh, A. L. Inorg. Chem. Commun. **2011**, 14, 759-762.

[3] Mackay, F. S.; Woods J. A.; Heringová P.; Kašpárková J.; Moggach S. A.; Parsons S.; Brabec V.; Sadler P. J. Proc. Natl. Acad. Sci. **2007**, 104, 20743–20748.

[4] Moncoľ, J.; Kaliňáková, B.; Švorec, J.; Kleinová, M.; Koman, M.; Hudecová, D.; Melnik, M.; Mazúr, M.; Valko, M. Inorg. Chim. Acta **2004**, 357, 3211-3222.

[5] Puchoňová, M. Komplexy SOD mimetickej aktivity v tuhom stave a roztokoch. Dizertačná práca FCHPT STU. Bratislava, 2015.

SYNTÉZA, ŠTRUKTÚRNE A MAGNETICKÉ VLASTNOSTI KOORDINAČNÝCH ZLÚČENÍN KOBALTU S 2,6-BIS(BENZIMIDAZOLYL)PYRIDÍNOVÝMI LIGANDAMI

Jana Juráková, Ján Moncoľ, Ivan Šalitroš

Slovenská technická univerzita v Bratislave, Fakulta chemickej a potravinárskej technológie, Ústav anorganickej chémie, technológie a materiálov, Oddelenie anorganickej chémie Radlinského 9, 812 37 Bratislava, Slovenská republika

jana.jurakova@gmail.com

Úvod

Jednomolekulové magnety (z angl. „Single-molecule magnets“ , skratka SMMs) sú zlúčeniny, ktorých molekuly vykazujú pomalú relaxáciu magnetizácie aj bez prítomnosti magnetického usporiadania na dlhú vzdialenosť a teda sa správajú ako molekulový nanomagnety. Magnetická relaxácia je vlastnosťou samotnej molekuly a nie domén, pretože je dostatočne oddelená od okolitých vplyvov [1].

Predkladaná práca pojednáva o syntéze, štruktúrnych a magnetických vlastnostiach komplexu Co(II) s 2,6-bis(1*H*-benzimidazolyl)pyridínovým ligandom. Pripravil sa ligand bzimpy (IUPAC: 2,6-bis(1*H*-benzimidazolyl)pyridín) a substituovaný ligand C_{12}bzimpy (IUPAC: 2,2'-(2,6-pyridíndiyl)bis(1-dodecyl-1*H*-benzimidazol), ktorý bol následne použitý na prípravu kobaltnatého komplexu [Co(C_{12}bzimpy)Cl_2]. Ligandy boli charakterizované IR spektroskopiou, NMR spektroskopiou a elementárnou analýzou. Komplex bol analyzovaný pomocou metód ako sú elementárna analýza, IR spektroskopia a monokryštalová RTG difrakčná analýza.

Experimentálna časť

Príprava ligandu bzimpy

Do varnej banky bolo navážených 17,7g (0,16 mol) 1,2-fenyléndiamínu a 13g (0,08 mol) kyseliny pyridín-2,6-dikarboxylovej. Do zmesi bolo pridaných 30 cm3 kyseliny fosforečnej. Reakčná zmes bola zahrievaná a miešaná na olejovom kúpeli pod refluxom pri teplote asi 180 °C počas šestnástich hodín. Po ochladení bola tmavomodrá viskózna kvapalina rozpustená v takom množstve nasýteného roztoku uhličitanu draselného kým nebolo pH slabo zásadité (pH≈8). Proces bol sprevádzaný výrazným šumením a zmenou farby na fialovú. Zmes bola prefiltrovaná za zníženého tlaku. Tuhý podiel bol niekoľkokrát extrahovaný v acetóne. Vznikla sýtoružová suspenzia, ktorá bola prečistená aktívnym uhlím. Zmes bola prefiltrovaná za zníženého tlaku a acetón sa z roztoku odparil pomocou vákuovej odparky. Vznikol prášok bledej krémovej farby. Výťažok produktu bol 14,1g (0,05 mol, 57 %).

Príprava ligandu C_{12}bzimpy

Vo varnej banke sa na olejovom kúpeli pod refluxom miešalo 5,7g (0,02 mol) bzimpy s 12,7g (0,09 mol) K_2CO_3 v 20 cm^3 dimetylformamidu. Reakcia prebiehala asi jednu hodinu pri teplote 70°C. Bolo pozorované žltohnedé sfarbenie. Do reakčnej zmesi sa následne pridalo 10,5 cm^3 1 - bromododekánu. Obsah varnej banky sa miešal na olejovom kúpeli pod spätným chladičom pri

teplote 120°C asi tridsaťšesť hodín. Vznikol roztok tmavooranžovej farby s bielou usadeninou na dne nádoby. Produkt sa čistil odparením dimetylformamidu pomocou vákuovej odparky a následne bol trikrát extrahovaný vodou (20 cm^3) a dichlórmetánom (100 cm^3). Zvyšný dimetylformamid a dichlórmetán sa nechali odpariť vákuovou destiláciou. Pomocou kolónovej chromatografie sa oddelil olejovitý ligand C_{12}bzimpy tmavej oranžovej farby.

Príprava komplexu [Co(C_{12}bzimpy)Cl_2]

Vo varnej banke sa rozpustilo 0,4g (1,69 . 10^{-3} mol) $CoCl_2$. $6H_2O$ a 1g (1,54 . 10^{-3} mol) ligandu C_{12}bzimpy v 30 cm^3 metanolu. Vznikol roztok tmavej oranžovočervenej farby, ktorý sa nechal miešať pod refluxom pri zvýšenej teplote po dobu štyroch hodín. Roztok sa prefiltroval a nechal kryštalizovať pri laboratórnej teplote. Z roztoku sa vylúčili tmavozelené kryštály.

Výsledky a diskusia

Analýzou štruktúrnych údajov sa zistilo, že komplex kryštalizuje v triklinickej sústave a priestorovej grupe P-1 a mriežkové parametre kryštálovej štruktúry sú a= 8.7609(6) Å, b= 14.5870(10) Å, c= 16.6456(12) Å, α= 95.622(2)˚, β= 101.075(2)˚ γ= 99.327(2)˚ . Objem základnej bunky je V= 2041.6(2) $Å^3$. Centrálny atóm kobaltu je koordinovaný s tromi dusíkovými donorovými atómami ligandu C_{12}bzimpy a dvoma terminálnymi chlorido ligandami. Magnetické vlastnosti kobaltnatého komplexu boli namerané pomocou MPMS SQUID magnetometra a odhalili vysokospinové paramagnetické správanie centrálneho atómu kobaltu.

Záver

Predložená práca bola zameraná na štúdium štruktúrnych a magnetických vlastností koordinačných zlúčenín kobaltu s 2,6-bis(benzimidazolyl)pyridínovými ligandami. Boli pripravené ligandy bzimpy a C_{12}bzimpy. Ligand C_{12}bzimpy bol následne použitý na prípravu komplexu [Co(C_{12}bzimpy)Cl_2]. Komplex kryštalizuje v triklinickej sústave a v priestorovej grupe P-1. Kryštálová štruktúra látky bola získaná pri teplote 120 K. Závislosť mólovej magnetizácie komplexu 3 od zmeny magnetického poľa bola meraná pri teplotách 2 K a 4,6 K. Pri nižšej teplote pozorujeme saturáciu tejto závislosti ku hodnote 3 μ_B, čo je v súlade s očakávanou hodnotou pre spinový systém S= 3/2.

Poďakovanie

Autori ďakujú grantovým agentúram APVV (APVV-14-0078, APVV-14-0073), VEGA (VEGA 1/0522/14) a STU (Grantová schéma na podporu excelentných tímov mladých výskumníkov) za finančnú podporu.

Literatúra

[1] Nemec I., Marx R. Herchel, R. (2015) Dalton Trans., 44, p. 15014

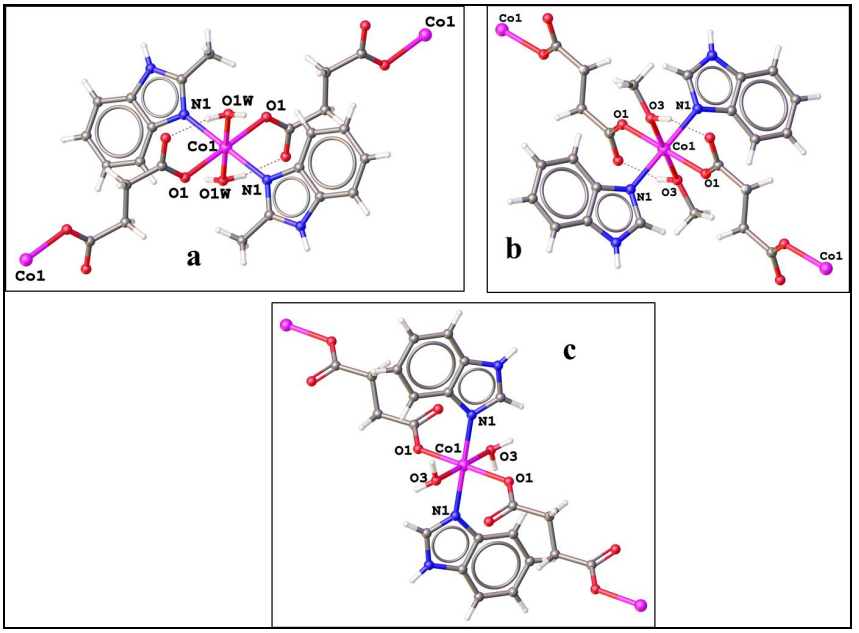
ŠTÚDIUM DIKARBOXYLÁTOKOBALTNATÝCH KOMPLEXOV S KYSELINOU JANTÁROVOU

Bc.Marek Brezovan

Slovenská Technická Univerzita v Bratislave, Fakulta Chemickej a Potravinárskej Technológie, Radlinského 9, 812 37 Bratislava

marek.brezovan@gmail.com

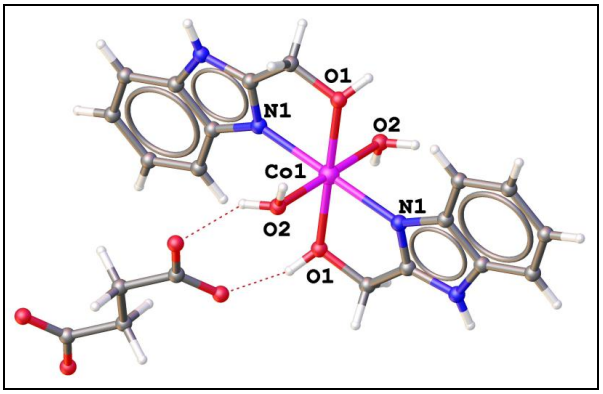
Práca sa zaoberá štúdiom spektrálnych vlastností (infračervených a elektrónových), ako aj molekulovými a kryštálovými štruktúrami kobaltnatých komplexov s kyselinou butándiovou (jantárovou – H_2suc). Reakciou ekvimólových množstiev $CoCl_2 \cdot 6H_2O$, $Na_2suc \cdot 6H_2O$ a zodpovedajúceho derivátu benzimidazolu (2–metyl–1–*H*–benzimidazol – bzimac, 1–*H*–benzimidazol – bzim a 2–hydroxy-metyl–1–*H*–benzimidazol – bzimgly) v zmesi rozpúšťadiel voda/metanol (1:1) boli pripravené štyri nové koordinačné zlúčeniny $[Co(suc)(H_2O)_2(bzimac)_2]_n$ (**1**), $[Co(suc)(MeOH)_2(bzim)_2]_n$ (**2**), $[Co(suc)(H_2O)_2(bzim)_2]_n$ (**3**) a $[Co(bzimgly)_2(H_2O)_2] \cdot suc$ (**4**) odlišného zloženia a molekulovej štruktúry. Uvedené komplexy boli charakterizované pomocou elementárnej analýzy, IČ a elektrónovej spektroskopie ako aj RTG štruktúrnej analýzy. V prípade komplexov **1** až **3** bolo zloženie predpokladané na základe elementárnej analýzy, infračervených a elektrónových spektier potvrdené aj RTG štruktúrnou analýzou. V polymérnych komplexoch zloženia $[Co(suc)(H_2O)_2(bzimac)_2]_n$ (**1**) (**Obr. 1 a**), $[Co(suc)(MeOH)_2(bzim)_2]_n$ (**2**) (**Obr. 1 b**) a $[Co(suc)(H_2O)_2(bzim)_2]_n$ (**3**) (**Obr. 1 c**) je centrálny atóm kobaltu v oktaédrickom usporiadaní.



Obr. 1.1: Molekulové štruktúry polymérnych komplexov (**1**) (**a**), (**2**) (**b**) a (**3**) (**c**)

Dianióny kyseliny butándiovej (suc) sú v prípade všetkých troch komplexov (**Obr. 1 a-c**) mostíkovo koordinované prostredníctvom dvoch monodentátne koordinovaných karboxylových skupín, čím vzniká 1*D* polymérny reťazec.

V monomérnom komplexe **4** zloženia $[Co(bzimgly)_2(H_2O)_2]\cdot suc$ (**Obr. 1.2**) je centrálny atóm v oktaédrickom usporiadaní s chromofórom CoN_2O_4. Na atóm kobaltu sú bidentátne chelátovo koordinované dve molekuly 2–hydroxymetyl–1–*H*–benzimidazolu prostredníctvom atómov dusíka benzimidazolového kruhu a atómov kyslíka hydroxymetylovej skupiny a dve molekuly vody prostredníctvom atómu kyslíka. Nekoordinovaný dianión kyseliny butándiovej sa nachádza v sekundárnej koordinačnej sfére.



Obr. 1.2: Molekulová štruktúra monomérneho komplexu (**4**)

Nekoordinované atómy kyslíka sú viazané vodíkovými väzbami s koordinovanými molekulami vody, resp. s hydroxymetylovými skupinami 2–hydroxymetyl–1–*H*–benzimidazolu.

Do budúcna sa javí ako perspektívne aj štúdium magnetických vlastností uvedeného typu dikarboxylátokobaltnatých komplexov.

Poďakovanie:

Táto záverečná práca vznikla s podporou projektov: VEGA 1/0056/13 a APVV-14-0078.

SPIN CROSSOVER VLASTNOSTI A KOOPERATIVITA TUHÝCH ROZTOKOV KOMPLEXOV ŽELEZA(III) A KOBALTU(III) S PENTADENTÁTNYMI SCHIFFOVÝMI LIGANDAMI

Daniela Haniková, Ján Moncoľ, Ivan Šalitroš

Slovenská technická univerzita v Bratislave, Fakulta chemickej a potravinárskej technológie, Ústav anorganickej chémie, technológie a materiálov, Oddelenie anorganickej chémie

Radlinského 9, 812 37 Bratislava, Slovenská republika

daniela.hanikova@gmail.com

Úvod

Práca sa sústreďuje na syntézu jednojadrových komplexov [Fe(L4)NCS] a [Co(L4)NCS] a ich roztoky. Hlavným cieľom práce je syntéza a stanovenie štruktúrnych a magnetických vlastností zlúčenín, ktoré vykazujú spin crossover jav. V tejto oblasti je stále veľa nových možností skúmania látok z hľadiska štruktúr či magnetických vlastností. Zloženie pripravených zmesných komplexov sa analyzovalo pomocou IČ spektroskopie a elementárnej analýzy. Magnetické vlastnosti látok sa skúmali pomocou MPMS SQUID magnetometrie.

Experimentálna časť

Príprava komplexu [Fe(L4)Cl]

0,99 g (6 mmol) 3-etoxy-2-hydroxybenzaldehydu sa nechalo rozpustiť v 30 cm^3 metanolu a zmiešalo sa s 0,35 g (3 mmol) 3-(2-aminoetylamino)-propylamínu rozpusteného v 10 cm^3 metanolu a začalo sa zahrievať pričom sa pozoruje vznik Schiffovej zásady zmenou farby do žlta. Takto pripravený ligand sa miešal približne 30 minút pri 50 °C a následne sa k nemu prilial metanolový roztok chloridu železitého, pripravený rozpustením 1,5 g (3 mmol) $FeCl_3.6H_20$ v 20 cm^3 metanole. Pozoroval sa vznik komplexu [Fe(L4)Cl], ktorý bol sprevádzaný zmenou farby do tmavofialova. Následne sa pridalo aj 0,6 g (6 mmol) trietylamínu na neutralizáciu vznikajúcej HCl. Z reakčnej zmesi sa nechali odpariť dve tretiny objemu rozpúšťadla pri teplote 65°C a po následnom ochladení sa výsledný produkt odfiltroval na frite, premyl studeným metanolom, dietyléterom a nechal voľne vysušiť na vzduchu.

Príprava komplexu [Fe(L4)NCS]

0,25 g (0,5 mmol) [Fe(L4)Cl] sa rozpustil v 30 cm^3 acetónu a zmiešal sa s roztokom KSCN v 5 cm^3 H_2O a 2 cm^3 acetónu a za stáleho miešania sa zmes 3 hodiny miešala pod spätným chladičom. Potom sa vzniknutý roztok prefiltroval a nechal sa z neho odparovať acetón pri izbovej teplote.

Príprava komplexu [Co(L4)Cl]

1 g (6 mmol) 3-etoxy-2-hydroxybenzaldehydu sa nechal rozpustiť v metanole (30 cm^3) a zmiešal sa so stechiometrickým množstvom 0,4 g (3 mmol) 3-(2-aminoetylamino)-propylamínu rozpusteného v 10 cm^3 metanolu. Pri zahrievaní sa pozoroval vznik Schiffovej zásady zmenou farby do žlta. Pripravený ligand sa nechal miešať a zahrievať približne 30 minút pri 50°C. Postupne sa k nemu prilieval metanolový roztok chloridu kobaltitého, ktorý sa pripravil rozpustením 1,5 g (3 mmol) $CoCl_2.6H_2O$ v 20 cm^3 metanolu. Vznikol komplex [Co(L4)Cl], pričom sa sledovala zmena farby do tmavohneda. Následne sa pridalo 0,6 g (6 mmol) trietylamínu, ktorý zneutralizoval HCl

vznikajúcu v roztoku ako vedľajší produkt. Z reakčnej zmesi sa odparili dve tretiny objemu rozpúšťadla pri 65°C a po ochladení na teplotu -5°C sa prefiltrovala cez fritu. Výsledný produkt sa premyl metanolom, dietyléterom, a následne sa nechal voľne vysušiť na vzduchu.

Príprava komplexu [Co(L4)NCS]

0,26 g (0,5 mmol) [Co(L4)Cl] sa rozpustilo v 30 cm^3 acetónu a zmiešalo sa s roztokom KSCN v 5 cm^3 vody a 20 cm^3 acetónu. Reakčná zmes sa nechala miešať pod spätným chladičom 3 hodiny. Vzniknutý roztok sa prefiltroval a nechali sa z neho odparovať rozpúšťadlá pri izbovej teplote.

Príprava zmesných komplexov [Fe_xCo_{1-x}(L4)NCS]

Z pripravených komplexov [Fe(L4)NCS] a [Co(L4)NCS] sa následne pripravali zmesi v rôznych stechiometrických pomeroch a to pre x = 0,9; 0,8; 0,7; 0,6. Komplex [Fe(L4)NCS] o hmotnosti 0,1 g (0,2 mmol) sa nechal rozpúšťať v 20 cm^3 acetónu a [Co(L4)NCS] v zmesi metanol a acetón. Hmotnosť komplexu [Fe(L4)NCS] je v každom prípade rovnaká a to 0,1 g rozpusteného v 20 cm^3 acetónu. Po rozpustení sa oba roztoky zmiešali a nechali zohrievať a miešať niekoľko hodín pod spätným chladičom. Potom sa nechali voľne odpariť na vzduchu a po následnom odparení všetkého rozpúšťadla sa pozorovali vzniknuté kryštály. Tento postup sa opakuje v každom prípade, rozdielne sú iba hmotnosti komplexu [Co(L4)NCS] (pre x=0,9 : 0,0112g, pre x=0,8 : 0,025g, pre x=0,7 : 0,043g, pre x=0,6 : 0,067g).

Výsledky a diskusia

IČ spektroskopia nám umožnila identifikovať oblasť vibrácií ligandov a väzieb príznačných pre pripravené kompexy. Elementárna analýza pomohla stanoviť množstvo zastúpených prvkov v zlúčeninách. Magnetické vlastnosti tuhých roztokov [Fe_xCo_{1-x}(L4)NCS] boli namerané pomocou MPMS SQUID XL7 magnetometra. Zo získaných výsledkov možno konštatovať, že so zvyšujúcou sa koncentráciou diamagnetickej zložky [Co(L4)NCS] klesajú vysokospinové hodnoty χT a zároveň klesá strmosť spinového prechodu.

Záver

Podstatou práce bolo skúmať magnetické vlastnosti tuhých roztokov spin crossover komplexu a jeho diamagnetického analógu. Práca sa zamerala na syntézu jednojadrových komplexov železa(III) a kobaltu(III) s pentadentátnymi Schiffovými ligandami. Následne sa pripravený komplex [Fe(L4)NCS] zmiešaval s roztokom [Co(L4)NCS] v rôznych stechiometrických pomeroch za vzniku zlúčenín [Fe_xCo_{1-x}(L4)NCS]. Z našich nameraných vlastností možno vyvodiť záver, že pri zvyšovaní množstva [Co(L4)NCS] rastie teplota spinového prechodu a v prípade teplotnej závislosti x_{HS} vs. T narastá hodnota remanentnej nízkospinovej frakcie vo vysokospinovej oblasti. Výsledkom je, že zrieďovaním dokážeme „ladiť" kooperativitu spin crossover materiálu a správnym výberom diamagnetickej zrieďovacej zložky je možné zvyšovať teplotu spinového prechodu $T_{1/2}$ a posúvať ju tak do izbovoteplotnej oblasti.

Poďakovanie

Autori ďakujú grantovým agentúram APVV (APVV-14-0078, APVV-14-0073), VEGA (VEGA 1/0522/14) a STU (Grantová schéma na podporu excelentných tímov mladých výskumníkov) za finančnú podporu.

Literatúra

[1] Khan O., Jay-Martinez C., Spin-Transition Polymers: From molecular materials toward memory devices. In Sience, ISSN 1095-9203, 1998, vol. 279, s. 44 - 48

CHIRÁLNE KOMPLEXY CU(II) AKO TEMPLÁTY PRE SYNTÉZU CHIRÁLNYCH POLYOXOMETALÁTOV

Radovan Hlaváč

Univerzita Komenského v Bratislave, Prírodovedecká fakulta, Katedra anorganickej chémie, Mlynská dolina, Ilkovičova 6, 842 15 Bratislava

hlavac21@uniba.sk

Na našom pracovisku boli pripravené jedny z prvých komplexov, obsahujúce ako mostíkový ligand dekavanadičnanový ligand [1, 2]. Dodnes boli pripravené viaceré typy komplexov tohto druhu [3, 4]. Ďalšou výzvou v syntéze týchto zlúčenín, ktoré majú pomerne široké pole možných aplikácií [5], je príprava chirálnych kryštálov založených na komplexoch kovov s POM ako ligandom s funkciou supramolekulárneho linkeru [6].

Ako chirálny templát sme si zvolili skupinu komplexov Cu, ktoré pozostávajú z neutrálneho N, N-donorového ligandu (2,2'-bipyridyl [*bipy*], 1,10-fenantrolín [*phen*], 2,9-dimetyl-1,10-fenantrolín [*neo*]) aniónu α-aminokyseliny a molekulou vody alebo aniónom z reakčného systému (NO_3^-, ClO_4^-, halogenid, ...) v apikálnej pozícii. Tieto komplexy sú aj samostatne zaujímavým objektom ďalšieho štúdia pre ich možné cytostatické účinky [7]. Z reakčného systému neutrálny ligand – valín (DL-/ L-) – NaOH – $Cu(NO_3)/CuCl_2$ bol pripravený rad zlúčenín uvedeného typu:

$[Cu(H_2O)(bipy)(L\text{-}val)]NO_3.2H_2O$
$[Cu(H_2O)(bipy)(L\text{-}val)]Cl.9H_2O$
$[Cu(H_2O)(bipy)(DL\text{-}val)]Cl.3H_2O$
$[Cu(H_2O)(phen)(DL\text{-}val)]NO_3.2H_2O$
$[CuCl(phen)(DL\text{-}val)].H_2O$
$[Cu(H_2O)(neo)(L\text{-}val)]NO_3$
$[Cu(H_2O)(neo)(DL\text{-}val)]NO_3$.

Pripravené zlúčeniny boli charakterizované RTG štruktúrnou analýzou, pričom boli sledované vzťahy medzi racemickými a chirálnymi štruktúrami. V budúcnosti budeme sledovať cytotoxické aktivity vybraných produktov a pripravené komplexy budú použité na prípravu chirálnych POM.

Poďakovanie
Ďakujem RNDr. Erikovi Rakovskému, PhD. za vedenie práce a za riešenie kryštálových štruktúr pripravených látok.
Tento príspevok vznikol s podporou grantu VEGA 1/0336/13.

Literatúra

[1] Li, T.; Lü, J.; Gao, S.; Li, F.; Cao, R. *Chem. Lett.* **2007**, *36* (3), 356–7.

[2] Klištincová, L.; Rakovský, E.; Schwendt, P. *Inorg. Chem. Commun.* **2008**, *11* (10), 1140–1142.

[3] Klištincová, L.; Rakovský, E.; Schwendt, P. *Acta Crystallogr. C.* **2009**, *65* (Pt 2), m97–m99.

[4] Bartošová, L.; Padělková, Z.; Rakovský, E.; Schwendt, P. *Polyhedron* **2012**, *31* (1), 565–569.

[5] Dolbecq, A.; Dumas, E.; Mayer, C. R.; Mialane, P. *Chem. Rev.* **2010**, *110* (10), 6009.

[6] Ferreira da Silva, J. L.; Fátima Minas da Piedade, M.; Teresa Duarte, M. *Inorganica Chim. Acta* **2003**, *356*, 222.

[7] Galindo-Murillo, R.; Hernandez-Lima, J.; González-Rendón, M.; Cortés-Guzmán, F.; Ruíz-Azuarac, L.; Moreno-Esparza, R. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2011**, 13, 14510–14515.

Anorganická technológia

DEGRADÁCIA BIOMATERIÁLOV V PROSTREDÍ ŽELEZANOV

Andrea Fašková*, Emília Kubiňáková, Ján Híveš

Fakulta chemickej a potravinárskej technológie STU v Bratislave, Radlinského 9, 812 37 Bratislava

**afaskova@gmail.com*

Úvod

Železany sú tmavofialové až čierne kryštalické látky, v ktorých sa železo nachádza v oxidačnom stupni +VI. Vďaka vysokému redoxnému potenciálu sú veľmi silnými oxidovadlami, čo sa využíva hlavne v oblasti čistenia odpadových vôd. Ich rozkladom vznikajú netoxické produkty, ktoré nie sú záťažou pre životné prostredie, vďaka čomu získali pomenovanie „zelený oxidant" [1-3].

Táto práca skúma vplyv pôsobenia železanov na konkrétny druh vláknitej riasy *Cladophora aegagropila*, ktorú sme si zvolili na základe príslušnosti k rovnakému rodu, akým je riasa *Cladophora* (žabí vlas). Práve ona spôsobuje problémy počas letného obdobia v chladiacich vežiach tepelných elektrární, čomu je potrebné zamedziť.

Experimentálna časť

V prvej časti práce bola preskúmaná stabilita železanov v závislosti od pH. Pre vybrané hodnoty pH sa rýchlosť ich rozkladu určovala spektrofotometricky pri 500 nm. Spoločne sa sledovali centrifugované a necentrifugované roztoky kvôli určeniu vplyvu rozkladných produktov na analýzu.

Druhá časť sa venovala pôsobeniu železanu na riasu, pričom sa optimalizoval vplyv faktorov:

- koncentrácia železanov (90; 20 a 3 $mg.dm^{-3}$),
- čas pôsobenia železanu na biomateriál (12 minút, 1 hodina alebo 5 hodín),
- hydrodynamika systému (miešané/nemiešané roztoky),
- zmena pH (pH = 9 → pH = 5),
- zvýšenie teploty (38 °C).

Riasa bola pri všetkých experimentoch po vystavení účinku železanu prepláchnutá destilovanou vodou a uložená na tri týždne v živnom médiu s podmienkami vhodnými pre rast, aby v prípade, že bola naďalej životaschopná, mohla rásť. Pomocou optického mikroskopu sa následne charakterizovala miera poškodenia riasy.

Výsledky a diskusia

Podľa uskutočnených experimentov sú železany najstabilnejšie, okrem silne alkalickej oblasti, pri pH od 9 do 10,5. Následne sa v práci využívalo menej zásadité prostredie s pH = 9. Porovnaním centrifugovaných (obr. 1) a necentrifugovaných (obr. 2) vzoriek sa určil vplyv rozkladných produktov na spektrofotometrickú analýzu. Vyššie hodnoty absorbancií sa zaznamenali pri necentrifugovaných vzorkách v dôsledku voľne rozptýlených tuhých produktov rozkladu železanu.

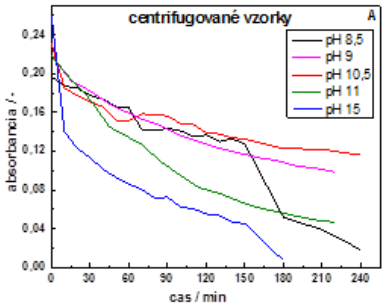
Riasu sme považovali za neschopnú rastu na základe odfarbených koncov vlákien. Tieto poškodené rastové vrcholy možno sledovať na snímkach ako „prázdne bunky" (obr. 3 a 4).

Pri sledovaní vplyvu koncentrácie železanu na riasu je zrejmé, že čím vyššia koncentrácia Fe^{VI} sa použije, tým viac riasa zdegraduje. Zo získaných snímok z optického mikroskopu možno tvrdiť, že koncentrácia nižšia než 17,35 $mg.dm^{-3}$ a čas pôsobenia menej než 1 hodina nie sú riasu schopné zahubiť. Pri ostatných koncentráciách, ktorých hodnota bola stále len v desiatkach $mg.dm^{-3}$, bola preukázaná schopnosť úplnej likvidácie riasy, čo je ekonomicky i ekologicky výhodné.

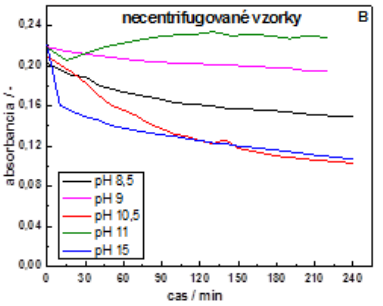
Pri posudzovaní vplyvu hydrodynamiky prostredia sa zvýšená miera poškodenia riasy zaznamenala pri miešaných systémoch. Tu dochádzalo, na rozdiel od nemiešaných, k rovnomerného prenikaniu železanu k celému povrchu riasy. Pri nemiešaných systémoch železan pôsobil len na okrajové vlákna, avšak na vnútorné vlákna nevplýval a teda mohli ďalej rásť.

Porovnávaním účinnosti železanu pri pH = 9 a pH = 5 sa zistila vyššia miera degradácie riasy pri použití kyslého pH. I keď sa v tejto oblasti železan rozkladá rýchlejšie, jeho reaktivita je výraznejšia v dôsledku zvýšeného redoxného potenciálu železanu v kyslej oblasti.

Kvôli priblíženiu sa reálnym podmienkam v chladiacich vežiach sme sledovali účinnosť železanov na riasu pri teplote 38 °C (obr. 3). Predpoklad väčšieho poškodenia riasy pri použití vyššej teploty bol experimentálne dokázaný. Pri vzorke, ktorá bola vystavená iba pôsobeniu zvýšenej teploty, sa pozorovalo čiastočné poškodenie (obr. 4).

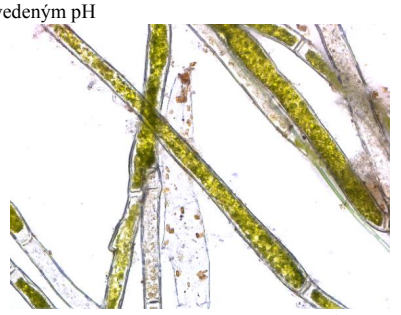


Obrázok 1: Graf závislosti absorbancie od času pre centrifugované vzorky v roztokoch železanov s uvedeným pH



Obrázok 2: Graf závislosti absorbancie od času pre necentrifugované vzorky v roztokoch železanov s uvedeným pH

Obrázok 3*:* Riasa, na ktorú pôsobil 1 ml roztoku železanu s koncentráciou 0,5 mg.dm^{-3} v miešanom systéme pri teplote 38 °C (zväčšenie 200x)



Obrázok 4: Riasa po vystavení teplote 45 °C (zväčšenie 200x)

Záver

Na základe pozorovania snímok z mikroskopu možno potvrdiť rozsiahlejšie poškodenie riasy pri použití vyšších koncentrácií železanu, v miešaných systémoch, pri nižšom pH a vyššej teplote.

Poďakovanie

Tento príspevok vznikol vďaka podpore MŠVVaŠ SR v rámci projektu VEGA 1/0543/15.

Literatúra

[1] Mackuľak, T.; Birošová, L.; Bodík, I.; Grabic, R.; Takáčová, A.; Smolinská, M.; Hanusová, A.; Híveš, J.; Gál, M. Sci. Total Environ. **2016**, 539, 420-426.

[2] Kubinakova, E.; Kerekes, K.; Gal, M.; Hives, J. J. Appl. Electrochem. **2015,** 45, 1035-1042.

[3] Sharma, V. K.; Kazama, F; Jiangyong, H.; Ray, A. K. J. Water Health **2005**, 3.1, 45-58.

HODNOCENÍ ELEKTROCHEMICKÝCH CHARAKTERISTIK TVÁŘENÉ HOŘČÍKOVÉ SLITINY AZ61

Bc. Jakub Kotek

Vysoké učení technické v Brně, Fakulta chemická, Purkyňova 464/118, 612 00 Brno

xckotek@fch.vutbr.cz

Úvod

Hořčík je stříbrolesklý, lehký kov, který se díky vysoké reaktivitě vyskytuje v přírodě pouze ve sloučeninách. Díky vysoké reaktivitě hořčíku se hořčíkové materiály používají v praxi výlučně ve formě slitin, kde se jako legující prvky používají nejčastěji Al, Zn, Mn, Zr, Li a jiné. Hořčíkové slitiny jsou velice perspektivní materiály, které jsou používány především pro svoji nízkou hustotu (hustota hořčíku je 1,74 $g \cdot cm^{-3}$). Mechanické vlastnosti hořčíkových slitin sice nejsou tak dobré, jako u tradičních kovových konstrukčních materiálů, nicméně poměr mechanických vlastností a hustoty je velmi dobrý. Hořčíkové slitiny se používají např. v automobilovém či leteckém průmyslu, kde snižují hmotnost strojů. Jejich potenciální využití je v medicíně. Díky velmi nízké toxicitě hořčíku pro lidský organismus a jeho biodegradabilitě je možné použití hořčíkových slitin jako implantáty či stenty. Studium koroze hořčíkových slitin je důležité pro zjištění degradace materiálu v závislosti na čase a aplikačním prostředí, aby bylo možné navrhnout konkrétní materiál s určitých obsahem a kombinací legujících prvků nebo povrchovou úpravou pro danou aplikační oblast. [1, 2]

Tato práce se zabývá studiem elektrochemických vlastností na tvářené hořčíkové slitině AZ61 v roztoku NaCl o koncentraci 0,1 $mol \cdot dm^{-3}$ využitím metod elektrochemické impedanční spektroskopie (EIS) a potenciodynamických zkoušek (PD).

Experimentální část

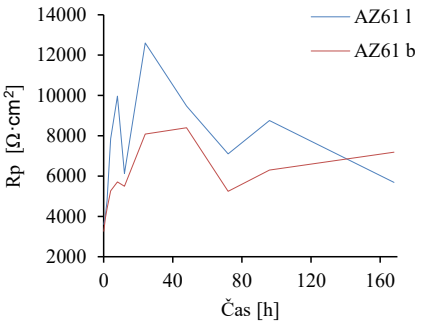
Pro měření elektrochemických charakteristik byly zvoleny metody EIS a PD. Každou metodou bylo měřeno šest vzorků, přičemž tři měly povrch upravený broušením a další tři leštěním (měření tří vzorků bylo provedeno z důvodu statistického zpracování dat). První sada vzorků byla broušena na brusném papíru SiC o drsnosti 4 000 a druhá sada vzorků byla leštěna na leštícím kotouči s diamantovou pastou o velikosti částic 0,25 µm. Měření probíhalo u obou metod v korozní cele, kde byl jako korozní médium zvolen roztok NaCl o koncentraci 0,1 $mol \cdot dm^{-3}$. Bylo zvoleno tříelektrodové zapojení, kde jako měrná elektroda byl použit vzorek, referenční elektrodou byla kalomelová elektroda a pomocná elektroda byla platinová. Měřicí rozsahy byly zvoleny u PD v rozmezí od –0,075 V do 0,2 V od potenciálu nezatíženého obvodu a u EIS byl měřicí rozsah od 100 kHz do 10 mHz. Měření EIS bylo prováděno po 5 min, dále po 1, 2, 4, 8, 12, 24, 48, 72, 96 a 168 h od prvního kontaktu vzorku s korozním prostředím, měření PD proběhlo pouze jednou, a to 5 min od prvního styku vzorku s korozním prostředím.

Výsledky a diskuze

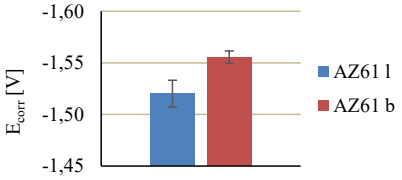
Vyhodnocením dat z měření EIS byl získán graf závislosti polarizačního odporu na čase, který je znázorněn na obr. 1. Z tohoto grafu je patrné, že docházelo ke vzniku maxim a minim polarizačních odporů. Podstatná jsou maxima v časech 8 a 24 h, kdy docházelo k rozrušení vrstvy korozních

produktů. Z grafu na obr. 1 jde vidět, že hodnoty polarizačních odporů u vzorků s broušeným povrchem (b) jsou nižší než u vzorků s leštěným povrchem (l), z čehož vyplývá, že vzorky s broušeným povrchem jsou korozně méně odolné, než vzorky s leštěným povrchem.

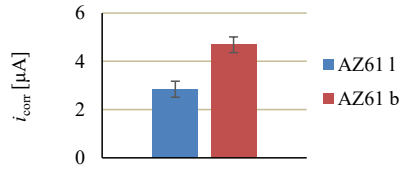
Vyhodnocením dat z měření PD byly získány grafy korozního potenciálu a korozní proudové hustoty v závislosti na úpravě povrchu, které jsou znázorněny na obr. 2 a 3. Z grafu na obr. 2 je patrné, že zápornějších hodnot korozních potenciálů dosahují vzorky s broušeným povrchem a jeví se tudíž jako korozně méně odolné. Z grafu na obr. 3 lze vidět, že vyšších hodnot korozních proudových hodnot dosahují vzorky s broušeným povrchem, z čehož lze usuzovat, že vzorky s broušeným povrchem korodují rychleji.



Obr.1: Graf závislosti polarizačního odporu na čase měření



Obr. 2: Graf závislosti korozního potenciálu na typu úpravy povrchu



Obr. 3: Graf závislosti korozní proudové hustoty na typu úpravy povrchu

Závěr

Z naměřených dat bylo zjištěno, že povrchová úprava má vliv na korozní odolnost tvářené hořčíkové slitiny AZ61. Měřením metodami EIS a PD byla prokázána nižší korozní odolnost u vzorků s broušeným povrchem. Tuto skutečnost lze vysvětlit tím, že broušený povrch má větší specifický povrch, kde může docházet ke koroznímu napadení, oproti leštěnému povrchu.

Poděkování

Tato práce byla podpořena projektem r. č. LO1211, Centrum materiálového výzkumu na FCH VUT v Brně – udržitelnost a rozvoj (Národního programu udržitelnosti I, Ministerstvo školství, mládeže a tělovýchovy).

Literatura

[1] VOJTĚCH, D., V. KNOTEK, J. ČAPEK a J. KUBÁSEK. Hořčík – kov pro medicínu i pro skladování vodíku. *Chemické listy* [online]. 2011, **105**(9), 678–683 [cit. 2016-10-12]. ISSN 1213-7103. Dostupné z: www.chemicke-listy.cz/docs/full/2011_09_678-683.pdf

[2] CZERWINSKI, Franciszek. *Magnesium injection molding*. New York, N.Y.: Springer, c2008, xxii, 586 p. ISBN 03-877-2528-8.

DEGRADÁCIA MIKROPOLUTANTOV – ANTIEPILEPTÍK V ODPADNÝCH VODÁCH

Lucia Fašková*, Emília Kubiňáková, Ján Híveš

Fakulta chemickej a potravinárskej technológie STU v Bratislave, Radlinského 9, 812 37 Bratislava

**neutral.nothing@gmail.com*

Úvod

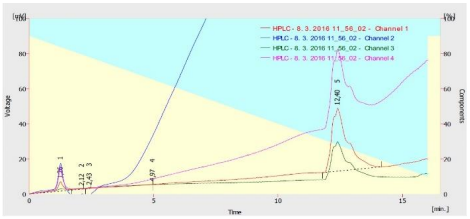
Slovenskí pacienti v roku 2014 nakúpili 119,3 milióna balení voľnopredajných a na predpis viazaných liekov [1]. Tieto sa fyziologickým vylučovaním a dennou hygienou dostávajú do odpadovej vody, ktorá následne putuje do čistiarne odpadových vôd. Súčasné čistiace techniky (biologické, fyzikálne, fyzikálno-chemické) nie sú schopné úplne odfiltrovať resp. degradovať všetky nežiaduce látky, a tak sa naskytá problém s ich kumuláciou a potenciálnym nebezpečným účinkom na životné prostredie a ľudský organizmus. Tento problém by mohlo vyriešiť použitie železanov. Železany sú zlúčeniny, v ktorých sa železo nachádza v oxidačnom stupni +VI. Vysoký redoxný potenciál železanového aniónu a výborné dezinfekčné a koagulačné vlastnosti svedčia o tom, že by sa železan mohol stať vhodným ekologickým činidlom na degradáciu ťažko odbúrateľných látok [2,3]. V nasledujúcej práci sme sa zamerali na antiepileptikum karbamazepín.

Experimentálna časť

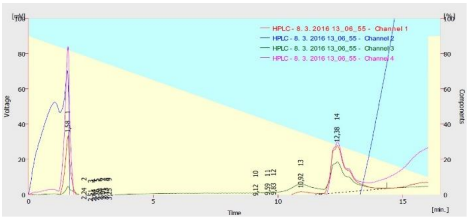
Pripravili sme zásobný roztoku karbamazepínu o koncentrácii 10 mg L^{-1}. Roztok bol miešaný a vzhľadom na nízku rozpustnosť karbamazepínu bol na podporu rozpúšťania použitý aj ultrazvuk. Zo zásobného roztoku bolo odobraných 4-krát po 100 ml. Do odobraných roztokov bol pridaný práškový železan draselný tak, aby v roztoku bola koncentrácia železanu 0,1; 0,5; 1; 5 mg L^{-1}. Merali sme hodnotu pH od času t = 0 min každých 10 minút až do času t = 30 min. Všetky vzorky boli následne analyzované pomocou HPLC chromatografie, vrátane roztoku karbamazepínu bez prídavku železanu. Mobilná fáza použitá na analýzu bola zmes metanol : voda, pričom pomer týchto dvoch kvapalín sa postupne v priebehu analýzy menil z počiatočného pomeru 10 : 90 až na 90 : 10 v 16. minúte na konci analýzy. Vyhodnocované boli píky pre vlnovú dĺžku 380 nm, pretože bol pre ňu karbamazepín najcitlivejší.

Výsledky a diskusia

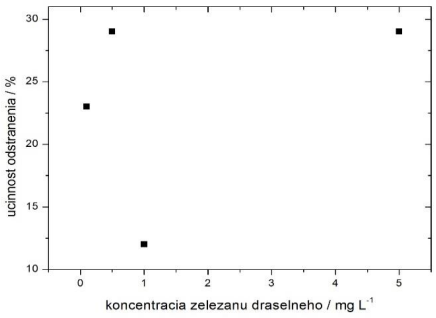
Analyzovali sme modelové vzorky karbamazepínu, na ktoré bol aplikovaný železan draselný (obr.1 a 2). Maximálna dosiahnutá účinnosť bola 29 %, a to v prípade roztokov s koncentráciami železanu 0,5 a 5 mg L^{-1} (obr.3). Táto skutočnosť svedčí o tom, že zvýšenie koncentrácie železanu nie je ekvivalentne úmerné účinnosti degradácie. Dôležitým parametrom pri degradácii karbamazepínu je hodnota pH (obr.4). Zásobný roztok karbamazepínu mal pH = 5,21. Pôsobením železanu sa zvyšuje pH roztoku, v našom prípade až do neutrálnej oblasti, čo pôsobí v neprospech účinku redoxného potenciálu železanového aniónu. Redoxný potenciál železanu je podstatne vyšší v kyslom prostredí než v neutrálnom alebo alkalickom, a to zapríčiňuje rovnakú účinnosť pri desaťnásobne vyššej koncentrácii železanu. Dôsledkom tejto skutočnosti je, že ak by sa železan používal ako oxidovadlo organických látok v čistiarňach odpadových vôd, mal by obmedzenú použiteľnosť. Tá tkvie v hodnote pH odpadovej vody, ktorá je približne 7 – 8 a nemá ju zmysel, z ekonomického aj environmentálneho hľadiska, kvôli veľkému objemovému prietoku, upravovať. Tým pádom by bolo nutné použiť viac železanu, čo by viedlo k vyšším prevádzkovým nákladom.



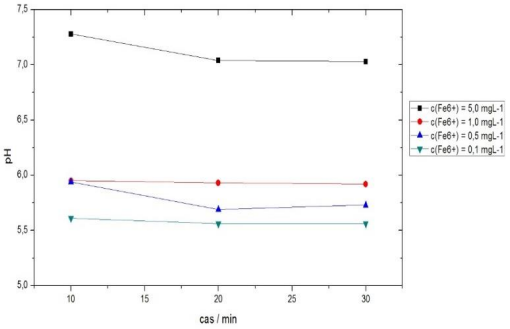
Obrázok 1: Chromatogram zásobného roztoku karbamzepínu bez prídavku železanu



Obrázok 2: Chromatogram zásobného roztoku karbamazepínu, c(FeO_4^{2-}) = 5 mg L^{-1}



Obrázok 3: Závislosť účinnosti odstránenia karbamazepínu od koncentrácie železanu



Obrázok 4: Závislosť pH od času po pridaní železanu do roztoku karbamazepínu

Danou metodikou sme neboli schopní určiť oxidačné produkty, avšak môžeme vyvodiť aspoň jednoduché závery. Vzhľadom na retenčné časy produktov môžeme tvrdiť, že tieto zlúčeniny sú na rozdiel od karbamazepínu polárnejšie, teda hydrofilnejšie.

Záver

Navrhli a skúmali sme degradáciu karbamazepínu použitím železanu draselného v modelových vzorkách. Maximálne dosiahnuté odstránenie bolo 29 % a smerovalo k tvorbe polárnejších zlúčenín. Dokázali sme tiež závislosť metódy od hodnoty pH. Z ekonomického aj praktického hľadiska by bolo vhodnejšie použiť železan hneď na odpadovú vodu vychádzajúcu zo zdravotníckeho zariadenia, ktoré je majoritným zdrojom kontaminácie.

Poďakovanie

Táto práca vznikla vďaka podpore MŠVVaŠ SR v rámci projektu VEGA 1/0543/15 a vďaka grantovej schéme STU v Bratislave na podporu excelentných tímov mladých výskumníkov. Príspevok bol tiež vytvorený realizáciou projektu Centrum pre Materiály, vrstvy a systémy pre Aplikácie a ChemIcké procesy v extrémNych podmienkAch – Etapa II na základe podpory operačného programu Výskum a vývoj financovaného z Európskeho fondu regionálneho rozvoja.

Literatúra

[1] Národné Centrum Zdravotníckych Informácií: Spotreba liekov a zdravotníckych pomôcok v SR 2014. Bratislava, **2015**.
[2] Sharma, V. Coord. Chem. Rev. **2012**, 257/2, 495-510.
[3] Kubinakova, E.; Kerekes, K.; Gal, M.; Hives, J. J. Appl. Electrochem. **2015**, 45, 1035-1042.

CHARAKTERIZÁCIA Cu KATALYZÁTOROV ELEKTROCHEMICKÝMI METÓDAMI

Jana Bodišová, Miroslav Gál

Oddelenie anorganickej technológie, Fakulta chemickej a potravinárskej technológie, Slovenská technická univerzita, Radlinského 9, 812 37, Bratislava, Slovensko

bodisova.jana@gmail.com

Úvod

Elektrochemická charakterizácia niektorých druhov katalyzátorov je jednou z perspektívnych metód štúdia ich vlastností. Cyklická voltampérometria patrí medzi potenciodynamické metódy, pričom sa široko využíva na kvalitatívnu analýzu elektrochemických reakcií [1]. Voltampérometrická charakterizácia je citlivá metodika, vhodná na rozlišovanie katalyticky aktívnych zlúčenín [2]. Abrazívna cyklická voltampérometria je špeciálnym typom cyklickej voltampérometrie, pri ktorej sa vzorka práškového katalyzátora aplikuje na povrch uhlíkovej pastovej elektródy, ktorú je možné pripraviť napr. homogenizáciou práškového uhlíka a vazelíny [3].

Experimentálna časť

Našimi skúmanými látkami boli katalyzátory na báze pyrofosfátov Cu. Zaujímalo nás presnejšie zloženie z kvalitatívneho hľadiska s ohľadom na ich praktické využitie. Našou zvolenou metodikou bola cyklická voltampérometria, keďže sa dali predpokladať redoxné reakcie medi v roztoku elektrolytu. Ako pracovnú elektródu sme zvolili uhlíkovú pastovú elektródu vzhľadom na nerozpustný charakter študovaných látok . Pracovali sme v dvoch prostrediach: 0,1 M roztoku KOH a 0,1 M roztoku PBS. Zvolenými štandardmi boli Cu_2O a CuO, ktoré sme rovnako ako neznáme látky, polarizovali v kladnom aj zápornom smere.

Diskusia a záver

Po nameraní a vyhodnotení cyklických voltampérogramov zvolených štandardov a vzoriek katalyzátorov sme mohli vysloviť predpoklady o ich zložení z hľadiska prítomnosti zlúčenín medi. Z nameraných výsledkov pri polarizácii elektródy v zápornom smere v oboch roztokoch elektrolytu vyplýva, že všetky študované katalyzátoroch Mek1, Mek8, Mek9, Mek27, Mek28 a Mek29 obsahujú meď vo forme meďnatého katiónu Cu^{II}. Ak sme však elektródu s imobilizovanými vzorkami katalyzátorov polarizovali najskôr v oxidačnom smere a až následne v redukčnom smere, pozorovali sme rozdiely medzi jednotlivými katalyzátormi. Pri katalyzátoroch Mek1, Mek8 a Mek27 sme v prvotnom kladnom smere polarizácie nepozorovali žiadne píky podobne ako pri CuO. Avšak ak sme na pracovnej elektróde imobilizovali katalyzátory Mek9, Mek28 a Mek29 a následne sme polarizovali elektródu najskôr v oxidačnom smere, tak pozorujeme v oboch študovaných prostrediach vznik oxidačného píku analogicky ako v prípade Cu_2O.

Z toho môžeme konštatovať, že katalyzátory Mek9, Mek28 a Mek29 obsahujú častice medi v dvoch oxidačných formách, Cu^{II} a Cu^{I}.

Poďakovanie

Príspevok bol vytvorený realizáciou projektu Centrum pre Materiály, vrstvy a systémy pre Aplikácie a ChemIcké procesy v extrémNych podmienkAch – Etapa II na základe podpory operačného programu Výskum a vývoj financovaného z Európskeho fondu regionálneho rozvoja.

Literatúra

[1] Barek, J.; Opekar, F.; Štulík, K. Elektroanalytická chemie **2005**, Karolinum, Praha ISBN 80-246-1146-5.

[2] Horváth, B.; Šustek, M.; Vávra, I.; Mičušík, M.; Gál, M.; Hronec, M. Gas-phase epoxidation of propylene over iron-containing catalysts: the effect of iron incorporation in the support matrix, Catal. Sci. Technol. **2014**, 2664, ISSN 2044-4761.

[3] Scholz, F.; Lange, B. High performance abrasive stripping voltammetry, Fresenius Journal of Analytical Chemistry **1990**, ISSN 338, 0937-0633.

ŠTÚDIUM ENZÝMU ENTEROKINÁZA NA Hg ELEKTRÓDE POMOCOU CHRONOPOTENCIOMETRICKEJ ROZPÚŠŤACEJ ANALÝZY

Martina Čierna, Miroslav Gál

Fakulta chemickej a potravinárskej technológie STU v Bratislave, Radlinského 9, 812 37 Bratislava

xcierna@stuba.sk

Enzýmy sú biomakromolekuly, ktoré spĺňajú úlohu katalyzátorov biochemických reakcií, čím určujú povahu a rýchlosť danej reakcie. Sú to vysokomolekulárne látky zložené z jedného alebo viacerých reťazcov aminokyselín, tvoriace podstatu živých organizmov. Enterokináza, nazývaná aj enteropeptidáza je enzým patriaci svojim tvarom medzi globulárne proteíny produkované bunkami dvanástnika. Je zodpovedná za premenu neaktívneho trypsinogénu na aktívny tripsín a nepriamej aktivácií pankreatických enzýmov.

Cieľom tejto práce bolo pomocou elektrochemických metód overiť možnosti rozlíšenia natívnej a nenatívnej formy proteínu enterokinázy na ortuťovej kvapkovej pracovnej elektróde. Na realizácií cieľa boli využité dve elektrochemické metódy a to cyklická voltampérometria (CV) a chronopotenciometrická rozpúšťacia analýza (CPS). O cyklickej voltampérometrii hovoríme, ak na elektródu vkladáme tzv. jednosmerný trojuholníkový napäťový impulz. Táto metóda je najmä používaná pri neznámych elektrochemických reakciách systémov, pričom sa sleduje závislosť prúdu pretekajúceho elektrolytom od potenciálu pracovnej elektródy. Chronopotenciometrická analýza je založená na naakumulovaní analytu na pracovnej elektróde a následnom rozpustení pomocou kontrolovaného prúdu. Pri tejto metóde sme sledovali vývoj tzv. H píku v negatívnej oblasti potenciálov v závislosti od prítomnej formy (natívnej/denaturovanej) proteínu. Keďže enterokináza obsahuje niekoľko cystín/cysteinových zvyškov, sledovali sme vplyv zmeny jej štruktúry aj pomocou redukčného signálu S-S väzby na CPS zázname. Na realizáciu výskumu sme použili trojelektródový systém pozostávajúci z visiacej ortuťovej kvapkovej elektródy ako pracovnej elektródy, platinového drôtiku ako protielektródy a kalomelovej elektródy ako referenčnej elektródy. Britton - Robinsonov pufor v objeme 10 ml plnil funkciu elektrolytu a zároveň udržoval príslušné pH roztoku.

Na základe doterajších výsledkov sme zistili, že pomocou CPS možno rozlíšiť natívnu a denaturovanú formu enzýmu enterokinázy. Denaturáciu sme uskutočňovali jednak pomocou vkladaného negatívneho potenciálu rôznej intenzity a času a jednak pomocou močoviny, aby sme sa vyhli eventuálnej agregácii molekúl proteínu na povrchu elektródy. Natívna forma enterokinázy neposkytovala pík H, zatiaľ čo v prípade denaturovaného proteínu sme pozorovali pík H rôznej intenzity a polohy v závislosti na vkladanom depozičnom potenciáli a čase depozície. Okrem toho mala denaturácia proteínu vplyv aj na polohu redukčného signálu S-S väzby. Tieto poznatky možno, v kombinácii s ďalšími literárnymi údajmi, využiť napr. v klinickej praxi, kde pri niektorých ochoreniach bola zistená priama súvislosť medzi denaturáciou proteínov a nástupom ochorenia.

Poďakovanie
Príspevok bol vytvorený realizáciou projektu Centrum pre Materiály, vrstvy a systémy pre Aplikácie a Chemické procesy v extrémnych podmienkach - Etapa II na základe podpory operačného programu Výskum a vývoj financovaného z Európskeho fondu regionálneho rozvoja a vďaka podpore Agentúry na podporu výskumu a vývoja projekt č. APVV-0119-12.

Literatúra

[1] Janovjaková, A. Characterization of Biomacromolecules by Electrochemical Methods. Bakalárska práca, Slovenská technická univerzita v Bratislave, Bratislava. **2016**.

[2] Tomschik, M; Havran, L.; Fojta, M.; Paleček, E. Electroanal. **1998**, 10, 403-409.

[3] Bartošík, M. Electrochemical analysis of nucleic acids and proteinsfor biomedicine. Ph.D. Thesis. Masaryk University, Brno. **2012**.

SKÚMANIE OXIDAČNO-REDUKČNÝCH VLASTNOSTÍ FISETINU V ZÁSADITOM PUFROVANOM A NEPUFROVANOM PROSTREDÍ

Renáta Štrbová, Miroslav Gál

Oddelenie anorganickej technológie, Fakulta chemickej a potravinárskej technológie, Slovenská technická univerzita v Bratislave, Radlinského 2101/9 , 812 37 Bratislava

renata.strbova@gmail.com

Táto práca sa zoberá oxidačno- redukčným správaním fenolovej zlúčeniny - fisetin. Na zistenie elektrochemických vlastností fisetinu sme zvolili cyklickú voltametriu.

Meranie bolo vykonané v zásaditom pufrovanom Britton – Robinsonovom roztoku a v nepufrovanom roztoku 0,1mol/dm^3 KCl + 4mmol/dm^3 KOH. Po vložení anodického prúdu na pracovnú uhlíkovú elektródu sme pozorovali priebeh viacstupňovej oxidácie. V pufrovanom roztoku sme pozorovali štyri oxidačné píky. Vieme povedať, že priebeh reakcií je ireverzibilný na základe kritérií reverzibility, keďže na voltamperograme nie sú žiadne redukčné protipíky. Pre nepufrovaný roztok sme pozorovali len tri píky. Prvé dve vlny boli pri potenciáloch s nižšou hodnotou oproti pufrovanému roztoku, čo bolo pravdepodobne spôsobené vyšším pH elektrolytu. Posledná vlna (A3) v netlmivom roztoku mala rovnakú hodnotu s poslednou vlnou (A4) v pufrovanom roztoku. Potenciál pri vlne A3 nebol zápornejší ako pri predchádzajúcich vlnách v nepufrovanom prostredí.

Vyhodnotením UV Vis spektier sme zistili, že oxidáciou vzdušným kyslíkom dochádza k rozpadu určitých funkčných skupín a k vzniku novej charakteristickej skupiny, ktorá absorbuje pri rozdielnej vlnovej dĺžke. Ku oxidácií dochádza okamžite, pretože už po krátkom čase vplyvu kyslíka sa zmenilo spektrum. Fisetín sa vplyvom vzdušného kyslíka úplne degradoval po 20 minútach pri našich podmienkach merania.

Na základe získaných poznatkov z literatúry a nami nameraných údajov predpokladáme, že prvé vlny na cyklických voltamperogramoch opisujú dvojelektrónovu oxidačnú reakciu[1,2]. Predpokladáme, že v zásaditom prostredí sa fisetin nachádza v disociovanej forme, pravdepodobne v podobe dvojmocného aniónu A^{2-}, ktorý so znižujúcim sa pH roztoku prechádza do nedisociovanej podoby AH_2[3].

Vďaka dokázanej tvorbe degradačných produktov fisetinu pri bežných podmienkach je možný účinok tohto flavonoidu v prevencií chorôb, spôsobených oxidačným poškodením biologických štruktúr[4,5].

Poďakovanie
Príspevok bol vytvorený realizáciou projektu Centrum pre materiály, vrstvy a systémy pre aplikácie a chemické procesy v extrémnych podmienkach – Etapa II na základe podpory operačného programu Výskum a vývoj financovaného z Európskeho fondu regionálneho rozvoja.

Literatúra

[1] VAN ACKER,S.A.B.E. ;VAN DEN BERG,D. Structural Aspect of Antioxidant Activity of flavonoids. [online] Volume 20. Issue 3. 1996, 331-342 .Elsevier., http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0304383508001638 [cit. 30.3.2016]

[2] STRBOVA,R. Elektrochemická charakterizácia vybraných flavonoidov. Bakalárska práca. Slovenská technická univerzita v Bratislave, Fakulta chemickej a potravinárskej technológie. 2016

[3] RAMESOVA,S. Mechanizmus elektrochemickej oxidácie flavonoidných zlúčenín. Dizertačná práca. Vysoká škola chemicko-technologická v Prahe, Fakulta chemicko-inzninierska.2015

[4] CHO,N.; LEE,K.I. ;CHOI,Y.H. Active Flavonoids with neuroprotective and antiinflamatory activities..Elsevier. Food and Chemical Toxicology. [online] 2013 Volume 58.,355-361., http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0278691513003037 [cit.30.3.2016]

[5] RAMESOVA,S.;SOKOLOVA,R..; GAL.M.On the Stability of the Bioactive Flavonoids Quercetin and Luteolin under Oxygen- Free Conditions. Anylytical and Bioanalytical Chemistry. [online]. 2012 Volume 402. Issue 2, http://link.springer.com/article/10.1007/s00216-011-5504-3/fulltext.html#copyrightInformation [cit.29.4.2016]

ELEKTROCHEMICKÁ CHARAKTERIZÁCIA FISETINU V PUFROVANOM PROSTREDÍ

Anna Wetterová, Miroslav Gál

Oddelenie anorganickej technológie, Fakulta chemickej a potravinárskej technológie, Slovenská technická univerzita v Bratislave, Radlinského 9 , 812 37 Bratislava

awetterova@gmail.com

V tejto práci sme študovali oxidačno-redukčné vlastnosti vybraného flavonoidu- fisetinu (3,7,3´,4´-tetrahydroxyflavón) pomocou UV-Vis spektroskopie a elektrochemických metód, a to pomocou cyklickej voltampérometrie vo vodnom pufrovanom prostredí.

Táto intenzívne žlto sfarbená tuhá látka patrí do skupiny prírodne sa vyskytujúcich zlúčenín flavonoidov. Flavonoidy reprezentujú početnú skupinu rastlinných pigmentov, ktoré zodpovedajú za mnohé charakteristické vlastnosti jedál a nápojov na báze rastlinného zdroja, a to najmä farbou a chuťou. Flavonoidy sú dôležité zlúčeniny s protizápalovými, protinádorovými, antialergickými a antivírusovými účinkami [1,2].

Elektrochemická oxidácia bioaktívnej látky prebiehala v inertnej atmosfére a pri laboratórnej teplote v pufrovanom Britton-Robinsonovom roztoku s rôznym pH. V kyslom prostredí má fisetin tri oxidačné píky a v smere redukcie sa objavili dva píky. Prvý oxidačný pík je kvázireverzibilný a ďalšie oxidačné píky sú ireverzibilné. Vyhodnocovali sme závislosť logaritmu výšky prvého píku od logaritmu rýchlosti polarizácie elektródy. Hodnota smernice priamky bola 0,55, čím sme určili priebeh deja na elektróde. Dej, ktorý prebehol v kyslom pufrovanom roztoku bol riadený difúziou a malý vplyv mala aj adsorpcia reaktantu na povrch elektródy. V zásaditom pufrovanom prostredí sa objavili štyri oxidačné píky a dva píky v smere redukcie. Prvý pík v zásaditom prostredí je kvázireverzibilný a ďalšie oxidačné píky sú ireverzibilné. Vynesením polohy jednotlivých píkov v závislosti od rôzneho pH do grafu a pomocou priesečníka smerníc sme určili hodnotu disociačnej konštanty, ktorá má hodnotu p*K*a = 7,2 [2-4].

UV-Vis spektroskopiou sme sledovali stabilitu fisetinu v zásaditom pufrovanom prostredí vplyvom vzdušného kyslíka. Degradácia prebiehala veľmi pomaly, úplný rozpad fisetinu bol po viac ako 19 hodinách od začiatku merania [4].

Na základe elektrochemických charakteristík jednotlivých procesov, pomocou výsledkov spektrometrie a dostupnej literatúry, bol navrhnutý oxidačný mechanizmus fisetinu [2-4]

Oxidačný mechanizmus zahrňuje prenos elektrónov, ktorý je spojený s chemickou reakciou a ktorý je ovplyvnený acidobázickými vlastnosťami fisetinu. Stabilita fisetinu významne pomohla k určeniu oxidačných produktov a k návrhu oxidačného mechanizmu [4]

Poďakovanie

Príspevok bol vytvorený realizáciou projektu Centrum pre materiály, vrstvy a systémy pre aplikácie a chemické procesy v extrémnych podmienkach – Etapa II na základe podpory operačného programu Výskum a vývoj financovaného z Európskeho fondu regionálneho rozvoja.

Literatúra

[1] DANIHELOVÁ, M.; ŠTURDÍK, E. 2011. Flavonoid natural sources and their importance in the human diet. Potravinarstvo. [online]. 2011. Vol. 5 (4), p. 12-24

[2] RAMESOVA,S. Mechanizmus elektrochemickej oxidácieflavonoidných zlúčenín. Dizertačná práca. Vysoká škola chemicko-technologická v Prahe, Fakulta chemicko-inzninierska.2015

[3] SOKOLOVÁ, R.; REMEŠOVÁ, Š.; KOCÁBOVÁ, J.; KOLIVOŠKA, V.; DEGANO, I.; PITZALIS, E. 2016. On the difference in decomposition of taxifolin and luteolin vs. fisetin and quercetin in aqueous media. [online]. 2016 DOI 10.1007/s00706-016-1737-3 [cit.16.4.2016]

[4] WETTEROVÁ, A.; Elektrochemická charakterizácia vybraných flavonoidov. Bakalárska práca. FCHPT STU v Bratislave 2016

OBJEMOVÉ ZMENY MATERIÁLOV VHODNÝCH PRE AKUMULÁCIU TEPLA PRI ICH TEPELNOM ZAŤAŽENÍ

Bc. Edita Bogárová

Slovenská technická univerzita, Fakulta chemickej a potravinárskej technológie Radlinského 9, 812 37 Bratislava

edita.*bogarova@gmail.com*

Solárne systémy používané na získavanie slnečnej energie sa v posledných rokoch stávajú stále viac populárnejšie a využívanejšie. Teplo vyprodukované solárnymi kolektormi však slúži len k jeho okamžitej spotrebe. Vzhľadom na túto skutočnosť sa vyvíjajú systémy pre akumuláciu tepelnej energie, ktoré umožňujú vyprodukované teplo uložiť pre neskoršiu spotrebu. Medzi materiály vhodné pre akumuláciu tepelnej energie, používané v týchto systémoch, patria skaly, voda a látky podliehajúce fázovej premene.

Látky podliehajúce fázovej premene majú oproti ostatným dvom materiálom vysokú hustotu akumulovanej energie, a preto je ich využitie pre uskladnenie tepla výhodné. Práve z tohto dôvodu boli študované objemové zmeny siedmych vybraných anorganických tavenín, vhodných pre použitie ako materiálu pre akumuláciu tepelnej energie. Teplotné závislosti boli experimentálne stanovené metódou ponorného telieska, ktorá nie je vhodná na meranie suspenzií a preto sa v prípade stanovenia objemových zmien dekahydrátu síranu sodného a trihydrátu octanu sodného, ktoré sa podľa literatúry [1,2] topia inkongruentne, pridalo také množstvo vody, aby po roztopení vznikla čisto kvapalná zmes. Meranie hustoty hexahydrátu dusičnanu horečnatého s 0,5 %–tným prídavkom hydroxidu horečnatého bolo uskutočňované aj pri hranici teploty topenia zmesi a napriek tomu, že teliesko bolo predhrievané v sušiarni na 85 °C dochádzalo k vzniku kryštálov na povrchu telieska, čo vytvorilo chybu stanovenia. Účelom prídavku hydroxidu horečnatého je urýchliť kryštalizáciu (znížiť veľkosť podchladenia pri kryštalizácii prítomnosťou kryštalizačných zárodkov), čo mohlo byť dôvodom vzniku kryštálov na ponornom teliesku.

Pre všetky látky a zmesi boli stanovené teplotné závislosti, z ktorých je zrejmé, že ich hustota so zvyšujúcou teplotou klesá, pri ohreve o 30 °C približne o 1,1%. Pri topení tuhej fázy je objem anorganických tavenín a ich zmesí v kvapalnej fáze približne o 10% väčší oproti ich tuhému skupenstvu. Z toho vyplýva, že s takouto objemovou rezervou je potrebné pracovať pri návrhu zásobníka tepla.

Poďakovanie

Príspevok bol vytvorený realizáciou projektu Centrum pre Materiály, vrstvy a systémy pre Aplikácie a Chemické procesy v extrémnych podmienkach na základe podpory operačného programu Výskum a vývoj financovaného z Európskeho fondu regionálneho rozvoja a taktiež vznikol vďaka podpore MŠVVaŠ SR v rámci projektu VEGA 1/0101/14.

Literatúra

1. http://www.phasediagram.dk/products.htm

2. JOHANSEN, J. B. et. al. Thermal conductivity enhancement of sodium acetate trihydrate by adding graphite powder and the effect on stability of supercooling, *In Energy Procedia*, 2015,vol. 70, s. 249 – 256.

DEGRADÁCIA ANTIFLOGISTIKA DIKLOFENAK V ODPADOVÝCH VODÁCH

Katarína Gazdová*, Emília Kubiňáková, Ján Híveš

Fakulta chemickej a potravinárskej technológie STU v Bratislave, Radlinského 9, 812 37 Bratislava

katarina.gazdova@gmail.com

Úvod

Štúdiu degradácie mikropolutantov nachádzajúcich sa v odpadových vodách pomocou tzv. pokročilých oxidačných procesov sa venuje v posledných rokoch zvýšená pozornosť. K týmto nie bežne používaným procesom sa radí aj aplikácia železanov. Sú to zlúčeniny, v ktorých železo vystupuje vo vysokom oxidačnom stupni +VI. Od tohto atypického oxidačného stavu sa odvíja i hodnota oxidačno-redukčného potenciálu železanov, ktorá je vysoká aj v porovnaní s bežne používanými oxidačnými činidlami [1]. Oxidačná sila železanov, ale komplikuje ich syntézu a stabilizáciu pri uskladnení, ktorých cena a zložitosť sú zatiaľ najväčšou prekážkou ich komerčného použitia [2]. I napriek tomu predstavujú železany nádejný potenciál v oblasti dočisťovania odpadových vôd, či už z priemyselných prevádzok alebo pri úprave pitných vôd. Sú schopné rozložiť aj stabilné anorganické a organické zlúčeniny alebo biologické látky. Odpadové vody najmä z nemocníc, domovov dôchodcov alebo nočných podnikov obsahujú pomerne vysoké koncentrácie rôznych liečiv, drog a nebezpečných látok. Tieto ťažko odstrániteľné zlúčeniny sa pri bežných postupoch čistenia vody mnohokrát nepodarí dostatočne degradovať [3,4]. Sústredili sme sa preto na štúdium vplyvu železanu na liečivo, nachádzajúce sa v odpadových vodách aj po ich prečistení, a tým bol diklofenak (DCF). Táto zlúčenina (jej sodná soľ) sa používa ako účinná látka v liekoch proti bolesti a zápalu.

Experimentálna časť

Pripravil sa zásobný roztoku diklofenaku s koncentráciou 10 mg l^{-1}. Vybrané koncentrácie železanov vo vzorke, ktorých účinok sa študoval, boli 0,1; 0,5; 1 a 5 mg l^{-1}. Tieto množstvá železanu sodného sa pridávali do 100 ml zásobného roztoku diklofenaku. Počas priebehu experimentov sa, aj na začiatku, aj po pridaní železanov do roztoku DCF, meralo pH vzorky v 10-minútových intervaloch. Vzorky sa následne analyzovali pomocou vysoko účinnej kvapalinovej chromatografie (HPLC) a to vždy minimálne pol hodinu po aplikácii železanu. Na porovnanie účinností sa pri každom meraní analyzovala aj vzorka čistého zásobného roztoku diklofenaku. Pri analýze na HPLC sa ako mobilná fáza použila zmes metanol : voda, pričom pomer týchto dvoch kvapalín sa postupne v priebehu analýzy menil z počiatočného pomeru 10 : 90 až na 90 : 10 v 16. minúte na konci analýzy. Najcitlivejšie bolo na detekciu diklofenaku použitie vlnovej dĺžky 380 nm, pri ktorej namerané píky sa použili následne pri vyhodnocovaní.

Výsledky a diskusia

Pozorovaním získaných chromatografických záznamov bolo možné spraviť základný odhad rozkladných produktov DCF. Je možné predpokladať, že platí niekoľko súvislostí medzi retenčným časom a chemickou podstatou látok. Nižšie retenčné časy majú látky jednoduchšie a látky s vyšším retenčným časom majú zložitejšiu štruktúru, napr. obsahujú benzénové jadro. Porovnaním chromatografických záznamov pre všetky použité koncentrácie železanu možno zhodnotiť niekoľko výsledkov. Pri použití menšieho množstva železanu dochádza k miernej degradácii, ktorej

výsledkom je veľké množstvo zlúčenín, štruktúrne podobných DCF. Pri použití najväčšieho množstva železanov (5 mg l^{-1}) vznikli vo väčšej miere jednoduchšie zlúčeniny s kratším retenčným časom.

Záver

Zvyšovaním koncentrácie železanov rástla miera degradácie DCF. Pri najvyššej použitej koncentrácii (5 mg l^{-1}) sa dosiahol 44 % účinok degradácie v porovnaní so zásobným roztokom. Zvýšený degradačný účinok je navyše možné predpokladať už miernym okyslením zásobného roztoku DCF, ktorého pH sa pohybovalo len v slabo kyslých oblastiach. V súvislosti s možnou aplikáciou železanov pri úprave odpadových vôd je dôležité podrobne preskúmať toxicitu všetkých produktov degradácie DCF.

Poďakovanie

Táto práca vznikla vďaka grantovej schéme STU v Bratislave na podporu excelentných tímov mladých výskumníkov a vďaka podpore MŠVVaŠ SR v rámci projektu VEGA 1/0543/15. Príspevok bol tiež vytvorený realizáciou projektu Centrum pre Materiály, vrstvy a systémy pre Aplikácie a ChemIcké procesy v extrémNych podmienkAch – Etapa II na základe podpory operačného programu Výskum a vývoj financovaného z Európskeho fondu regionálneho rozvoja.

Literatúra

[1] Sharma, V. K..; Chen, L.; Zboril, R. ACS Sustainable Chem. Eng. **2015**, 4, 18-34.

[2] Kubinakova, E.; Kerekes, K.; Gal, M.; Hives, J. J. Appl. Electrochem. **2015**, 45, 1035-1042.

[3] Wang, Y.; Liu, H.; Liu, G. et al. Sci. Total. Environ. **2015**, 506, 252-258.

[4] Mackuľak, T. et al. Sci. Total. Environ. **2016**, 539, 420-426.

STANOVENIE BIOCHEMICKÝCH VLASTNOSTÍ ENTEROPEPTIDÁZY POMOCOU ELEKTROCHEMICKEJ IMPEDANČNEJ SPEKTROSKOPIE

Eva Melníková, Miroslav Gál

Oddelenie anorganickej technológie, Fakulta chemickej a potravinárskej technológie, Slovenská technická univerzita v Bratislave, Radlinského 9, 812 37 Bratislava

evamelnikova8@gmail.com

Úvod

Enteropeptidáza má dôležitú funkciu v tele stavovcov, a to premieňať neaktívnu formu trypsinogénu na trypsín [1]. Skúmaním kinetiky reakcie in vitro sme popísali základné biochemické parametre, ktoré objasnia mechanizmus danej reakcie. V tejto práci sme využili v danej oblasti neštandardnú metódu, a to elektrochemickú impedančnú spektroskopiu, kde sme za pracovnú elektródu zvolili platinovú. Výhodou tejto metódy je rýchlosť, jednoduchosť prevádzania experimentu a nízka ekonomická náročnosť [2].

Výsledky a diskusia

V Tab.1 vidíme zosumarizované hodnoty základných biochemických parametrov pre enteropeptidázu [3].

Tab.1 Biochemické parametre enzýmu enteropeptidázy

K_M [mmol.dm^{-3}]	k_{cat} [s^{-1}]	k_{cat}/K_M [mmol^{-1}.dm^{-3}.s^{-1}]	Zdroj
0,071	348	4901	Michaelis – Menten graf
0,160	550	3438	Hanes-Woolf graf
0,367	956	2605	Lineweaver – Burk graf
0,131	499	3809	Eadie-Hofstee graf
0,143	121	846	Jiríčková a kol. EIS [2]
0,123	98	806	Jiríčková a kol. FS [2]
0,034	118	3500	Gasparian a kol. [2]
0,118	111	941	Simeonov a kol. [2]
0,160	115	719	Gasparian a kol.[2]

Pomocou metódy EIS sme zaznamenali hodnoty impedancií pre štyri koncentrácie substrátu. V našom systéme predpokladáme, že enzým enteropeptidáza rozštiepi väčší substrát GD4K-NA na dve menšie molekuly, čo by malo spôsobiť zmenu vodivosti systému. Spracovaním nameraných údajov sme vytvorili šesť typov grafov. Dáta sme spracovali pomocou lineárnej regresie a prepočítali tak, aby sme dostali požadované biochemické parametre [3].

Hodnoty Michaelisovej konštanty vyčítané z grafického znázornenia Eadie-Hofstee a Hanes-Woolf sú podobné údajom z literatúry. V grafe podľa Lineweavera sa hodnota líši, pravdepodobne kvôli určeniu meranej veličiny pre nízke koncentrácie substrátu [3].

Záver

Z porovnania kinetických parametrov s literatúrou sme došli k záveru, že na dané elektrochemické merania je vhodnejšia ortuťová elektróda, pretože výsledky sa lepšie zhodovali s údajmi nameranými štandardnými metódami na určenie biochemických vlastností. Nie je ale možné úplne jednoznačne uzavrieť, že by údaje zistené pomocou Pt pracovnej elektródy predstavovali významnú odchýlku v meraní základných biochemických charakteristík enzýmu enteropeptidáza, keďže v literatúre možno nájsť aj hodnoty podobné k_{cat}, resp. pomeru k_{cat}/K_M ako boli získané v tejto práci.

Poďakovanie

Príspevok bol vytvorený realizáciou projektu Centrum pre Materiály, vrstvy a systémy pre Aplikácie a Chemické procesy v extrémnych podmienkach - Etapa II na základe podpory operačného programu Výskum a vývoj financovaného z Európskeho fondu regionálneho rozvoja a vďaka podpore Agentúry na podporu výskumu a vývoja projekt č. APVV-0119-12.

Literatúra

[1] LIGHT A.: Enterokinase (enteropeptidase) comparative aspects, Trends in biochemical sciences, p.110-112, 1989, http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/0968000489901333

[2] JIŘÍČKOVÁ K. a kol.: Electrochemical determination of basic biochemical properties of enzyme enterokinase, magazine Monatshefte für Chemie-Chemical Monthly, pp. 755-759, 2014, http://link.springer.com/article/10.1007/s00706-014-1309-3.

[3] MELNÍKOVÁ E.: Stanovenie základných biochemických vlastností enzýmov pomocou elektrochemických metód. Bakalárska práca. FCHPT STU v Bratislave 2016.

ÚPRAVA VZHĽADU POVRCHOV DREVA POMOCOU EXTRAKTOV Z KÔRY STROMOV

Bc. Bronislava Baďurová

Slovenská technická univerzita v Bratislave, Fakulta chemickej a potravinárskej technológie, Radlinského 9, 812 37 Bratislava

badurova.bronislava@gmail.com

Kôra smreka je v porovnaní s drevom bohatšia na extraktívne látky, medzi ktoré patria vosky, živice, terpény a terpenoidy, fenolové zložky, triesloviny, lignany a mnohé iné (1). Tieto látky je možné vyextrahovať z drevnej suroviny použitím extrakčných činidiel, ktorými sú rozpúšťadlá (2). V extraktoch sú zastúpené mnohé cenné látky nachádzajúce sa v kôre smreka obyčajného. Cieľom práce bolo zistiť, či po ich izolácii a nanesení na vzorky dreva budú ich ochranné a farbiace vlastnosti zachované. V takomto prípade by bolo možné ich využitie v nábytkárskom priemysle na úpravu vzhľadu povrchov dreva, tým získať kvalitnejší materiál za použitia prírodných zdrojov a nahradiť chemicky vyrábané ochranné a skrášľovacie nátery nešetrné k životnému prostrediu.

V práci boli skúmané účinky extraktov zo smrekovej kôry získané zrýchlenou extrakciou rozpúšťadlom (ASE) pri teplote frakcie 160 ˚C a 180 ˚C, kde sa ako extrakčné činidlá použili etanol a n-hexán, ďalej sa použil extrakt získaný Superkritickou fluidnou extrakciou získaný pri teplote frakcie 80˚C s etanolovým extrakčným činidlom a extrakt získaný Soxhletovou extrakciou rozpustený v acetóne. Extrakty sa nanášali na vzorky smrekového a bukového dreva. Na nanášanie extraktov sa zvolil spôsob namáčania dreva do príslušných roztokov, ktoré prebehlo v časových intervaloch 5s, 30s, 60s a 300s a tiež bolo uskutočnené viacnásobné namáčanie vzoriek : 1×, 2×, 3× počas 5s doby namáčania.

Spektrokolorimetrom TECHKON sa kolorimetricky sledovala schopnosť extraktov prispievať ku zmene súradníc vo farebnom priestore CIELab. Súradnice boli merané na povrchoch vzoriek dreva pred a po ich namočení do pozorovaných extraktov. Zistilo sa, že najväčšie účinky na zmenu celkovej farebnej diferencie ΔE* smrekového dreva majú extrakty získané zrýchlenou extrakciou rozpúšťadlom (ASE), v prípade bukového dreva sa zaznamenali najvýraznejšie zmeny s rôznym časom jeho namáčania pri použití hexánového extraktu získaného pri teplote 180˚C metódou ASE a pri viacnásobnom namáčaní mal najväčší vplyv acetónový extrakt získaný Soxhletovou extrakciou. Z výsledkov experimentov vyplýva že najväčšie hodnoty celkovej farebnej diferencie sú dosiahnuté pri 5 až 60 sekundovom a pri dvojnásobnom namáčaní dreva v extraktoch z kôry smreka. Zmena kontrastu kresby dreva bola sledovaná na borovicovom a smrekovom dreve, pretože drevo ihličnanov má v porovnaní s listnatými drevinami výraznejšiu kresbu.

Prístrojom SEE SYSTEM sa otestovali kontaktné uhly zmáčania a boli vyhodnotené účinky extraktov na zmenu vlastností určujúcich vzťah dreva k vode. Najväčšiu ochranu dreva voči priepustnosti vody zabezpečujú etanolové extrakty získané zrýchlenou extrakciou rozpúšťadlom. Hoci už čisté rozpúšťadlá ovplyvňujú priepustnosť dreva, samotné merania dokazujú oveľa väčší vplyv vyextrahovaných látok na zvýšenie jeho hydrofóbnych účinkov čo znamená, že prispievajú k ochrane tohto prírodného materiálu.

Na základe meraní je možné zhodnotiť, že jednotlivé extrakty sa podieľajú na zmene sledovaných vlastností dreva. Získané výsledky z veľkej miery závisia od použitej metódy namáčania dreva do príslušných roztokov, pričom sa prejavujú iné vlastnosti povrchov dreva v závislosti od času namáčania a iné vlastnosti v závislostí od počtu namáčaní v extraktoch zo smrekovej kôry.

Poďakovanie
Tento príspevok vznikol s podporou v rámci riešenia projektu **APVV 0850-11** a projektu **APVV 0393-14**, financovaných **Agentúrou na podporu výskumu a vývoja** (APVV), Slovensko.

Literatúra
1. **BLAŽEJ, A. - KOŠÍK, M.** *Fytomasa ako chemická surovina.* Bratislava : VEDA vydavateľstvo Slovenskej akadémie vied, 1985.
2. **BLAŽEJ, A. a kolektív.** *Chémia dreva.* Bratislava : Vydavateľstvo Alfa, 1975.

KORÓZNE SPRÁVANIE CHEMICKY A ELEKTROCHEMICKY VYLÚČENÉHO NIKLU V UMELOM POTNOM ELEKTROLYTE

Maroš Ábel, Matilda Zemanová

FCHPT STU v Bratislave, Radlinského 9, 812 37 Bratislava

xabel@stuba.sk

Úvod:

Nepriaznivý vplyv niklu na ľudskú pokožku je známy už mnohé desaťročia. Najčastejšou príčinou alergickej reakcie spôsobenej priamym kontaktom je v Európe práve nikel a množstvo ľudí majúcich túto alergiu sa pohybuje medzi 10-20% v ženskej populácii a 1-3% v mužskej populácii. Samotné podráždenie pokožky je spôsobené absorpciou nikelnatých iónov z materiálov obsahujúcich nikel. Ako príklad možno spomenúť náušnice, piercingy, hodinky, gombíky a inú bižutériu. Problémom pri určovaní alergénnosti výrobkov je dlhý expozičný čas vylučovania niklu a veľké rozdiely v senzitivite jedincov. Z toho dôvodu bolo nutné vytvoriť jednotný systém určovania povolenej vylučovacej rýchlosti niklu z jeho zlúčenín a v Európe bola preto zavedená norma STN EN 1811+A1 [1].

Táto práca sa zamerala na štúdium chemického a elektrochemického niklu v prostredí potného roztoku hodnotených elektrochemicky a rozpúšťaním v danom prostredí. Zároveň sa získane výsledky porovnali s koróznym správaním povlakov niklu v tzv. soľnom roztoku.

Experimentálna časť:

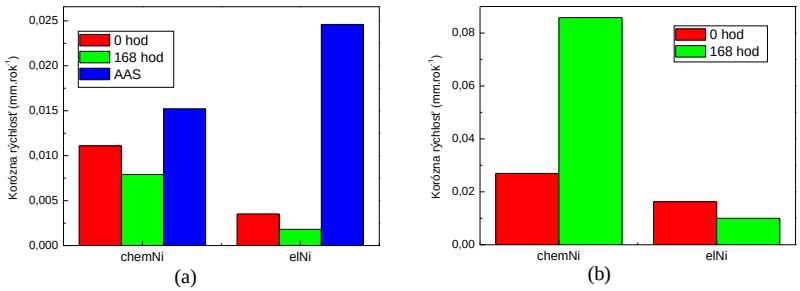
Pripravili sa povlaky niklu na oceľovom substráte z komerčných elektrolytov, pričom hrúbka povlaku bola cca 10 μm. Povlaky niklu sa pripravili chemicky za teploty 88°C a času 1h na báze fosfornanového roztoku. Nikel pripravený elektrolytickým pokovovaním sa vylúčil za teploty 60°C a času 30 min s prúdovou hustotou 2 $A.dm^{-2}$ [2]. Elektrochemické charakteristiky sa merali bezprostredne po depozícii niklového povlaku v umelom potnom roztoku (podľa normy) a v soľnom roztoku (3,5 hm.% NaCl). Po uskutočnení korózneho testu po 168 h v umelom potnom roztoku sa vzorky skúmali SEM, AAS a potenciodynamickou polarizáciou.

Výsledky a diskusia:

Pred začatím merania korózných charakteristík sa uskutočnila charakterizácia nanesených povlakov pomocou EDX a XRD analýzy. Výsledky ukázali, že v prípade chemického niklu ide o amorfnú zliatinu Ni85P15, v prípade elektrochemického niklu ide o nanokryštalický nikel.

Z výsledkov (obr. 1) je zrejmé, že korózna rýchlosť elektrochemicky pokovovaného niklu bezprostredne po pokovovaní aj po 168 h je nižšia v oboch skúmaných prostrediach v porovnaní s chemickým niklom. Korózne rýchlosti po 168 h sú vždy nižšie v porovnaní s koróznymi rýchlosťami bezprostredne po pokovovaní z dôvodu vytvorenia korózných produktov na povrchu skúmaného materiálu, ktoré pôsobia ako bariérová vrstva. V princípe sú korózne rýchlosti pre oba

typy skúmaných povlakov porovnateľné, len Ni vylúčený chemicky v soľnom roztoku po dlhodobom ponore preukazuje nárast koróznej rýchlosti.



Obrázok 1: Porovnanie výsledkov jednotlivých meraní v (a) potnom roztoku. (b) soľnom roztoku.

Po realizácii dlhodobých skúšok v umelom potnom elektrolyte sa vzorky hodnotili AAS. Na základe získaných údajov sa určili rýchlosti rozpúšťania niklu zo vzoriek oboch typov povlakov. Z uvedených údajov vyplýva, že chemický nikel mal nižšiu rýchlosť rozpúšťania ako elektrochemický (obr. 2a). V porovnaní s hodnotami udávanými normou STN EN 1811+A1 sa však zistilo, že oba povlaky mnohonásobne prekročili povolené limity (3-5krát).

Záver:

V prípade všetkých elektrochemických meraní dosiahol elektrochemický nikel lepšiu koróznu odolnosť v porovnaní s chemickým niklom. Pri hodnotení koróznej odolnosti podľa normy STN EN 1811 sa zistilo, že ani jeden z povlakov nedosiahol koróznu odolnosť požadovanú normou. Porovnaním jednotlivých povlakov sa však zaznamenala nižšia rýchlosť rozpúšťania niklu a vyššia korózna odolnosť chemického povlaku v porovnaní s elektrochemickým.

Na základe výsledkov všetkých meraní sa pri danej hrúbke povlakov a daných podmienkach nedá jednoznačne určiť, ktorý povlak má lepšiu koróznu odolnosť. Avšak s ohľadom na zistené údaje sa dá skonštatovať, že v prípade použitia povlaku na materiál, ktorý nebude v dlhotrvajúcom kontakte s ľudskou pokožkou, je vhodnejšie použiť elektrochemicky nanesený nikel. V prípade použitia na materiál s predpokladaným častým kontaktom s ľudským potom je vhodnejší chemicky nanesený nikel. V praxi sa korózne odolnosti povlakov zlepšujú nanesením hrubšej vrstvy povlaku, použitím dodatočných ochranných vrstiev v podobe lakov alebo použitím viacvrstvových povlakov.

Poďakovanie:

Príspevok bol vytvorený realizáciou projektu Centrum pre Materiály, vrstvy a systémy pre Aplikácie a ChemIcké procesy v extrémNych podmienkAch na základe podpory operačného programu Výskum a vývoj financovaného z Európskeho fondu regionálneho rozvoja.

Literatúra:

1. Norma STN EN 1811:2011+A1:2015: Referenčná skúšobná metóda na stanovenie uvoľňovania niklu z predmetov vkladaných do prepichnutých častí tela a výrobkov prichádzajúcich do priameho a dlhotrvajúceho styku s pokožkou
2. CHOVANCOVÁ, M. – FELLNER, P. – ŠPIRK, E. a i. Základy korózie a povrchovej úpravy materiálov. Bratislava : STU, 2009. 118-122, 139-145 s. ISBN 978-80-3378-6

Anorganické materiály

REDUKCE ŠESTIMOCNÉHO CHROMU V CEMENTOVÝCH POJIVECH

Bc. Petr Hrubý

Fakulta chemická, Vysoké učení technické v Brně, Purkyňova 464/118, Brno, 612 00

xchrubyp@fch.vut.cz

Úvod:
Cementová pojiva jsou produkována v obrovském měřítku po celém světě a jsou nenahraditelnou součástí současných technologií, zejména ve stavebnictví. S rostoucími požadavky na bezpečnost a zdravotní nezávadnost práce s cementovými pojivy Evropská unie zavádí stále přísnější normy. Pro problematiku redukce Cr^{6+} je nejvýznamnější regulí omezení maximálního přípustného množství šestimocného chromu v komerčně prodávaných cementových pojivech určených pro nestrojové zpracování na hodnotu ≤ 0,000 2 % vodorozpustného Cr^{6+} (vztaženo na hmotnost suchého cementu). Zejména z důvodu potencionálních zdravotních rizik spojených s obsahem Cr^{6+} (např. zvýšená citlivost pokožky, podráždění či alergické reakce).

Cement běžně produkovaný v cementárnách tuto EU normu ve většině případů nesplňuje a je tak nutné množství obsaženého šestimocného chromu snižovat přídavkem redukčních činidel. Mezi komerčně nejužívanější a ekonomicky nejvýhodnější redukční činidla patří sloučeniny na bázi síranu železnatého. Přídavek redukčních činidel k cementovým pojivům má však jistá úskalí. Jmenujme například potenciální ovlivnění vlastností cementových směsí (ovlivnění produktů a rychlosti hydratačních procesů, finálních pevností cementových past či změny zabarvení) a v neposlední řadě také vliv na cenu cementových pojiv.

Experimentální část:
Experimentální část byla zaměřena na zkoumání redukčních činidel na bázi monohydrátu síranu železnatého. Zabývá se nejen studiem účinnosti těchto redukčních činidel, ale i vlivem doby skladování na redukční schopnosti a možnostmi eliminace nežádoucích změn v čase užitím různých modifikátorů či jejich případné kombinace.

Základní metodou pro stanovení koncentrace Cr^{6+} v cementu (neredukovaný CEM I 42,5 R) byla zvolena technika UV-VIS spektrofotometrie za využití 1,5-difenylkarbazidu jako indikátoru, dle požadavků ČSN EN 196-10.
Stanovení koncentrace Cr^{6+} byla prováděna i ve výluhu ze zkušebních tělísek o různém složení, s cílem zjistit, zda a do jaké míry se šestimocný chrom zakomponuje do slínkových fází a dojde tak k eliminaci jeho toxicity, ale i to, zda a jakým způsobem bude tento jev ovlivněn přídavkem redukčního činidla.

Rovněž vliv přídavku redukčního činidla na vlastnosti cementu je studován, a to pomocí zkoušek pevnosti v tlaku (normovaná zkušební tělíska 40×40×160 mm) v intervalu 1, 7 a 28 dní.

Pro charakterizaci vstupních surovin bylo užito technik rentgenové difrakční analýzy (XRD), rastrovací elektronové mikroskopie (SEM) a laserové difrakční granulometrické analýzy.

Výsledky a diskuze:
V první části práce byly zkoumány redukční schopnosti monohydrátu síranu železnatého. Bylo prokázáno, že s rostoucí dobou skladování dochází k významnému poklesu redukčních schopností. Tento fakt je způsoben samovolnou oxidací železnatých iontů na železité. Evropská regule o koncentraci $Cr^{6+} \leq 2$ ppm, je z dlouhodobého hlediska (testovaný interval 55 dní) splněna pouze

u přídavků 0,4 a 0,6 hm. % monohydrátu síranu železnatého. Tyto hmotnostní přídavky jsou však z ekonomického hlediska a potencionálního ovlivnění vlastností již poměrně vysoké.

Další část se zabývala přípravou modifikovaných redukčních činidel. Za jejich základ byl zvolen monohydrát síranu železnatého v hmotnostním přídavku 0,3 % za předpokladu stabilizace jeho redukčních schopností ze dne 0, kdy koncentrace $Cr^{6+} \leq 2$ ppm.

Možnost stabilizace železnatých iontů představuje přídavek kyseliny sírové, neboť Fe^{2+} ionty vykazují vyšší stabilitu v kyselém prostředí. Okyselení zrn redukčního činidla přídavkem 0,03 hm. % kyseliny sírové naznačuje slibné výsledky, ale vzhledem k malému přidávanému množství H_2SO_4 je její rovnoměrná distribuce po celém povrchu zrn a následná homogenizace směsi velmi obtížná.

Pro přípravu dalších modifikovaných redukčních činidel byla proto kyselina sírová k 0,3 hm. % monohydrátu síranu železnatého nanášena v různých množstvích na vhodném nosiči. Dle dosažených výsledků se podařilo nalézt složení modifikovaného redukčního činidla zajišťujícího snížení koncentrace $Cr^{6+} \leq 2$ ppm a stabilizaci této redukční schopnosti v čase.

Na základě provedení stanovení Cr^{6+} ve výluhu ze zkušebních tělísek lze tvrdit, že koncentrace šestimocného chromu s rostoucí dobou hydratace klesá (následkem vazby Cr^{6+} iontů do slínkových fází) a intenzita tohoto poklesu roste s přídavkem redukčního činidla do cementové pasty.

Zkouškami pevnosti v tlaku bylo stanoveno, že přídavkem monohydrátu síranu železnatého dochází k nepatrnému snížení pevnosti v tlaku dosažených po 28 dnech (u přídavku 0,3 hm. % ve srovnání s čistým CEM I 42,5 R snížení přibližně o 6 %). Intenzita poklesu pevnosti roste se zvyšujícím se hmotnostním přídavkem. Zkoušky pevnosti v tlaku modifikovaných redukčních činidel obsahujících kyselinu sírovou (v různých množstvích) na nosiči vykazují po 28 dnech znatelnější pokles (cca 10–13 %). Je však nutno uvážit, že pevnost v tlaku u směsi 0,3 hm. % monohydrátu síranu železnatého s 3,2 hm. % nosiče bez přídavku kyseliny sírové vykazovala pokles o cca 14,5 %.

Závěr:

Vzhledem k dosaženým výsledkům bylo potvrzeno, že redukční činidla na bázi monohydrátu síranu železnatého jsou vzhledem k jejich ceně a snadné dostupnosti skutečně efektivní a dobrou volbou. Jejich velkým nedostatkem je však nestabilita redukčních schopností v čase. Ovlivnění pevnosti v tlaku je pouze nepatrné.

Následkem vazby Cr^{6+} do slínkových fází dochází k samovolnému poklesu koncentrace šestimocného chromu v čase. Problematika Cr^{6+} v cementu je tedy nejkritičtější při výrobě a samotném zpracování cementových past.

Z připravených a testovaných modifikovaných redukčních činidel bylo dosaženo nejlepších výsledků u směsi tvořené 0,3 hm. % monohydrátu síranu železnatého s 0,3 hm. % kyseliny sírové nanesené na 3,2 hm. % nosiče. U takto modifikovaného redukčního činidla bylo v celém testovaném časovém intervalu docíleno stabilizace redukčních schopností a udržena koncentrace $Cr^{6+} \leq 2$ ppm. Pevnosti v tlaku po 28 dnech jsou ve srovnání s čistým cementem o 10–13 % nižší.

Aktuálně řešenou problematikou je hledání levnějšího nosiče kyseliny sírové či případné snížení jeho přidávaného množství vzhledem k potenciálnímu ovlivnění vlastností cementových pojiv.

Literatura:

[1] Hills, L.; Johansen, V. C.; et al. Hexavalent Chromium in Cement Manufacturing: Literature Review. [Online] **2007**.
https://www.researchgate.net/publication/265105890_Hexavalent_Chromium_in_Cement_Manufacturing_Literature_Review (accessed Oct 09, 2015).

[2] Erdem, E.; Donat, R.; Esen, K.; Tunç, T.; et al. Removal of soluble Cr(VI) in cements by ferrous sulphate monohydrate, solid lignin and other materials. [Online]**2011**. http://www.ceramics-silikaty.cz/2011/pdf/2011_01_85.pdf (accessed Oct 09, 2015).

VPLYV PRÍDAVKU OXIDU HLINITÉHO NA VLASTNOSTI KERAMICKEJ HMOTY PYROSTAT

M. Orlovská[1], Ľ. Bača[1], M. Janíček[2]

[1] Oddelenie anorganických materiálov, Ústav anorganickej chémie, technológie a materiálov, FCHPT STU, Radlinského 9, 81239 Bratislava
[2] Keramtech s.r.o., Žacléř, Česká republika

martina.orlovska54@gmail.com

Úvod

Firma KERAMTECH s.r.o. Žacléř patrí k popredným výrobcom technickej a zlievarenskej keramiky. Výroba ich produktov je založená na prietokovom lisovaní ich vlastných keramických hmôt, ako je napríklad Pyrostat či Pyral [1].

Žiaruvzdorné keramické materiály, ktoré sa používajú v praxi sú prevažne zložené z hlinitokremičitanov (sústava $SiO_2 – Al_2O_3$), pričom jednu z hlavných zložiek tvorí mullit. Mullit ($3Al_2O_3 . 2SiO_2$) je jediná hlinitokremičitá zlúčenina stála pri vysokých teplotách. Má výborné tepelné vlastnosti so zlepšenou odolnosťou voči teplotným šokom, nízku tepelnú rozťažnosť a dobrú mechanickú pevnosť [2, 3].

Cieľom práce bolo pripraviť keramické hmoty s rôznymi prídavkami oxidu hlinitého a následne sledovať ich pevnosť v ohybe a zmrštenie po sušení a výpale.

Z výsledkov vyplýva, že najvyššiu pevnosť v ohybe dosahovali vzorky z hmoty s 3%-ným prídavkom Al_2O_3, čo nám potvrdil aj pomer pevnosti v ohybe medzi suchým a vypáleným telesom. Zmrštenie klesalo s prídavkom Al_2O_3 takmer lineárne.

Experimentálna časť

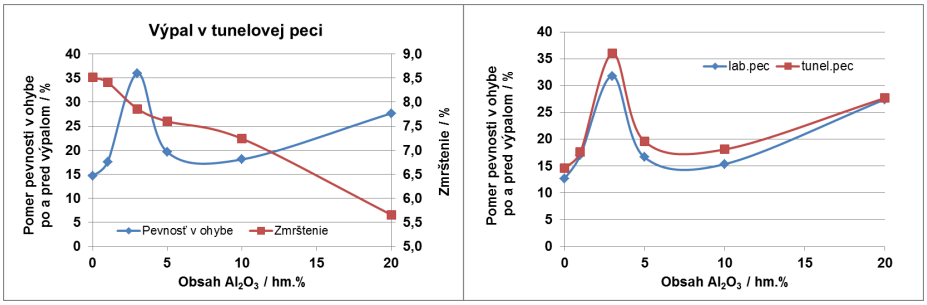
Keramické hmoty sa pripravili vlhčením s prídavkami oxidu hlinitého Al_2O_3 v množstvách 0, 1, 3, 5, 10 a 20 hm. %. Na testovanie pevnosti v ohybe a zmrštenia sa vylisovali skúšobné telieska - 36 trámčekov o rozmere 10x10x120 mm a 12 tehličiek o rozmeroch 100x50x20 mm z každej hmoty. Po vylisovaní sa tieto telieska nechali sušiť v laboratórnych podmienkach počas 12 hodín a neskôr sa sušili v laboratórnej peci pri teplote 105 °C. Po vysušení sa skúšobné telieska vypálili v laboratórnej, pri teplote 1260°C a v tunelovej peci pri nastavených teplotách 1275°C pre sadu vzoriek 0 až 10 hm.% a pri teplote 1285°C pre druhú sadu (20 hm.%). Po vysušení a vypálení vzoriek sa merala pevnosť v ohybe (trojbodový) na prístroji INSTRON, a rozmery skúšobných teliesok sa zmerali pomocou digitálneho posuvného meradla.

Výsledky a diskusia

Z výsledkov zmrštenia vzoriek pripravených z hmôt s prídavkom oxidu hlinitého vyplýva, že zmrštenie klesá s prídavkom oxidu takmer lineárne a je nezávislé od typu pece (tunelová alebo laboratórna).

Pevnosť v ohybe sa merala na prístroji INSTRON so vzdialenosťou podpier 100 mm. Najvyššiu pevnosť dosahovali vzorky pri prídavku 3 a 10 hm.%, a to približne 31,5 MPa po výpale v tunelovej peci. Avšak v prípade zohľadnenia pevností trámčekov po sušení a ich porovnania so vzorkami po výpale, sa najvyššie hodnoty pozorovali pre hmotu s 3% prídavkom Al_2O_3 (Obrázok 1a). Tento

trend sa pozoroval aj pre vzorky vypálené v laboratórnej peci hoci teplota výpalu bola o 15°C nižšia ako v tunelovej peci (Obrázok 1b).



Obrázok 1 a)Závislosť pomeru pevnosti v ohybe po a pred výpalom a zmrštenia od prídavku oxidu hlinitého; b) porovnanie pevností vzoriek z výpalu v laboratórnej a tunelovej peci

Záver

V práci sa sledoval efekt prídavku oxidu hlinitého do pôvodnej pyrostatovej hmoty v množstvách 1, 3, 5, 10 a 20 hm.% na pevnosť v ohybe a zmrštenie. Zmrštenie teliesok klesalo s prídavkom oxidu hlinitého takmer lineárne. Z výsledkov skúšok pevnosti v ohybe sa zistilo, že najvyššie hodnoty sa dosiahli pri 3 a 10%-nom prídavku Al_2O_3, a to až do výšky približne 32 MPa. Pomer týchto pevností po a pred výpalom v tunelovej aj laboratórnej peci bol, ale najvyšší v prípade 3%-ného prídavku. Takto upravená hmota, v prípade zohľadnenia pevností vzoriek po vysušení, vykazovala viac ako 50% nárast pomeru pevností oproti pôvodnej hmote.

Literatúra

[1] www.keramtech.cz

[2] Sardy, M.; Arib, A.; Abbassi, K. E.; Moussa, R.; Gomina, M.; New Journal of Glass and Ceramics, **2012**, 2, 121-125

[3] Staroň, J.; Tomšů, F.; Žiaruvzdorné materiály: Výroba, vlastnosti a použitie, 2000

STUDIUM BAREVNÝCH VLASTNOSTÍ SLOUČENIN TYPU Bi-Zr-Nb V ZÁVISLOSTI NA ZPŮSOBU PŘÍPRAVY

Diana Marková, Magdaléna Zríni, Blanka Hablovičová a Petra Šulcová

Katedra anorganické technologie, Fakulta chemicko-technologická, Univerzita Pardubice, Studentská 573, 532 10 Pardubice, Česká republika

diana.markova@student.upce.cz

Úvod

Díky barevným pigmentům je prostředí kolem nás barevné a široká paleta barev velmi zajímavá, přičemž spotřeba pigmentů neustále roste. Lze je použít pro vybarvování nátěrových hmot a plastů, ve stavebnictví, včetně použití v keramice, pokud to dovolí termická a chemická stabilita pigmentů [1]. Současný výzkum na Katedře anorganické technologie je zaměřen na syntézu ekologicky bezproblémových pigmentů. Kromě ekologické nezávadnosti by měly pigmenty splňovat řadu dalších kritérií, jako je například chemická a termická odolnost či krytí a vybarvování prostředí. V posledních letech se do popředí dostávají směsné oxidy pyrochlorového typu, které se řadí mezi speciální keramické pigmenty. Pyrochlory s obecným vzorcem $A_2B_2O_7$ jsou odvozeny od minerálu pyrochloru. Hlavním zástupcem pigmentů s pyrochlorovou strukturou je Neapolská žluť ($Pb_2Sb_2O_7$), jež obsahuje ekologicky problematické prvky olovo a antimon. Z tohoto důvodu byla provedena syntéza pyrochlorových sloučenin s Bi, Zr a Nb [2,3].

Cílem této práce byla syntéza sloučenin typu $Bi_2Zr_{2-x}Nb_xO_7$, konkrétně x = 1,5, s teplotou výpalu 800 až 1000 °C (po 50 °C), které by mohly najít uplatnění jako keramické pigmenty. Pigmenty připravené klasickou keramickou metodou, srážením a suspenzním mísením surovin byly aplikovány do organického pojivového systému v plném tónu a do keramické glazury. Dalšími hodnocenými parametry byly barevné vlastnosti vyjádřené v prostoru stejných barevných diferencí CIE L*a*b* a velikost pigmentových částic.

Experimentální část

Výchozí oxidy (Bi_2O_3, ZrO_2 a Nb_2O_5) byly zhomogenizovány v porcelánové třecí misce a následně podrobeny výpalu v elektrické peci s rychlostí ohřevu 10 °C.min^{-1} s výdrží po dobu 3 hodin na požadované teplotě, přičemž se jedná o pigmenty připravené klasickou keramickou metodou (KM) [1].

V případě pigmentů připravených srážením se vycházelo z $Bi(NO_3)_3.5H_2O$, $Zr(SO_4)_2.4H_2O$ a Nb_2O_5. Postupně byly získány tři roztoky – pentahydrát dusičnanu bismutitého rozpuštěný v kyselině dusičné, tetrahydrát síranu zirkoničitého v destilované vodě a oxid niobičný v kyselině chlorovodíkové, které byly smíseny a vzniklý roztok byl po ochlazení pomalu vysrážen na pH 9 pomocí NaOH. Posledním krokem před kalcinací bylo promytí sraženiny na neutrální pH [1].

Druhou metodou vycházející ze stejných surovin jako srážení bylo suspenzní mísení surovin (SMS), kde po smísení surovin byla přidána zpěňovací činidla, Na_2CO_3 a destilovaná voda. Vzniklá suspenze schopná tečení byla za horka zpracována na tuhý poloprodukt, který byl po promytí podroben výpalu.

Po aplikaci do organického pojiva v plném tónu (Parketol, Balakom, a.s.) a do keramické glazury G 070 91 (Glazura, s.r.o.) byly pigmenty hodnoceny spektrofotometrem ColorQuest XE (HunterLab, USA), přičemž pro popis barvy byl zvolen barevný prostor CIE L*a*b*. Posledním hodnoceným

parametrem byla velikost částic, která byla změřena na přístroji Mastersizer 2000/MU (Malvern Instruments Ltd., VB). Principem je využití rozptylu dopadajícího světla na částicích a umožňuje vyhodnotit měřený signál na základě Mieho teorie nebo Fraunhoferovy difrakce [1,4].

Výsledky a diskuze

Při aplikaci pigmentů do organického pojivového systému v případě klasické keramické metody přecházel barevný odstín s rostoucí teplotou výpalu od žluto-oranžového až po žluto-bílý. V případě srážení a suspenzního mísení surovin vykazovaly pigmenty žluto-bílé výsledné barevné odstíny. Na základě výsledků lze konstatovat, že pigmenty připravené tímto způsobem nejsou vhodné pro aplikaci do organického pojiva, jelikož se jejich barevný odstín pohybuje v intervalu cca 99 až 104° (pro žlutý barevný odstín H° = 90°), což odpovídá spíš světle žlutému odstínu a jsou málo syté (S v intervalu 10 – 16).

U klasické keramické metody jsou všechny teploty výpalu vhodné, jelikož poskytují žlutý odstín, avšak jako nejlépe hodnoceným se jeví pigment vypálený při 900 °C, který se vyznačuje nejnižším příspěvkem červeného odstínu a* a zároveň vysokým příspěvkem žlutého odstínu b* a sytosti S, přičemž hodnota barevného odstínu H° poskytuje hodnotu nejblíže odpovídající žlutému odstínu (90°). Stejně je tomu také v případě srážení a SMS, kde jako nejlepší teploty výpalu byly vybrány 900 °C pro srážení a 950 °C pro SMS.

Z granulometrického hlediska je nejvhodnější klasická metoda, kdy se interval střední velikosti částic pohybuje v intervalu od 9,36 do 12,35 μm, což odpovídá vhodnému intervalu pro aplikaci do keramické glazury (5-15 μm). U srážení a suspenzního mísení surovin byla změřena nižší d_{50}, především u nízkých teplot kalcinace (800 a 850 °C)

Závěr

Ze získaných výsledků je zřejmé, že všechny připravené směsné oxidické pigmenty na bázi Bi-Zr-Nb poskytují žádaný žlutý barevný odstín v případě aplikace do keramické glazury. U druhého způsobu aplikace lze konstatovat, že tento typ pigmentů není vhodný pro aplikaci do organického pojivového systému. S ohledem na distribuci velikosti částic byla klasická keramická metoda vybrána jako nejlepší, jelikož střední velikost částic d_{50} vyhovuje požadavkům pro aplikaci do keramické glazury. U pigmentů připravených srážením a suspenzním mísením surovin byly hodnoty střední velikosti částic nižší oproti KM, což by mohlo být v budoucnu rozhodujícím faktorem přípravy pigmentů.

Poděkování

Výzkum anorganických pigmentů je na pracovišti autorů podporován IGA Univerzity Pardubice (SGS_2016_014).

Literatura

[1] Šulcová P.: Vlastnosti anorganických pigmentů a metody jejich hodnocení, Univerzita Pardubice, **2008**.
[2] Ptáčková R.: Pigmenty na bázi Bi_2O_3. Univerzita Pardubice, Diplomová práce, Pardubice, **2011**
[3] Šulcová P., Jurčíková D., Voženílková J., Trojan M.: Pigmenty na bázi Bi_2O_3. Sborník příspěvků sympozia „Nové trendy v anorganické technologii 2005“, Vysoká škola chemicko-technologická v Praze, **2005**, s. 134.
[4] Šulcová P., Beneš L.: Experimentální metody v anorganické technologii, Univerzita Pardubice, **2008**.

PRÍPRAVA MODELOVÝCH TERNÁRNYCH ZMESÍ

Bc. Veronika Šusteková

SLOVENSKÁ TECHNICKÁ UNIVERZITA V BRATISLAVE
FAKULTA CHEMICKEJ A POTRAVINÁRSKEJ TECHNOLÓGIE
Radlinského 9, 812 37 Bratislava 1

veronika.sepesiova@gmail.com

Úvod

Neustále sa zvyšujúce požiadavky na ekologizáciu a zníženie ekonomických nákladov pri výrobe cementu vedú k vývoju nových materiálov a technológií. Zmesové cementy sa pripravujú čiastočným nahradením portlandského slinku inými, často druhotnými, surovinami, pričom cieľom je zlepšenie konečných vlastností cementárskych produktov. Medzi takéto často používané suroviny patrí aj granulovaná vysokopecná troska (GVT) a metakaolín (MK).

GVT vzniká ako vedľajší produkt pri výrobe železa a ocele. Patrí medzi latentne hydraulické prímesi [1]. Pri rýchlom ochladení troskovej taveniny sa zabráni kryštalizácii jednotlivých zložiek. Chladnutie trosky prebieha zvyčajne hneď po odpichu z vysokej pece. Tavenina je spolu s vodou o tlaku 2 – 3,5 bar hnaná cez trysku, čím dochádza k rýchlemu chladeniu a tvorbe troskového piesku. Týmto spôsobom sa dosahuje obsah sklenej fázy až 95 % [2, 3]. Najmenej z dvoch tretín musí GVT pozostávať z CaO, MgO a SiO_2. Zvyšok obsahuje Al_2O_3 a malé množstvo iných zlúčenín.

MK je bezvodou formou prírodného minerálu kaolinitu. Tepelnou úpravou kaolínu pri teplote ~ 600 °C dochádza k odstráneniu vody z kryštálovej mriežky kaolinitu. Do zmesových cementov sa pridáva väčšinou v rozmedzí 5 – 15 hm. %. Zvyšuje dlhodobú pevnosť betónov, zjemňuje pórovú štruktúru, a tým znižuje priepustnosť a zlepšuje odolnosť voči rozpustným chemickým látkam (sírany, chloridy, kyseliny) [4]. Vysoká puzolánová reaktivita MK je spôsobená jeho amorfným charakterom [5].

Experimentálna časť

Vzorky boli pripravené zo zmesi $Ca(OH)_2$, MK a GVT tak, aby bol zachovaný hmotnostný pomer MK a GVT v jednotlivých sériách (Tab. 1). Oxidové zloženie surovín je zobrazené v Tab. 2. Obsah $Ca(OH)_2$ v sériách sa pohyboval v rozsahu 5 – 55 hm. % (každá séria pozostávala z 11 vzoriek). Po zmiešaní práškových surovín sa do každej zmesi pridalo približne 40 ml vody. Po 5 min. homogenizácii boli kaše naliate do kubických foriem a po dobu 24 hodín uložené v sušiarni nad vodou pri teplote 50 °C. Následne boli vzorky odformované a uložené opäť do sušiarne. Merania pevnosti v tlaku boli realizované po 7 dňoch od prípravy vzoriek.

Tab. 1: Zloženie sérií vzoriek vzhľadom k hmotnostnému pomeru vysokopecnej trosky a metakaolínu

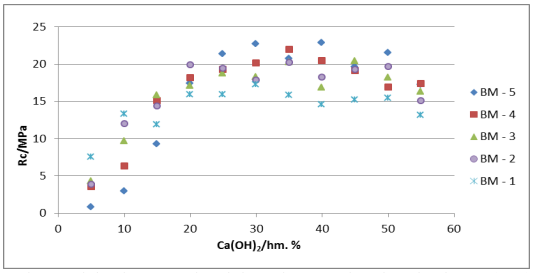
Séria vzoriek	GVT/MK
BM – 1	2 : 1
BM – 2	3 : 2
BM – 3	1 : 1
BM – 4	2 : 3
BM – 5	1 : 2

Tab. 2 Oxidové zloženie (v hm %) a špecifický povrch (v m^2 kg^{-1}) použitého metakaolínu (MK) a granulovanej vysokopecnej trosky (GVT).

	Oxidové zloženie / %						Špecifický povrch / m^2 kg^{-1}	
	CaO	SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	MgO	SO_3		
MK	0.24	49.70	42.36	0.79	0.22	0.08	Blaine	2586
GVT	36.53	35.76	9.39	0.24	14.0	0.03	Blaine	469.9

Výsledky a diskusia

Hydroxid vápenatý vznikajúci v reálnych systémoch hydratáciou slinkových minerálov neprispieva výraznou mierou k vývoju pevnostných charakteristík. Avšak v zmesových systémoch pôsobí ako aktivátor tak GVT, ako aj MK, reakciami ktorých dochádza k vzniku ďalších hydratačných fáz. Výsledok týchto reakcií možno sledovať na rastúcich hodnotách pevnosti v tlaku s rastúcim obsahom $Ca(OH)_2$. Najvyššie pevnosti boli namerané pri zmesiach pripravených s 30 hm. % $Ca(OH)_2$. Vyšší obsah $Ca(OH)_2$ sa ukázal ako nadbytočný, čo viedlo k poklesu pevností. Prítomnosť nezreagovaného $Ca(OH)_2$ bola v príslušných vzorkách preukázaná RTG aj DTA/TG analýzou. S rastúcim obsahom MK, ako veľmi reaktívneho puzolánu, na úkor GVT pevnosti v tlaku rástli. Keďže reaktivita GVT je v porovnaní s MK nižšia, jej pozitívny vplyv na mechanické vlastnosti pripravených ternárnych zmesí bude možné pozorovať po dlhšom ako 7-dňovom čase hydratácie.



Graf 1 Závislosť pevnosti v tlaku od narastajúceho obsahu $Ca(OH)_2$

Záver

Pripravené vzorky predstavujú prvý modelový ternárny systém. V ďalších trojzložkových systémoch bude metakaolín, resp. granulovaná vysokopecná troska nahradená kremičitým úletom. Na základe výsledkov všetkých modelových systémov budú zvolené najvhodnejšie zloženia pre prípravu štvorzložkových reálnych systémov zložených z portlandského cementu (v modelových systémoch je cement zastúpený hydroxidom vápenatým), kremičitého úletu, trosky a metakaolínu.

Literatúra

[1] KONDO, R., YOUSHIDA, K. Miscibility of special elements in tricalcium silicate and alite and the hydration properties of C_3S solid solutions. 5th International Symposium on the Chemistry of Cement, Tokyo, 1968.

[2] ANTOŠ, P., BURIAN, A. Vodní sklo - výroba, struktura, vlastnosti a použití, Silchem, Ústí nad Labem, 2002.

[3] LANG, E. Blast furnace cements. Structure and Performance of Cements, Oxon,Taylor Francis, 2002, s. 310 - 325.

[4] Roy D.M, Arjunan P, Silsbe M.R.: Effect of silica fume, metakaolin, and low-calcium fly ash on chemical resistance of concrete, Cement Concrete Res. 31 (12) (2001), 1809 - 1813.

[5] Coleman N.J., McWhinnie W.R.: The solid state chemistry of metakaolin-blended ordinary Portland cement, J. Mater. Sci. 35 (11) (2000), 2701 - 2710.

PRESSURELESS SINTERING OF BORON CARBIDE

V.Rákošová[1,2], Ľ. Bača[1]

[1]Department of Inorganic Materials, FCHPT STU, Radlinského 9, 81239 Bratislava

[2] RHP-Technology, Austrian Institute of Technology, Seibersdorf, Austria

nika.rakosova@gmail.com

Introduction

Boron carbide is an important non-metallic material, which has found an extensive application in various industries. Owing to its unique properties such as high hardness, wear resistance and low density, it became very useful in nuclear and armour industry. The current production techniques, such as hot pressing or spark plasma sintering, are used for sintering of simple shapes and are difficult to upscale. Based on these reasons, there is a need for a cheaper and simpler process. One of the alternatives to gain as great densification as possible and therefore obtain excellent mechanical and physical properties is using method of pressureless sintering. Boron carbide reaches final density less than 90% and by itself is very hard to sinter, so the purpose of this study was to investigate the effect of graphite (used as a sintering aid) on densification, mechanical and physical properties.

Experimental procedures

High-purity B4C (H.C.Starck, grain size of <3.5 μm), and graphite (Imerys Graphite &Carbon, grain size of <4 μm) powders were used as starting materials. Composites were prepared using different amounts of sintering aid (from 0,5 to 3 wt.%). The powders were mixed with HM balls and hexane in the turbular for 2 hours, then cold pressed under different pressure (starting at 300MPa and progressively decreased to 55MPa) to prepare samples of diameter 20mm. The samples were measured before sintering to acquire densities of the green body. Samples were then gradually heated to temperature 2200°C and sintered in a graphite elements furnace in vacuum atmosphere for 2hours and 4hours. Sintered bodies were cut, imbedded and polished with diamond plates down to 1 μm grain size for successive microstructure examinations. The microstructure was observed under electron microscope, the density and open porosity of the samples were measured by Archimedes' method. Vickers indentation was used to measure hardness and fracture toughness. Indentation imprint and crack length were determined from an average of 10 test for each composition.

Results and discussion

First, boron carbide (B4C) pellets with 1wt% addition of carbon were prepared by cold pressing at 300 MPa and pressureless sintered at different temperatures (Fig.1a).The data illustrate that with the increasing of sintering temperature, the final density increases and the maximum densification was observed at 2200 °C with the prolonged holding time. The prolongation of holding time at maximum temperature significantly contributed to set up main conditions and to achieve 99% of theoretical density. This result positively showed up on the microstructure, low porosity, high Young´s module and hardness tests. Using this parameters,

and amount of graphite, we are able to produce material with Young´s module of 420GPa, hardness 25GPa and fracture toughness of 4,35 MPa.m$^{1/2}$. The green density of prepared pellets with 1wt% C addition reached 59% of theoretical density, contrary to the green densities of pellets prepared from coarser B4C powder that reached maximum 57% of theoretical density. Carbon addition has established that the increase in a density translates to the higher quality of the material. Considering conditions, the care must be taken in selecting optimum weight percent of carbon to add, applied pressure and other sintering parameters. According the literature, it has been suggested that carbon induces activated sintering at higher temperatures. Though several observations weren't explored thoroughly enough to answer with reasonable explanations. This would establish which secondary phases have formed and how addition of carbon and other changes in conditions affected boron carbide.

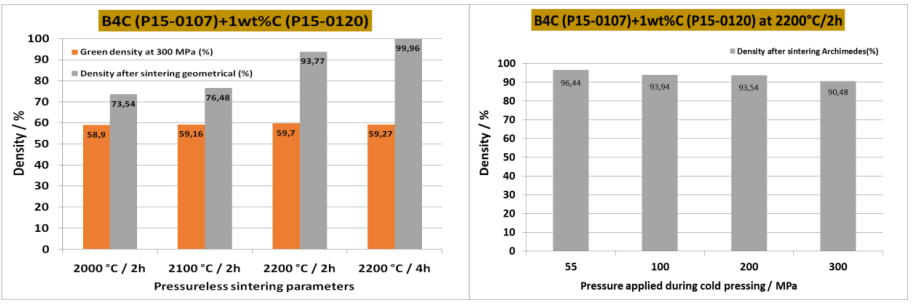


Fig.1 The final densities of B4C-1wt.% C composites as a function of a) temperature and holding time; b) pressure applied during cold pressing.

The aim was to prepare such material that would possibly be machined into complex shapes before sintering. Therefore the effect of applied pressure on the final densities of B4C-C composites was also investigated. Four different values of pressure (300 MPa, 200 MPa, 100 MPa and 55 MPa) were used for preparation of green bodies. Initial experiments were done at 300 MPa, however the compression at this pressure caused problem with the stability of the green body what already reflected even on small pellets. However, results showed, that boron carbide doped with 1wt% C reached higher density after sintering nevertheless cold pressing at lower pressures (Fig. 1b). In addition, it has been approved that the change in a shape, size or machining of the samples had no effect on characteristics of the composite.

Conclusion

Carbon was very effective sintering additive, which produced consistently high hardness and density in agreement with the literature. The optimal pressureless sintering conditions for preparation of dense carbon doped B4C were found to be 2200°C for 4h. At these conditions B4C-1wt.% C composite reached almost 100% of theoretical density. The final density after sintering was also greatly affected by applied pressure during cold pressing. The most appropriate pressure was 55 and 100 MPa represented by the increase of final density in about 6% in comparison to 300 MPa. To sum up, even a small change in parameters, pressure or amount of graphite addition can influence the composite. However, by now, it is possible to prepare material according high demands and use it in various industries.

References

Jack Evans. Pressureless Sintering of Boron Carbide. Imperial College London, Department of Material Science and Engineering, University, 2014.

CORROSION AND LOW TEMPERATURE DEGRADATION OF ZIRCONIA BASED DENTAL CERAMICS

Stanislav Mikušínec, Dagmar Galusková, Aleksandra Nowicka,

Dušan Galusek

Vitrum Laugaricio – Joint Glass Center of the Institute of Inorganic Chemistry, SAS, Alexander Dubček University of Trenčín and Faculty of Chemical and Food Technology, Slovak University of Technology, Študentská 2, 911 50 Trenčín.
stanislav.mikusinec@stuba.sk, stanislav.mikusinec@tnuni.sk

Among the ceramic materials 3Y-TZP bio ceramics (tetragonal ZrO_2, stabilized by the addition of 3 mol. % yttria) is often considered as an alternative to biomedical grade titanium. This ceramic has excellent mechanical strength, biocompatibility and exhibits osseointegration comparable to the Ti-based materials. ZrO_2 has several modifications with different crystal structures. Tetragonal ZrO_2 is formed during sintering, by phase transformation from the monoclinic phase at 1170 °C. With suitable stabilizing additives (e.g. Y_2O_3) the tetragonal phase is retained even after cooling down to room temperature. In aqueous media Y_2O_3 reacts with water, yielding $Y(OH)_3$, and leading to gradual leaching of the stabilizer and subsequent transformation to monoclinic ZrO_2. This process is called low-temperature degradation (LTD) [1]. Chevalier et al. [2] suggest that destabilization leading to LTD is caused by oxygen anions O^{2-} from dissociation of water filling the free oxygen positions in structure of zirconia. The (t → m) phase transformation is accompanied by volume expansion of up to 5 vol. %, with consequent formation of micro-cracks. A failure of dental implant may then result.

This study investigates the influence of corrosive action of acidic media under conditions simulating the environment in the oral cavity on the corrosion of ZrO_2 based dental materials associated with leaching of stabilizing elements (Y) and the examination of the influence of corrosion on low temperature degradation of these materials under the conditions of the accelerated aging test (AAT).

Static corrosion tests were conducted in 4 % acetic acid (pH=2.4). The dental implants were exposed to the corrosive medium at 37, 60, and 80 °C up to 60 days. Accelerated ageing tests (AAT) were carried out at 134 °C up to 10 h and a pressure of 200 kPa in water vapour in an autoclave. The exposure of 1 h is equivalent to 2 years in human body. Corroded surfaces, and the surfaces after AAT, were characterized by SEM (FEG SEM JEOL 7600f). The amounts of Y and Zr leached from the ceramics were determined by ICP-OES (Agilent 5100 SVDV). The changes in phase composition (t/m ZrO_2) were determined by XRD (Panalytical Empyrean).

Corrosion was associated with leaching of Y (Fig. 1.) The corrosion caused partial destabilization of t-ZrO_2 and measurable increase of the content of m-ZrO_2 (Fig. 2). Corrosion damage lead to increased susceptibility of the ceramics to LTD, reflected in markedly increased content of m-ZrO_2 after the AAT in comparison to un-corroded material (Fig. 3). The SEM examination revealed surface damage in the form of corrosion pits of corroded material after AAT (Fig. 4).

The results obtained in the work can be summarised as follows:

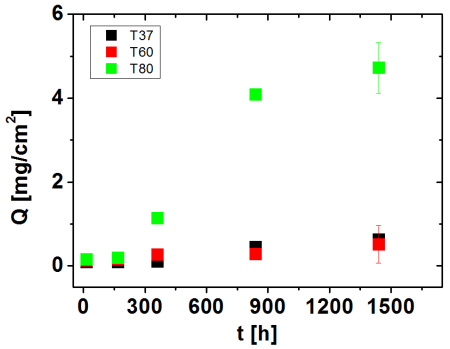


Fig. 1 Amounts of Y leached from the 3Y-TZP ceramics at 37, 60 and 80 °C.

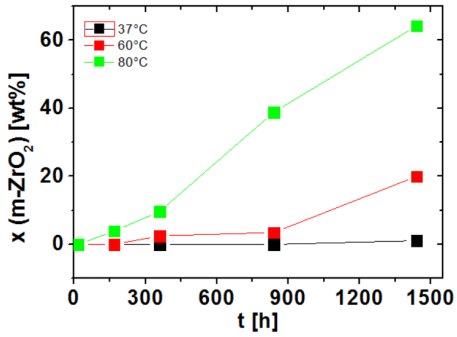


Fig. 2 Weight fraction of m-ZrO_2 in dental ceramics after exposure to acetic acid at 37, 60 and 80 °C.

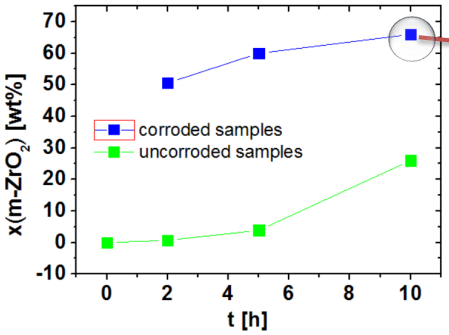


Fig. 3 Weight fraction of m-ZrO_2 in corroded and un-corroded dental ceramics after AAT.

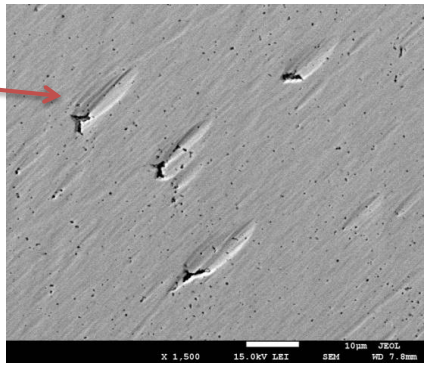


Fig. 4 Surface damage of corroded dental ceramics after AAT.

Acidic corrosion of the tested dental ceramic is associated with leaching of Y, resulting in partial destabilization of t-ZrO_2 and measurable increase of the content of m-ZrO_2. This, in turn, results in increased susceptibility of the ceramics to LTD with potential negative impact on tolerance to surface damage, overall decrease of mechanical strength and wear resistance and hence, decreased life expectations for dental implants.

Acknowledgment

Financial support of this work by the JECS Trust Grant, contract No 201598, and the grant APVV 0218-11 is gratefully acknowledged. In this work were used the experimental facilities acquired through the project "Centre of excellence for ceramics, glass, and silicate materials" ITMS code 262 201 20056, based on the Operational Program Research and Development funded from the European Regional Development Fund.

References

[1] Vanni L., Valter S. Low temperature – ageing - of zirconia: A critical review of the relevant aspects in dentistry, Dental materials 2010, 26, 807–820.
[2] Chevalier J., Gremillard L., Virkar AV., Clarke DR. To tetragonal-monoclinic tranformation in zirconia: Lessons and learning future trends, J. Am Ceram Soc., 2009, 92, 1901-1920.

Aplikovaná organická chémia

HECKOVE AMINOKARBONYLÁCIE S TETRAKARBONYLBROMIDOM ŽELEZNATÝM.

Bc. Patrik Šurab

Slovenská Technická Univerzita, Fakulta chemickej a potravinárskej technológie,

Radlinského 9, 812 37 Bratislava, Slovensko

e-mail: patriksurab@gmail.com

Táto práca sa venuje štúdiu Heckových aminokarbonylácií pomocou tetrakarbonylbromidu železnatého. Heckove karbonylácie sú veľmi dobrou alternatívou pri transformáciách arylhalogenidov a heteroarylhalogenidov na korešpondujúce karboxyláty a karboxamidy. Bohužiaľ reakcia vo svojej tradičnej forme potrebuje prítomnosť plynného CO pri vysokom tlaku, čo zvyšuje riziko pri práci. Preto sa v posledných rokoch začali používať alternatívne zdroje plynného CO ako pentakarbonyl železa[1], karbonyly kovov,[2] pivaloyl chlorid[3] alebo DMF.[4] Karbonylácie pomocou pentakarbonylu železa boli u nás v laboratóriu intenzívne študované,[1] avšak tieto reakcie fungovali iba s bromidmi a nie s jodidmi a triflátmi, a to kôli redukčným vlastnostiam pentakarbonylu železa.

Pri našej novo vyvinutej metóde aminokarbonylácie s tetrakarbonylbromidom železnatým reagujú okrem bromidov aj iodidy a trifláty s veľmi dobrou čistotou produktov a vysokými výťažkami, nakoľko tento karbonylový derivát má atóm Fe vo vyššom oxidačnom stupni a teda stráca redukčné účinky. Ďalšia výhoda oproti pentakarbonylu železa je tá, že tetrakarbonylbromid železnatý ľahšie uvoľňuje CO a nekomplexuje sa s fosfínmi, čo je opäť dôsledok vyššieho oxidačného čísla. Vďaka tejto vlastnosti môžeme v reakciách použiť účinnejšie ale drahé fosfínové aditíva, keďže ich netreba používať v takom množstve. Takisto podstatným zlepšením je, že nový karbonylačný systém umožnil znížiť množstvo paládnatého katalyzátora na polovicu oproti podmienkam s pentakarbonylom železa. Tetrakarbonylbromid železnatý je ľahko dostupný reakciou lacného $Fe(CO)_5$ s brómom, pričom ide o tuhú a stabilnú zlúčeninu, ktorá sa dá primerane skladovať.

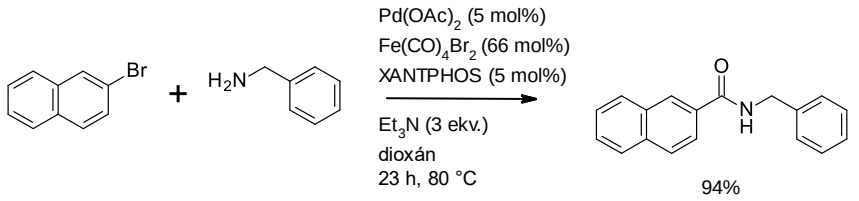


Schéma 1: Príklad karbonylácie s tetrakarbonylbromidom železnatým.

[1] M. Babjak, O. Caletková, D. Ďurišová, T. Gracza; Synlett **2014**, 25, 2579-2584.
[2] J. Wannberg, M. Larhed; J. Org. Chem. **2003**, 68, 5750-5753.
[3] P. Hermange, A. T. Linhardt, R. H. Taaning, K. Bjerglund, D. Lupp, T. J. Skydstrup; Am. Chem. Soc. **2011**, 133, 6011.
[4] Y. Wan, M. Alterman, M. Larhed, A. Hallberg; J. Org. Chem. **2002**, 67, 6232-6235.

KARBONYLAČNÉ TRANSFORMÁCIE ALKENOLOV A ARYLHALOGENIDOV S $Fe(CO)_4Br_2$

Bc. Boris Panák

Slovenská Technická Univerzita, Fakulta chemickej a potravinárskej technológie,

Radlinského 9, 812 37 Bratislava, Slovensko

e-mail: borispanak@gmail.com

Predkladaná práca sa venuje využitiu karbonylových komplexov železa v organických reakciách. Na základe teoretických predpokladov[1] bol komplex $Fe(CO)_4Br_2$ vybratý ako potenciálny zdroj oxidu uhoľnatého pre paládiom katalyzované cyklokarbonylácie alkenolov. Dva modelové substráty použité v predchádzajúcom štúdiu[2] karbonylácií s $Fe(CO)_5$ boli stále dostupné v laboratóriu a nebolo nutné ich pripravovať viackrokovými syntézami. Zistilo sa, že podobne ako pri už popísaných cyklokarbonyláciách (3R,4R,5S)-hex-1-én-3,4,5,6-tetraolu s použitím $Fe(CO)_5$ ako zdroja CO, pri použití menšieho množstva $Fe(CO)_4Br_2$ poskytuje aj vedľajší produkt bicyklizačnej reakcie, ktorú možno potlačiť použitím väčšieho nadbytku zdroja CO. Na základe porovnania nami získaných produktov sme zistili, že $Fe(CO)_4Br_2$ nie je výhodnejšie karbonylačné činidlo pre cyklokarbonyláciu alkenolov ako $Fe(CO)_5$. Aj keď karbonylácie s ním prebiehali, produkty boli omnoho viac znečistené, ako pri rovnakých reakciách s pentakarbonylom železa. Zistili sme však, že perspektívne využitie tohto činidla je v Heckovom type karbonylácií aromatických halogenidov. Ak sa použil $Fe(CO)_4Br_2$ v primerane vyššom množstve oproti pôvodnému protokolu[3] s $Fe(CO)_5$, získal sa očakávaný produkt aminokarbonylácie podobne ako v prípade s použitím $Fe(CO)_5$. Preto naša skupina začala intenzívne skúmať práve možnosti tejto transformácie. Nakoľko skúsenejší kolegovia rýchlo zistili, že nové karbonylácie s využitím $Fe(CO)_4Br_2$ umožňujú aj karbonylatívne transformácie triflátov a jodidov, zaoberá sa časť predkladanej práce práve prípravou niekoľkých modelových triflátov pre štúdium diskutovaných karbonylácií.

[1] Hieber, W.; Bader, G. *Chem. Ber.* **1928**, 61, 1717.
[2] Babjak, M.; Markovič, M.; Kandríková, B.; Gracza, T. *Synthesis* **2014**, 46, 809.
[3] Babjak, M.; Caletková, O.; Ďurišová, D.; Gracza, T. *Synlett* **2014**, 25, 2579.

MODIFIKÁCIE HYALURÓNANU KYSELINOU CHOLOVOU A VYUŽITIE TÝCHTO DERIVÁTOV PRE NOSIČOVÉ APLIKÁCIE

Klaudia Kvaková[1], Glória Huerta-Angeles[2], Vladimír Velebný[2]

[1]Fakulta chemická,Vysoké učení technické v Brně, Purkyňova 464/118, 612 00 Brno
[2]Contipro a.s., Dolní Dobrouč 401, 561 02 Dolní Dobrouč

xckvakova@fch.vut.cz

Úvod

Za fyziologických podmienok (pH 7,4) kyselina hyalurónová existuje vo forme polyaniónu označovaného ako hyalurónan [1]. V štruktúre hyalurónanu je prítomných viacero funkčných skupín (-OH, -COOH), má unikátne biologické vlastnosti, je biokompatibilný a biodegradabilný [2]. Pomocou chemických modifikácií sa dá pripraviť z nativného hyalurónanu vhodnejší materiál pre ďalšie aplikácie [1]. Zaujímavé sú deriváty hyalurónanu založené na esterifikácii hydroxylových skupín. Karboxylové skupiny zostávajú nezmenené, a preto sú vzniknuté deriváty amfifilné. Amfifilné polyméry sú schopné agregovať vo vode v dôsledku pôsobenia hydrofóbnych interakcií. Keď sú vo vode rozpustené, vytvárajú hydrofóbne domény, ktoré sú schopné rozpúšťať hydrofóbne liečivá [3]. Kyselina cholová je jednou zo žlčových kyselín. Vykazuje dvojaký charakter, v jej štruktúre sa nachádzajú hydrofóbne metylové skupiny a hydrofilné hydroxylové skupiny. Medzi jej vlastnosti taktiež patrí amfifilita, chiralita, biokompatibilita a chemická stabilita steroidného jadra [4]. Využitie silno hydrofobizovaného hyalurónanu pre prípravu nosičov nepolárnych látok vo vodnom prostredí je zaujímavou aplikáciou [5].

Experimentálna časť

Cholát kyseliny hyalurónovej bol pripravený dvojkrokovou syntézou. V prvom kroku došlo k aktivácii kyseliny cholovej pomocou benzoylchloridu a trietylaminu. Aktivovaná kyselina bola pridaná k vodnému roztoku kyseliny hyalurónovej v prítomnosti trietylamínu a katalyzátoru 4-(dimetylamino)-pyridínu v tetrahydrofuráne.

Pripravené deriváty boli rozpustené v D_2O. Vzniknuté roztoky boli následne charakterizované pomocou ^1H NMR. Roztoky derivátov v D_2O boli charakterizované aj metódami HSQC (Heteronuclear single quantum coherence) a COSY (correlation spectroscopy). V prípade DOSY (diffusion ordered spectroscopy) boli deriváty rozpustené v zmesi D_2O a dIPA (BRUKER Avance^{TM} III 500 MHz).

Pripravené deriváty boli následne charakterizované pomocou infračervenej spektroskopie (Thermo Scientific Instruments NICOLET 6700 FT-IR).

Kyselina hyalurónová a derivát boli rozpustené vo fyziologickom roztoku. Vzniknuté 5% roztoky boli podrobené reologickej analýze. (Malvern Kinexus Pro+).

Metódou HPLC (High-performance liquid chromatography) bolo stanovené množstvo naviazanej aktívnej látky na vhodné pripravené deriváty (UPLC Aquity waters s PDA detektorom a Waters Aquity UPC2, SFC s PDA detektorom).

Výsledky a diskusia

Hydrofobizácia kyseliny hyalurónovej bola uskutočnená kyselinou cholovou za vzniku esteru, ktorý bol identifikovaný pomocou infračervenej spektrometrie. Infračervené spektrum derivátu

obsahuje veľa charakteristických signálov hyalurónanu. Okrem nich je pre derivát charakteristický pík pri 1723 cm^{-1}, ktorý odpovedá esterovej skupine. Prítomnosť píku potvrdzuje vytvorenie kovalentnej esterovej väzby medzi kyselinou cholovou a kyselinou hyalurónovou.

V prípade vzniknutých derivátov bola skúmaná miera naviazania substituentu v závislosti na použitom ekvivalente kyseliny cholovej. Výsledné stupne substitúcie boli stanovené z ^{1}H NMR spektier. Stupeň substitúcie sa zvyšuje s ekvivalentom kyseliny cholovej použitej na modifikáciu kyseliny hyalurónovej.

Podľa HSQC spektra je možné odlíšiť skupiny s nepárnym počtom vodíkov (CH_3, CH) od skupín s počtom párnym (CH_2). HSQC spektrum bolo použité na priradenie všetkých protónových rezonancií esterifikovaného derivátu.

Vytvorenie väzby medzi kyselinou cholovou a kyselinou hyalurónovou bolo potvrdené aj pomocou DOSY experimentu. DOSY experiment ukazuje podobné difúzne správanie pre všetky signály, z čoho vyplýva, že všetky signály ^{1}H NMR spektra v tejto oblasti patria jednému štrukturálnemu komplexu (cholát kyseliny hyalurónovej).

Z COSY spektier je možné priradiť signály v oblasti δ 4,35 - 4,65 ppm, ktoré odpovedajú anomérnym vodíkom hyalurónanu.

Výsledky SEC-MALLS analýzy ukazujú nárast molekulovej hmotnosti derivátu v porovnaní s molekulovou hmotnosťou východiskovej kyseliny hyalurónovej.

Z meraní viskozity vyplýva, že pripravený derivát mal taktiež vyššiu viskozitu vzhľadom ku kyseline hyalurónovej, a teda dochádza k jeho agregácii vo fyziologickom prostredí.

Pomocou HPLC boli zistené enkapsulované množstvá kurkumínu 4 % (hmotn.) a koenzýmu Q10 11 % (hmotn.).

Záver

V rámci tejto práce bola kyselina hyalurónová esterifikovaná kyselinou cholovou. Pripravené deriváty boli charakterizované pomocou ^{1}H NMR spektier. Ich štruktúra bola potvrdená pomocou 2D NMR analýzy (HSQC, DOSY, COSY) a infračervenej spektroskopie. Pripravený derivát mal očividne vyššiu molekulovú hmotnosť ako vstupná kyselina hyalurónová a bol tiež viskóznejší.

Hydrofobizovaný cholát kyseliny hyalurónovej bol použitý ako vstupná látka v oblasti nosičových aplikácii. Pripravený derivát bol schopný naviazať väčšie množstvo koenzýmu Q 10 v porovnaní s kurkumínom.

Literatúra

[1] Choi, K. Y.; Saravanakumar, G.; Park, J. H.; Park, K. Colloids and Surfaces B: Biointerfaces. **2012**, 99, 82-94.
[2] Vafaei, S. Y.; Esmaeili, M.; Amini, M.; Atyabi, F.; Ostad, S. N.; and Dinarvand, R. Carbohydrate Polymers. **2016**, 144, 371-381.
[3] Huerta-Angeles, G.; Bobek, M.; Příkopová, E.; Šmejkalová, D.; and Velebný, V. Carbohydrate Polymers. **2014**, 111, 883-891.
[4] Hu, M. -X.; Li, J. -N.; Zhang, S. -L.; Li, L.; Xu, Z. -K. Colloids and Surfaces B: Biointerfaces. **2014**, 123, 809-813.
[5] Velebný, V. Habilitation Theses. Brno University of Technology, **2012**.

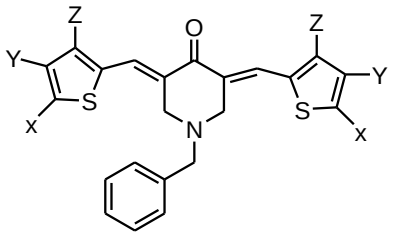
π -KONJUGOVANÉ DIENÓNY N-BENZYLPIPERIDÓNU A SUBSTITUOVANÝCH TIOFÉNOVÝCH ALDEHYDOV AKO POTENCIÁLNE BIOLOGICKY AKTÍVNE ZLÚČENINY A NOVÉ OPTO-ELEKTRONICKÉ MATERIÁLY

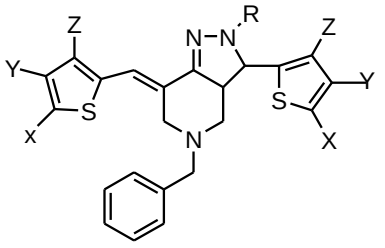
Júlia Korcová[a], Daniel Végh[a] a Jozef Kožíšek[b]

Slovenská technická univerzita, Fakulta chemickej a potravinárskej technológie, Radlinského 9, 81237 Bratislava, [a]Oddelenie organickej chémie (ÚOCHKP FCHPT),[b]Oddelenie fyzikálnej chémie(ÚFCHCHF FCHPT)

julia.korcova@gmail.com

π-konjugované dienóny bis-arylidéncykloalkanónov boli prvý krát pripravené začiatkom roku 1994 a boli študované v súvislosti s ich cytotoxickými vlastnosťami a protinádorovou aktivitou[1,2]. Protinádorové účinky začali byť pripisované týmto látkam vďaka ich štruktúrnej podobnosti s indickým korením kurkumou. Tieto zlúčeniny sú symetrické a majú konjugované dvojité väzby. Sú veľmi podobné kurkumínovým analógom o ktorých je známe, že majú protirakovinové vlastnosti. Kurkumín, zlúčenina izolovaná z kurkumi – „ Zlaté korenie “ má veľa biologických vlastností. Jedná sa o tradičný liek na ochorenie pečene, poruchy trávenia, reumatickú artritídu, a bodnutie hmyzom v Indii, ktorý vykazuje určité chemoterapeutické vlastnosti vrátane antibakteriálneho pôsobenia. Vzhľadom k svojim protirakovinovými a antiangiogenetickým vlastnostiam, nízkej molekulovej hmotnosti a nízkej toxicity, kurkumín by mohol byť ideálnym kandidátom pre chemoterapeutiká. Bolo zistené, že cytotoxické vlastnosti syntetických 3,5-bis(arylidén)-4-piperidónov sú podstatne silnejšie ako tie, pre kurkumín a ako pre štandard 5-fluorouracyl.





X,Y,Z= H, Cl, Br, CH_3, Ph, 2-thienyl..
R=H, aryl

Na základe týchto poznatkov, sme s využitím komerčne dostupného N-benzylpiperidin-4-ónu kondenzačnými reakciami s tiofénovými aldehydmi pripravili rad nových, doposiaľ nepublikovaných N-benzyl-3,5-bis(2-tienylmetylénových) derivátov N-benzylpiperidin-4-ónu založených na štruktúrnej podobe s 1,5-diaryl-3-oxo-1,4-pentadienylovým farmakofórom[1,2] ako

potenciálnou antileukemickou zlúčeninou a východiskovým materiálom pre syntézu nových π-konjugovaných heterocyklov s optoelektonickými[3,4] a svetlo-emitujúcimi vlastosťami a supramolekulovou štruktúrou v tuhom stave. V súčastnosti študujeme ich reakcie s hydrazínom a s fenylhydrazínom za vzniku nových svetlo-emitujúcich pyrazolínov.

Štruktúra pripravených zlúčenín bola potvrdená IR, UV, ^{1}H NMR, ^{13}C NMR spektrálnymi metódami a X-ray analýzou.

Poďakovanie
Táto práca bola finančne podporená dotáciou z Ministerstva školstva Slovenskej republiky VEGA 1/0829/14 a APVV-0038-11, a z Výskumného centra pre priemyselné syntézy liečiv, ITMS 26240220061, podporovaný z Operačného programu Výskum a vývoj financovaný z ERDF.

Literatúra

[1] Dimmock, J. R.; Arora, V. K.; Duffy, M. J.; et,all: Drug.Des.Discov. **1994**, 12,19.
[2] Jing, W.; Wen, M.; Zhenjie, N.; Sijia, X.; Chin.J.Chem, **2011**, 29, 2109.
[3] Müllen, K.; Wegner, G.: Electronic Materials., The Oligomer Approach, Wiley, **1998**.
[4] Easwaramoorthi, S.; Umamahesh, B.; Cheranmdevi, P.; Rathorec, S. R. ; Sathiyanarayannan, K. I.; Synthesis of green light emitting fused pyrazolinopiperidines - photophysical and electrochemical studies. The Royal Society of Chemistry, **2013**, 3, 1243-1254.

SYNTETICKÉ ŠTÚDIE PRÍPRAVY ANALÓGOV GALBAZÍNU

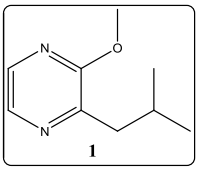
Bc. Barbora Minichová, Doc. Ing. Peter Szolcsányi, PhD.

Oddelenie organickej chémie, Fakulta chemickej a potravinárskej technológie, Slovenská technická univerzita, Radlinského 9, 812 37 Bratislava

bminichova@gmail.com

Galbazín **1** (2-metoxy-3-izobutyl pyrazín, *Obrázok 1*) je prírodný dusíkatý heteroaromát, ktorý bol prvýkrát izolovaný z oleja zo zelenej papriky, ktorej vôňu generuje [1]. Ide o mimoriadne silný odorant, jeho senzorický detekčný limit je 2 ng/l vo vode [2]. Pod názvom Galbazine® [3] sa používa sa ako generátor typickej zelenej vône v parfémoch [4].

Galbazín **1** je zodpovedný aj za charakteristickú arómu korenistých bielych vín (Cabernet Sauvignon, Gewürztraminer alebo Sauvignon Blanc).



Obrázok 1: Galbazín **1**

Galbazín **1** a/alebo jeho deriváty sa vo všeobecnosti dajú pripraviť zo substituovaných 2-hydroxy-3-alkyl pyrazínov (napr. **4**), ktoré sú dostupné kondenzáciou amidu príslušnej α-aminokyseliny s glyoxálom **3**. Pre prípravu Galbazínu **1** (*Schéma 1*) je substrátom leucín **2** [5].

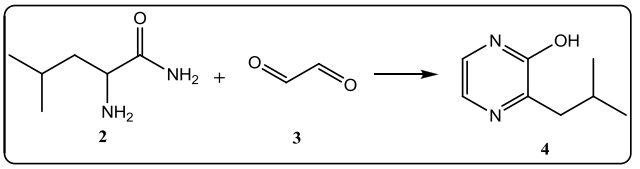


Schéma 1: Príprava 2-hydroxy-3-izobutylpyrazínu **4**

Nás zaujímala reaktivita 2,3-dichlórpyrazínu **5** s disodnými soľami 1,3-diolov **6a-c**. Cieľom bolo dosiahnuť dvojnásobnú (iniciálnu intermolekulovú a následnú intramolekulovú) substitúciu atómov chlóru rezultujúcu v príslušné konformačne obmedzené analógy **10a-c** za účelom ich komparatívnej senzorickej analýzy v porovnaní s Galbazínom **1**.

Predpokladaným problémom bola dvojnásobná „kaplingová" monosubstitúcia dvoch pyrazínových jadier. Tomu sme sa snažili predísť vysokým zriedením reakčnej zmesi. Ako prvú sme otestovali reakciu substrátu **5** s diolom **6a** a to dvoma rôznymi spôsobmi: k suspenzii deprotonovaného **6a** sme pridali **5**, aby „*in situ*" generovaný nukleofil mohol okamžite atakovať elektrofil **5.** Napriek vysokému zriedeniu boli hlavnými produktmi reakcie a/cyklické *bis*-étery **7** a **8a.** Preto sme otestovali aj druhé prevedenie, keď sme k zmesi **6a** a **5** pridali NaH. Hlavným produktom bol acyklický *mono*-éter **9a**, pričom minoritným produktom bol opäť acyklický *bis*-éter **7**. Izolovaný medziprodukt **9a** sme sa po purifikácii následne snažili cyklizovať na cieľovú zlúčeninu **10a.** K úplnej konverzii substrátu **9a** však nedošlo a vo vzniknutej komplexnej reakčnej zmesi nebol prítomný očakávaný cyklizát **10a**.

Ako ďalší sme použili *bis*-nukleofil **6c,** ktorý je vďaka Thorpe-Ingoldovmu efektu konformačne rigidnejší. Do vopred vygenerovanej disodnej soli **6c** sme po kvapkách pridali

substrát **5** s cieľom predísť vzniku *bis*-éterov, keďže v reakčnej zmesi bola za takýchto podmienok vždy nízka koncentrácia substrátu **5**. LC-MS analýza po refluxe potvrdila prítomnosť produktu **10c**, ako aj cyklického *bis*-éteru **8c.**

Za účelom optimalizácie prípravy **10c** sme otestovali aj alternatívne experimentálne prevedenie reakcie: do suspenzie NaH v bezvodom dioxáne sme prikvapkali zmes **6c** a **5,** aby sa v reakčnej zmesi mali oba substráty v ekvimolárnom pomere. LC-MS analýza po refluxe potvrdila prítomnosť oboch produktov: žiadaného cyklizátu **10c** a cyklického *bis*-éteru **8c**.

S cieľom pripraviť analóg **10b** sme do vopred vygenerovanej soli **6b** po kvapkách pridali substrát **5**. Po jeho úplnej konverzii bol majoritným produktom **9b** (LC-MS kontrola) a následný reflux docielil jeho cyklizáciu na **10b**.

Záverom: pripravili sme nové, doposiaľ nepopísané analógy **10b-c** Galbazínu **1**. Ich senzorická analýza (RNDr. Peter Fodran) ukázala, že ich nevýrazná vôňa má kvetinovo-bylinný charakter so zeleným podtónom, ktorá pripomína galbánum a levanduľu.

V budúcnosti by sme chceli pripraviť konformačne obmedzený analóg Galbazínu **1** cestou nukleofilnej adície depronovaného 2-chlórpyrazínu na vhodný elektrofil s následnou cyklizáciou.

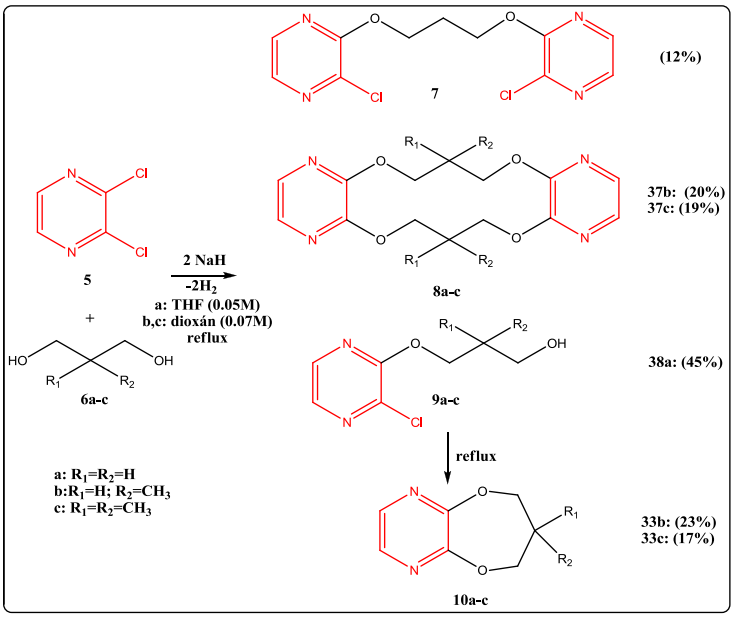


Schéma 2

Literatúra

[1] Buttery, R.; Seifert, R.; Lundin, R.; Guadagni, D.; Ling, L. *Chem. Ind*. **1969**, 490–491.
[2] Candelon, N.; Shinkaruk, S.; Bennetau, B.; Bennetau-Pelissero, C.; Dumartin, M.; Degueil, M.; Babin, P. *Tetrahedron* **2010**, 66, 2463–2469.
[3] Patent CH WO 2004/009749.
[4] Patent GB WO 2007/083164 A2.
[5] Schmarr, H.; Sang, W.; Ganß, S.; Koschinski, S.; Meusinger, R. *J. Label Compd. Radiopharm*. **2011**, 54, 438−440.

REGIOSELEKTÍVNA SYNTÉZA NOVÝCH DERIVÁTOV BENZO[B]DITIOFÉNOV

Bc. Branislav Pavilek

Slovenská Technická Univerzita v Bratislave, Fakulta chemickej a potravinárskej technológie, Radlinského 9 Bratislava

Brano.Pavilek@gmail.com

Úvod

V nasledujúcom príspevku sú zhrnuté metódy prípravy piatich derivátov benzo[b]ditiofénov, ktoré sú základnou stavebnou jednotkou organických polovodivých polymérov[1] využívajúcich sa vo fotovoltaických článkoch, OLED, senzoroch, detektoroch, laseroch a rôznych elektronických súčiastkach.[2] Zamerali sme sa predovšetkým na prípravu lineárneho benzo[1,2-b;4,5-b']ditiofénu, ktorý v polovodivých polyméroch vykazuje najvyššiu účinnosť[3] v premene svetelného kvanta na elektrickú energiu a najhoršiu spracovateľnosť (rozpustnosť). Vysoká účinnosť je spôsobená linearitou tohto regioizoméru, ktorá zväčšuje efektívnu konjugáciu a tá má priamy vplyv na množstvo absorbovaného svetla. Všetky tieto syntézy vychádzajú z komerčne dostupného a lacného p-xylénu.

Experimentálna časť

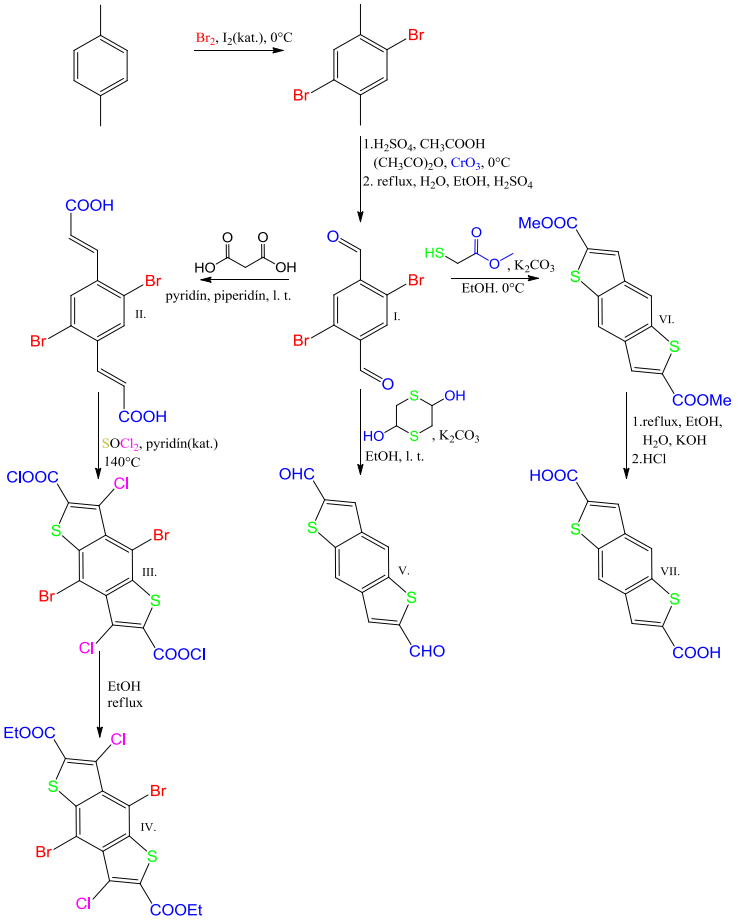
Bromáciou p-xylénu sa získal 1,4-dibróm-2,5-dimetylbenzén, ktorý po oxidácií poskytol 2,5-dibrómtereftalaldehyd **(I.**). Z látky **I.** sa následne pripravilo tromi rozdielnymi metódami päť lineárnych derivátov benzo[b]ditiofénov (**III.**, **IV.**, **V.**, **VI.**, **VII.**)

Výsledky a diskusia

Celkovo bolo pripravených 5 derivátov lineárneho regioizoméru benzo[1,2-b;4,5-b']ditiofénu[5]. Dve z použitých syntetických metód priamo poskytovali tento regioizomér, v tretej bola regioselektivita docielená obsadením polôh 2, 5 na benzénovom jadre brómom a molekula tak cyklizovala nami požadovaným smerom. Všetky pripravené benzo[b]ditiofény sú nové doposiaľ nepripravené látky.

Záver

Stanovené ciele – syntéza a identifikácia pripravených derivátov benzo[b]ditiofénov boli splnené. Látky boli ocharakterizované dostupnými fyzikálno-chemickými metódami.



Obrázok 1.: Reakčná schéma znázorňujúca syntézy vedúce k derivátom benzo[1,2-b;4,5-b']ditiofénu

Poďakovanie

Táto práca bola finančne podporená dotáciou z Ministerstva školstva Slovenskej republiky VEGA 1/0829/14**.** Ďakujem kolegom z laboratória 404 a vedúcemu Ing. Danielovi Véghovi, DrSc.

Literatúra

[1] Mitchell, W. Tierney, S. Wang, C. Blouin, N. Patent č. WO 2011/098113 A2 **2011**.

[2] Hassan, Z. Reimann, S. Wittler, K. Ludwig, R. Villinger, A. Langer, P. Adv. Synth. Catal. **2011**, 353, 731-739.

[3] Rieger, R. Beckmann, D. Mavrinskiy, A. Kastler, M. Mullen, K. Chem. Mater. **2010**, 18, 5314-5318.

[4] Du, B. Jiang, X. Sun, P. J. Org. Chem. **2013**, 6, 2786-2791.

[5] Pavilek, B. Bakalárska práca, STU Bratislava **2016**, 1-50

Biochémia

REGULÁCIA METABOLIZMU ENDOTELOVÝCH BUNIEK V PODMIENKACH *IN VITRO*

Jana Horváthová, Roman Moravčík, Michal Zeman

Univerzita Komenského v Bratislave, Prírodovedecká fakulta, Katedra živočíšnej fyziológie a etológie, Mlynská dolina, Ilkovičova 6, 842 15 Bratislava, Slovenská republika

janahorvathova111@gmail.com

Úvod

Angiogenéza, vývin nových ciev z už existujúcich štruktúr, predstavuje jednu z kľúčových podmienok pre rast a metastázovanie nádorov, ktoré sú závislé na vysokej dodávke živín a kyslíka. Počas angiogenézy dochádza vplyvom proangiogénnych faktorov k tzv. prepnutiu endotelových buniek z pokojového štádia na aktívne, následkom čoho začínajú bunky proliferovať a migrovať. Antiangiogénna terapia predstavuje jednu z perspektív liečby nádorových ochorení. Popri známych cieľoch antiangiogénnej terapie je možné uvažovať aj o využití osobitosti metabolizmu endotelových buniek ako potenciálneho terapeutického cieľa, pretože inhibíciou ich metabolizmu je možné ovplyvniť progresiu nádorov. Dominantnou metabolickou dráhou endotelových buniek pre získavanie energie je anaeróbna glykolýza (De Bock a kol., 2013). Aj nádorové bunky metabolizujú glukózu vo vyššej miere a sú senzitívnejšie na nedostatok glukózy v porovnaní s ostatnými zdravými bunkami ako sú napr. kardiomyocyty, hepatocyty, fibroblasty a makrofágy (Shim a kol., 1998). Jedným z potentných inhibítorov enzymatickej aktivity kľúčového enzýmu 6-fosfofrukto-2-kináza/fruktózo-2,6-bisfosfatáza-3 (PFKFB3) je molekula 3-(3-pyridinyl)-1-(4-pyridinyl)-2-propen-1-ón (3PO), ktorá potláča úroveň glykolýzy, znižuje vstup glukózy do endotelových buniek a oslabuje proliferáciu viacerých rakovinových bunkových línii v podmienkach *in vitro* (Klarer a kol., 2014). Cieľom našej práce bolo zistiť efektívnu koncentráciu tohto inhibítora a jeho účinky na proliferáciu a migráciu primárnych kultúr ľudských endotelových buniek a analyzovať signálne dráhy zapojené do mechanizmu jeho pôsobenia.

Experimentálna časť

Experimenty boli realizované na endotelových bunkách izolovaných z ľudských pupočníkov (Human Umbilical Vein Endothelial Cells; HUVEC), ktoré sme získali v spolupráci s firmou Eurocord Bratislava, postupom opísaným v práci Moravčík a kol. (2016). Pri kultivácii endotelových buniek sme používali rastové médium obohatené o zmes suplementov (PromoCell, Nemecko). Bunky boli kultivované v termostate HealForce (HF-90 HealForce Bio-meditech, Čína) pri teplote 37°C v atmosfére 5% CO_2. Médium sme menili podľa potreby, približne každé dva dni, kým bunky nedorástli do potrebnej konfluencie pre daný pokus.

Na inhibíciu glukózového metabolizmu endotelových buniek sme používali inhibítor aktivity glykolytického enzýmu PFKFB3 - 3PO, syntetizovaný na Katedre organickej chémie Prírodovedeckej fakulty UK.

Viabilitu endotelových buniek sme kvantifikovali ako kolorimetrickú zmenu žltej tetrazoliovej soli (3-(4,5-Dimetyltiazol-2-yl)-2,5-difenyltetrazolium bromid) (MTT; Sigma-Aldrich, USA) na fialový formazán v mitochondriách živých buniek. Proliferácia buniek bola kvantifikovaná pomocou inkorporácie bromdeoxyuridínu (BrdU; Roche, Francúzsko), analógu pyrimidínu, do novovznikajúcej DNA buniek. Migráciu buniek sme stanovovali metódou zarastania poškodenej monovrstvy. Signálne dráhy zapojené do regulácie proliferácie a migrácie endotelových buniek sme analyzovali Western blot analýzou a použili sme nasledujúce primárne protilátky: anti-phospho-Akt

(1:2000; k.č. 9272, Cell Signaling) a anti-p 44/42 MAPK (1:2000; k.č. 4060, Cell Signaling). Ako sekundárne protilátky sme používali: goat anti-rabbit HRP (1:2000; k.č. 9102, Cell Signaling) a horse anti-mouse HRP (1:2000; k.č. 9106, Cell Signaling).

Získané dáta z experimentov sme štatisticky spracovali v programe STATISTICA 6 jednofaktorovou analýzou rozptylu (ANOVA) a následného Fisherovho post hoc testu.

Výsledky a diskusia

Inhibičný účinok farmakologického blokátora 3PO na úroveň glykolýzy endotelových buniek hodnotený MTT testom sme potvrdili pri 20 μM koncentrácii inhibítora, pričom inkubácia buniek v prítomnosti nižšej koncentrácie 3PO (10 μM) nemala na bunky inhibičný účinok v porovnaní s kontrolou. Naopak, najvyššia koncentrácia inhibítora 3PO (40 μM) významne ovplyvnila proliferáciu buniek a viedla k výrazným zmenám v ich morfológii. Tieto výsledky sú v súlade s doteraz známymi výsledkami o inhibičnom účinku 3PO. Pri hodnotení bunkovej proliferácie testom BrdU sme pozorovali signifikantne nižšiu úroveň proliferácie buniek v rozsahu 5-15 μM, čo pravdepodobne odráža vyššiu citlivosť metódy.Testom zarastania poškodenej monovrstvy buniek sme zaznamenali signifikantne nižšiu úroveň migrácie buniek inkubovaných v prítomnosti inhibítora 3PO v koncentrácii 20 μM. Analýzou signálnych dráh sme preukázali signifikantne nižšiu úroveň fosforylovanej formy proteínkinázy Akt (pAkt) v prípade inkubácie buniek v prítomnosti inhibítora v koncentrácii 20 μM. Tieto výsledky sú v súlade so zníženou mierou fosforylovanej formy proteínkinázy Akt následkom vyradenia génu kódujúceho enzým PFKFB3, pričom úroveň celkovej koncentrácie proteínu ostáva nezmenená (Xu a kol., 2014). Inkubáciou buniek v prítomnosti inhibítora 3PO sme nepreukázali inhibičný účinok na mieru fosforylácie signálnej dráhy ERK 1/2, mediujúcej migráciu buniek. Tieto výsledky naznačujú, že 3PO účinkuje pravdepodobne prostredníctvom inhibície proliferácie endotelových buniek.

Záver

Predložené výsledky naznačujú, že oslabenie aktívnych endotelových buniek v nádoroch môže predstavovať jednu z nových perspektív antiangiogénnej terapie, ktorá môže byť efektívne využitá aj v kombinácii s ďalšími prístupmi.

Poďakovanie
Tento príspevok vznikol s podporou grantu UK/191/2016.

Literatúra

1. De Bock, K.; Georgiadou, M.; Schoors, M.; Kuchnio, A.; Wong, B.W.; et al. Cell.2013, 154: 651-663.
2. Klarer, A.C.; O´Neal, J.; Imbert-Fernandez, Y.; Clem, A.; Ellis, S.R.; Clark, J.; Clem, B.; Chesney, J.,Telang, S. Cancer Metab. 2014, 2,2.
3. Moravčík, R; Stebelová, K.; Boháč, A.; Zeman, M. Gen. Physiol. Biophys. 2016, 35, 511-514.
4. Shim, H.; Chun, Y.S.; Lewis, B.C.; Dand,C.V. Proc Natl Acad Sci USA. 1998, 95, 1511-1516.
5. Schoors, S.; De Bock, K.; Cantelmo, A.R.; Georgiadou, M.; Ghesquiére, B.; et al. Cell Metabolism. 2014, 19, 37- 48.
6. Xu, Y.; An, X.; Guo, X.; Ghebreamlak, T.;Wang, Y.; Xu, X.; Kandala, S.;Li,Q.; Li, H.; Zhang, Ch.; Caldwell, R.B. Arterioslcer ThrombVasc Biol. 2014, 34, 1231-1239.

POROVNANIE EXPRESIE miRNA-21-3p A miRNA-21-5p V TKANIVE KOLOREKTÁLNEHO KARCINÓMU ČLOVEKA

Kristína Voglová [1], Jana Bezáková [1], Marián Vician [2], Richard Reis [2], Michal Zeman [1], Iveta Herichová [1]

[1]Univerzita Komenského v Bratislave, Prírodovedecká fakulta, Katedra živočíšnej fyziológie a etológie, Mlynská dolina, Ilkovičova 6, 842 15, Bratislava, Slovenská republika
voglova@fns.uniba.sk
[2]Nemocnica Staré Mesto, I. chirurgická klinika Lekárskej fakulty Univerzity Komenského a Univerzitnej nemocnice, Mickiewiczova 13, 813 69, Bratislava, Slovenská republika

voglova@fns.uniba.sk

Úvod

Kolorektálny karcinóm (CRC) je závažné onkologické ochorenie, ktoré postihuje značnú časť populácie. Patrí medzi tretí najčastejšie diagnostikovaný typ rakoviny u mužov a druhý u žien. Súčasné metódy diagnostiky CRC zahŕňajú, vynímajúc testy na skryté krvácanie v stolici, prevažne semi-invazívne metódy ako je kolonoskopia alebo sigmoidoskopia [1].

V posledných rokoch sa veľká pozornosť venuje analýze microRNA (miRNA) v krvi a tkanivách onkologických pacientov za účelom vývoja vhodného biomarkeru, ktorým by sa ochorenie zachytilo ešte pred prejavením klinických príznakov, a/alebo s cieľom vyvinúť novú terapiu pomocou miRNA [2].

miRNA sú malé jednovláknové molekuly RNA, ktoré neslúžia ako matrica pri transkripcii, ale regulujú génovú expresiu cez väzbu a následnú degradáciu špecifických cieľových sekvencií. V prípade onkologických ochorení bolo popísaná funkcia mnohých miRNA, ktoré môžu pôsobiť ako tumor supresorové gény, alebo ako onkogény podľa typu génu, ktorého expresiu potláčajú. Jeden typ miRNA môže regulovať až desiatky mRNA sekvencií, čo v konečnom dôsledku hovorí o dosť výraznom potenciále miRNA regulácie génovej expresie [3].

Biogenéza miRNA je zložitý proces, ktorý zahŕňa štiepenie primárnej miRNA na zrelý duplex miRNA, skladajúci sa z dvoch jednovláknových produktov miRNA-5p alebo miRNA-3p [4]. Jedno vlákno, ktoré je dominantné, sa aktívne zúčastňuje represie mRNA, pričom sa dlho verilo, že druhé vlákno, zvané aj sesterské, sa v bunke degraduje, čiže nemá žiadnu fyziologickú funkciu. Z tohto dôvodu nie je jeho expresia často dostatočne preskúmaná [5]. V našom projekte sme sa zamerali na kvantifikáciu a porovnanie expresie oboch vlákien miR-21-5p a miR-21-3p* u pacientov s kolorektálnym karcinómom.

Metódy

Kohortu tvorilo 23 pacientov oboch pohlaví s potvrdenou diagnózou CRC vo veku od 47 do 86 rokov. Na analýzu bolo použité tkanivo kolorektálneho karcinómu a okolitého proximálneho tkaniva (minimálne 10 cm nad nádorom) a distálneho tkaniva (2 cm pod nádorom) odobraté počas operácii v časoch od 10:00 do 13:00. Z odobratých vzoriek bola následne vyizolovaná celková mRNA vrátane miRNA. Analýza expresie miRNA prebiehala pomocou real time PCR s použitím univerzálneho a špecifických primerov pre miR-21-5p a miR-21-3p*. Dáta boli štatisticky vyhodnotené pomocou regresnej analýzy a jednofaktorovej ANOVY s Tukey post hoc testom. Odbery boli vykonané v spolupráci s Univerzitnou Nemocnicou po zabezpečení informovaného súhlasu pacienta.

Výsledky a diskusia

Expresia vlákna miR-21-5p, čo je dominantné vlákno miR-21 bola signifikatne vyššia v tkanive karcinómu v porovnaní s priľahlým proximálnym a distálnym tkanivom (P<0,001). Pri analýze sesterského vlákna sme zistili, že sa toto vlákno v bunke taktiež výrazne exprimuje, avšak v porovnaní s dominantným vláknom sú jeho hodnoty oveľa nižšie. Podobne ako miR-21-5p, aj miR21-3p* vykazuje zvýšené hodnoty vo vzorkách karcinómu v porovnaní s priľahlým črevom (P<0,05). Expresia oboch vlákien miR-21 spolu vysoko koreluje, pričom táto korelácia je vykazuje najvyššiu signifikanciu v tkanive karcinómu. Väčšina štúdii sa venuje prevažne analýze a validácii dominantného vlákna miR-21-5p, čo je onkogén, ktorý inhibuje viaceré tumor supresorové gény ako napr. *pdcd4*, čím stimuluje inváziu buniek a vznik metastáz [6]. Sesterské vlákno miR-21-3p* bolo študované v súvislosti s ovariánnym karcinómom, kde bolo potvrdené, že miR-21-3p* zvyšuje rezistenciu buniek ovariánneho karcinómu na chemoterapiu cisplatinou [7].

Záver

Výsledky nášho merania naznačujú, že sa obe vlákna jednej prekurzorovej miRNA v bunke nachádzajú a obe vlákna sú upregulované v tkanive kolorektálneho karcinómu v porovnaní s priľahlými tkanivami. Ďalšie štúdie by sa mali venovať dôkladnej analýze aj sesterských vlákien miRNA, ktoré majú často odlišnú sekvenciu ako dominantné vlákna a dokážu regulovať úplne iné cieľové gény. Tieto sesterské vlákna miRNA nie sú v plnom rozsahu deštruované ako sa donedávna predpokladalo a pravdepodobne sa podobne ako dominantné vlákna v bunke aktívne zúčastňujú fyziologickej alebo patologickej regulácii.

Poďakovanie

Tento príspevok vznikol s podporou grantov VEGA 1/0499/15, APVV-0291-12, APVV-14-0318 a UK/114/2016.

Literatúra

[1] Torre, L. A.; Bray, F.; Siegel, R. L.; Ferlay, J.; Lortet-Tieulent, J. CA Cancer J. Clin. 2015, 65, 87-108.

[2] Madhavan, D.; Cuk, K.; Burwinkel, B.; Yang, R.; Front. Genet. 2013, 4, art.n. 116.

[3] Bartel, D. P. Cell. 2009, 136, 215-133.

[4] Denli ,A. M.; Tops, B. B.; Plasterk, R.H.; Ketting, R. F.; Hannon, G. J. Nature. 2004, 432, 231-235.

[5] Gregory, R. I.; Chendrimada, T. P.; Cooch, N.; Shiekhattar, R. Cell, 2005, 123, 631-640.

[6] Pink, R. C.; Samuel, P.; Massa, D.; Caley, D. P.; Brooks, S. A.; Carter D. R. Gynecol. Oncol. 2015, 137, 143-151.

[7] Asangani, I. A.; Rasheed, S. A.; Nikolova, D. A.; Leupold, J.H.; Colburn, N.H.; Post, S.; Allgayer, H. Oncogene. 2008, 27, 2128-2136.

KOEXPRESIA P-GLYKOPROTEÍNU A NESTÍNU V LEUKEMICKÝCH BUNKÁCH

Zuzana Kočibálová[1], Martina Guzyová[1], Albert Breier[1], Zdena Sulová[2]

[1] Slovenská technická univerzita v Bratislave, Fakulta chemickej a potravinárskej technológie, Ústav biochémie a mikrobiológie, Radlinského 9, 812 37 Bratislava, Slovenská republika
[2] Slovenská akadémia vied, Ústav molekulárnej fyziológie a genetiky SAV, Oddelenie transportných proteínov, Dúbravská cesta 9, P.O. BOX 63, 840 05 Bratislava, Slovenská republika

xkocibalova@stuba.sk

Úvod

Rezistencia neoplastických buniek voči podávaným chemoterapeutikám predstavuje závažný problém pri liečbe onkologických pacientov. Možnou komplikáciou je vývin tzv. viacliekovej rezistencie (MDR). Bunky sú menej citlivé resp. necitlivé na veľmi širokú skupinu chemických látok s odlišnými vlastnosťami, ako aj farmakoterapeutickým účinkom [1]. MDR sa môže vyvinúť z viacerých dôvodov, ale medzi najčastejšie pozorovanú príčinu patrí nadexpresia transmembránového integrálneho proteínu P-glykoproteínu (P-gp), ktorý patrí medzi ABC-transportéry. P-gp zohráva dôležitú úlohu pri distribúcií, adsorpcií a eliminácií rôznych látok [2] a za fyziologických podmienok je exprimovaný vo väčšine tkanív. Najnovšie výskumy však poukazujú aj na jeho cytoprotektívnu funkciu, ktorá nie je limitovaná len jeho efluxnou aktivitou. Uvažuje sa o jeho úlohe pri ochrane bunky pred vstupom do apoptózy a mohol by zohrávať úlohu aj pri regulácií diferenciácie a proliferácie buniek [3]. Pacienti s onkologickým ochorením, pri ktorom je pozorovaný vysoký obsah P-gp-pozitívnych buniek, trpia vysokou rezistenciou voči liečbe, čo znižuje ich šancu prežívania [2].

Nestín je intermediárny filament (IF) VI. triedy exprimovaný hlavne počas embryonálneho štádia ontogenézy. Postupne je jeho syntéza potlačená a je nahradený inými tkanivovo špecifickými IF [4]. Počas dospelosti je pozorovaný v oblastiach s prebiehajúcou neurogenézou, preto je viacerými autormi považovaný za marker nervových kmeňových/progenitorových buniek (NSPC). Jeho prítomnosť bola však pozorovaná aj vo viacerých druhoch tumorov, napr. nervovej sústavy, pankreasu, prsníka a i. Môžeme teda konštatovať, že hladina nestínu v bunkách dospelých jedincov koreluje s nediferencovaným stavom, plasticitou, vysokým stupňom proliferácie alebo s patologickým stavom [5].

V našom laboratóriu sa podarilo dokázať vzájomnú koexpresiu P-gp a nestínu na bunkovom modeli akútnej myeloidnej leukémie (AML) pod selekčným tlakom cytostatika vinkristín (VCR) [6]. Táto práca študuje ich koexpresiu vplyvom ďalších chemoterapeutík.

Experimentálna časť

V experimentoch sme pracovali s bunkovými líniami získanými od pacientov s AML, konkrétne SKM-1 a MOLM-13 (Leibniz-Institut DSMZ-Deutsche Sammlung von Mikroorganismen und Zellkulturen GmbH, Nemecko). Dlhodobou kultiváciou buniek s postupne sa zvyšujúcou koncentráciou chemoterapeutík vinkristín, azacytidín (AZA) a mitoxantrón (MTX) sme získali ich rezistentné sublínie schopné rásť v médiu s obsahom 0,03 μmol/l VCR, 0,003 μmol/l MTX alebo 15 μmol/l AZA [7]. Kultivačné podmienky boli nasledovné: médium RPMI 1640

s L-glutamínom s obsahom 12% fetálneho hovädzieho séra, 100 000 U/l penicilínu a 50 mg/l streptomycínu počas 48 hodín v atmosfére, ktorá obsahovala 5% CO_2 pri 37 °C.

Koexpresiu P-gp a nestínu na úrovni mRNA sme sledovali pomocou metódy RT-PCR. Ako kontrolu sme použili β-aktín. PCR produkty boli analyzované v 1,5 % agarózovom géli, pri podmienkach elektroforetickej separácie: 75V, 140 mA, 10W. Na úrovni proteínov sme ich koexpresiu dokázali použitím Western-blot analýzy, ako kontrolu sme využili GAPDH proteín.

Výsledky a diskusia

V našej práci sme sledovali vplyv chemoterapeutík VCR, AZA a MTX na koexpresiu P-gp a nestínu na bunkovom modeli AML. V senzitívnych bunkových líniách SKM-1 a MOLM-13 nedochádza ku ich koexpresii ani na úrovni mRNA, ani na úrovni proteínov. Vo všetkých rezistentných sublíniách, SKM-1/VCR, SKM-1/AZA, SKM-1/MTX, MOLM-13/VCR, MOLM-13/AZA a MOLM-13/MTX sme pozorovali vzájomnú koexpresiu P-gp a nestínu na úrovni mRNA, aj na úrovni proteínov. Môžeme konštatovať, že všetky použité chemoterapeutiká vyvolávajú súbežnú koexpresiu P-gp a nestínu na transkripčnej aj translačnej úrovni.

Napriek dokázaniu koexpresie sledovaných proteínov, mechanizmus tohto deja zostáva neobjasnený. Gén pre P-gp leží na 7. chromozóme a gén pre nestín na 1. chromozóme ľudského genómu. Je teda nepravdepodobné, že ich expresia je kontrolovaná jedným promótorom. Mechanizmus, ako aj význam koexpresie týchto dvoch proteínov si vyžaduje ďalšie štúdium [6].

Záver

V našich experimentoch sme na bunkovom modeli AML dokázali koexpresiu P-gp a nestínu. Keďže sme použili líniu buniek s rozvinutou MDR, môžeme predpokladať, že to je prejav zmeneného fenotypu rezistentných sublínií na rozdiel od ich senzitívnych parentálnych línií. Tento veľmi dôležitý fakt by sa teda mohol aplikovať v praxi pri voľbe špecifickej liečby každého pacienta.

Poďakovanie

Týmto by som chcela poďakovať môjmu školiteľovi doc. Ing. Albertovi Breierovi, DrSc. a mojej konzultantke Ing. Martine Guzyovej za ich vedenie, odborné rady a pomoc. Taktiež ďakujem vedeniu ÚMFG SAV za možnosť vykonania experimentálnej časti tejto práce. Práca bola podporená z projektov: APVV-14-0334, Vega 2/0182/13 a Vega 2/0028/15.

Literatúra

[1] Ozben ,T. FEBS Letters. **2006**, 580, 2903-2909

[2] Pechandova, K.; Buzkova, H.; Slanař, O. et al. Klin. Biochem. Metab. **2006** ,14, 196-201

[3] Grandjean-Forestier, F.; Stenger, C.; Robert, J. et al. The P-glycoprotein 170: just a multidrug resistance protein or a protean molecule? In: Boumendjel A., Boutonnat J., Robert J. (ed.) ABC Transporters and Multidrug Resistance. John Wiley & Sons, Inc. Hoboken, New Jersey, USA, **2009,** 18-46

[4] Gilyarov A.V. Neurosci. Behav. Physiol. **2008**, 38, 165-169

[5] Krupkova, O.; Loja, T.; Zambo, I. et al. Neoplasma **2010**, 57, 291-298

[6] Imrichova, D.; Coculova, M.; Messingerova, L. et al. Gen. Physiol. Biophys. **2014**, 33, 425-431

[7] Imrichova, D.; Messingerova, L.; Seres, M. et al. Eur. J. Pharm. Sci. **2015**, 77, 29-39

VYUŽITIE TIAZOLOVEJ ORANŽE AKO VHODNÉHO MOLEKULOVÉHO MARKERU PRE TOPOLÓGIU DNA

Bc. Tatiana Trinkovičová, RNDr. Erika Demkovičová, doc. RNDr. Viktor Víglaský, PhD.

Katedra biochémie, Ústav chemických vied, Prírodovedecká fakulta UPJŠ, Moyzesova 11, 04154 Košice

trinkovicova@gmail.com

Ligandy sú molekuly, ktoré majú schopnosť viazať sa s receptorovou molekulou. Receptorovou molekulou môžu byť aj nukleové kyseliny. Tieto komplexy je možné študovať prostredníctvom spektrálnych metód. Väzba nukleovej kyseliny s ligandom sa môže prejaviť zmenou jej konformácie. Fluorescenčné farbivo tiazolová oranž je jedným z ligandov, ktorého afinita s rôznymi topologickými formami nukleových kyselín je rôzna.

Jednou zo sekundárnych štruktúr nukleových kyselín je G-kvadruplexová DNA, ktorá vzniká v DNA s vysokým obsahom guanínov. Jej stavebnými blokmi sú G-kvartety, teda planárne usporiadané štyri guanínové bázy, ktoré sú spojené ôsmimi Hoogstenovými vodíkovými väzbami.

Tiazolová oranž vykazuje slabú fluorescenciu, pričom po väzbe s DNA fluorescencia dokáže vzrásť až 500 násobne. Tento ligand je chemicky stabilný, rozpustný vo vode a má vysoký molárny absorpčný koeficient. Samotný ligand nie je opticky aktívny, pri CD spektroskopii sa nepozoruje merateľný signál, avšak po väzbe s DNA vznikajú CD signály v UV aj vo viditeľnej oblasti absorbcie tejto látky. Vznik tzv. indukovaných CD signálov (ICD) je sprievodným znakom vzájomnej interakcie nukleových kyselín s liagandom. Toto kyaninové farbivo ľahko prechádza cez bunkové membrány.

V našej práci sme sa zamerali na štúdium interakcií medzi G-kvadruplexovou štruktúrou DNA a ligandom tiazolová oranž prostredníctvom kruhového dichroizmu. Študovali sme vznik a celkový profil ICD rôznych štruktúr DNA počas interakcie s tiazolovou oranžou. Analyzovali sme rôzne plazmidové DNA, ktoré boli titrované s uvedeným ligandom a pomocou metódy cirkulárneho dichroizmu sme sledovali profily indukovaných CD signálov. Následne boli tieto DNA formy štiepené rôznymi restrikčnými enzýmami, ktoré imitovali dvojvláknové poškodenie molekúl DNA. Profily ICD boli v niektorých prípadoch odlišné. V rámci tejto práce sme analyzovali vznik ICD v G-kvadruplexových štruktúrach. Zistili sme, že poloha a intenzita ICD je štruktúrne špecifická.

Našim cieľom bolo objasniť vplyv tiazolovej oranže na topológiu DNA a nájsť zákonitosti v pozorovaných indukovaných signáloch. Keďže tiazolová oranž má vysokú fluorescenčnú schopnosť, práve takéto zmeny v indukovaných CD signáloch by mohli viesť k lokalizácii anomálnych oblastí alebo nájdeniu spôsobu ako bez RTG a NMR analýzy potvrdiť konkrétnu topológiu neznámej vzorky DNA.

Literatúra

[1] F. Xuening, G. Yingchun, B. Ying, L. Zhijun a Z. Baolian, „Thiazole Orange derivatives: Synthesis, fluorescence properties, and labeling cancer cells,“ *Bioorganic & Medicinal Chemistry,* zv. 17, %1. vyd.2, pp. 585-591, 15 01 2009.

EPIDERM™ – ALTERNATÍVNY TROJDIMENZIONÁLNE RASTÚCI TKANIVOVÝ MODEL POUŽÍVANÝ V TOXIKOLÓGII

Bc. Laura Vyšehradská, doc. Ing. Soňa Jantová, CSc.

Slovenská technická univerzita v Bratislave, Fakulta chemickej a potravinárskej technológie Radlinského 9, 812 37 Bratislava 1

laura.vysehradska1@gmail.com

Úvod

EpiDermTM model je vysoko diferencovaný 3D-tkanivový model vyrábaný firmou MatTek (USA), ktorý sa skladá z ľudských epidermálnych keratinocytov kultivovaných na špeciálne pripravených tkanivových inzertoch. 3D štruktúra pozostáva z usporiadaných proliferačných buniek a zrnitých vrstiev. Epidermálne vrstvy modelu sú mitoticky a metabolicky aktívne. EpiDermTM model je používaný pri metódach testovania kože v in vitro podmienkach, napr. pri výrobe a testoch rozličných kozmetických výrobkov. Je spoľahlivým modelom pre chemické, farmaceutické aj medicínske testy kozmetických produktov, pri ktorých sa sledujú pozitívne, príp. negatívne účinky a vlastnosti daného produktu (možná vyvolaná iritácia na koži, korozivita, hydratácia, fototoxicita, atď

Cieľom bakalárskej práce bolo sledovanie toxického/cytotoxického účinku dodecyl α-D-manopyranozidu (DM) a octyl α-D-manopyranozidu (OM) na 3D rastúci kožný model EpiDermTM a bunkové línie HeLa, L1210 a NIH-3T3.

Experimentálna časť

Toxický potenciál derivátov manózy DM a OM sa skúmal na trojdimenzionálne rastúcom ľudskom kožnom modeli EpiDermTM MTT testom a hodnotil sa percentami viability tkaniva. Súbežne sa histologicky sledoval vplyv mananov na stavbu a štruktúru kožného modelu. Cytotoxický účinok derivátov manózy sa sledoval MTT testom a miera účinku sa hodnotila percentami inhibície resp. rastu bunkového delenia. Rovnako sa sledoval účinok mananov na bunkovú morfológiu.

MTT test je kolorimetrická metóda skúmania metabolickej aktivity buniek, ktorej princípom je meranie konverzie rozpustnej žltej tetrazoliovej soli (3-(4,5-dimetyltiazol-2-yl)-2,5-difenyl tetrazoliumbromid) na modrofialový, vo vode nerozpustný formazán. Viabilné bunky s aktívnym metabolizmom transformujú MTT na fialový produkt formazánu pri maximálnej absorbancii 570 nm. Keď bunky umierajú, strácajú schopnosť transformácie na formazán. Táto metóda je preto užitočná a vyhovujúca na označenie iba životaschopných buniek, pričom množstvo zreagovaného MTT je priamo úmerné počtu vitálnych buniek.

Výsledky a diskusia

Pri štúdiu vplyvu derivátov na viabilitu, morfológiu a štruktúru kožného modelu EpiDermTM sme zistili, že ani jedna z testovaných koncentrácií oboch mananov (1, 10, 50, 100 a 200 μg/ml) neovplyvnila viabilitu tkaniva, zistila sa 100%-ná viabilita tkaninového modelu aj po 48 h pôsobení

derivátov. Najvyššia testovaná koncentrácia 200 µg/ml neindukovala po 24 a 48 h pôsobení žiadne zmeny v morfológii a štruktúre tkaninového modelu EpiDermTM.

Pri štúdiu vplyvu derivátov manózy DM a OM na proliferáciu nádorových buniek HeLa, L1210 a nenádorových buniek NIH-3T3 MTT testom sa zistilo, že deriváty vyvolali cytotoxický účinok závislý od koncentrácie derivátu, času pôsobenia a použitej bunkovej línie. Najvyššie testované koncentrácie (200, 100 a 50 µg/ml) vyvolali nielen inhibíciu bunkového delenia, ale zistila sa pri nich aj lýza - degenarácia bunkovej populácie. Pri ostatných študovaných koncentráciách sa zistil antiproliferačný/cytotoxický účinok úmerný koncentrácie. Zo získaných výsledkov ďalej vyplynulo, že účinok derivátu DM sa s časom nemenil (pri HeLa bunkách) alebo zvyšoval (pri L1210 bunkách a NIH-3T3). Z hodnôt IC_{100} vyplynulo, že pri všetkých použitých bunkových líniách bola potrebná na 100%-nú inhibíciu bunkového delenia rovnaká koncentrácia derivátu DM (50 µg/ml).

Zo štúdia vplyvu derivátov DM a OM na morfológiu buniek HeLa, L1210 a NIH-3T3 vyplynulo, že najvyššie testované koncentrácie (200, 100, 50 50 µg/ml) výrazne ovplyvnili bunkovú morfológiu. Kým kontrolné bunky rástli prichytené na kultivačný povrch (HeLa a NIH-3T3 bunky) resp. v suspenzii, bunky ovplyvnené najvyššími koncentráciami sa zaguľatili a odlúpili z kultivačného povrchu (HeLa a NIH-3T3 bunky) resp. boli degenerované a zmenšili objem (L1210 bunky). Pri niektorých ovplyvnených bunkách (HeLa) sa pozorovala tvorba „blebs“, čo je typické pre apopózovú bunkovú smrť. Pri nižších testovaných koncentráciách sa pozorovalo síce zníženie počtu buniek ale výrazná zmena bunkového tvaru sa nepozorovala.

Na porovnanie účinnosti derivátov a citlivosti použitých bunkových línií sa z kriviek toxicity vypočítali hodnoty IC_{50} a IC_{100} (tj. inhibičné koncentrácie, ktoré na 50% resp. 100% inhibujú bunkové delenie). Zo získaných hodnôt IC_{50} vyplynulo, že na všetkých testovaných bunkových líniách bol derivát DM účinnejší ako derivát OM. Hodnoty IC_{50} sa pre derivát DM pohybovali v rozpätí 15,1 – 25,5 µg/ml pre nádorové bunky a 31,7 – 39,3 µg/ml pre nenádorové fibroblastové NIH-3T3 bunky. Ďalej sa zistilo, že nádorové bunky boli na účinok oboch mananov citlivejšie ako nenádorové bunky NIH-3T3. Po 72 h pôsobení derivátu DM bola citlivosť buniek v poradí: L1210 bunky (IC50=15,1 µg/ml) HeLa bunky (IC50= 25,5 µg/ml) a nenádorové bunky NIH-3T3 (IC50=31,7 µg/ml).

Záver

Na základe získaných výsledkov možno konštatovať, že dodecyl α-D-manopyranozid (DM) je potenciálny protinádorovo účinný derivát manózy a hoci sa zistila určitá cytotoxicita na fibroblastových bunkách NIH-3T3, nie je toxický na 3D rastúci kožný model a je vhodný pre ďalšie štúdie.

Poďakovanie

Táto záverečná práca vznikla s podporou Vedeckej grantovej agentúry MŠVVaŠ SR projektom VEGA 1/0041/15.

Literatúra

[1] BILKOVÁ, A. a kol. 2015. Antimicrobial activity of manose-derived glycosides. ISSN 00269247, Monatshefte für Chemie. vol. 146, no. 10, p. 1707-1714.

[2] JANOŠKOVÁ, M. a kol. 2016. Protinádorová aktivita nových derivátov manózy. Preveda, Interaktívna konferencia mladých vedcov, 2016.

[3] MATTEK CORPORATION. EpiDermTM. Dostupné na internete: <https://www.mattek.com/product-category/tissue-models/epiderm/>.

CHARAKTERIZÁCIA ŠTRUKTÚRNYCH FORIEM ŽELEZA V BIOLOGICKÝCH TKANIVÁCH

Ivana Bonková[1], Marcel Miglierini[2], Marek Bujdoš[1]

[1]Univerzita Komenského v Bratislave, Prírodovedecká fakulta, Ústav laboratórneho výskumu geomateriálov, Ilkovičova 6, Mlynská dolina, 842 15 Bratislava
[2]Slovenská technická univerzita v Bratislave, Fakulta elektrotechniky a informatiky, Ústav jadrového a fyzikálneho inžinierstva, Ilkovičova 3, 812 19 Bratislava

ivana.bonkova@gmail.com

Úvod: Železo je mikrobiogénny prvok, ktorý sa podieľa na významných metabolických procesoch v organizme od bunečných oxidačných mechanizmov až po transport a dodávku kyslíka do buniek. Je zložkou mnohých metaloproteínov prenášajúcich kyslík, ako aj rôznych enzýmov, napr. cytochrómoxidázy a peroxidáz [1]. Patrí medzi esenciálne prvky, ktoré tvoria obvykle menej ako 0,005 % hmotnosti organizmu. V tele dospelého človeka sa nachádzajú približne 3,5 až 4,5 g železa. Väčšina celkového obsahu tohto stopového prvku (viac ako 60 %) je súčasťou hemoglobínu obsiahnutého v erytrocytoch [2]. Malá časť železa (približne 10 mg) cirkuluje v plazme a zvyšok je obsiahnutý v proteínoch ako feritín, či hemosiderín [3, 4]. Napriek tomu, že je železo pre život nevyhnutné, jeho koncentrácia v biologických tkanivách musí byť prísne regulovaná, pretože jeho nadbytok či nedostatok môže spôsobiť rôzne vážne ochorenia.

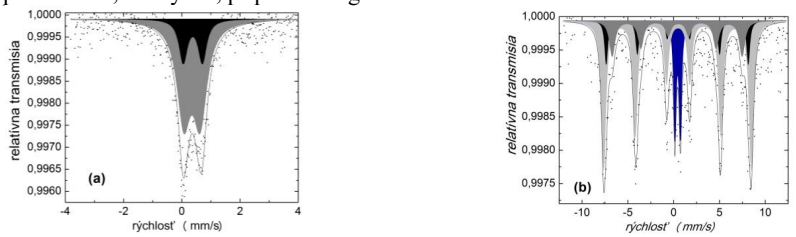
V dnešnej dobe prebieha štúdium foriem železa na rozličných typoch biologických tkanív v spojení s niektorými ochoreniami [5]. V našej práci sme sa zamerali na štúdium štruktúrnych pozícii železa vo vybraných typoch biologických tkanív pomocou Mössbauerovej spektrometrie, ktorá má široké uplatnenie práve vďaka svojim výhodám ako sú nedeštruktívnosť vzorky, vysoká selektivita, štrukturálna senzitivita atď.

Experimentálna časť: Na štúdium boli použité tri typy biologických tkanív – ľudský mozog, ľudská a konská slezina. Vzorky jednotlivých tkanív boli odobraté *post mortem* na Ústave patologickej anatómie na LF UK v Bratislave. Čerstvé tkanivá boli lyofilizované použitím štandardných metód a následne prevedené na práškovú formu. Po tejto úprave boli vzorky tkanív podrobené analýze Mössbauerovou spektrometriou s využitím izotopu ^{57}Fe. Všetky experimenty boli vykonané v transmisnej geometrii pri izbovej teplote (~300 K) a pri teplote kvapalného hélia (4,2 K). Na meranie bol použitý konvenčný spektrometer s konštantným zrýchlením a zdrojom γ-žiarenia ^{57}Co zabudovanom v ródiovej matrici. Získané spektrálne parametre ako izomérny posun (*IS*), kvadrupólové štiepenie (*QS*), hyperjemné magnetické pole (*B*) a šírka čiary (Γ) boli vyhodnocované pomocou programu CONFIT [6].

Výsledky a diskusia: Všetky Mössbauerove spektrá vybraných biologických tkanív merané pri izbovej teplote majú dubletný charakter. Parametre získané z týchto spektier sú charakteristické pre nemagnetické častice, ktoré pri izbovej teplote vykazujú superparamagnetické vlastnosti. Pri nízkoteplotných meraniach došlo k usporiadaniu magnetických momentov jednotlivých komponentov, čo sa odrazilo v charaktere výsledných spektier, ktoré boli superpozíciou niekoľkých sextetov a jedného dubletu.

Porovnaním našich výsledkov s ďalšou literatúrou môžeme železo v týchto tkanivách priradiť trojmocnému železu, ktoré je viazané v molekule feritínu. Podľa parametrov získaných

z Mössbauerových spektier môžeme konštatovať, že hodnoty sú podobné, ale nie rovnaké, ako hodnoty pre hematit, ferihydrit, prípadne magnetit.



Obr. 1 Mössbauerove spektrá ľudského mozgu merané pri izbovej teplote (a) a pri teplote kvapalného hélia (b).

Záver: V našej práci sme použili ^{57}Fe Mössbauerovu spektrometriu pre štúdium vlastností železa vo vybraných biologických vzorkách. Pomocou tejto metódy sme potvrdili prítomnosť nemagnetických častíc pri izbovej teplote. Pri nízkoteplotných meraniach došlo k odhaleniu nových magnetických komponentov, no určitá časť stále vykazovala nemagnetické vlastnosti, z čoho vyplýva, že ich blokovacia teplota je nižšia ako 4,2 K. Na základe hodnôt spektrálnych parametrov môžeme konštatovať prítomnosť rôznych oxidov železa v biologických tkanivách.

Literatúra

[1] Sedláčková, T. Racek, J. Klin. Biochem. Metab. **2009**, 17, 17–23.

[2] Galazka-Friedman, J.; Friedman, A.; Bauminger, E. Hyperfine Interact. **2009**, 189, 31–37.

[3] Casiday R., Frey R., "Iron use and storage in the body: ferritin and molecular representations", Washington University, 2000.

[4] Walczyk T, "Iron Speciation in Biomedicine", Handbook of Elemental Speciation II, 2005.

[5] Friedman, A., et. al. J. Neurol. Sci. **2006**, 248, 31-34.

[6] Žák, T.; Jirásková, Y. Surf. Interface Anal. **2006**, 38, 710–714.

ÚLOHA H_2S PRI REGULÁCII CIEVNEJ ODPOVEDE A PRODUKCII OXIDU DUSNATÉHO.

RNDr. Ima Dovinová, PhD[1], Ing. Miroslava Kvandová[1], Bc. Andrej Matuška[2]

[1] Ústav normálnej a patologickej fyziológie SAV, Sienkiewiczova 1, 813 71 Bratislava
[2] Fakulta chemickej a potravinárskej technológie STU, Radlinského 9, 812 71 Bratislava

andrej.jakub.matuska@gmail.com, ima.dovinova@savba.sk, miroslava.kvandova@savba.sk

Úvod

Sulfán (H_2S) bol v minulom storočí známy len ako toxický plyn. Od objavenia skutočnosti, že sa H_2S produkuje endogénne a že slúži ako signálna molekula sa študuje jeho vplyv pri udržiavaní homeostázy a význame pri kardiovaskulárnych ochoreniach. Hlavnou východiskovou látkou pre biosyntézu viazaných foriem H_2S v organizme je L-cysteín. Doteraz bolo zistených päť enzýmov, ktorých expresia zabezpečuje syntézu H_2S: cystationín-ß-syntáza (CBS), cystationín-γ-lyáza (CSE), cysteínaminotransferáza (CAT) v spolupráci s 3-merkaptopyruvátsulfurtransferázou (3MST) a D-aminooxidáza (DAO) [1]. H_2S hrá dôležitú úlohu pri regulácii nervového a kardiovaskulárneho systému. Reguluje apoptózu, bunkový cyklus a oxidačný stres. Má kardioprotektívny, neuromodulačný účinok a môže zmierňovať zápalový proces, gastrointestinálne funkcie, mitochondriálne funkcie a energetický metabolizmus [2, 3]. Vo viacerých publikáciách bola sledovaná molekulárna interakcia medzi H_2S a oxidom dusnatým (NO) resp. NO-donormi. Komplexné interakcie medzi vazokonstrikčnými a vazodilatačnými molekulami hrajú kľúčovú úlohu pri zachovaní homeostázy cievnej steny, jej štruktúry ako aj funkčnosti. Zistilo sa, že H_2S a NO kooperatívne regulujú cievny tonus pomocou aktivácie neuroendokrinnej signálnej dráhy, v ktorej hrá dôležitú úlohu sformovanie nitroxylu (HNO). H_2S relaxuje krvné cievy a znižuje krvný tlak otvorením ATP-senzitívnych K^+ kanálov v cievnom hladkosvalovom tkanive [4], taktiež uvoľňuje NO z NO-donorov a biologických membrán a buďto umocňuje alebo utlmuje relaxačný účinok NO-donorov [5].

Ciele a metódy

Cieľom práce bolo sledovať zmeny v produkcii H_2S na modelovom systéme buniek L1210 a cievnej artérii. V práci sme monitorovali vplyv donorov H_2S (Na_2S) a NO (GSNO, SSNO) na zmeny v hladinách H_2S v modelovom systéme L1210 a vplyv vazokonstrikčných (noradrenalín) a vazodilatačných (acetylcholín) látok na hladiny H_2S v cievnej aorte meraných iónovo-selektívnou elektródou. Sledovali sme tiež vplyv H_2S donorov na proteínové hladiny izoforiem syntázy oxidu dusnatého (eNOS a nNOS) a produkciu NO na bunkovom modeli. Jednotlivé izoformy NOS sme stanovili imunofluorescenčne použitím protilátok pre nNOS a eNOS a produkciu NO sme stanovovali fluorescenčne s využitím fluorescenčnej farbičky DAF-NO.

Výsledky a diskusia

H_2S-donory vyvolali okamžité zvýšenie hladiny sulfánu v bunkovej línii L1210 v závislosti od koncentrácie použitého donora. NO-donor GSNO nemal okamžitý vplyv na hladinu H_2S, kým $SSNO^-$ zapríčinil nárast signálu. Pri meraní koncentrácie H_2S (Graf 1) na modeli cievy sme pozorovali značné zvýšenie H_2S hladiny počas prekontrakcie (Graf 2) noradrenalínom a následné zmeny množstva H_2S v závislosti od koncentrácie pridaného acetylcholínu (Ach). Nižšie koncentrácie Ach, s minimálnou relaxáciou cievy mali za následok pokles hladiny H_2S, kým nárast

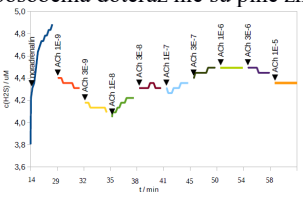
Ach, zvyšujúci relaxáciu cievy, zapríčinil nárast hladiny H_2S. Vysoké koncentrácie Ach bez relaxačných účinkov na cievu sprevádzal opätovný pokles v hladine H_2S. Ukazuje sa, že sulfán hrá dôležitú úlohu pri vazorelaxácii sprostredkovanej Ach. Potvrdzuje to aj štúdia, v ktorej indukovaná vazorelaxácia potkanej mezentérickej artérie je čiastočne oslabená použitím inhibítora CSE [6].

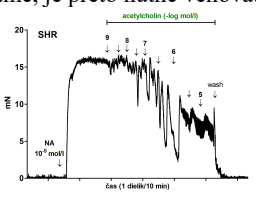
V ďalšej časti našej práce sme na modeli bunkovej línie L1210 sme najskôr pozorovali lokalizáciu jednotlivých izoforiem syntázy oxidu dusnatého (NOS) a následne sme sledovali zmeny v koncentrácii jednotlivých izoforiem NOS po stimulácii exogénnym donorom H_2S. Pomocou imunofluorescenčného zobrazovania sme zaznamenali lokalizáciu neuronálnej nNOS prevažne na membránach a lokalizáciu endotelovej eNOS v cytoplazmovej membráne aj cytoplazme. Na modelových bunkách sme ďalej sledovali vplyv koncentrácie H_2S donorov na výsledné proteínové hladiny nNOS a eNOS. V prípade nNOS sme po 30 min pôsobení H_2S zaznamenali nárast hladiny tohto proteínu (Obr. b) oproti kontrole (Obr. a), kým v prípade eNOS došlo k zníženiu produkcie tejto druhej sledovanej izoformy. Ukázalo sa tiež, že hladiny jednotlivých izoforiem NOS neboli závislé na koncentrácia H_2S-donora.

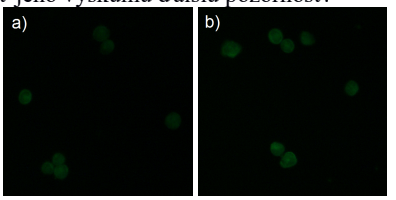
V ďalšej časti našej práce sme sledovali celkovú aktivitu NOS izoforiem v bunkách pomocou NO produkcie, ktorá bola ovplyvňovaná dvomi koncentráciami H_2S-donora. Zistili sme, že produkcia NO je závislá od použitej koncentrácie H_2S. Geng a kol. ukázali, že inhibičná koncentrácia pre eNOS sa nachádza v rozpätí 15-20 μM H_2S [7]. Z našich výsledkov sa ukazuje, že H_2S rôzne ovplyvnil jednotlivé izoformy NOS, čo by mohlo viesť k tomu, že rozdielne hladiny NO boli spôsobené významným vplyvom eNOS na celkovú produkciu NO.

Záver

Na základe našich výsledkov sa domnievame, že úloha H_2S nie je jednostranná, ale že v závislosti od koncentrácie má stimulačný aj inhibičný účinok. Presné mechanizmy jeho pôsobenia doteraz nie sú plne známe, je preto nutné venovať jeho výskumu ďalšiu pozornosť.







Poďakovanie

Tento príspevok vznikol s podporou APVV-0348-12.

Literatúra

[1] Kimura, H. The physiological role of hydrogen sulfide and beyond. Nitric Oxide. **2014**, 41, 4-10.
[2] Asimakopoulou, A.; Panopoulos P.; Chasapis Ch. T.; Coletta C.; Zhou Z.; Cirino G.; Giannis A.; Szabo C.; Spyroulias G. A.; Papapetropoulos A. Selectivity for commonly used pharmacological inhibitors for cystathionine s synthase (CBS) and cystathionine γ lyse (CSE). Br. J. Pharmacol. **2013**, 169, 4, 922-932.
[3] Olas, B. Hydrogen sulfide in signaling pathways. Clin. Chim. Acta, **2014**, 439, 1, 212-218.
[4] Yang, G.; Wu L.; Jiang B.; Yang W.; Qi J.; Cao K.; Meng Q.; Mustafa A. K.; Mu W.; Zhang S.; Snyder S. H.; Wang R. H_2S as a Physiologic Vasorelaxant: Hypertension in Mice with Deletion of Cystathionine γ-Lyase. Science. **2008**, 322, 1, 587-590.
[5] Berenyiova, A.; Grman M.; Mijuskovic A.; Stasko A.; Misak A.; Nagy P.; Ondriasova E.; Cacanyiova S.; Brezova V.; Feelisch M.; Ondrias K. The reaction products of sulfide and S-nitrosoglutathione are potent vasorelaxants. Nitric Oxide. **2015**. 46, 1, 123-130.
[6] Beltowski, J. Jamroz-Wiśniewska, A. Hydrogen Sulfide and Endothelium-Dependent Vasorelaxation. Molecules. **2014**, 19, 21183-21199.

Biotechnológia

SANÁCIA POLYCHLÓROVANÝCH BIFENYLOV BIOLOGICKÝM POSTUPOM A NANOTECHNOLÓGIOU

Miriama Mnoková, Hana Horváthová, Katarína Dercová

Fakulta chemickej a potravinárskej technológie, Radlinského 9, 812 37 Bratislava

miriamamonokova@gmail.com

Úvod

K zvýšeniu kontaminácie podzemných a odpadových vôd, ktoré ovplyvňujú zdravie ľudí na celom svete, prispela aj priemyselná výroba a používanie polychlórovaných bifenylov (PCB) počas 30. až 70. rokov minulého storočia. Dôvodom obáv z prítomnosti PCB v životnom prostredí je ich perzistencia a bioakumulatívnosť [1]. V 70. rokoch bolo preukázané, že v životnom prostredí sa vyskytujú bakteriálne kmene, ktoré ako zdroj uhlíka dokážu utilizovať práve tieto chlóraromáty. V závislosti od potreby kyslíka rozlišujeme aeróbnu degradáciu a anaeróbnu reduktívnu dechloráciu. V poslednom desaťročí sa ako účinný a ekonomicky výhodnejší prístup na remediačné účely začali využívať nanotechonológie a zatiaľ prinášajú sľubné výsledky [2]. Využitie železa ako najrozšírenejšieho a netoxického kovu, konkrétne vo forme nanočastíc nulmocného železa (nZVI – nanoscale zero-valent iron), má veľký význam pri odstraňovaní kontaminantov z prostredia. Mechanizmus dekontaminácie spočíva v redukčnej dehalogenácii, kde železo redukuje zlúčeniny chlóru, chlór je nahradený vodíkom a premieňa ich na menej toxické [3].

V rámci práce sa sledovala biodegradácia PCB aeróbnymi bakteriálnymi kmeňmi *S.malthophilia* a *O.anthropi* a eliminácie PCB dvomi typmi nanoželeza – Nanofer S25 a Nanofer Star v čase. Dôležitým experimentom bola kombinácia fyzikálno-chemickej a biologickej metódy degradácie PCB – kombinovaná aplikácia nanoželeza a bakteriálneho kmeňa.

Experimentálna časť

Na stanovenie 50% - nej inhibičnej koncentrácie PCB a nZVI sa do minimálneho minerálneho média (MM médium) s glukózou (c = 5 $g.l^{-1}$) pridala biomasa (c = 0,5 $g.l^{-1}$) a následne PCB alebo nZVI v určitých koncentráciách. Takto pripravené Erlenmeyerove banky sa umiestnili na rotačnú trepačku a inkubovali 48 hodín (tma, 28 °C, 180 $ot.min^{-1}$). Pri stanovení IC_{50} PCB sa po inkubačnom čase odobral 1 ml z obsahu banky a zmerala sa absorbancia pri 620 nm. Na základe tejto absorbancie sa z kalibračných rovníc určila koncentrácia biomasy. Zostrojil sa graf závislosti koncentrácie biomasy od dekadického logaritmu koncentrácie PCB. Do rovnice vyplývajúcej z polynomickej trendovej čiary sa za parameter *y* dosadila polovičná hodnota koncentrácie biomasy v kontrole, čím sa získala hodnota log *x*, ktorá po odlogaritmovaní predstavovala hodnotu IC_{50}. Pri stanovení IC_{50} nanočastíc Nanofer S25 po 72 hodinách sa odobrala z každej banky vzorka, ktorá sa nariedila 10^7 – krát. Nasledovala 24 hodinová kultivácia v inverznej polohe v tme pri 28°C. Po kultivácii sa spočítali vyrastené koloniotvorné jednotky (CFU). Zostrojil sa graf závislosti počtu CFU od dekadického logaritmu koncentrácie nZVI. Do rovnice vyplývajúcej z polynomickej trendovej čiary sa za parameter *y* zvolila polovica z množstva CFU v kontrolnej miske, čím sa získala hodnota log *x*, ktorá po odlogaritmovaní predstavovala hodnotu IC_{50}. Pre degradačné experimenty sa do baniek s MM médiom a PCB (c = 0,1 $g.l^{-1}$) priadala biomasa bakteriálnych kmeňov *S.maltophilia / O.anthropi* (c = 1 $g.l^{-1}$), alebo nanoželezo Nanofer Star / Nanofer S25 (c = 2 $g.l^{-1}$) (Nano iron, ČR). Takto pripravené Erlenmeyerove banky sa umiestnili na rotačnú trepačku a inkubovali 48 hodín (tma, 28 °C, 180 $ot.min^{-1}$). Po 24, 48 a 96 hodinách sa ostatkové

množstvo PCB vyextrahovalo do n-hexánu. Extrakty sa následne analyzovali plynovým chromatografom s detektorom elektrónového záchytu. Pri súčasnej aplikácii kmeňa a nZVI sa do MM média najskôr pridala disperzia nanočastíc Nanofer S25 (c = 0,5 $g.l^{-1}$). Po 72 hodinách sa k nZVI pridala biomasa kmeňov *O.anthropi* alebo *S.maltophilia* (c = 0,5 $g.l^{-1}$) a glukóza (c = 1 $g.l^{-1}$). Banky sa kultivovali ďalších 72 hodín za rovnakých podmienok. Po tomto čase sa z nich vyextrahovalo zbytkové množstvo PCB do n-hexánu. Ako analytická kontrola slúžili banky obsahujúce len MM médium a PCB. Kontrolou efektivity prídavku bakteriálneho kmeňa (experimentálna kontrola) boli banky bez biomasy vyextrahované po 72 a 144 hod.

Výsledky a diskusia

Na prítomnosť PCB sa preukázal byť odolnejší spomedzi dvoch pozorovaných kmeňov *O.anthropi.* Hodnota IC_{50} PCB vzhľadom na bakteriálny kmeň sa stanovila pre *S.malthophilia* na 1,1 $g.l^{-1}$ a v prípade *O.anthropi* na 9,4 $g.l^{-1}$. IC_{50} nZVI voči kmeňu *O.anthropi* sa stanovila na základe počtu koloinotvorných jednotiek na 0,69 $g.l^{-1}$. Pri sledovaní degradačnej schopnosti oboch bakteriálnych kmeňov sa ukázala ako účinnejšia aplikácia kmeňa *S.maltophilia*, kde celkové degradované množstvo PCB bolo 61 % na rozdiel od kmeňa *O.anthropi*, ktorý degradoval 51 % sumy PCB kongenérov. Najefektívnejšie degradovaný kongenér bol PCB 101 (po 96 hodinách – *S.maltophilia* 95 %, *O.anthropi* 77 %). Kmeň *S.maltophilia* efektívne degradoval nízkochlórované kongenéry PCB 8 (50 %) a PCB 28 (67 %). Pri elimmináci PCB nanoželezom Nanofer Star a Nanofer S25 sa percento degradácie sumy sledovaných kongenérov po 96 hodinách veľmi nelíšilo (64 % resp. 69 %). Pri oboch typoch nZVI sa zaznamenal najväčší úbytok pentachlórovaného kongenéru PCB 101 (Nanofer Star 93 %, Nanofer S25 96 %). Na základe týchto zistení sa teda môže zhodnotiť ako účinnejšie použitie disperzie Nanofer S25. Porovnaním biologickej a fyzikálno-chemickej metódy degradácie PCB sa ako efektívnejšie preukázalo použitie nZVI, s vyššími percentami degradácie. Pri kombinovanej aplikácii nanoželeza a baktérií sa ako efektívny preukázal len prídavok kmeňa *O.anthropi.* Jeho prídavkom sa zvýšila degradácia PCB v porovnaní s experimentálnou kontrolou na konci experimentu až o 20 % (degradácia sumy kongenérov bola 73 %). Prídavok kmeňa *S.maltophilia* nebol efektívny, čo môže súvisieť s nižšou IC_{50} PCB voči tomuto kmeňu. Nepriamo sa tak potvrdila aj nižšia odolnosť kmeňa na prítomnosť nZVI.

Záver

Pri biodegradácii PCB sa ako efektívnejší preukázal kmeň *S.maltophilia*. Eliminácia PCB bola účinnejšia pri použití disperzie Nanofer S25. Fyzikálno-chemický postup v porovnaní s biologickým dosahoval vyššie percentá eliminovaných PCB kongenérov. Najefektívnejšia sa ukázala kombinácia nZVI a bakteriálneho kmeňa.

Poďakovanie

Práca vznikla s podporou projektov VEGA (1/029/15) a APVV (0656-12).

Literatúra

[1] Passatore, L.; Rossetti, S.; Juwarkar, A. A.; Massacci, A.; J. Hazard. Mater. **2014**, 278, 189-202.

[2] O'Carroll, D.; Sleep, B.; Krol, M.; Boparai, H.; Kocur, Ch.; Adv. Water Resour. **2013**, 51, 104-122.

[3] Fu, F.; Dionysiou, D.D.; Liu, H.; J. Hazard. Mater. **2014**, 267, 194-205.

VYŠŠIE ALKOHOLY A ESTERY AKO SÚČASŤ PRIMÁRNEJ A SEKUNDÁRNEJ ARÓMY HROZNOVÉHO VÍNA

Tereza Drtilová*[a], Lucia Bajnóciová[a], Ivan Špánik[b], Katarína Furdíková[a]

[a] Ústav biotechnológie, FCHPT STU, Radlinského 9, 812 37 Bratislava

[b] Ústav analytickej chémie, FCHPT STU, Radlinského 9, 812 37 Bratislava

[*]xdrtilova@stuba.sk

Úvod

Aróma je dôležitým aspektom kvality každého vína. Látky, ktoré sú za ňu zodpovedné, sú prchavé organické zlúčeniny (VOC), ktorých výskyt i koncentrácia sa počas procesu výroby vína menia. Látky zodpovedné za primárnu arómu pochádzajú priamo z hrozna, sekundárna aróma, nazývaná aj fermentačný buket, je tvorená v procese spracovania muštu a počas fermentácie. Najzastúpenejšie skupiny látok tvoriace primárnu arómu sú terpenoidy, metoxypyrazíny a ušľachtilé sírne zlúčeniny. Sekundárnu arómu tvoria hlavne vyššie alkoholy, estery, aldehydy, prchavé kyseliny, prchavé sírne a fenolové zlúčeniny. Podstatnou zložkou arómy vín a destilátov sú vyššie alkoholy a estery, ktoré sú všeobecne považované za produkty metabolizmu kvasiniek. Ich celkový profil v hrozne a vo víne je odlišný. Cieľom práce bolo zistiť, ako sa fermentáciou mení profil vyšších alkoholov a esterov a špecifikovať, ktoré z týchto látok sú typickými predstaviteľmi primárnej a sekundárnej arómy vína.

Experimentálna časť

V práci boli analyzované vzorky muštov a vín odrôd Tramín červený, Muškát žltý, Rizling rýnsky, Rulandské modré, Cabernet Sauvignon a Rulandské sivé (2 vzorky). Vína boli vyrobené v reálnych výrobných podmienkach a fermentované pomocou čistých kultúr *Saccharomyces cerevisiae*. Analýza bola vykonaná pomocou dvojrozmernej plynovej chromatografie, ktorej predchádzalo vysolenie prchavých zložiek do plynnej fázy a extrakcia na tuhé vlákno (HS-SPME-GCxGC-MS/TOF). Konkrétny postup analýzy a vyhodnotenia získaných dát je publikovaný v práci Makyšová a kol. (2016). Ako vnútorný štandard bol pri analýze použitý benzofenón (20 µl metanolového roztoku s koncentráciou $1{,}60.10^{-2}$ mg/ml). Relatívne plochy píkov jednotlivých VOC boli určené ako podiel plochy chromatografického píku identifikovanej látky a plochy píku vnútorného štandardu. Získané dáta boli štatisticky spracované metódami ANOVA a PCA, a to s využitím softvéru Statistica 10 (StatSoft. Inc.).

Výsledky a diskusia

Vo vzorkách muštov a vín bolo identifikovaných celkovo 32 vyšších alkoholov a 102 esterov. Počet esterov v muštoch varíroval v závislosti od odrody v rozmedzí 3 až 31 zlúčenín, pri vyšších alkoholoch v rozsahu 10 až 22 zlúčenín. Vo vínach bolo identifikovaných 31 až 61 esterov a 16 až 31 vyšších alkoholov. Z hľadiska početnosti obsahovali vína viac vyšších alkoholov aj esterov ako mušty. Mušt aj víno obsahujúce najviac látok zo skupiny alkoholov a esterov bolo Rulandské sivé.

Kvalitatívny výskyt vyšších alkoholov a esterov vo vzorkách muštov a vín bol výrazne odlišný. Zlúčeniny identifikované v muštoch (primárna aróma vína) boli 2-etylhexanol, 2-hexen-1-ol, 2-okten-1-ol, 3-hexen-1-ol, 3-oktanol, 1-hexanol a 1-okten-3-ol. Z kvantitatívneho hľadiska je pre mušt dominantný 1- hexanol (76,3) a 2-hexen-1-ol (25,4). Pre sekundárnu arómu sú typické 1-propanol, 2-metylbutanol, 2,3-butándiol, 3-metylpentanol, 4-metylpentanol a 1-dekanol. Kvantitatívne boli najzastúpenejšími zlúčeninami 1-propanol (7,1), 2-metylbutanol (6,9), 2,3-butándiol (5,1). Tieto zlúčeniny sú typickými produktmi metabolizmu kvasiniek a v mušte pred fermentáciou sa nevyskytovali. Estery: 2-hexenylacetát, decylacetát, butylbutanoát, hexylbutanoát, metylbutanoát a metylheptanoát možno považovať tiež za súčasť primárnej arómy vína, pretože boli identifikované už v hroznovom mušte. Majoritný spomedzi týchto esterov bol 2-hexenylacetát (0,58) a metylnonanoát (0,22). Vo víne (sekundárna aróma) bolo identifikovaných spolu 77 esterov. Spomedzi nich bol najzastúpenejší izoamylacetát (56,03). Okrem látok, ktoré sú špecifické pre primárnu a sekundárnu arómu každého vína, bolo vo vzorkách vín identifikovaných množstvo ďalších VOC, ktorých výskyt bol variabilný a môže súvisieť s konkrétnou odrodou viniča, či špecifickým metabolizmom použitej čistej kultúry *S. cerevisiae*. Z hľadiska kvantity bola najvyššia sumárna relatívna koncentrácia pre estery zistené pri víne Muškát žltý a spomedzi muštov pri odrode Rulandské sivé. Pre vyššie alkoholy to bol spomedzi muštov Tramín červený a pri vínach Cabernet Sauvignon.

Spomedzi sledovaných zlúčenín bolo zaznamenaných 18 esterov a 10 alkoholov, ktoré sa vyskytovali súčasne v mušte aj vo víne. 3-metylbutanol (izoamylalkohol), 2-fenyletanol, etylhexanoát a etyl oktanoát sú zlúčeniny, ktoré boli identifikované v hroznovom mušte a fermentáciou ich relatívna plocha píkov ešte významne vzrástla.

Záver

Vyššie alkoholy a estery sú významnými skupinami prchavých látok každého vína. Sú typickými produktmi metabolizmu kvasiniek, no mnohé z nich sa vyskytujú už v bobuliach hrozna a sú súčasťou primárnej arómy vína.

Pre víno boli identifikované ako typické zlúčeniny spomedzi vyšších alkoholov 2-metylbutanol, 2,3-butándiol, 1-propanol, ktoré sa v mušte nevyskytovali a vznikli až činnosťou kvasiniek v procese fermentácie. Estery boli vo víne zastúpené vo vyššom počte ako vyššie alkoholy. Majoritné postavenie vo víne majú amylacetát, izobutyloktanoát a etyllaktát. Pre mušty boli typické 2-hexen-1-ol, 2-okten-1-ol, 2-etylhexanol, metylheptanoát a metylnonanoát.

Literatúra

Falque, E.; Fernández, E.; Dubourdieu, D. Differentiation of white wines by their aromatic index. Talanta. 2001, 54, 271–281.

Furdíková, K.; Malík, F. Vplyv kvasiniek na aromatický profil vína. Kvasný Průmysl. 2007, 53, 34-36.

Makyšová, K.; Furdíková, K.; Petríková, R.; Bajnociová, L.; Špánik, I. Sledovanie aromatického profilu vína počas jednotlivých štádií jeho výroby. Vinič a víno. 2015, 15, 6, 193-196.

Makyšová, K.; Furdíková, K.; Špánik, I. Čisté kultúry Saccharomyces cerevisiae verzus zlúčeniny primárnej arómy vína – terpenoidy. Vinič a víno. 2016, 1, 5 – 7.

Poďakovanie

Táto práca bola podporovaná Agentúrou na podporu výskumu a vývoja na základe zmluvy č. APVV-15-0333. Ďakujeme tiež vinárstvam Natural Domin & Kušický, s.r.o. a Dubovský & Grančič, s.r.o. za spoluprácu na experimentoch.

PRODUKCIA OXIDOREDUKČNÝCH ENZÝMOV A ICH APLIKÁCIA PRI REGENERÁCII KOFAKTOROV

Zuzana Rosenbergová, Kristína Markošová, Martin Rebroš

Fakulta chemickej a potravinárskej technológie, Slovenská Technická Univerzita v Bratislave, Radlinského 9, 812 37 Bratislava

rosenbergova.susana@gmail.com, *martin.rebros@stuba.sk*

Využívanie enzýmov ako katalyzátorov v technologických procesoch má v súčasnosti narastajúci trend. Dôvodom je o niekoľko rádov vyššia rýchlosť enzýmových reakcií oproti reakciám využívajúcim chemický katalyzátor. Zvýšený záujem o životné prostredie taktiež podporuje využívanie enzýmov, nakoľko sú biodegradovateľné a ich použitím nevznikajú toxické odpady. Nesporným benefitom enzýmov je ich schopnosť produkovať opticky čisté produkty, čo chemickou katalýzou nemožno dosiahnuť[1,2].

Jednou z najvýznamnejších skupín enzýmov sú oxidoreduktázy – enzýmy katalyzujúce prenos elektrónov, atómov kyslíka a vodíka. Mnohé z enzýmov patriacich do tejto skupiny vyžadujú pre svoju činnosť prítomnosť kofaktora – nebielkovinovej zložky viazanej k enzýmu pevne alebo voľne. Príkladom voľne viazaného kofaktora je $NAD(P)^+$ (nikotínamidadeníndinukleotid(fosfát)), ktorý sa v priebehu reakcie redukuje. Cena týchto kofaktorov však znemožňuje ich prídavok do reakčnej zmesi v stechiometrickom množstve, preto boli vyvinuté viaceré metódy na zabezpečenie regenerácie kofaktora v priebehu reakcie[3].

Jednou z metód regenerácie kofaktorov je enzymatická regenerácia, ktorá sa najčastejšie realizuje spriahnutím dvoch enzymatických reakcií – primárnej a sekundárnej. Sekundárna reakcia je katalyzovaná iným ako produkčným enzýmom, ktorý využíva takú formu kofaktora, ktorá vznikne počas primárnej reakcie a zabezpečí jeho regeneráciu na formu, ktorú je primárny enzým schopný využiť[4].

Jedným z často využívaných enzýmov na regeneráciu kofaktora $NAD(P)^+$ je glukózadehydrogenáza. Patrí do skupiny oxidoreduktáz a zabezpečuje oxidáciu glukózy na D-glukóno-∂-laktón za súčasnej redukcie kofaktora $NAD(P)^+$. Tento enzým je teda schopný regenerovať redukovanú formu kofaktora $NAD(P)^+$ pre enzýmy, ktoré vyžadujú túto formu na svoju katalytickú aktivitu, ako napríklad ketoreduktázy[5].

Táto práca bola zameraná na produkciu a charakterizáciu enzýmu glukózadehydrogenáza (GDH). Produkcia GDH v rekombinantnej baktérii *Escherichia coli* bola indukovaná prostredníctvom izopropyl-β-D-1-tiogalaktopyranozidu (IPTG). Enzým bol po izolácii charakterizovaný určením pH profilu, teplotného profilu a výpočtom kinetických parametrov.

Na charakterizáciu enzýmu bola vykonaná séria meraní založená na spektrofotometrickom sledovaní narastajúcej koncentrácie redukovanej formy kofaktora $NAD(P)^+$, ktorá má absorpčné maximum pri 340 nm.

V tejto práci boli získané optimálne hodnoty pH a teploty a vypočítané kinetické parametre, ktoré umožnia ďalej využiť glukózadehydrogenázu pri regenerácii kofaktora $NAD(P)^+$, napríklad spriahnutím s ketoreduktázami.

Poďakovanie
Tento článok vznikol vďaka podpore v rámci OP výskum a vývoj pre projekt „Kompetenčné centrum pre výskum a vývoj v oblasti molekulárnej medicíny“ ITMS 26240220071 spolufinancovaný zo zdrojov Európskeho fondu regionálneho rozvoja.

Literatúra

[1] Wong, C. H.; Whitesides, G. M. Enzymes in synthetic organic chemistry, 1st ed., Tetrahedron Organic Chemistry Series, **1995**, 12

[2] Park, H. J.; Jung, J.; Choi, H.; Uhm, K. N.; Kim, H. K. Enantioselective bioconversion using Escherichia coli cells expressing Saccharomyces cerevisiae reductase and Bacillus subtilis glucose dehydrogenase J Microbiol Biotechnol. **2010**, 20 (9), 1300–1306

[3] Bugg, T. D. H. Introduction to enzyme and coenzyme chemistry, 2nd ed.; Blacwell Publishing, 2004

[4] Van Der Donk, W. A.; Zhao, H. Recent development in pyridine nucleotide regeneration, Curr Opin Biotechnol, **2003**, 14 (4), 421–426

[5] Baik, S. H.; Ide, T.; Yoshida, H.; Kagami, O.; Harayama, S. Significantly enhanced stability of glucose dehydrogenase by directed evolution, Appl. Microbiol. Biotechnol. **2003**, 63 (4), 329–335

PRÍPRAVA A VYUŽITIE GLYKÁNOVÝCH BIOSENZOROV V BIOPOZNÁVANÍ

Anna Blšáková, András Hushegyi, Filip Květoň, Ján Tkáč

Chemický ústav SAV, Oddelenie glykobiochémie, Dúbravská cesta 9, 841 04 Bratislava

anna.blsakova@gmail.com

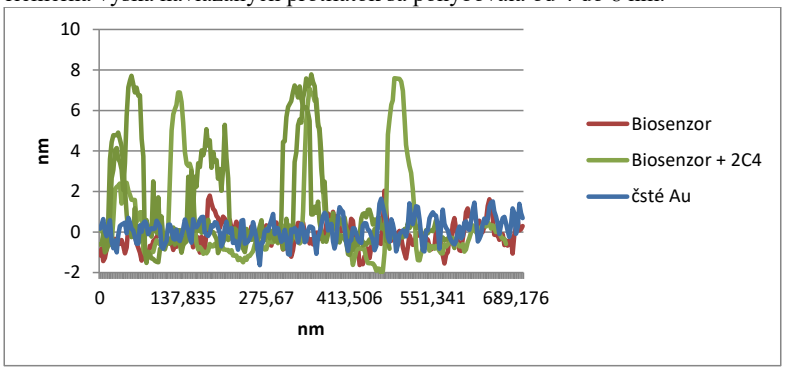
Glykány sú esenciálnymi zložkami organizmov, ktoré sa nachádzajú vo vnútri aj na povrchu buniek. Ich správna funkcia je dôležitá pri mnohých celulárnych procesoch. Aby sme dokázali správne pochopiť ich funkciu v organizme, je potrebné spoznať ich štruktúru a vlastnosti. Modifikácie v štruktúre glykánov nám môžu napovedať o tom, čo sa v bunke odohráva. Pri mnohých ochoreniach nastávajú glykozylačné zmeny. Biosenzory sa dajú využiť na štúdium interakcií, ktoré sú medzi glykánmi a proteínmi. V tejto práci sme optimalizovali prípravu impedimetrického glykánového biosenzora pre detekciu protilátky 2C4, ako glykán sme použili Tn antigén. Počas optimalizácie sme menili pomer tiolov kyseliny 11-merkaptoundekánovej (MUA) a 6-merkapto-1-hexanolu (MH). Sledovali sme rôzne vlastnosti biosenzora, ako jeho odpor, hustotu naviazaných tiolov, špecifické a nešpecifické interakcie. Následne pomocou mikroskopie atomárných síl (AFM) sme sledovali aj zmeny v drsnosti povrchu pripraveného biosenzora.

Ako prvé sme v tejto práci sledovali hustotu tiolov na povrchu biosenzorov. Počas práce sme pripravili s biosenzorom s troma rôznymi pomermi tiolovMUA a MH. Pomocou reduktívnej desorpcie a elektrochemického leštenia sme určili počet tiolov na plochu elektródy. Rozdielny pomer tiolov dáva biosenzoru rozdielne vlastnosti. MUA sa v roztoku nachádza disociovaná. Pri zvyšujúcom sa podiely kyseliny na povrchu biosenzora sa zvyšuje množstvo záporného náboj. Čím viac záporných nábojov je na povrchu biosenzora, tým je vyšší aj meraný odpor. Práve preto je odpor pri pomere 1:3 najvyšší a pri 1:10 je hodnota odporu najnižšia. MUA obsahuje dlhý alkylový reťazec, ktorý zvyšuje hydrofóbnosť povrchu biosenzora. Hydrofóbnosť sťažuje meranie EIS vo vodnom roztoku, čo tiež prispieva k nárastu odporu biosenzora.

Pomocou týchto dvoch tiolov sme boli schopní vytvoriť stabilnú SAM vrstvu. Skúmali sme odozvy pri rôznych pomeroch tiolov (1:3, 1:5, 1:10). Zistili sme, že optimálny pomer týchto dvoch tiolov je 1:5 (MUA:MH). Tento pomer zabezpečil optimálnu hustotu tiolov s reprodukovateľným odporom biosenzora. Pri tomto pomere bola zmena meraného odporu po zmene koncentrácie analyzovanej protilátky 2C4 najvýraznejšia. Skúmaním interakcie medzi biosenzorom a HSA sme zistili, že na biosenzore vznikajú nešpecifické interakcie. Na povrch biosenzorov sme imobilizovali Tn antigén. Na štúdium špecifických interakcií sme použili protilátku 2C4, ktorá je schopná viazať Tn antigén, a tak vytvára s biosenzorom špecifické interakcie, využili sme všetky tri zmieňované pomery tiolov na povrchu glykánového biosenzora s Tn antigénom (MUA:MH - 1:3, 1:5, a 1:10). Sledovali sme nárast odporu po jednotlivých koncentráciách 2C4 od $1{,}43 \times 10^{-17}$ mol.dm^{-3} až do $1{,}43 \times 10^{-10}$ mol.dm^{-3}. So stúpajúcim množstvom protilátky sa úmerne zvyšoval odpor. Následne sme sledovali aj nárast odporov pre HSA, ktorý nie je schopný viazať Tn antigén a viaže sa na povrch nešpecificky.

Na skúmanie vlastností povrchu biosenzorov sme použili metódu AFM. Pomocou tejto metódy sme mohli sledovať zmenu drsnosti povrchu po jeho modifikáciách. Pomocou AFM sme boli schopní vytvoriť aj 3D snímky povrchu biosenzora. Ako prvé sme pozorovali vyčistený zlatý povrch SPR čipu. Následne sme pomocou AFM pozorovali povrch biosenzora po naviazaní protilátky 2C4 na

imobilizovaný Tn antigén. Medzi povrchom čistého zlata a povrchom po naviazaní SAM vrstvy sme nepozorovali výraznú zmenu drsnosti, taktiež po naviazaní Tn antigénu nedošlo k výraznej zmene v drsnosti povrchu (obr. 1), čo je dôsledok toho, že SAM vrstva kopíruje povrch zlata a tiež, že Tn antigén je krátky. K výraznému zvýšeniu drsnosti došlo až po naviazaný protilátky 2C4 na povrch elektródy. Priemerná výška naviazaných protilátok sa pohybovala od 4 do 8 nm.



Obr. 1 Zmena drsnosti povrchu biosenzora po jednotlivých modifikáciách.

Cieľom práce bola optimalizácia konštrukcie impedimetrického glykánového biosenzora pre detekciu interakcií medzi protilátkou 2C4 a Tn antigénom. Ako biorozpoznávací glykán sme použili Tn antigén (GalNAc-O-Ser/Thr), ktorý je prítomný pri 90% karcinómov, vrátane rakoviny prsníka, prostaty, pľúc a pankreasu. Počas práce sme skúmali vlastnosti biosenzora, ako hustotu tiolov na povrchu, odpor biosenzora, detekčný limit a nešpecifické interakcie. Na skúmanie interakcií medzi glykánom a protilátkou sme využívali „label-free" detekčné metódy, ako EIS, CV a AFM. Pripravený biosenzor bol schopný detegovať zmeny na povrchu s atto molárnym detekčným limitom.

Pre úspešnú detekciu analytu je potrebné vylúčiť prítomnosť nešpecifických interakcií, napríklad použitím tiolov, ktoré obsahujú etylénglykoly alebo využitím dlhších glykánov. Etylénglykoly a OH skupiny na glykánoch sú schopné znížiť hydrofóbnosť vrstvy, čo pomáha potlačiť nežiadúce nešpecifické interakcie

Poďakovanie

Práca bola realizovaná vďaka podpore z projektov APVV-14-0753, VEGA 2/0162/14, European Research Council under the European Union's Seventh Framework Program, (FP/2007-2013)/ERC Grant Agreement no 311532

Literatúra

[1] Hushegyi, A. and Tkac, J.: "Are glycan biosensors an alternative to glycan microarrays?," Anal. Methods, vol. 6, no. 17, p. 6610, 2014

[2] B. L. Sousa, J. C. Silva Filho, P. Kumar, R. I. Pereira, A. Łyskowski, B. A. M. Rocha, P. Delatorre, G. A. Bezerra, C. S. Nagano, K. Gruber, and B. S. Cavada, "High-resolution structure of a new Tn antigen-binding lectin from Vatairea macrocarpa and a comparative analysis of Tn-binding legume lectins," *Int. J. Biochem. Cell Biol.*, vol. 59, no. 1, pp. 103–110, **2015**.

HYDROLYTICKÁ AKTIVITA β-N-ACETYLHEXÓZAMINIDÁZ

Ema Pokorná, Helena Hronská

Fakulta chemickej a potravinárskej technológie, STU, Radlinského 9, 812 37 Bratislava

ema.pokorna@gmail.com

Glykozidy sú bioaktívne molekuly, ktoré majú veľký význam nielen v prírode, ale aj v potravinárskom, kozmetickom či farmaceutickom priemysle. Sú nezastupiteľnou zložkou hormónov, alkaloidov, flavonoidov, sladidiel, antibiotík a mnohých ďalších zlúčenín. V minulosti boli pripravované výlučne chemickou syntézou, avšak tieto procesy boli veľmi náročné a prácne. Oveľa výhodnejším spôsobom prípravy glykozidov v posledných 50-tich rokoch sa ukázali syntézy, v ktorých sa ako katalyzátory používajú enzýmy. Tieto postupy riešia doteraz najlepšie problémy týkajúce sa predovšetkým selektivity syntéz a tiež ich výťažku, a to vďaka skutočnosti, že enzýmy pôsobia špecificky.

β-N-acetylhexózaminidázy sú enzýmy nachádzajúce sa v takmer každom živom organizme. Patria do veľkej skupiny glykozidových hydroláz. Za bežných podmienok v bunke katalyzujú hydrolýzu glykozidovej väzby. Za vhodných okolností sú však schopné pomocou transglykozylácie alebo reverznej hydrolýzy katalyzovať aj vytvorenie nových glykozidových väzieb. Takto môžu byť syntetizované glykozidy významné v mnohých aplikáciách. V porovnaní s ostatnými glykozidázami a glykozyltransferázami majú β-N-acetylhexózaminidázy omnoho širšiu substrátovú špecificitu, sú dostupnejšie a tiež dokážu využívať značne lacnejšie substráty. Doteraz najväčší biosyntetický potenciál bol objavený u β-N-acetylhexózaminidáz produkovaných vláknitými hubami **(Weignerová a kol., 2003)**. V súčasnosti sú už na produkciu týchto enzýmov využívané aj rekombinantné kmene **(Slámová a kol., 2012).**

Cieľom tejto práce bolo stanovenie teplotného profilu a pH profilu β-N-acetylhexózaminidázy izolovanej z vláknitej huby *Penicillium oxalicum*, a tiež sledovanie hydrolýzy chemicky pripravenej zmesi substrátu pomocou tohto enzýmu.

Literatúra

[1] Weignerová, L.; Vavrušková, P.; Pišvejcová, A.; Thiem, J.; Křen, V. Carbohydr. Res. **2003**, 338, 1003-1008.
[2] Slámová, K.; Bojarová, P.; Gerstorferová, D.; Fliedrová, B.; Hofmeisterová, J.; Fiala, M.; Pompach, P.; Křen, V. Protein Expr. Purif. **2012**, 82, 212-217.

Rekombinantná príprava hydroperoxid lyázy

Veronika Kazimírová, Kristína Markošová, Martin Rebroš

Ústav biotechnológie , Fakulta chemickej a potravinárskej technológie, STU v Bratislave, Radlinského 9, 812 37 Bratislava

veve.kazimirova@gmail.com, martin.rebros@stuba.sk

Biokatalýza sa stala štandardnou technológiou v priemyselnej produkcii čistých chemikálií, čo odzrkadľuje počet biotechnologických procesov používaných v komerčnej sfére. Dôvodom je okrem ekonomickej rentability aj nízka, respektíve nulová záťaž životného prostredia. Väčšinou ide o produkciu prírodných látok alebo ich derivátov procesom biotransformácie využitím enzýmov prípadne celobunkových katalyzátorov či už v imobilizovanej alebo voľnej forme [1].

V súčasnej dobe narastá produkcia enzýmov pomocou rekombinantných producentov, hlavne kvôli možnosti využitia nenáročného, dobre známeho, ľahko kultivovateľného mikroorganizmu za súčasnej možnosti presnej kontroly syntézy a veľkej nadprodukcie daného proteínu. Výberom správneho hosťovského organizmu možno zvýšiť výťažky enzýmu vzhľadom na použitý substrát, čo výrazným spôsobom prispieva k ekonomike celého procesu, použitie vhodných selekčných faktorov znižuje nároky na sterilitu prostredia a zabezpečuje selektívny rast [2].

Medzi enzýmy, ktoré sú v priemysle používané veľmi často, patria lyázy. Ide o enzýmy katalyzujúce adíciu molekuly ma dvojitú väzbu alebo elimináciu skupiny, čo vedie k vytvoreniu nenasýtenej väzby a vytvoreniu chirálnej zlúčeniny [3].

Táto práca bola zameraná na prípravu enzýmu 13-hydroperoxid lyáza (13-HPL) v rekombinantnej baktéri *Escherichia coli*. HPL štiepi hydroperoxy mastné kyseliny na aldehyd a oxokyselinu. Pôvodne sa tento enzým nachádza v rastlinných pletivách, kde môžeme pozorovať jeho dva typy: prvý typ štiepi 9(S) hydroperoxy-C18 mastné kyseliny na dva C9 fragmenty a druhý štiepi 13(S) hydroperoxy-C18 mastné kyseliny na C6 aldehyd a C12 oxokyselinu. Vo všeobecnosti boli tieto dva typy nájdené v rastlinách oddelene (9-HPL hruška, listy hrušky; 13-HPL listy čajovníku, rajčiaky, sója, špenát, guáva) [4].

V rámci tejto práce bola optimalizovaná produkcia 13-HPL a reakčné podmienky. Bola preto vykonaná séria experimentov, pri ktorých bolo sledované zvyšovanie koncentrácie enzýmu počas indukcie pomocou proteínovej elektroforézy pri rôznych podmienkach indukcie. Enzým bol taktiež úspešne izolovaný pomocou afinitnej chromatografie. Paralelne bola zisťovaná aktivita 13-HPL a optimalizované podmienky reakcie štiepenia kyseliny hydroxylinolénovej, pričom vzniká trans-2-hexenal, ktorého koncentrácia bola sledovaná pomocou plynovej chromatografie. Ide o hodnotnú látku využívanú v potravinárstve a parfumérií kvôli listovo zelenej chuti a vôni [5].

Poďakovanie

Táto práca vznikla vďaka podpore MŠVVaŠ SR v rámci OP Výskum a vývoj pre projekt: Univerzitný vedecký park STU Bratislava (UVP STU Bratislava), ITMS 26240220084, spolufinancovaný zo zdrojov Európskeho fondu regionálneho rozvoja.

Citácie

[1] Straathof, A. The production of fine chemicals by biotransformations. Current Opinion in Biotechnology 2002, 13, 548–556

[2] Demain, A. Production of recombinant proteins by microbes and higher organisms, Biotechnology Advances 2009, 27, 297-306

[3] Schuze, B. Biocatalysis for industrial production of fine chemicals, Current Opinion in Biotechnology 1999, 10, 609–615

[4] Brühlmann, F. Directed evolution of a 13-hydroperoxide lyase (CYP74B) for improved process performance. Journal of Biotechnology 2013, 163, 3, 339-345

[5] http://www.thegoodscentscompany.com/data/rw1013831.html (citované 24.10.2016)

FUNGÁLNE KONTAMINANTY POĽNOHOSPODÁRSKYCH PLODÍN

Bc. Matúš Gajdoš, Ing. Petra Olejníková, PhD., Ing. Zuzana Ježíková

Fakulta chemickej a potravinárskej technológie STU v Bratislave, Radlinského 9, 812 37 Bratislava, Slovenská republika

matus.grunim@gmail.com

Jednou z hlavných súčastí poľnohospodárstva je zabezpečenie čo možno najvyššieho výťažku. To v prvom rade v zmysle úrody poľnohospodárskej plodiny (ako samotného produktu), ale aj vo forme finančnej rentabilnosti celkovej poľnohospodárskej aktivity. Fungálne fytoparazity predstavujú veľmi významnú skupinu parazitov, pretože okrem samotnej straty úrody, často produkujú do napadnutých pletív perzistentné mykotoxíny. V poľnohospodárstve je teda dôležitou úlohou prevencia a boj s infekciou spôsobenou fytopatogénnymi, resp. toxinogénnymi vláknitými hubami, a to na poli aj v skladovanom zrne. Avšak, je nevyhnutné zohľadňovať ekologické riziká metód, ktoré sa v tomto smere používajú. Preto je výzvou dnešnej doby prichádzať s takými spôsobmi ochrany úrody, ktoré by dosahovali uspokojujúce výsledky a ich použitie by bolo bezpečné pre konzumentov a šetrné k okolitým ekosystémom.

Teoretická časť práce pojednáva o majoritných fungálnych ochoreniach pšenice a kukurice, a o spôsoboch ochrany úrody využívanými v poľnohospodárstve.

V praktickej časti bolo študované použitie komerčného dezinfekčného prostriedku Sanosil – Proti plesniam v prevencií vzniku infekcie, resp. kontaminácie skladovaných poľnohospodárskych plodín. Z toxikologického hľadiska je Sanosil – Proti plesniam neškodný pre konzumentov aj životné prostredie, preto v prípade, že sa jeho antiseptické účinky osvedčia na fungálne fytopatogény a toxikogény, bude tento prostriedok predstavovať perspektívnu alternatívu v ochrane skladovaného zrna. Ďalšou výhodou tohto prostriedku je jeho pomerne jednoduché zloženie a nešpecifický mechanizmus účinku, čím zabezpečuje nízku rezistentnosť mikroorganizmov. Analyzovaná bola likvidačná účinnosť Sanosil – Proti plesniam na prirodzene sa vyskytujúce infikujúce fungálne fytopatogény a tiež na modelových zástupcov (*Aspergilus flavus* – toxikogén a *Fusarium culmorum* – fytopatogén) ako umelej infekcie zŕn kukurice a pšenice.

Na základe výsledkov práce sa usudzuje, že aplikácia tohto dezinfekčného prostriedku na skladované zrná pšenice, kukurice, poprípade ďalších obilnín zabezpečí spoľahlivú dekontamináciu vláknitých húb z povrchu zŕn. Avšak, vo funkcií kontaktného fungicídu sa tento prostriedok neosvedčil, tj. nezabránil prepuknutiu infekciám počas klíčenia.

Ďalej bolo skúmné možné použitie dezinfekčného prípravku Sanosil HWP, ako alternatíva k predchádzajúcemu prostriedku. Vďaka vyššej koncentrácií koloidného striebra oproti Sanosil – Proti plesniam sa očakáva, že jeho použitie bude účinne aj pri vyšších zriedeniach. To by malo za následok zvýšenú ekonomickú efektivitu. Dilučnou metódou bola stanovená hodnota MIC a IC50 pre modelových zástupcov vláknitých húb (*A. flavus, F. culmorum*).

Drevo, papier, celulóza

CHARAKTERIZÁCIA VLASTNOSTÍ LÁTOK IZOLOVANÝCH ZO SMREKOVEJ KÔRY

Jaroslava Nosaľová, Veronika Majová

Slovenská Technická Univerzita v Bratislave, Fakulta chemickej a potravinárskej technológie, Ústav polymérnych materiálov, Oddelenie chemickej technológie dreva celulózy a papiera, Radlinského 9, 812 37 Bratislava

e-mail:jarka.nosalova@gmail.com

Úvod

Extraktívne (akcesorické) látky sú chemické zlúčeniny nachádzajúce sa v lignocelulózovom materiáli, ktoré obsahujú organické zlúčeniny vysokej rozmanitosti, napríklad triglyceridy, sterylové estery, mastné kyseliny, steroly, neutrálne zlúčeniny ako mastné alkoholy, fenolové zlúčeniny ako taníny, flavonoidy a terpenoidy (1-4). Zloženie extraktívnych látok sa široko líši v závislosti od druhu rastlín a pozície v strome. Množstvo a charakter izolovaných látok závisí vo výraznej miere od spôsobu izolácie, pričom na izoláciu je možné používať rôzne spôsoby: Soxhletova extrakcia , Soxtecova extrakcia, zrýchlená extrakcia rozpúšťadlom (ASE), extrakcia podporená ultrazvukom (UAE), extrakcia nadkritickými tekutinami (SFE) či extrakcia podporená mikrovlnným žiarením (MAE) (2-4). V poslednej dobe rastie význam extraktívnych látok. Tieto zlúčeniny nachádzajú svoje uplatnenie v chemickom, kozmetickom a najmä farmaceutickom priemysle, a to vďaka svojim antibakteriálnym, antioxidačným, antimikrobiálnym, či cytotoxickým vlastnostiam.

Experimentálna časť

Pri extrakcii boli použité vzorky smrekovej kôry (Picea abies) veľkosti približne 3-5cm, ktoré sa následne pomleli na mlyne a vysušili v sušiarni do konštantnej hmotnosti. Takto pripravené vzorky boli použité v ďalšom experimente pri Soxhletovej extrakcii aj ASE. Soxhletovou extrakciou boli pre porovnanie účinnosti extrakcie extrahované dva typy vzoriek, pomletá aj nepomletá smreková kôra. Pri ASE sa použil model 200 Accelerated Solvent Extractor, Dionex ASE 350. Pri oboch typoch extrakcie bol ako extrakčné činidlo použitý etanol a teplota extrakcie bola pre ASE 100°C, čas extrakcie 35 min, 130°C (36 min), 150°C (38 min) a 180°C (39 min), pri Soxhletovej extrakcii bol čas 540 min. Získané extraktívne látky sa derivatizovali a stanovilo sa %-ne zastúpenie jednotlivých zložiek podľa postupu uvedeného v práci Jablonský a kol. (3).

Výsledky a diskusia

Obsah extraktívnych látok získaných zo smrekovej kôry bol v prípade ASE pri teplote 100°C 6,7% a predstavuje približne rovnakú hodnotu ako výťažok pri teplote 130°C (6,8%). Pri teplote 150°C (7,5%) sa vyextrahovalo viac extraktívnych zlúčenín ako pri nižších teplotách, najväčšia hodnota výťažku extraktívnych látok je pri teplote 180°C (9,2%). Soxhletova extrakcia prebehla pri teplote približne 78°C a extrahovali sa vzorky pomletej a nepomletej smrekovej kôry. Výťažok extrakcie bol v tomto prípade 6,9% pri pomletej kôre, čo je hodnota

podobná s údajom pri extrakcii ASE pri teplote 150°C. Výťažok nepomletej vzorky kôry je o niečo nižší, predstavuje hodnotu 4,2%. Významným rozdielom pri týchto dvoch spôsoboch extrakcie je však dĺžka jej priebehu. Pri ASE bola vzorka extrahovaná za čas 35 minút, zatiaľ čo Soxhletova extrakcia prebiehala počas 540 minút, čo je 15-krát dlhšie ako pri ASE. Z uvedeného môžeme posúdiť, že ASE predstavuje účinnejší a najmä rýchlejší spôsob extrakcie látok ako Soxhletova extrakcia a to vďaka zvýšenej teplote a tlaku. GC/MS analýzou bolo celkovo identifikovaných viac ako 83 zlúčenín prítomných v etanolovom extrakte smrekovej kôry, ktorý pozostáva z mastných kyselín, živičných kyselín abietového a pimaránového typu, monoterpénov, sesquiterpénov (γ-kadinén, δ-kadinén, kadalén), diterpénov (metylestery živičných kyselín, manoyl oxid, 13-epi-manoyl oxid). Medzi zlúčeniny s najvyšším výťažkom patria metylester kyseliny olejovej, metylester kyseliny dehydroabietovej, metyl izopimarát, metylester kyseliny 7-oxodehydroabietovej, metyl lignocerát a metyl palmitát. Podľa dostupnej literatúry sa charakterizovali niektoré fyzikálne a biologické vlastností látok, ktoré boli identifikované v extraktoch. Extraktívne látky, ktoré sa nachádzajú v kôre ihličnatých drevín sa vyznačujú antibakteriálnymi (počet identifikovaných zlúčením 39), antioxidačnými (29), fungicídnymi (28), cytotoxickými (23), protizápalovými (21), protinádorovými (20), protivírusovými (9) a protirakovinovými (6) vlastnosťami, ale aj mnohými inými ako napríklad inhibíciou aktivity rôznych enzýmov, inhibíciou rastu buniek, inhibíciou zrážania krvných doštičiek, insekticídnymi, antiproliferačnými, antimikrobiálnymi či neuroprotektívnymi vlastnosťami. Práve tieto vlastnosti im otvárajú široké pole použitia v rôznych priemyselných odvetviach po ich následnej separácii.

Záver

V práci sme porovnali výťažok extraktívnych látok smrekovej kôry s použitím Soxhletovej a urýchlenej extrakcie rozpúšťadlom (ASE). GC/MS analýzou sme identifikovali jednotlivé zlúčeniny v etanolových extraktoch smrekovej kôry. Bolo zistené, že smreková kôra je bohatým zdrojom látok, ktoré majú významné biologické vlastnosti vďaka čomu nájdu široké aplikačné v medicíne, farmaceutickom priemysle, ale aj v oblasti výživy a kozmetiky.

Poďakovanie

Táto práca bola podporovaná Agentúrou na podporu výskumu a vývoja na základe Zmluvy č. APVV-15-0052 a APVV-14-0393.

Použitá literatúra

1. Nascimento, M.S.; Santana, A.L.B.D.; Maranhão, C.A.; Oliveira, L.S.; Bieber, L. Phenolic extractives and natural resistance of wood. *Biodegradation - Life of Science*. 2013, s. 349-370.
2. Sládková, A.; Benedeková, M.;Stopka, J.; Šurina, I.; Ház, A.; Strižincová, P.; Čižová, K.;Škulcová, A.; Burčová, Z.;Kreps, F.;Šima, J.; Jablonský, M. Yield of Polyphenolic Substances Extracted From Spruce (Picea abies) Bark by Microwave-Assisted Extraction. *BioResources*, 11(4), 2016, s.9912-9921.
3. Jablonsky, M., Vernarecova, M., Haz, A., Dubinyova, L., Skulcova, A., Sladkova, A., and Surina, I. Extraction of phenolic and lipophilic compounds from spruce (Picea abies) bark using accelerated solvent extraction by ethanol. *Wood Research* 60(4), 2015, s. 583-590.
4. Ház, A., Strižincová, P., Jablonský, M., Sládková, A., Škulcová, A., Šurina, I., Kreps, F., and Burčová, Z. Comparison of accelerated solvent extraction and supercritical fluids extraction of Spruce bark. in: *6th International Scientific Conference: Renewable Energy Sources* 2016, Tatranské Matliare, SR.

IDENTIFIKÁCIA LÁTOK V EXTRAKTE Z LEVANDULE *INT. GROSSO*, ICH VLASTNOSTI A ÚČINKY

Katarína Ondrigová, Veronika Majová

Slovenská Technická Univerzita v Bratislave, Fakulta chemickej a potravinárskej technológie, Ústav polymérnych materiálov, Oddelenie chemickej technológie dreva, celulózy a papiera, Radlinského 9, 812 37 Bratislava

e-mail: k.ondrigova@gmail.com

Úvod

Využívanie extraktívnych látok získaných z rôznych druhov levandule zaznamenáva v súčasnosti čoraz väčší vzostup. Je to spôsobené predovšetkým širokospektrálnym využitím látok, ktoré obsahujú. Sú alternatívnym riešením pri mnohých problémoch. Účinky esenciálnych olejov získaných extrakciou levandule sú známe už z dávnych čias. Majú výrazné relaxačné účinky, uvoľňujú stres a napätie. Vďaka ich antioxidačným, antibakteriálnym, antimykotickým, protizápalovým a mnohým iným účinkom sú nepostrádateľnými substrátmi v kozmetickom či farmaceutickom priemysle. Vo viacerých vedeckých prácach sa výskumníci venujú analýze zloženia levanduľových extraktov (1,2). K najvyužívanejším metódam patrí metóda hydrodestilácie, destilácia vodnou parou či mnohé inovatívne techniky, medzi ktoré sa radí extrakcia nadkritickými tekutinami (SFE), extrakcia podporená mikrovlnným žiarením (MAE) či urýchlená extrakcia rozpúšťadlom (ASE), ktorej výhodou je nízka spotreba rozpúšťadla a rýchly čas extrakcie. Je to spôsobené čoraz vyššími nárokmi na čistotu a výťažok získaných extraktov.

Experimentálna časť

ASE sme pre porovnanie vykonali pri 3 rôznych teplotách (100, 120 a 140 °C), s použitím rovnakého extrakčného činidla – etanolu, na vzorkách sušených kvetov levandule *int. Grosso*. Pri extrakcii bol použitý model 200 Accelerated Solvent Extractor, Dionex ASE 350. Trvanie extrakcie vo všetkých troch prípadoch bolo 30 minút. Získané extraktívne látky sme derivatizovali s využitím DMF-DMA (metylácia). Následne sme stanovili zastúpenie jednotlivých látok v levanduľovom extrakte s využitím GC/MS analýzy, podrobnejšie popísanej v práci Jablonský a kol. (3). Určili sme výťažok extrakcie η (%) na základe hmotnosti získaných extraktívnych látok m_{exl} (g) a hmotnosti absolútne suchej vzorky m_{as} (g). Podľa literatúry sme stanovili vlastnosti a účinky izolovaných látok.

Výsledky a diskusia

Stanovili sme výťažky extraktívnych látok z levandule *int. Grosso* využitím ASE pre 100 °C (16,34 %), 120 °C (16,45 %) a 140 °C (17,00 %). Zistili sme, že so zvyšujúcou sa teplotou extrakcie dochádzalo k zvyšovaniu výťažku. Potvrdili sme, že ASE je efektívnou metódou pre extrakciu látok z rôznych foriem biomasy, najmä vďaka zvýšenej teplote a tlaku (1 500 psi), ktorý má za dôsledok zníženie spotreby rozpúšťadla (4). Celkom sme pomocou GC/MS analýzy identifikovali prítomnosť 34 rôznych zlúčenín, z toho 14 (100 °C), 25 (120 °C) a 26 látok pre najvyššiu teplotu extrakcie (140 °C), so zástupcami tried mastných kyselín (*dokozán, oktadekán, oktakozán, heptadekán, pentadekán, tetrakozán a eikozán*), oxidovaných monoterpénov (*linalol*

oxid, terpinén-4-ol, α-terpineol, geranyl acetát, hotrienol, borneol a gáfor), esterov mastných kyselín (*metyl dehydrobietát, metyl stearát, metyl linolenát, metyl linoleát a metyl palmitát*), terpénových esterov (*linalyl acetát a lavandulyl acetát*), oxidovaných seskviterpénov (*karyofylén oxid a α-bisabolol*), monoterpénov (*myrcén a eukalyptol*), seskviterpénov (*karyofylén a farnezén*) a benzopyrónov (*kumarín a herniarín*). V levanduľovom extrakte pri najnižšej teplote (100 °C) bol majoritne zastúpenou zložkou metyl ursolát (30,50 %), ktorý sme identifikovali aj v ostatných dvoch extraktoch, kde jeho percentuálne zastúpenie v extrakte klesalo vzhľadom na zvyšujúcu sa teplotu extrakcie (12,88 a 0,65 %). Aj tu vidíme, že vykonaná derivatizácia (metylácia) sa prejavila na výslednom zložení extraktu, čo potvrdzuje významné zastúpenie metylových zlúčenín (metyl oleanolát, metyl morolát, metyl p-(fenyletynyl)cinamát, metyl palmitát a iné). Naopak, so zvyšujúcou sa extrakčnou teplotou stúpa zastúpenie linalyl antranilátu, ktorý tvoril najviac zastúpenú zložku extraktov pri 120 a 140 °C (31,48-35,99 %), linalyl acetátu (2,55-3,34 %), gáfru (3,88-6,03 %), karyofylénu (1,81-2,13 %), lavandulyl acetátu (2,55-3,34 %), myrcénu (0,60-0,81 %), metyl linolenátu (0,93-1,15 %), β-bisabolénu (0,32-0,83 %), γ-murolénu (1,07-1,11 %) a α-murolénu (0,25-0,28 %). Na základe vlastností a účinkov izolovaných látok z extraktu, podľa literatúry, sme určili charakter nášho levanduľového extraktu. Zistili sme, že by mohol vykazovať predovšetkým antibakteriálny a antimykotický účinok. Niektoré mastné kyseliny (eikozán, tetrakozán, oktadekán) sa používajú ako feromóny, účinné lapače hmyzu. Majoritne identifikovaný metyl ursolát je, ako derivát triterpénovej kyseliny ursolovej, významný antioxidačnými, cytotoxickými, protivírusovými, protizápalovými či antiproliferatívnymi účinkami. Linalyl antranilát je bioaktívnou zložkou. Eukalyptol, β-myrcén či linalyl acetát sú vhodným repelentom. Je však dôležité spomenúť, že enantioméry zlúčenín nemusia vykazovať rovnaké účinky, čo potvrdil Gu a kol. (5) pri štúdiu týchto vlastností u terpinén-4-olu na vzorkách viacerých druhov komárov.

Záver

Porovnali sme výťažky extraktívnych látok zo sušenej levandule int. Grosso pomocou urýchlenej extrakcie rozpúšťadlom (ASE) pri troch rôznych teplotách (100, 120 a 140 °C) s využitím etanolu ako extrakčného činidla. Identifikovali sme prítomnosť viacerých látok, z ktorých každá sa vyznačuje mnohými účinkami (antioxidačné, antibakteriálne, antimykotické, protizápalové a iné), vďaka ktorým nachádzajú čoraz častejšie uplatnenie v rôznych sférach priemyslu, medicíne či kozmetike.

Poďakovanie
Táto práca bola podporovaná Agentúrou na podporu výskumu a vývoja na základe Zmluvy č. APVV-15-0052 a APVV-14-0393.

Literatúra

[1] Jablonský, M.; Ház, A.; Sládková, A.; Škulcová, A. Comparison of different methods for extraction from lavender: yield and chemical composition. *Key Engineering Materials.* **2015**, 688, 31-37.

[2] Cavanagh, H.M.A.; Wilkinson, J.M. Biological Activities of Lavender Essential Oil. *Phytoter. Res.* **2002**, 16, 301-308.

[3] Jablonský, M., Vernarecová, M., Ház, A., Dubinyová, L., Škulcová, A., Sládková, A., Šurina, I. Extraction of phenolic and lipophilic compounds from spruce (Picea abies) bark using accelerated solvent extraction by ethanol. *Wood Research* 60(4), **2015**, 583-590.

[4] Luthria, D.; Vinjamoori, D.; Noel, K. Accelerated Solvent Extraction. Oil Extraction and Analysis. Critical Issues and Comparative Studies. *U.S. Department of Agriculture*, **2004**.

[5] Gu, H.J.; Cheng, S.S.; Lin, C.Y; Huang, C.G.; Chen, W.J.; Chang, S.T. Repellency of essential oil of Cryptomeria japonica (Pinaceae) against adults of the mosquitoes. *J.Agric Food Chem.* **2009**, 57, 11.

ÚPRAVA ODOLNOSTI EXTERIÉROVÝCH DREVENÝCH MATERIÁLOV APLIKÁCIOU PRÍRODNÝCH EXTRAKTOV Z KÔRY STROMOV

Dominika Kuráňová

Slovenská Technická Univerzita v Bratislave, Fakulta chemickej a potravinárskej technológie, Ústav polymérnych materiálov, Oddelenie chemickej technológie dreva celulózy a papiera, Radlinského 9, 812 37 Bratislava, Slovakia

d.kuranova@gmail.com

Kôra je vo väčšine prípadov považovaná za odpadový produkt drevárskeho priemyslu, ktorý sa spaľuje za účelom získavania tepla a elektrickej energie. Je však zdrojom mnohých cenných chemických zlúčenín, ktoré je možné vhodnými postupmi vyextrahovať a zvyšok kôry po extrakcii možno ďalej využívať na energetické účely či výrobu drevo – plastického materiálu.

Práca sa zaoberala štúdiou možnosti využívania extraktívnych látok z kôry stromov na úpravu povrchových vlastností drevín, používaných v nábytkárskom priemysle. Nakoľko je preukázané, že extraktívne látky z kôry stromov chránia drevinu pred napadnutím baktériami, hubami, hmyzom či inými škodcami, dá sa predpokladať, že tieto sprievodné zlúčeniny možno využívať na modifikáciu povrchových vlastností dreva a tak zvýšiť odolnosť výrobkov voči negatívnym vplyvom prostredia.

V práci sa sledoval vplyv extraktov zo smrekovej kôry na rast drevokazných vláknitých húb *Coniophora puteana* a *Trametes versicolor*. Testované extrakty boli izolované troma rôznymi metódami extrakcie a to: extrakciou tekutinami v superkritickom stave (SFE), zrýchlenou extrakciou rozpúšťadlom (ASE) a Soxletovou extrakciou (SE). SFE bola vykonávaná s použitím etanolu, vody a CO_2 a teplota extrakcie bola 80 °C. Pri ASE boli ako rozpúšťadlá použité etanol a n-hexán a extrahovalo sa pri teplotách 160 a 180 °C. Soxletovou extrakciou sa získal acetonitrilový extrakt pri teplote 80 °C. Takto bolo pripravených 6 rôznych extraktov, ktoré boli podrobené testovaniu antifungálnych účinkov diskovou difúznou a makrodilučnou metódou. Disková difúzna metóda je iba kvalitatívna a umožňuje určiť či testovaný mikroorganizmus je alebo nie je citlivý na určitú koncentráciu testovanej látky. Metóda je založená na difúzii zlúčeniny z papierového disku do živného média, ktoré je naočkované modelovým mikroorganizmom. Výsledkom je vznik inhibičnej zóny v okolí zdroja antimykotickej látky. Makrodilučná metóda je kvantitatívna metóda, ktorá umožňuje stanoviť účinné množstvo antimikrobiálnych látok inhibujúcich mikroorganizmy. Výsledok sa uvádza ako MIC (minimálna inhibičná koncentrácia), čo je najnižšia koncentrácia antimikrobiálnej látky schopná inhibovať rast testovaného mikroorganizmu, alebo ako MMC (minimálna mikrocídna koncentrácia), čo je najnižšia koncentrácia antimikrobiálnej látky schopná usmrtiť daný mikroorganizmus. Miera účinku sa vyjadruje pomocou hodnôt IC_{50} (inhibičná koncentrácia látky spôsobujúca 50 %-nú inhibíciu rastu mikroorganizmu v porovnaní s kontrolou bez inhibítora).

Preukázateľne lepšie výsledky dosahovali vzorky extraktívnych látok, ktoré boli zbavené pôvodného extrakčného činidla a následne boli rozpustené v dimetylsulfoxide, čím sa zabezpečila optimalizácia podmienok pre všetky extrakty. Pri diskovej difúznej metóde bola pozorovaná inhibícia rastu *Coniophora puteana* v prípade extraktov: SFE, etanol, 80 °C; ASE, hexán, 160 °C a ASE, hexán, 180 °C. Rast *Trametes versicolor* inhiboval iba extrakt SFE, etanol, 80 °C. Na základe výsledkov z makrodilučnej metódy sa ako najúčinnejší extrakt inhibujúci rast *Trametes versicolor* prejavil extrakt SOX, acetonitril, 80 °C, ktorý pri najvyššej použitej výslednej koncentrácii extraktov 1 $\mu g.\mu l^{-1}$ spôsoboval 55 %-nú inhibíciu rastu. Účinné boli tiež etanolové extrakty SFE,

etanol 80 °C – 47 %-ná inhibícia rastu; ASE, etanol, 160 °C – 43 %-ná inhibícia rastu a ASE, etanol, 180 °C – 31 %-ná inhibícia rastu pri koncentrácii extraktov 1 $\mu g.\mu l^{-1}$. Menej účinné boli extrakty získané zrýchlenou extrakciou hexánom, ktorých percentá inhibície dosahovali pri najvyššej použitej výslednej koncentrácii extraktov hodnoty 18 – 22 %. Extrakty nemali vplyv na rast huby *Coniophora puteana* pri testovaných koncentráciách.

Poďakovanie
Riešenie tejto práce bolo realizované aj vďaka podpore v rámci riešenia projektu APVV 14-0393 s názvom Komplexné využitie extraktívnych zlúčenín kôry (ExtraBark), financovaných Agentúrou na podporu výskumu a vývoja (APVV), Slovensko.

Literatúra

[1] Urbášková, P.; Schindler, J.; Ticháček, B.; Potužník, V.: Vyšetření pro antimikrobiální terapii. Avicenum, **1985**, 19-31, 150

[2] Urbášková, P.: Rezistence bakterií k antibiotikům, Vybrané metody. **1998**.

[3] Duret, X.; Fredon, E.; Gerardin, P.; Masson, E.: Spruce bark hydrolysis to optimize phenolic content. Cellulose chemistry and technology. **2012**, 541-550.

[4] Ates, S.; Gür, M.; Özkan, O.E.; Akca, M.; Olgun, C.; Güder, A.: Chemical contents and antifungal activity of some durable wood extractivec vs. Pleurotus ostreatus. **2015**, 2433-2443.

SMREKOVÁ KÔRA – ZDROJ CENNÝCH LÁTOK

Marta Šturdíková, Michaela Kohútová

Fakulta chemickej a potravinárskej technológie STU, Ústav polymérnych materiálov, Radlinského 9, 812 37 Bratislava

marta.sturdikova@gmail.com

Úvod

Spracovanie biomasy je v súčasnosti dôležitá oblasť výskumu. Táto práca bola zameraná len na pôdohospodársku biomasu, do ktorej patrí lesná a poľnohospodárska biomasa, a to hlavne na odpadovú biomasu, ktorá vzniká spracovaním v drevárskom, papierenskom a lesníckom priemysle. Aj keď lesy na Slovensku majú pomerne pestré drevinové zloženie, najviac klesá práve zastúpenie smreka. U dreviny smrek je možné očakávať výrazné znižovanie zastúpenia v dôsledku negatívneho pôsobenia škodlivých činiteľov v prospech zastúpenia predovšetkým ostatných ihličnatých drevín, hlavne borovice, jedle a smrekovca ako aj v prospech listnáčov.[1-3] Kôra obsahuje veľké množstvo cenných látok, ktoré sa v dnešnej dobe stávajú predmetom výskumu v kozmetickom priemysle a medicíne. Stromová kôra je odpadový produkt v drevárskom priemysle, preto stále viac rastie snaha tento odpad ďalej využívať. [4-6]

Experimentálna časť

Hlavným cieľom tejto práce bolo získanie základných znalostí o extrakcii cenných látok zo smrekovej kôry. V tejto práci sme sa zamerali hlavne na získavanie extraktívnych látok pomocou extrakčnej metódy ASE. Na charakterizáciu kôry a extraktívnych látok sa použila elementárna analýza a kalorimetria. Na identifikáciu zloženia získaných extraktov sa použila pyrolýza s plynovou chromatografiou a hmotnostnou spektroskopiou.

Pri elementárnej analýze vzoriek najviac uhlíka obsahovala vzorka kôry pri 100°C a rovnaký obsah vodíka sa zistil pri 100°C a 140°C. Výhrevnosť pôvodnej kôry bola najväčšia a zo vzoriek mala najväčšiu výhrevnosť kôra pri 140°C. Pri extraktoch bol najväčší podiel uhlíka tiež pri 100 °C, vodík bol v najväčšom množstve zastúpený v extrakte pri 120 °C. Po pyrolýze sa zistilo, že na začiatku pri extrakte s nízkou teplotou bolo zastúpenie látok s malou molekulovou hmotnosťou najväčšie, naopak pri zvyšujúcej sa teplote stúpalo zastúpenie látok s väčšou molekulovou hmotnosťou. Po pyrolýze sa taktiež zistilo, že percentuálne zastúpenie kyseliny abietovej bolo najväčšie u vzoriek pri 80 °C, naopak najmenší podiel tvorila pri 100 °C.

Výsledky a diskusia

V tejto práci sa zistilo, že so zvyšujúcou sa teplotou stúpa výťažok extraktívnych látok a tým sa zvyšuje aj účinnosť. Vyšší výťažok extraktívnych zlúčenín pri vyšších teplotách bol spôsobený tým, že na účinnosť extrakcie vplýva priamo úmerne teplota, pri vyšších teplotách extrakcie môže dôjsť aj ku degradácii = rozkladu oligosacharidov a lignínov a taktiež je vyššia schopnosť rozpúšťadiel zmáčať povrch pri vyšších teplotách. Tiež sa podarilo zistiť, že najväčšiu výhrevnosť kôry mala pôvodná vzorka. Pri zrýchlenej extrakcii rozpúšťadlom (ASE) sa určilo percentuálne zastúpenie prvkov ako C, H, N a S . Pri pyrolýze sa vybrali najviac zastúpené zlúčeniny extraktu pri 60 °C pretože pri vyšších teplotách mohlo dôjsť k degradácii a na konci merania pri vyšších teplotách by už výsledky neboli také presné. Keďže použitie a význam smrekovej kôry neustále stúpa je to dobrý námet na ďalšie sledovanie a výskum, čo sa týka možností extrakcie, preskúmanie pyrogramov a hľadanie nových metód na zistenie obsahu a zastúpenia extraktívnych látok v smrekovej kôre.

Poďakovanie

Táto práca bola preto realizovaná aj vďaka podpore pre projekt „Národné centrum pre výskum a aplikácie obnoviteľných zdrojov energie“ (ITMS kód projektu: 26240120016),a pre projekt „Dobudovanie Národného centra pre výskum a aplikácie obnoviteľných zdrojov energie“ (ITMS kód projektu: 26240120028), a pre projekt „Kompetenčné centrum pre nové materiály, pokročilé technológie a energetiku“ (ITMS kód projektu: 26240220073),spolufinancovaných zo zdrojov Európskeho fondu regionálneho rozvoja. Riešenie tejto práce bolo realizované aj vďaka podpore v rámci riešenia projektu APVV 0850-11, financovaného Agentúrou na podporu výskumu a vývoja (APVV), Slovensko. Práca bola realizovaná aj vďaka podporu projektu Bark Extra: Štúdium možností získavania extraktívnych zlúčenín a ich využitia a Grantovej schéme STU na podporu excelentných tímov mladých výskumníkov zmluvy č. 1663, 1601.

Literatúra

[1] Blažej, A. *Chémia dreva.* Bratislava : Alfa, 1975. ISBN 80-228-0656-0.

[2] Jablonský, M., Vernarecová, M., Ház, A., Dubínyová, L., Škulcová, A., Sládková, A., Šurina, I. Wood Res., **2015**, 60(4), 583-590.

[3] Sládková, A., Benedeková, M., Stopka, J., Šurina, I., Ház, A., Strižincová, P., Čižová, K., Škulcová, A., Burčová, Z., Kreps, F., Šima, J., Jablonský, M., BioResources, **2016,** 11(4), 9912-9921.

[4] Blažej, A., Košík, M. *Fytomasa ako chemická surovina.* Bratislava : VEDA Vydavateľstvo Slovenskej akadémie vied, 1985. s. 46-60.

[5] Sládková, A., Ház, A., Jablonský, M., Škulcová, A., Šurina, I., Kreps, F., Burčová, Z., 6th International Scientific Conference: Renewable Energy Sources **2016**, Tatranské Matliare, SR.

[6] Kreps, F., Burčová, Z., Schmidt, Š., Jablonský, M., Ház, A., Sládková, A., Šurina, I. 6th International Scientific Conference: Renewable Energy Sources, Tatranské Matliare, **2016**, 42-45.

ZVYŠOVANIE ÚČINNOSTI EXTRAKCIE KÔRY JEJ PREDÚPRAVOU

Nikola Chupáčová

Fakulta chemickej a potravinárskej technológie STU, Ústav prírodných a syntetických polymérov, Radlinského 9, 812 37 Bratislava

chupacovanikola@gmail.com

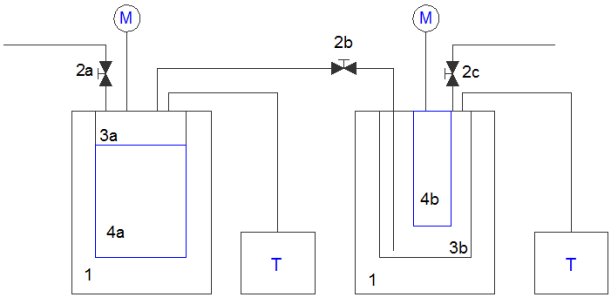
Úvod

Drevo je na Slovensku často využívaná prírodná surovina, ktorej sa ročne vyťažia milióny kubických metrov, pričom sa vyprodukuje značné množstvo odpadovej kôry. [1-2] Táto kôra má nízku ekonomickú hodnotu, preto sa často využíva len na výrobu tepelnej energie. Avšak kôra je zdrojom rôznych extraktívnych látok. Cieľom výskumov je získať tieto zlúčeniny s vysokou pridanou hodnotou, ktoré majú široké priemyselné využitie. [3]

Táto práca sa zaoberá predúpravou smrekovej kôry za účelom získania vyššieho výťažku extraktívnych látok. Ako vzorka bola použitá kôra zo smreku obyčajného, ktorá pochádzala zo Žarnovice, kde vznikla ako drevný odpad pri spracovaní dreva. Surovina obsahovala: 51,92 % holocelulózy (podľa Wiseho), 26,31 % Klasonovho lignínu, 3,10 % popola [4] a dopočítané množstvo extraktívnych látok- 18,67 %.

Experimentálna časť

Na zvýšenie účinnosti extrakcie sa použila mechanická a fyzikálna predúprava. Mechanická spočívala v pomletí vzorky na kladivkovom mlyne na veľkosť 1-1,4 mm. Cieľom fyzikálnej bolo naparovanie kôry nasýtenou vodnou parou. Naparovanie sa vykonávalo v dvoch prepojených tlakových reaktoroch (Parr Mini Bench TOP Reactor 4841, 4560) vybavených ohrevnými hniezdami, pričom v prvom reaktore (3a) dochádzalo ku generovaniu pary a v druhom (3b) k naparovaniu kôry (Obr.1). V experimente sa menili 2 parametre, a to teplota ohrevu vody (120°C, 140°C, 160°C) a zdržný čas naparovania (10 min, 20 min, 30 min).



Obr. 1Schéma aparatúry na naparovanie: 1 -ohrevné hniezdo, 2a,b,c -uzatváracie ventily, 3a,b - tlakové reaktory, 4a -voda, 4b –sitko so vzorkou, M –manometer, T -termoregulačná jednotka (PID)

Množstvo extraktívnych látok sa určilo zrýchlenou rozpúšťadlovou extrakciou na prístroji Dionex ASE 350. Obsah extraktov sa stanovil normovanou metódou NREL/TP-510-42619 [5]. Extrakcia prebiehala pri 100°C a ako rozpúšťadlo sa použil etanol. Súčasťou práce bolo aj štúdium vplyvu parametrov naparovania na koncentráciu fenolových látok, ktoré sú

významné prírodné antioxidanty a majú široké využitie v potravinárskom a farmaceutickom priemysle.[3,6-7] Na stanovenie sa použila spektrofotometrická Folin-Ciocalteuova metóda. Na analýzu sa použilo 0,5 ml etanolového extraktu, 1,25 ml uhličitanu sodného, 0,25 ml FC činidla a 48,25 ml destilovanej vody.

Výsledky a diskusia

Experimentálne sa zistilo, že zvyšujúca sa teplota a zdržný čas naparovania pozitívne ovplyvňuje množstvo extraktívnych látok. Najvyšší výťažok sa dosiahol pri teplote pary 160°C a 30 min naparovaní, a to 28,44 %. Pri týchto podmienkach sa zvýšila účinnosť extrakcie o 81 %. Vplyvom mechanickej predúpravy sa dosiahlo zväčšenie povrchovej plochy, zlepšenie prestupu pary pri naparovaní, zvýšenie medzerovitosti a zníženie difúzneho odporu rozpúšťadla cez matricu počas extrakcie. Počas fyzikálnej predúpravy naparovaním sa zväčšil objem častíc, narušila sa bunková stena a zväčšila pórovitosť materiálu. Dôsledkom toho je efektívnejšia difúzia extraktov do rozpúšťadla a ich ľahšie uvoľnenie z matrice počas extrakcie.

Najvyššia koncentrácia fenolov (27,65 mg.l^{-1}) sa získala z kôry, ktorá bola predupravená pri 160 °C a 20 min. Z ekonomického hľadiska s porovnateľným ziskom fenolických látok je však atraktívnejšie naparovanie pri podmienkach 140°C, 10 min (27,37 mg.l^{-1}).

Táto práca poukazuje na to, že predúprava kôry naparovaním je nielen ekonomická a ekologická, ale má aj pozitívny vplyv na výťažok a kvalitu získaných extraktívnych látok. Naparovanie má pozitívny vplyv aj na najvyužívanejšiu skupinu extraktov, fenolové zlúčeniny, ktoré sú atraktívne najmä vďaka antioxidačným účinkom. Ďalšie výskumy by sa mali zamerať na zefektívnenie priemyselného využitia kôry a získanie zlúčenín s vysokým trhovým potenciálom.

Poďakovanie

Práca bola realizovaná aj vďaka podpore Agentúry na podporu výskumu a vývoja na základe zmlúv č. APVV 0850-11, APVV 0393-14 a APVV-15-0460, a Grantovej schéme STU na podporu excelentných tímov mladých výskumníkov zmluvy č. 1663, 1601. Riešenie tejto práce bolo ďalej realizované aj vďaka podpore pre projekt „Národné centrum pre výskum a aplikácie obnoviteľných zdrojov energie“ (ITMS 26240120016), pre projekt „Dobudovanie Národného centra pre výskum a aplikácie obnoviteľných zdrojov energie“ (ITMS 26240120028).

Literatúra

[1] Sládková, A., Benedeková, M., Stopka, J., Šurina, I., Ház, A., Strižincová, P., Čižová, K., Škulcová, A., Burčová, Z., Kreps, F., Šima, J., Jablonský, M., BioResources, **2016**, 11(4), 9912-9921.

[2] Jablonský, M., Vernarecová, M., Ház, A., Dubínyová, L., Škulcová, A., Sládková, A., Šurina, I. Wood Res., **2015**, 60(4), 583-590.

[3] Sládková, A., Ház, A., Jablonský, M., Škulcová, A., Šurina, I., Kreps, F., Burčová, Z., 6th International Scientific Conference: Renewable Energy Sources, Tatranské Matliare, SR, **2016**.

[4] TAPPI 413om-11,: Ash in wood, pulp, paper and paperboard. **2011**

[5] NREL/TP-510-42619,: National renewable energy laboratory. **2005**

[6] Torado, L. et.al.: Effect of combined steam and heat treatments on extractives and lignin in sapwood and heartwood of Turkey oak (Quercus cerris L.) wood. BioResources. **2013**,8, 1718-1730.

[7] Xavier, D. et.al.: Spruce bark hydrolysis to optimize phenolic content. Cellul. Chem. Technol., **2012**, 46(9-10),541-550.

VPLYV VEĽKOSTI ČASTÍC KÔRY A DRUHU ORGANICKÝCH ROZPÚŠŤADIEL NA ÚČINNOSŤ IZOLÁCIE EXTRAKTÍVNYCH LÁTOK

Miroslava Pribišová, Petra Strižincová

Fakulta chemickej a potravinárskej technológie STU v Bratislave,
Ústav prírodných a syntetických polymérov, Radlinského 9, 812 37 Bratislava

miroslava.pribisova@hotmail.com

Úvod

Drevo je jedným z najcennejších prírodných produktov predstavujúci obnoviteľný surovinový zdroj. Napriek tomu je stromová kôra na Slovensku materiál s nevyužitým potenciálom, nakoľko sa prevažne spaľuje. [1-3] Hlavnými zložkami kôry sú okrem makromolekulových látok – celulózy, hemicelulóz a lignínu aj tzv. extraktívne látky predstavujúce široké spektrum chemických zlúčenín. Práca bola zameraná na štúdium vplyvu veľkosti častíc smrekovej kôry, extrakčnej teploty a druhu organických rozpúšťadiel na účinnosť izolácie extraktívnych látok. [4-6]

Experimentálna časť

Počas experimentálnej časti práce sa pracovalo s rastlinným materiálom od firmy BIO ENERGO, v ktorej vzniká smreková kôra ako surovinový odpad. Kôra bola namletá na 4 frakcie s rozličnou veľkosťou častíc: < 0,5 mm; 0,5 – 1,0 mm; 1,0 − 1,4 mm; 1,4 – 2,0 mm. Na extrakciu kôry boli vybrané rozpúšťadlá na základe rozdielnej polarity: hexán, etanol a n - butanol. Extraktívne látky z kôry boli izolované metódou urýchlenej extrakcie rozpúšťadlom (ASE) s využitím extraktora DIONEX ASE 350.

Vzorky kôry boli extrahované pri teplotách 80°C, 100°C, 120°C a 140°C. Účinnosť extrakcie bola hodnotená gravimetricky. Zahustené kôrne extrakty boli derivatizované zmesou pyridínu a DMF - DMA. Dôvodom derivatizácie bolo zvýšenie nízkej prchavosti zlúčenín. V prípade vytvorenia zrazenín alebo zakalenia extraktu boli vzorky vystavené pôsobeniu ultrazvuku za účelom rozpustenia častí extrakcie. Zlúčeniny nachádzajúce sa v kôrnych extraktoch sa analyzovali pomocou GC/MS.

Výsledky a diskusia

Veľkosť častíc má byť primeraná k zväčšeniu kontaktnej plochy, zatiaľ čo má brániť aglomerácii častíc. Z výsledkov vyplýva, že so zväčšujúcou sa veľkosťou častíc sa zmenšuje účinnosť izolácie extraktívnych látok. Pri ASE najjemnejšej frakcie kôry s veľkosťou častíc < 0,5 mm etanolom pri teplote 140°C bol dosiahnutý najvyšší výťažok extraktívnych látok - v priemere až 18,79 hmot.%. Potvrdilo sa, že vplyvom zvyšujúcej sa teploty extrakcie dochádza k zvyšovaniu účinnosti izolácie extraktívnych látok, nakoľko dochádza k zlepšeniu prieniku rozpúšťadla cez matricu vzorky.

Pri skúmaní vplyvu výberu organických rozpúšťadiel došlo k izolácii odlišných extraktívnych látok. Extrakciou nepolárnym hexánom došlo k oddeleniu mastnej lipofilnej frakcie obsahujúcej predovšetkým vosky, tuky a oleje. Extrakciou polárnym etanolom a n - butanolom sa podarilo izolovať predovšetkým fenolové zložky. Extrakciou hexánom sa identifikovalo celkom 33 zlúčenín, etanolom 12 a n – butanolom 22. Medzi najvýznamnejšie zlúčeniny izolované zo smrekovej kôry patria deriváty kyseliny abietovej a pimárovej. [5-7] V etanolovom extrakte bola preukázaná

prítomnosť najväčšieho množstva kyseliny dehydroabietovej. Metylester kyseliny pimárovej bol identifikovaný len v hexánovom extrakte.

Záver

Na základe experimentálnych meraní a dosiahnutých výsledkov možno vyvodiť nasledovné závery. So znižujúcou sa veľkosťou častíc kôry sa zvyšuje účinnosť izolácie extraktívnych látok. So zvyšujúcou sa extrakčnou teplotou sa zvyšuje výťažok extrakcie. Najvyšší výťažok extraktívnych látok bol dosiahnutý extrakciou častíc kôry s rozmerom < 0,5 mm etanolom - 18,79 hmot.%. Obsah a zastúpenie extraktívnych zlúčenín sa mení v závislosti od použitého extrakčného rozpúšťadla. Polarita rozpúšťadla má vplyv na izoláciu polárnych/nepolárnych zložiek. Izolované zlúčeniny sa vyznačujú protizápalovými, protivírusovými i antioxidačnými účinkami, vďaka čomu majú potenciálne uplatnenie v oblasti medicíny, potravinárstva, kozmetiky či farmakológie. [8-10] Ďalšie zvýšenie účinnosti extrakcie kôry by bolo možné modifikáciou extrakčných podmienok – veľkosť častíc kôry, koncentrácia extrakčných rozpúšťadiel, teplota, tlak, vhodná predúprava vzorky, čas extrakcie, použitie iných rozpúšťadiel (etylacetát, acetón, acetonitril), prípadne zmesí polárnych a nepolárnych rozpúšťadiel.

Poďakovanie

Práca bola realizovaná aj vďaka podpore pre projekt Národné centrum pre výskum a aplikácie obnoviteľných zdrojov energie (ITMS: 26240120016), pre projekt Dobudovanie Národného centra pre výskum a aplikácie obnoviteľných zdrojov energie (ITMS: 26240120028), pre projekt Kompetenčné centrum pre nové materiály, pokročilé technológie a energetiku (ITMS: 26240220073) a pre projekt Univerzitný vedecký park STU Bratislava (ITMS: 26240220084), spolufinancovaných zo zdrojov Európskeho fondu regionálneho rozvoja. Riešenie tejto práce bolo realizované aj vďaka podpore v rámci riešenia projektu APVV 0850-11 a projektu APVV 0393-14, financovaných Agentúrou na podporu výskumu a vývoja (APVV), Slovensko.

Literatúra

[1] Blažej, A.; Šutý, L.; Košík, M.; Krkoška, P.; Golis, E. Chémia dreva. **1975**, 40.
[2] Plaza, M.; Turner, Ch. Trends in Analytical Chemistry. **2015**, 71, 39 - 54.
[3] Sládková, A., Benedeková, M., Stopka, J., Šurina, I., Ház, A., Strižincová, P., Čižová, K., Škulcová, A., Burčová, Z., Kreps, F., Šima, J., Jablonský, M., BioResources, **2016,** 11(4), 9912-9921.
[4] Jablonský, M., Vernarecová, M., Ház, A., Dubínyová, L., Škulcová, A., Sládková, A., Šurina, I. WoodRes., **2015**, 60(4), 583-590.
[5] Sládková, A., Ház, A., Jablonský, M., Škulcová, A., Šurina, I., Kreps, F., Burčová, Z., 6th International Scientific Conference: Renewable Energy Sources **2016**, Tatranské Matliare, SR.
[6] Kreps, F., Burčová, Z., Schmidt, Š., Jablonský, M., Ház, A., Sládková, A., Šurina, I. 6th International Scientific Conference: Renewable Energy Sources, Tatranské Matliare, **2016**, 42-45.
[7] Luthria, D.L. Oil extraction and analysis: Critical Issues and Competitive Studies. **2004**, 288.
[8] Knapp, D. R. Handbook of analytical derivatization reactions. **1979**, 2 - 3.
[9] Coats, H.B.; Wingard, M.R. The Journal Of The American Chemists'Society. **1950**, 27, 93 - 96.
[10] Blažej, A.; Šutý, L. Rastlinné fenolové zlúčeniny. **1973**, 197 – 231.

IDENTIFIKÁCIA LÁTOK EXTRAHOVANÝCH ÚČINKOM MIKROVLNNÉHO ŽIARENIA

Jaroslava Čeriová

Slovenská Technická Univerzita v Bratislave, Fakulta chemickej a potravinárskej technológie, Ústav polymérnych materiálov, Oddelenie chemickej technológie dreva celulózy a papiera, Radlinského 9, 812 37 Bratislava, Slovakia

ceriovaj@gmail.com

Úvod

Potenciál využitia drevnej biomasy ako obnoviteľného zdroja energie je na Slovensku vysoký. Približne 47 % z využiteľného potenciálu biomasy tvorí odpad z drevospracujúceho priemyslu. Najrozšírenejší ihličnan smrek vytvára v drevospracujúcom a papierenskom priemysle značnú hmotu odpadu. Odpadom, ktorý by sme mali začať chápať ako surovinu, sú ihličie, konáre alebo kôra. Spaľovaním nevyužitej drevnej hmoty prichádzame o cenné chemikálie, ktoré sa v dreve nachádzajú. Cieľom je dokázať komplexné využitie materiálu popri energetickom potenciále suroviny. [1,2] Destiláciou alebo extrakciou možno izolovať cenné zlúčeniny z biomasy. Použitie mikrovlnného žiarenia v laboratóriách na extrakciu zložiek z rastlinného materiálu vykazuje vysoký potenciál. Extrakcia podporená účinkom mikrovlnného žiarenia je proces zvýšenia teploty rozpúšťadla, v ktorom je ponorená vzorka, pričom nastáva rozdelenie analytov z matrice vzorky do rozpúšťadla. [3,4] Hlavným rozdielom pri extrakcii pôsobením mikrovlnného žiarenia od ostatných metód je prestup tepla. Kým v konvenčných metódach sa prestup tepla realizuje od stien nádob, v mikrovlnnej extrakcii sa ohrievanie uskutočňuje zvnútra. [3,5]

Experimentálna časť

Materiálom na experimenty bol drevný odpad pozostávajúci zo smrekovej kôry a dreva z píly v Liptovskom Hrádku. Experimenty boli uskutočnené na frakcii s veľkosťou častíc 0,3 mm na základe jej zachovanej štruktúry a homogenity.

Extrakčná metóda bola vykonaná na zariadení ETHOS 1 Microsynth v uzatvorených nádobách pri troch teplotách 60, 80 a 100 °C. Na extrakciu sa použilo prídavné rozpúšťadlo zmes n-hexánu s acetónom v pomere 1:1 (20 ml) a 2 g smrekovej kôry. Vzorka sa pôsobením mikrovlnného žiarenia ohrievala v rozmedzí od 1 do 20 minút.

Pred samotnou analýzou extraktu sme mastné a živičné kyseliny derivatizovali. K surovému zvyšku v banke sme po odparení rozpúšťadla pridali 2 ml zmesi roztoku pyridínu a N,N-dimetylformamid-dimetylacetálu. Roztok bol pripravený v pomere 1:1. Zmes sme zahrievali po dobu 15 minút pri teplote 70 – 75 °C v olejovom kúpeli.

Agilent 7890A plynový chromatograf bol použitý v spojení s Agilent 5975C hmotnostným selektívnym detektorom na analýzu extraktu. Separácia bola vykonaná na HP-5MS kapilárnej kolóne (30 m dĺžka, 250 μm vnútorný priemer 0,25 μm hrúbka filmu). Teplotný program začína na 120 °C, zvýši sa na 300 °C (pri 10 °C/min) a udržiava sa počas 10 minút pri celkovej dĺžke metódy 26 minút. 2 μl každej vzorky sa vstrekuje s héliom ako nosným plynom (režim konštantného prietoku 1 ml/min) za použitia deliaceho pomeru 1:20.

Výsledky a diskusia

Výťažok extraktívnych látok sa počítal pre zvolený čas extrakcie pri teplotách 60, 80 a 100°C. Je známe, že zvyšovanie teploty má pozitívny vplyv na účinnosť extrakcie podporenej

mikrovlnným žiarením. Daný trend narastá so zvyšujúcim sa časom trvania extrakcie. Dosiahnutím doby desaťminútovej extrakcie kôry trend klesá a nastáva pokles účinnosti extrakcie. Pokles nastáva v dôsledku degradácie termolabilných látok a presiahnutím času, ktorý je pre mikrovlnnú extrakciu priaznivý.

Identifikované zlúčeniny smrekovej kôry sa zaraďujú medzi vosky, terpény, živičné a mastné kyseliny. Zlúčenina s názvom methyl dehydroabietate je kvantitatívne najviac zastúpená v extrakte. Methyl dehydroabietate sa v prírode a bežne používa ako zmäkčovadlo. Jej derivát methyl 6-dehydrodehydroabietate naopak nachádza využitie ako lepidlo pri balení potravín. Významným voskom je hexadecanoic acid, methyl ester, ktorý vykazuje antioxidačnú aktivitu. Ďalším identifikovaným voskom so širokým využitím je aj hexanedioic acid, bis(2-ethylhexyl) ester. Využíva sa ako plastifikátor pre PVC a na výrobu fólií pri balení potravín. 9-Octadecenoic acid (Z)-methyl ester je biodegradovateľná zlúčenina s nízkou toxicitou, ktorá sa používa ako rozpúšťadlo pre atramenty, farby, odstraňovač dechtu a v kozmetickom priemysle.

Záver

Smreková kôra predstavuje heterogénny materiál a bohatý zdroj sprievodných látok. Potenciál sa nachádza najmä v možnosti ich využitia v potravinárskom, chemickom a farmaceutickom priemysle. [5-7] Spoľahlivou metódou na získanie látok s vysokou pridanou hodnotou je extrakcia. Zloženie vyextrahovaných látok závisí od voľby rozpúšťadla. Extrakcia podporená mikrovlnným žiarením je na rozdiel od konvenčných extrakčných techník založená na znižovaní času extrakcie a spotreby rozpúšťadla. Nevýhodou je nutnosť začlenenia čistiaceho kroku, teda potreba odfiltrovania vzorky. Extrakcia podporená mikrovlnným žiarením je vďaka kratšiemu času extrakcie a získaniu vyššieho výťažku cieľových analytov považovaná za dôležitú metódu a potenciálnu alternatívu ku konvenčným technikám.

Literatúra

[1] Pepich, Š. *Legislatíva v oblasti biomasy v európskej únii a v slovenskej.* Technický a skúšobný ústav pôdohospodársky. Dostupné na internete: http://old.agroporadenstvo.sk/oze/legislativa/Legislativa_INTERREG.pdf.

[2] Mandal, V.; Mohan, Y.; Hemalatha, S.. Pharmacogn. Rev. 1, **2007**, 7-18.

[3] Sládková, A.; Benedeková, M.; Stopka, J.; Šurina, I.; Ház, A.; Strižincová, P.; Čižová, K.; Škulcová, A.; Burčová, Z.; Kreps, F.; Šima, J., Jablonský, M.; BioResources, **2016,** 11(4), 9912-9921.

[4] Jablonský, M.; Vernarecová, M.; Ház, A.; Dubínyová, L.; Škulcová, A.; Sládková, A.; Šurina, I. Wood Res., **2015**, 60(4), 583-590.

[5] Sládková, A.; Ház, A.; Jablonský, M.; Škulcová, A.; Šurina, I.; Kreps, F.; Burčová, Z., 6th International Scientific Conference: Renewable Energy Sources **2016**, Tatranské Matliare, SR.

[6] Eskilsson, Sparr C.; Bjorklund, E.. J. Chromatogr. A, **2000**, 227-250.

[7] van Lierop, B.; Castle, L.; Feigenbaum, A.; Boenke, A. *Spectra for the Identification of Additives in Food Packaging.* : Springer Netherlands, **1998**. 978-94-011-5222-8.

VONNÉ LÁTKY Z LEVANDULE

Helena Ramajová, Veronika Majová

Slovenská Technická Univerzita v Bratislave, Fakulta chemickej a potravinárskej technológie, Ústav polymérnych materiálov, Oddelenie chemickej technológie dreva celulózy a papiera, Radlinského 9, 812 37 Bratislava

e-mail:helena.ramajova@gmail.com

Úvod

Lavandula pochádza z latinského slova „lavare“, čo znamená umývať sa. Na svete existuje viacero druhov tejto rastliny a každá z nich má špecifické črty. V rámci rodu Levanduľa (lat. Lavandula) je známych približne 32 druhov levandúľ. U nás je najbežnejším druhom *Lavandula angustifolia*. Hlavnou účinnou látkou levandule je levanduľový esenciálny olej. Levanduľa má veľmi široké využitie nielen v medicíne, farmácii a parfumérii, ale aj v aromaterapii. Základný účinok levanduľového esenciálneho oleja je antidepresívny, analgetický, antiseptický, hojivý. Levanduľa obsahuje rôzne extraktívne látky, ktoré sa získavajú extrakciou pomocou hydrodestilácie, extrakciou pomocou destilácie vodnou parou, extrakciou pomocou zrýchlenej destilácie extrakčným rozpúšťadlom, Soxhletovou extrakcioi, fluidnou extrakciou superkritickým oxidom uhličitým, zrýchlenou extrakciou rozpúšťadlom (ASE) a ďalšími metódami.

Experimentálna časť

Na extrakciu boli použité vzorky sypaných kvetov z Levandule úzkolistej *(Lavandula angustifolia Mill.)*, ktorá pochádzala zo spoločnosti Juvamed s.r.o sídliacej v Rimavskej Sobote. Extrakcia bola opakovane vykonaná viacerými metódami – Soxhletovou extrakciou, extrakciou pomocou destilácie vodnou parou a zrýchlenou extrakciou rozpúšťadlom (ASE). Pri zrýchlenej extrakcii rozpúšťadlom boli použité dva rôzne rozpúšťadlá – butanol a dichlórmetán. Pri každom opakovanom pokuse bola najprv navážená vzduchosuchá vzorka a následne vypočítaný obsah sušiny. Teplota extrakcie pri destilácii vodnou parou bola 100 stupňov Celzia, dĺžka extrakcie 90 minút a rozpúšťadlom bola voda. Pri zrýchlenej extrakcii rozpúšťadlom pri oboch použitých rozpúšťadlách bola extrakčná teplota 120 stupňov Celzia a čas extrakcie 18 min. Pri Soxhletovej extrakcii bola teplota extrakcie 117,7 stupňov Celzia. Následne boli porovnané výťažky z jednotlivých extrakcií a stanovený obsah zložiek v extraktoch a ich porovnanie pomocou GCMS analýzy. Pomocou HPLC-UV analýzy bol stanovený obsah tokoferolov v extraktoch.

Výsledky a diskusia

Pri extrakcii z levanduľových kvetov rôznymi metódami (Soxhletovej extrakcie, extrakcie pomocou destilácie vodnou parou a zrýchlenej extrakcie rozpúšťadlom) sme získali výťažky v rozmedzí od 1,40% do 20,52%.Pri Soxhletovej extrakcii butanolom bol dosiahnutý najvyšší výťažok 20,52%. Porovnaním priemerného výťažku 20,01% zo Soxhletovej extrakcie s priemerným výťažkom extrakciou metódou ASE butanolom, kde bola hodnota výťažku 7,12%, sme skonštatovali, že účinnosť extrakcie Soxhletovou metódou bola približne 2,8 – 3 krát vyššia. Pri extrakcii pomocou

destilácie vodnou parou bola účinnosť v porovnaní s metódami ASE a Soxhletovou extrakciou výrazne nižšia, keďže bol dosiahnutý výťažok 1,40%, čo zodpovedá najnižšej hodnote výťažku nášho experimentu. Zároveň sme zistili, že tento výsledok je v zhode s odbornou literatúrou, kde sa priemerná hodnota výťažkov pri destilácii vodnou parou pohybuje v rozmedzí 0,5 – 6,8% . Pomocou GCMS analýzy boli identifikované najzastúpenejšie látky z extraktov. Pomocou HPLC – UV analýzy sme zisťovali obsah tokoferolov v extraktoch. Obsah tokoferolov v jednotlivých vzorkách sa pohybuje od stopových množstiev až k 2688,4 mg kg-1. Najvyšší obsah tokoferolov bol zistený vo vzorke oleja získaného extrakciou pomocou destilácie vodnou parou, konkrétne beta-tokotrienolu. Vo všetkých štyroch vzorkách sú najviac zastúpené beta-tokoferoly a naopak len stopové množstvá alfa-tokoferolov.

Záver

V práci sme sa zaoberali rôznymi metódami získavania vonných extraktívnych látok z levandule, menovite Soxhletovou extrakciou, extrakciou ASE butanolom, ASE dichlórmetánom a extrakciou za pomoci destilácie vodnou parou a sledovali sme, ako sa mení výťažok pri jednotlivých metódach extrakcie. Pri Soxhletovej extrakcii bol dosiahnutý priemerný výťažok 20,01, čo je najvyšší dosiahnutý výťažok. Extrakciou pomocou destilácie vodnou parou sme získali výťažok 1,40%, čo zodpovedá najnižšiemu dosiahnutému výťažku. Rozličnosti sme pozorovali aj porovnaním použitých rozpúšťadiel pri ASE extrakcii. Priemerný výťažok pri ASE extrakcii butanolom bol 7,12% a pri ASE dichlórmetánom 7,84%. Porovnaním týchto výťažkov vyplynulo, že extrakcia ASE dichlórmetánom je účinnejšia. Keďže boli pri oboch rozpúšťadlách dodržané rovnaké podmienky, vyvodili sme záver, že dichlórmetán je účinnejšie extrahovadlo ako butanol. Rozdiely vo výťažkoch súvisia s faktom, že rozpúšťadlá pracujú na rôznom princípe polarity, keďže butanol sa radí medzi polárne rozpúšťadlá a dichlórmetán medzi nepolárne. V práci sme sledovali aj obsah α,β,γ,δ-tokoferolov pomocou HPLC-UV analýzy. Najvyšší obsah sme zistili v extraktoch získaných z extrakcie pomocou destilácie vodnou parou, pričom najviac zastúpené boli β- tokoferoly. Pomocou GCMS analýzy sme identifikovali jednotlivé zlúčeniny zo vzoriek získaných rôznymi typmi extrakcie. Najčastejšie sa vyskytujúcimi zlúčeninami bol 1,8- cineol, linalol a kumarín.

Poďakovanie

Táto práca bola preto realizovaná aj vďaka podpore pre projekt „Národné centrum pre výskum a aplikácie obnoviteľných zdrojov energie“ (ITMS kód projektu: 26240120016), a pre projekt „Dobudovanie Národného centra pre výskum a aplikácie obnoviteľných zdrojov energie“ (ITMS kód projektu: 26240120028), a pre projekt „Kompetenčné centrum pre nové materiály, pokročilé technológie a energetiku“ (ITMS kód projektu: 26240220073), spolufinancovaných zo zdrojov Európskeho fondu regionálneho rozvoja.

Použitá literatúra

1. PORTO, C. DA DECORTI, D. KIKIC I. Flavour compounds of Lavandula angustifolia L. to use in food manufacturing: Comparison of three different extraction methods. In Food Chemistry. 2008. 1072-1078.
2. PÉRINO-ISSARTIER, S. GINIESA, C. CRAVOTTOB, G. CHEMATA, F. A comparison of essential oils obtained from lavandin via different extraction processes: Ultrasound, microwave, turbohydrodistillation, steam and hydrodistillation. In: Journal of Chromatography A. 2013. 41– 47.
3. KAMALI, H. AMIMOGHADAMFAROUJ, N. NEMATOLLAHI, A. Optimization of variables for pressurized fluid extraction of essential oil from Lavandula angustifolia using Box-Behnken design. In: Journal of Chromatography A.. 2013.

STANOVOVANIE PENTÓZANOV V EXTRAKTOCH

Filip Hajdu

Fakulta chemickej a potravinárskej technológie STU, Ústav polymérnych materiálov, Radlinského 9, 812 37 Bratislava
filiphajdu@gmail.com

Úvod

Najrozšírenejšia ihličnatá drevina na území Slovenskej republiky je Smrek obyčajný (*Picea abies*). Jeho zastúpenie v našich lesoch je 23,7%. Keďže kôra smreku predstavuje značný odpad v drevárskom a celulózo-papierenskom priemysle používa sa zväčša ako výhrevný materiál. V mojej práci som sa venoval práve stanovovaniu extraktívnych látok, predovšetkým stanovovaniu pentózanov. Na izolovanie týchto látok je možné použiť viacero spôsobov extrakcie, ktoré sa líšia hlavne metódou extrakcie. Príkladom sú extrakcie v Soxhletovom extraktore, Soxtecova extrakcia, zrýchlená extrakcia rozpúšťadlom (Accelerated solvent extraction – ASE), extrakcia podporená ultrazvukom a extrakcia podporená mikrovlnným žiarením (microwave-assisted extraction − MAE) [1].

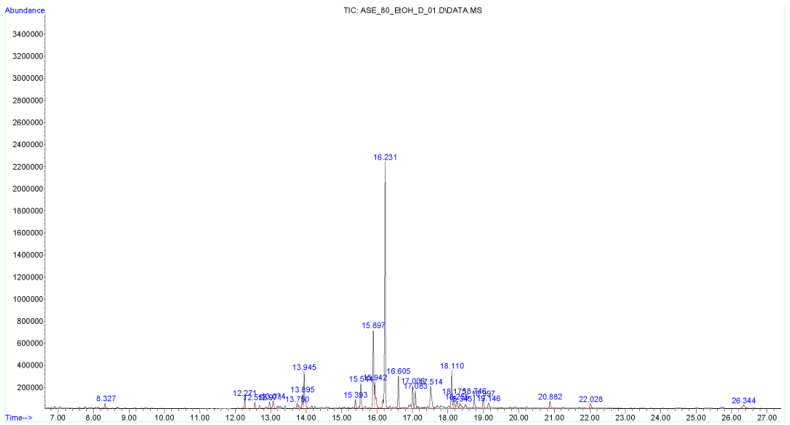
Experimentálna časť

Ako vhodnú metódu na izoláciu extraktívnych látok zo smrekovej kôry som si zvolil extrakčnú metódu ASE, ktorá ovplyvňuje rozpustnosť a narušenie povrchovej rovnováhy zvýšenou teplotou a tlakom. Táto metóda sa uskutočňuje v rozsahu teplôt od 50°C do 200°C a tlaku približne 20,7 MPa. V mojom meraní som použil teploty 80°C a 120°C [2].

Na stanovenie pentózanov som si zvolil novú metódu podľa normy T223 cm-10. Pentózany v extraktoch som po derivatizácií nechal destilovať s 3,85N kyselinou chlorovodíkovou na furfural, ktorý som stanovil kolorimetricky s reagentom a detegoval som jeho absorbanciu pri vlnovej dĺžke 630 nm.

Identifikácia extraktívnych zlúčenín bola realizovaná pomocou metódy GC/MS na zariadení Agilent Technologies, model 7890A. Na analýzu vzorky som použil dva detektory. Ako výstup som dostal spektrum látok s definovanou mólovou hmotnosťou, ktoré sa s najväčšou pravdepodobnosťou nachádzajú v danom extrakte.

Výsledky



Obr.1 Pyrogram extraktívnych látok v etanole pri teplote 80°C

Vo vzniknutej vzorke po derivatizácií boli ďalej pomocou GC/MS analýzy identifikované hlavne metylestery kyselín: hexadekánovej, oktadekánovej a zanedbateľné množstvá iných látok. Získané hmotnostné spektrá boli identifikované v počítači porovnaním so spektrom referenčného materiálu pomocou elektronických databáz Wiley a NIST. Získané výsledky prinášajú informácie o účinku katalyzátorov na tvorbu jednotlivých produktov rozkladu.

Záver

Cieľom mojej práce bolo izolovať a identifikovať extraktívne látky z frakcie smrekovej kôry o veľkosti 0,3 mm a detegovať pentózany vo vzorkách. Izoláciu som uskutočnil pomocou ASE metódy pri dvoch polárnych rozpúšťadlách pri dvoch rozdielnych teplotách. Následne som látky detegoval pomocou GC/MS. Smreková kôra je bohatý zdroj extraktívnych látok. Medzi ne zaraďujeme rôzne alifatické a aromatické uhľovodíky, prchavé kyseliny, éterické alebo mastné oleje, smoly, tuky, fytosteroly, prírodné farbivá, triesloviny, glykozidy, proteíny, polysacharidy, kaučuk a soli organických kyselín. Detegované a izolované extraktívne látky z kôry môžu mať využitie v oblasti medicíny, chemického a farmaceutického priemyslu, pretože niektoré z týchto látok vykazujú antioxidačný a protirakovinový účinok [3,4].

Poďakovanie

Práca bola realizovaná aj vďaka podpore Agentúry na podporu výskumu a vývoja na základe zmlúv č. APVV 0850-11, APVV 0393-14 a APVV-15-0460, a Grantovej schéme STU na podporu excelentných tímov mladých výskumníkov zmluvy č. 1663, 1601.

Literatúra

[1] Sládková, A., Benedeková, M., Stopka, J., Šurina, I., Ház, A., Strižincová, P., Čižová, K., Škulcová, A., Burčová, Z., Kreps, F., Šima, J., Jablonský, M., BioResources, **2016,** 11(4)**,** 9912-9921.
[2] Jablonský, M., Vernarecová, M., Ház, A., Dubínyová, L., Škulcová, A., Sládková, A., Šurina, I. Wood Res.**, 2015**, 60(4), 583-590.
[3] Sládková, A., Ház, A., Jablonský, M., Škulcová, A., Šurina, I., Kreps, F., Burčová, Z., 6th International Scientific Conference: Renewable Energy Sources **2016**, Tatranské Matliare, SR.
[4] Kreps, F., Burčová, Z., Schmidt, Š., Jablonský, M., Ház, A., Sládková, A., Šurina, I. 6th International Scientific Conference: Renewable Energy Sources, Tatranské Matliare, **2016**, 42-45.

Ekonomika a manažment

FLUKTUÁCIA ZAMESTNANCOV V OBCHODNÝCH REŤAZCOCH

Mária Mičíková, Attila Múčka

Slovenská technická univerzita v Bratislave, Fakulta chemickej a potravinárskej technológie, Radlinského 9, 812 37 Bratislava

maria.micikova@zoznam.sk, dexter488@azet.sk

Úvod:

Fluktuáciu možno definovať ako zámerný odchod zamestnanca z organizácie alebo ako mobilitu zamestnancov so zámenou pracovného miesta. Príčiny môžu byť rôzne, napr. osobné, organizačné, rodinné alebo finančné. Fluktuácia má negatívne aj pozitívne vplyvy na podnik. Strata zaškolených pracovníkov, možnosť úniku obchodného tajomstva s odchodom zamestnanca, zvýšené náklady (výber a zapracovanie nového zamestnanca), demotivácia a vyššia neistota súčasných zamestnancov sú negatívne javy, pričom príliv nových skúseností a názorov, redukcia neefektívnych zamestnancov a ľudí, ktorí nezapadajú do tímovej kultúry sú pozitíva fluktuácie.

Experimentálna časť:

Porovnávali sme fluktuáciu vo dvoch obchodných reťazcoch. Údaje, s ktorými pracujeme sú skutočné, ale firmy nechcú byť menované, preto ich nazveme ako firma A a firma B. Cieľom našej práce je porovnať dve konkurenčné firmy z rovnakého odvetvia, resp. charakterizovať ich prostredníctvom fluktuácie. Následne sme hľadali príčiny odchodu zamestnancov z podniku.

Výsledky a diskusia:

Po spracovaní údajov sme zistili fluktuáciu pre jednotlivé firmy (firma A 46,58%, firma B 22,42%). Dôvody odchodu zo zamestnania boli rôzne, ale najčastejšími príčinami sú nespokojnosť zamestnanca, nespokojnosť klienta, zamestnanec nenastúpil do práce, osobné dôvody. Veľký rozdiel vo fluktuácii medzi firmami naznačuje aj fakt, že firma B má lepšie pracovné a mzdové podmienky.

Záver:

Zistili sme, že síce firmy pôsobia v rovnakej oblasti, napriek tomu sú hodnoty nami sledované veľmi odlišné. Je to dôsledok odlišného prístupu k zamestnancom. Na základe

niektorých štúdií sa určila zdravá miera fluktuácie 10%. V nami sledovaných firmách táto hodnota je výrazne väčšia, čo môže naznačiť aj náročnosť pracovnej náplne v danom odvetví.

Literatúra:

[1] Kravčáková, G. 2014: Manažment ľudských zdrojov. UPJŠ v Košiciach, kapitola 8.6, s.125, ISBN 978-80-8152-219-2.

[2] http://www.simpletalent.sk/trendy/zdrava-fluktuacia-kolko-je-prilis-kolko-primalo

BENCHMARKING AKO NÁSTROJ RASTU EFEKTÍVNOSTI STUPAVAR S.R.O.

Bc. Erika Marenčáková

Slovenská technická univerzita v Bratislave, Fakulta chemickej a potravinárskej technológie, Radlinského 9, 812 37 Bratislava

erika.marencakova@gmail.com

ÚVOD

Práca prezentuje hodnotenie finančnej pozície vybraného potravinárskeho podniku v priestore. Je rozdelená do dvoch hlavných častí. Prvá časť je teoretická, obsahuje problematiku benchmarkingu ako efektívneho nástroja finančnej analýz. Druhá časť je praktická, kde je spracovaná finančná analýza s využitím pomerových ukazovateľov, analýzy marketingového mixu a SWOT analýzy Stupavar, s.r.o. a porovnanie jeho finančných ukazovateľov s ukazovateľmi najbližšieho konkurenta. Hlavným cieľom práce bolo navrhnúť riešenia na zlepšenie finančného stavu pivovaru Stupavar s.r.o.. Na základe hlavného cieľa sú stanovené čiastkové ciele, ktoré ho môžu naplniť. Čiastkové ciele sú finančná analýza pomocou pomerových ukazovateľov, porovnanie vybraných podnikov na základe finančnej analýzy, stanovenie ratingu podľa vybraných kritérií, marketingový mix a SWOT analýza.

EXPERIMENTÁLNA ČASŤ

V praktickej časti sa práca zaoberá jednotlivými spracovanými analýzami, t.j. finančná analýza pomocou pomerových ukazovateľov, marketingový mix, SWOT analýza. Taktiež sa zaoberá charakteristikou pivovaru Stupavar s.r.o. a jeho konkurenta.

VÝSLEDKY

Záverečná časť sa zaoberá návrhmi na zlepšenie finančného stavu podniku. Návrhy boli spracované na základe výsledkov z analýz podniku Stupavar s.r.o. a jeho konkurencie. Benchmarking dovolil zistiť rezervy rastu efektívnosti analyzovaného podniku. Najlepšie vyčísliteľné hodnoty vo výkonnosti oboch podnikov nám poskytla finančná analýza pomocou pomerových ukazovateľov. Aj keď podnik Stupavar s.r.o. dosahuje lepšie výsledky ako jeho konkurent, finančná analýza odhalila priestor k možnému ďalšiemu zlepšeniu. Na to, aby sme navrhli ďalšie možné riešenia pre podnik Stupavar s.r.o., bol zvolený bodovací systém jednotlivých vybraných oblastí (propagácia piva, šírka sortimentu, dostupnosť produktov,...). V hodnotení rozdielov vo vybraných oblastiach podnik Stupavar s.r.o. dosahuje lepšie výsledky ako jeho konkurent.

ZÁVER

Úlohou práce bolo zhodnotiť výsledky jednotlivých pomerových ukazovateľov a benchmarkingu, následné návrhy konkrétnych odporúčaní pre daný podnik. Hlavným cieľom bolo navrhnúť riešenia na zlepšenie finančnej situácie podniku Stupavar s.r.o.. Hlavný cieľ sme

dosiahli pomocou čiastkových cieľov, ktoré boli vytýčene v úvode práce. Navrhnuté riešenia pre podnik Stupavar s.r.o., ktoré sú definované vo výsledkoch, vyplynuli z porovnania vlastných výkonov a procesov s výkonmi a procesmi konkurenčného podniku.

LITERATÚRA

ALEXY, J.: Finančná a ekonomická analýza. Bratislava: Vydavateľstvo IRIS, **2005.** 121 s. ISBN 80-89018-90-4

BONDAREVA, I.: Finančná analýza v kontexte udržateľného rozvoja podnikateľského subjektu. Bratislava: STATIS Bratislava, **2013.** 125 s. ISBN 978-80-85659-75-7

BONDAREVA, I. a i.: Podnikové financie – zbierka príkladov. Bratislava: Nakladateľstvo STU, **2013.** 117 s. ISBN 978-80-227-3281-9

CAMP, R. C.: Business Process Benchmarking. Finding and Implementation Best Practices. Milwaukee, ASQC Quality Press **1995**, 464 s.

JETMAROVÁ, B.: Benchmarking – Methods of raising company efficiency by learning from the Best-in-class. E+M: ekonomics and Managment, **2011**, Vol. 14, No. 1. 96 s. ISSN 1212-3609

JIRÁSEK, J. A.: Benchmarking a konkurenční zpravodajství. Soumeření pro soupeření. Praha: Profess Consulting, s.r.o., **2007**. 120 s. ISBN 978-80-7259-051-3

KISLINGEROVÁ, E. a i.: Manažerské finance. 1. vyd. Praha: C.H.Beck, **2004.** 714 s. ISBN 80-7179-802-9

KISLINGEROVÁ, E.: Finanční analýza – krok za krokem, Vydavateľstvo: C. H. Beck, 137 s., **2008**. ISBN 80-7179-321-3

KOTLER, P., KELLER, K. L.: Marketing managment. 12. vyd. Praha: Grada Publishing a.s., **2007**. 788 s. ISBN 978-80-247-1359-5

NENÁDAL, J.: Měření v systémech managmentu jakosti. 2. vyd. Praha: Managment Press, **2004**. 335 s. ISBN 80-7261-110-0

NENÁDAL, J., VYKYDAL, D., HALFAROVÁ, P.: Benchmarking: mýty a skutečnost: model efektívního učení sa a zlepšováni. 1. vyd. Praha: Managment Press, **2011.** ISBN 978-80-7261-224-6

FINANČNÁ STABILITA AKO DÔLEŽITÝ FAKTOR INVESTIČNÉHO ROZVOJA PODNIKU

Jozef Staruch

Slovenská technická univerzita v Bratislave, Fakulta chemickej a potravinárskej technológie, Radlinského 9, 812 37 Bratislava

jozefstaruch@gmail.com

ÚVOD

Pod veľkým tlakom svetovej globalizácie je potrebné poukázať na nutnosť inovovania v podnikateľskom prostredí. Práca predstavuje vplyv investičného rozvoja na konkurencieschopnosť podniku a následne poukazuje na nutnosť zachovania finančnej stability podniku pri týchto činnostiach. Prvá časť predstavuje teóriu inovácií a možnosti ich financovania. Druhá časť je zameraná na praktické demonštrovanie, pričom ako nástroj nám poslúžili jednotlivé druhy analýz. Rozborom jednotlivých ukazovateľov výkazu ziskov a strát sa zistil vývoj ukazovateľov za posledné roky. Hodnotením finančných možností podniku na realizáciu investičného projektu bol zistený typ finančnej situácie podniku a inovačného potenciálu. Hlavným cieľom tejto práce je poukázať na dôležitosť finančnej stability podniku pri investičných činnostiach.

EXPERIMENTÁLNA ČASŤ

Zachytáva vývoj jednotlivých ukazovateľov ako tržby z predaja, pridanú hodnotu a výsledok hospodárenia spoločnosti od roku 2009 až po rok 2015. Po preskúmaní a následnom priblížení daného investičného projektu sa rozobrali možnosti financovania. Výsledná suma predstavovala čiastku, ktorej financovanie bolo potrebné určiť na základe vybraných analýz. Pre hodnotenie finančných možností potrebných na realizáciu investičného projektu boli použité reálne údaje spoločnosti zverejnené na internetovom portáli a následným dosadením hodnôt do matematických modelov sa získali dve trojrozmerné funkcie.

VÝSLEDKY

Prvá funkcia definovala typ finančnej stability teda či je podnik schopný vykryť daný projekt z vlastných finančných zdrojov alebo na to potrebuje aj dlhodobé a krátkodobé záväzky. Výpočtom a následným dosadením sa zistilo, že spoločnosť je definovaná funkciou FX={0;1;1}, čo predstavuje normálnu finančnú stabilitu a zdrojmi krytia zásob sú vlastné zdroje a dlhodobé záväzky. Druhá funkcia priblížila typ inovačného potenciálu. Ten udáva potrebu využitia cudzieho kapitálu pre daný investičný projekt. Po detailnom vypracovaní vyššie uvedených postupov sa zistilo, že v danej spoločnosti prevláda normálna finančná stabilita znamenajúca, že zásoby sú kryté vlastnými zdrojmi a dlhodobými záväzkami. V prípade realizácie inovačného zámeru výpočet určil funkciu v tvare FX^i ={0;0;1} čo značí potrebu využitia adaptívnej politiky a teda financovanie musí byť podporené z cudzích zdrojov.

ZÁVER

Úlohou práce bolo poukázať na dôležitosť finančnej stability pri realizácií investičných projektov. Zistilo sa, že normálna finančná stabilita predstavuje pre investičný projekt postačujúce prostredie. V prípade ak by podnik chcel zvýšiť finančnú stabilitu z normálnej na absolútnu, musel by zvýšiť množstvo vlastných finančných zdrojov a teda nájsť nových investorov na podporu podniku.

LITERATÚRA

BONDAREVA, I.: Finančná analýza v kontexte udržateľného rozvoja podnikateľského subjektu, Vydavateľstvo STATIS, Bratislava, str. 103-113, 2013.

MOLNÁR, P.: Inovation management, Vydavateľstvo EKONÓM, Bratislava, 2007.

ŠIMKOVÁ, H.: Inovačný potenciál podniku - oblasť stratégia. Národná a regionálna ekonomika č. 1, zv. VI, str. 400-403, 2007.

SPIŠÁKOVÁ, E.: Typy inovácií a ich zavádzanie v podnikoch. Transfer inovácii 11/2008, str. 222-225, 2008.

BONDAREVA, I. – TOMČÍK, R. 2013. Porovnanie ekonomického rastu rozvoja slovenskej republiky a českej republiky na základe indexu globálnej konkurencieschopnosti s. 2 – 8.

BONDAREVA, I. – TOMČÍK, R. 2014. OS crowdfunding – nový spôsob financovania inovačných projektov. MANEKO Bratislava 2014. s. 1 – 4. ISSN 1337-9488

WORLD ECONOMIC FORUM The Global Competitiveness Report 2015-2016. 2016. [cit. 2016-04-05]. Dostupné na WWW: <http://ix.sk/ZMBIg>.

WORLD ECONOMIC FORUM The Global Competitiveness Report 2014-2015. 2015. [cit. 2016-04-05]. Dostupné na WWW: <http://ix.sk/JSHO3>.

BALOG M. a kolektív 2013. Inovatívne Slovensko – východiska a výzvy, Slovenská inovačná a energetická agentúra, Bratislava 2013. ISBN 978-80-88823-58-2

http://www.euroekonom.sk/financie/financie-a-podnik/financne-zdroje-podniku/#comments

http://www.nhfond.sk/fondy-rizikoveho-kapitalu/

https://finstat.sk

Interné dokumenty spoločnosti BIONT a.s..

ELEKTRONICKÝ OBCHOD AKO FENOMÉN MODERNEJ DOBY

Bc. Terézia Setnická, Bc. Barbora Hodúrová

Fakulta chemickej a potravinárskej technológie, STU v Bratislave

terezasetnicka@gmail.com, hodurovab@gmail.com

Úvod

Digitálna revolúcia zásadne mení naše chápanie priestoru, času a hmoty. Podnik nemusí zaberať príliš veľký priestor, môže mať virtuálny charakter a byť kdekoľvek. Správy je možné prijímať a odosielať súčasne. Veci ako knihy, hudba a filmy je možné posielať nie len v hmotnej forme, ale i v podobe „bajtov".
Aj keď je tradičný spôsob predaja v „kamenných" obchodoch stále často využívaný, táto práca je venovaná elektronickému nakupovaniu, pretože elektronický predaj stále rastie.
Rozvoj informačných technológií má vo veľkej miere vplyv na našu spoločnosť a ekonomiku. Žijeme vo veku komunikácie prostredníctvom počítačových sietí, z ktorých najväčšou a najpoužívanejšou je Internet. Spotrebitelia aj podnikatelia začínajú rozoznávať výhody z využívania nových sieťovo podporovaných služieb, porovnávania cien, a tým aj lepšie ovplyvňovanie trhu.

Experimentálna časť

Hlavným cieľom tejto práce bol konkrétny výskum zameraný na to, ako internetový nákup vnímajú používatelia internetu, aké skúsenosti s on-line nákupmi majú zákazníci elektronických obchodov, čo považujú za jeho najväčšie prednosti a čo za negatíva.
Objektom konkrétneho praktického skúmania boli skúsenosti reálnych zákazníkov nakupujúcich v rôznych internetových obchodoch. Výskum bol uskutočnený prostredníctvom internetu formou ankety.

Výsledky

Z výsledkov prieskumu je zrejmé, že i keď väčšina respondentov nakupuje častejšie v kamenných obchodoch, on-line nakupovanie sa stáva stále viac obľúbeným.
Najčastejšie nakupovaným tovarom cez internet bolo oblečenie, nasledované knihami a elektronikou. Zároveň však tovarom, ktorý by si respondenti nikdy cez internet nekúpili bolo oblečenie spolu s obuvou. V tejto kategórií tiež respondenti uviedli, že by si nekúpili živé zviera alebo lieky. Iní sa nevedeli vyjadriť.
Frekvencia on-line nakupovania sa pohybuje medzi jedným nákupom za jeden až tri mesiace.
Najznámejší a súčasne najpoužívanejší internetový obchod je medzi respondentmi ebay.com, čo je v protiklade s tým, že respondenti uviedli ako najviac používané slovenské e-shopy.
Medzi informačné zdroje, podľa ktorých sa respondenti rozhodnú, v ktorom internetovom obchode budú nakupovať patria webové stránky samotných internetových obchodov, rady priateľov a známych, ale i webové stránky porovnávajúce internetové obchody.
Rozhodujúcim kritériom pri výbere e-shopu je cena ponúkaného tovaru, súčasne ako povesť a spoľahlivosť obchodu.

Najvyužívanejší spôsob platenia je dobierka a spôsob doručenia kuriérom.
Až 57% opýtaných nemá skúsenosť s reklamovaním tovaru kúpeného elektronicky. 42% má pozitívnu skúsenosť, a len 1% má negatívnu skúsenosť s reklamáciu.

Záver

Z prieskumu je zrejmé, že ľudia používajúci internet často využívajú aj elektronické obchody. Nakupujú z pohodlia domova, čím sa vyhnú čakaniu v dlhých radoch pri pokladniach. Predávaným tovarom je rôzny sortiment od kníh a CD, cez elektroniku, až po darčekové pobyty.
Pred pár rokmi sa zdalo, že on-line predaj nemôže existovať sám, ale len ako súčasť, či výhoda už existujúceho tradičného obchodu. Dnes je už bežné, že internetové obchody nemusia mať svoju „kamennú" predajňu a tým znižujú svoje existenčné náklady, čo má vplyv na výslednú cenu ponúkaného tovaru. Spotrebitelia si môžu zistiť, čo momentálne „letí", môžu získavať automatické odporúčania, vychádzajúce z ich minulých nákupov, z profilu ich záujmov, alebo z toho, čo si objednali iní zákazníci s podobným nákupným profilom. Ceny sú obvykle nižšie ako v kníhkupectvách a hudobných obchodoch, pretože on-line obchod nemá veľké skladové zásoby a neprenajíma si maloobchodné priestory. O produktoch sú zverejnené podrobné informácie, s cenou poštovného, pokiaľ si zákazník tovar osobne nepríde vyzdvihnúť.

Literatúra

[1] DELINA, R. – VAJDA, V. 2008. *Teória a prax elektronického obchodovania*. Košice: EKONOMICKÁ FAKULTA TU V KOŠICIACH 2008. ISBN 978-80-969953-3-2

[2] KOTLER, P. – WONG, V. – SAUNDERS, J. – ARMSTRONG, G. 2007. *Moderní marketing*. Praha: GRADA PUBLISHING 2007. ISBN 978-80-247-1545-2

[3] SAEC. 2013. *Internetový predaj v roku 2013* [cit. 2016–10-20]. Dostupné na internete: *http://www.bezpecnynakup.sk/press.aspx*

[4] SAEC. 2013. *Internetový predaj v roku 2014* [cit. 2016–10-20]. Dostupné na internete: *http://www.bezpecnynakup.sk/press.aspx*

[5] SLOVENSKÁ ASOCIÁCIA PRE ELEKTRONICKÝ OBCHOD [cit. 2016–10-20] Dostupné na internete: *http://www.saec.sk/ciele.asp*

SLOVENSKO VRCHOLOM EURÓPY?

Daniel Kováč, Vladimír Kliman

Slovenská technická univerzita v Bratislave, Fakulta chemickej a potravinárskej technológie, Ústav manažmentu FCHPT STU, Radlinského 9, 812 37 Bratislava

Eldanielo.kov@gmail.com , *thevlk3@gmail.com*

Úvod

Kvalita podnikateľského prostredia je problematika, ktorá je pre každého z nás o mnoho dôležitejšia ako na prvý pohľad možno pôsobí. Kvalitné podnikateľské prostredie predstavuje v súčasnej dobe základ dlhodobého rozvoja podnikateľskej činnosti, prosperity štátu, ale aj kvality života v štáte.

Touto prácou slúži ako prehľad problematiky kvality podnikateľského prostredia. Náš cieľ, ktorý sme si vytýčil pri tvorení práce je: „charakterizovať stav podnikateľského prostredia v podmienkach SR a posúdiť jeho slabé stránky, porovnať ich s vyspelými krajinami a navrhnúť možné riešenia na ich zlepšenie".

V prezentácii rozoberieme hodnotenie Slovenska v rámci indexu globálnej konkurencieschopnosti v roku 2016 - 2017. Poukážeme na momentálne postavenie v rebríčku. Pomenujem slabé stránky Slovenského podnikateľského prostredia a porovnáme ich s vyspelými krajinami. Na záver si rozoberieme detailnejšie inštitúcie a kvalitu školstva ako výrazné problémy Slovenského podnikateľského prostredia a predostrieme riešenie na zlepšenie tejto situácie.

Veríme, že Vám zaujímavou formou ukážeme dôležitosť tejto témy, ako aj progresívne riešenia, ktoré by Slovensko posunulo na popredné miesta vo svete.

Experimentálna časť

Cieľom experimentálnej časti je rozpracovať slabé stránky podnikateľského prostredia v SR a to inštitúcie a školstvo. Na základe našich pracovných skúsenosti, ale aj dlhodobým sledovaním diania v tomto sektore navrhneme viacero opatrení, ktoré sú nevyhnutné k úspešnému riešeniu stagnujúcej prosperity krajiny.

Najprv rozoberieme prečo sa SR nachádza na tom ktorom mieste v indexe globálnej konkurencieschopnosti. Potom poukážeme na aktuálny stav inštitúcii a predstavíme návrhy na ich zlepšenie. Na záver sa budeme venovať kvalite Školstva ako kľúču k dlhodobo udržateľnému rozvoju krajiny.

Výsledky a diskusia

Konkurencieschopnosť krajiny určuje jej schopnosť dlhodobo sa adaptovať na zmeny vo svete a zabezpečovať svojím obyvateľom kvalitné prostredie na sebarealizáciu a život. Kvalitné podnikateľské prostredie vplýva ako na celkový chod danej krajiny, tak aj na udržanie štandardov, ktoré ľudia považujú za potrebné.

Zefektívnenie inštitúcii ako zdroja najväčšej nekvality podnikateľského prostredia na Slovensku, je kritické pre samostatnosť Slovenska. Ak chceme byť samostatnou krajinou a prosperovať mali by sme sa sústrediť na export, avšak podporovať hlavne firmy, ktoré sú založené na Slovensku. Kvalitné inštitúcie, ktoré podporujú začínajúcich podnikateľov sú nutnosťou na vybudovanie si diverzifikovaného zdroja zisku krajiny.

Nadmerné zaťaženie podnikov byrokraciou ako aj neustálym obmieňaním zákonov je nie len náročné na finančnú stránku, no predovšetkým na tú časovú. Táto časť nám poukazuje na to ako je

dôležité pripravovať jednotlivé zákony s rozumom, no hlavne sa pri ich tvorbe pozerať na dlhšie, ako len na volebné obdobie.

Školstvo je cestou ako vytvoriť prosperujúci štát. Vychovávanie mladých ľudí priamo v spojení s podnikateľským prostredím, rozvíjanie líderských zručností v nich, či ich prepájanie s globálnym svetom zabezpečí dostatok kvalifikovanej pracovnej sily, s ktorou štát priláka nie len nových investorov no hlavne pripraví prívetivé prostredie pre tých domácich.

Záver

Cieľom tejto práce je poukázať na to, čo sú hlavné príčiny nekvality podnikateľského prostredia na Slovensku. Naším hlavným cieľom bolo navrhnúť opatrenia ako zvrátiť tento stagnujúci stav a dostať Slovensko na popredné miesta medzi vyspelými krajinami.

Na dosiahnutie cieľov sme využili viacero metód. V prvom rade išlo o dôkladnú analýzu globálneho indexu konkurencieschopnosti z rokov 2016/2017. Ďalšou metódou bol sociologický prieskum na základe rozhovorov s ľuďmi z podnikateľského prostredia.

Cieľ práce bol splnený. pomocou spomenutých metód sme vypracovali analýzu kvality podnikateľského prostredia a hlbšie rozobrali oblasť inštitúcie a vzdelanie. Zároveň sme vypracovali viacero návrhov zlepšenia.

Kvalita podnikateľského prostredia je kľúčová pre kapitalistický svet, ktorý je prepojený globalizáciou a teda jeho celková kvalita ovplyvňuje prosperitu štátu ako aj konkurencieschopnosť vo svete.

Poďakovanie

Tento príspevok vznikol s podporou našej konzultantky Ing. Jany Plchovej, PhD.

Literatúra

[1] The Global Competitiveness Report 2016-2017 [online]. 2016 [cit. 2016- 10- 23] Dostupné na internete:< http://reports.weforum.org/global-competitiveness-index/country-profiles/>

[2] OBRADOVIČ, Filip. 2016. Čas upratať štát. Trend. ISSN 1335-0684, 2016, č. 13,s. 16-19

[3] Byrokraticky nezmysel [online]. 2016 [cit. 2016- 10- 23] Dostupné na internete:<http://www.byrokratickynezmysel.sk/>

[4] Slovensko príkladom [online]. 2016 [cit. 2016- 10- 23] Dostupné na internete:<http://alianciapas.sk/slovensko-by-malo-ist-europe-prikladom-a-pocas-predsednictva-odburat-aspon-malu-cast-zbytocnej-byrokracie-pri-podnikani/>

[5] Ako pomôcť Slovensku [online]. 2016 [cit. 2016- 10- 23] Dostupné na internete:<http://alianciapas.sk/slovensko-s-gulou-na-nohe-ako-mu-pomoct-zbavit-sa-jej/>

Hodnotenie úverovej spôsobilosti dlžníka

Hana Hromníková

Slovenská technická univerzita v Bratislave, Fakulta chemickej a potravinárskej technológie

hana.hromnikova@gmail.com

Úvod

Úver je častým a niekedy jediným riešením v prípade nedostatku finančných prostriedkov spotrebiteľa. V súčastnosti majú spotrebitelia možnosť si vybrať medzi viacerými typmi úverov, ktoré ponúkajú banky, leasingové a splátkové spoločnosti a iní veritelia pôsobiaci na finančnom trhu SR. Pri ich výbere je dôležitý nielen účel ich použitia, ale z pohľadu veriteľa a v neposlednom rade aj spotrebiteľa schopnosť splácať vybraný úverový produkt. Úroky z poskytnutých úverov tvoria podstatnú časť výnosov finančných inštitúcií .

Finančné inštitúcie aj v zmysle zákonov SR sú povinné pred uzatvoretím zmluvy o poskytnutom úvere vykonať analýzu úverovej spôsobilosti klienta, ktorá poskytne reálny obraz o finančnej situácii žiadateľa a jeho schopnosti splácať úver.

Experimentálna časť

V tejto časti sa budem venovať:

A/ Krátkej analýze jednotlivých typov úverov, v zmysle zákonov:

- č. 129/2010 Z. z. o spotrebiteľských úveroch a o iných úveroch a pôžičkách pre spotrebiteľov
- č. 90/2015 Z.z o úveroch na bývanie a o zmene a doplnení niektorých zákonov
- vysvetleniu jednotlivých pojmov, ako sú dlžník, veritel, schopnosť splácať úver,

Pod pojmom úver môžeme chápať poskytnutie peňažných prostriedkov zo strany jednej osoby do určitej sumy, v prospech inej osoby, ktorá sa zaväzuje tieto poskytnuté peňažné prostriedky vrátiť v stanovenej lehote. Spolu s týmito poskytnutými peňažnými prostriedkami zaplatí dlžník aj úroky v dohodnutej výške alebo inú náhradu. Spotrebiteľský úver je špecifický typ úveru a je ním každý úver poskytnutý na viac ako 3 mesiace. Jeho účelom však nesmie byť zabezpečenie bývania a musí byť splácaný minimálne 4 splátkami. Úver na bývanie alebo tzv. hypotekárny úver je úver zabezpečený právom k nehnuteľnosti. Je to teda úver, ktorý dlžník

dostane pod podmienkou založenia nehnuteľnosti a táto podmienka práve spôsobuje pomerne nízske úročenie.

Dlžník alebo debitor je fyzická osoba alebo právnická osoba, ktorá je veriteľovi zaviazaná peňažným, vecným alebo iným plnením. Za veriteľa sa považuje subjekt uvedený v zozname pohľadávok, pričom je účastníkom plánu. Veriteľ je pred uzavretím alebo zmenením zmluvy o úvere povinný posúdiť schopnosť žiadateľa splácať daný úver. A teda spotrebiteľ je povinný poskytnúť veriteľovi na jeho vyžiadanie potrebné informácie.

B/ Komplexná analýza úverovej sôsobilosti spotrebiteľa o úver

Komplexná analýza úverovej sôsobilosti zahŕňa dve parciálne analýzy a to finančnú a nefinančnú analýzu.

- Nefinančná analýza je analýza, ktorej úlohou je definovanie všetkých nefinančných vplyvov a rizík z nich vyplývajúcich na podnikanie.
- Finančná analýza je analýza, ktorej úlohou je definovať činitele vonkajšie (makroekonomické a odvetvové) a vnútorné (mikroekonomické), ktoré pôsobili a budú posobiť na spotrebiteľa, a umožnuje odhaliť silné a slabé miesta v jeho hospodárení.

Záver

Úverový proces z hľadiska hodnotenia klienta, zahŕňa prípravu úverového vzťahu definovaním obchodných podmienok banky a zberom potrebných údajov a informácií (vnútorných či vonkajších) od spotrebiteľa úveru. Dôležitou súčasťou je vyhodnotenie podkladov poskytnutých spotrebiteľom. Toto vyhodnotenie pozostáva zo syntézy analyzovaných údajov a informácií, podľa ktorých sa definujú a kvantifikujú možné riziká obchodu a navrhy na ich odstránenie.

Literatúra

http://www.nbs.sk/sk/dohlad-nad-financnym-trhom/ochrana-financneho-spotrebitela1/spotrebitelske-prava/pozicky-a-uvery
https://www.slov-lex.sk/pravne-predpisy/SK/ZZ/2016/90/20160701
http://www.nbs.sk/_img/Documents/_Legislativa/_UplneZneniaZakonov/Z1292010.pdf
http://pozickabezdokladovaniaprijmu.blogspot.sk/2011/12/rozdiel-medzi-pozickou-uverom.html
ÚVEROVÉ ZRUČNOSTI, Inštitút bankového vzdelávania NBS
Autori:Ing. Beata Dorociaková, Ing. Silvia Kapášová

SWOT ANALÝZA A JEJ PRAKTICKÉ VYUŽITIE

Bc. Martin Rusina

Slovenská technická univerzita v Bratislave, Fakulta chemickej a potravinárskej technológie
Oddelenie Manažmentu chemických a potravinárskych technológií
Radlinského 9, 812 37 Bratislava

xrusinam@gmail.com

Úvod

Podniky na celom svete sú neodmysliteľnou súčasťou každej trhovej ekonomiky. Ich efektívne a správne fungovanie je podmienené prostredím, v ktorom sa nachádzajú a taktiež vnútornou silou odolávať zlým a nepriaznivým nástrahám. Nie každý podnik má na identifikáciu svojho stavu dostatočné finančné prostriedky a časové podmienky na drahé a zdĺhavé marketingové výskumy a finančné analýzy. V takýchto prípadoch manažéri podnikov siahajú po rôznych dostupných alternatívach, jednou z nich je aj SWOT analýza. Táto analýza je silnou zbraňou na identifikáciu stavu firmy od vnútorných silných a slabých stránok až po vonkajšie príležitosti a hrozby podniku. Je jednoduchou najefektívnejšou a najrýchlejšou rozhodovacou metódou o ďalšom postupe podniku alebo produktu či služby.

Experimentálna časť

Cieľom experimentálnej časti práce je predstaviť SWOT analýzu a použiť ju na konkrétnom produkte. Aplikačnú časť práce tvorí vyhodnotenie prieskumu na produkte EMPTY v podniku Carpesoft, a.s., ktorý pôsobí v oblasti ERP systémov. Zakreslením SWOT analýzy bol identifikovaný výber vhodnej stratégie pre konkrétny návrh zlepšenia riešenia postavenia produktu na trhu.

Výsledky a diskusia

Na základe výsledkov z matice modelových stratégii sme zistili, že produkt EMPTY sa nachádza v druhom kvadrante matice modelových stratégií. Vďaka tomu sme stanovili, že optimálnou stratégiou, ktorú by mal podnik vo vzťahu k produktu EMPTY zaujať je stratégia SO (Strenght - Opportunity), ktorá sa taktiež nazývaná stratégia sily.

Táto stratégia predstavuje najatraktívnejší variant, pretože v podniku prevažujú sily nad slabosťami a taktiež príležitosti nad hrozbami. Podnik má schopnosti pre využitie príležitostí a mal by sa snažiť naplniť ich formou priameho adresovania problémov. Dominantným faktorom sú silné stánky čo pripisujeme dlhoročným skúsenostiam v oblasti ERP systémov, stálym a kvalitným zamestnancom. Silný základ je dôležitý pre správne fungovanie produktu a vďaka tomuto faktoru sú zákazníci ochotní podať iným podnikom dobré referencie o produkte.

Záver

Úlohou práce bolo predstaviť SWOT analýzu na konkrétnom produkte, popísať jej využitie, poukázať na výhody a nevýhody a taktiež na základe zozbieraných údajov vyhodnotiť a vybrať najvhodnejšiu stratégiu a odporúčanie do budúcnosti pre podnik.

Na vybranom produkte EMPTY sme sledovali jeho silné a slabé stránky, príležitosti a hrozby a na základe nich sme identifikovali súčasný stav a postavenie na trhu.

V súčasnej dobe je trh s ERP systémami nabitý rôznymi spoločnosťami, ktoré ponúkajú navonok lacné a rýchle riešenia, no po ich implementácii začínajú v podnikoch zisťovať rôzne nedostatky a chyby. Zákazníci sa z tohto dôvodu uchyľujú k produktom, ktoré majú najviac dobrých referencií. Ukázalo sa, že aj keď konkurenčné produkty majú rovnaké základné funkcionality, nejedná sa o rovnaký produkt a preto je identifikácia a rozvíjanie konkurenčnej výhody veľmi dôležitá. V súčasnosti najdôležitejším faktorom úspešnosti podniku je spokojnosť zákazníka a na trhu s ERP systémami to znamená vytvorenie konkurenčnej výhody vo forme inovatívnejšieho riešenia pre podnik.

Literatúra

[1] SAKÁL, P., a kol.: Strategický manažment v praxi manažéra. Trnava: Tripsoft, **2007**, 91 s. ISBN 978–80–89291–04-5.

[2] SEDLÁČKOVÁ, H.: Strategická analýza. Praha : C. H. Beck, **2000**, 121 s. ISBN 80-7179-422-8.

[3] JAKUBÍKOVÁ, D.: Strategický marketing. 1.vyd. Praha: Grada **2008**, 37 s. ISBN 978-80-247-2690-8.

[4] SOUKALOVÁ, R.: Strategický marketing. FMK UTB ve Zlíně, **2004**, 28 s. ISBN 80-7318-177-02004.

[5] KOŠŤAN, P., – ŠULEŘ, O.: Firemní stratégie plánování a realizace. Praha: Computer Press **2002**, 124 s. ISBN 80-7226-657-8.

[6] TEAM FME: SWOT analysis, strategy skills. E-book, **2013**,23 s. ISBN 978-1-62620-951-0.

[7] TICHÁ, I., a kol.: Strategické řízení. Praha: Česká zemědělská univerzita v Praze **2014**, ISBN 978-80-213-0922-7.

DOKÁŽE REKLAMNÁ KAMPAŇ OVPLYVNIŤ AJ TEBA?

Bc. Barbora Dubeňová, Bc. Adriána Brenkusová

Slovenská technická univerzita, Fakulta chemickej a potravinárskej technológie

dubenovabaska@gmail.com, adriana.brenkusova@gmil.com

ÚVOD

Naša vedecká práca je založená na analýze reklamnej kampane Veľký Tresko. Poukazujeme v nej predovšetkým na to, ako reklamná kampaň dokáže ovplyvňovať nákupné správanie spotrebiteľov resp. zákazníkov. Táto reklama bola aj ocenená cenou Zlatý klinec 2013 v kategórii Interactive & online a v roku 2014 bola taktiež ocenená Zlatým klincom v kategórii Technique - Best artdirection. Táto reklamná kampaň bola tiež zvolená preto, lebo bola sčasti kontroverzná, keďže sa v nej využil aj Guerillov marketing a Rada pre reklamu na ňu obdržala sťažnosť od fyzickej osoby, v apríli 2013.

EXPERIMENTÁLNA ČASŤ

Pri príprave tejto ŠVOČ-ky bolo potrebné najskôr si naštudovať danú problematiku z oblasti marketingu. Jednalo sa globálne o marketing (hlavne o marketingovú stratégiu, marketingový mix). Taktiež bolo potrebné preskúmať samotnú tvorbu reklamnej kampane, pričom sme sa zamerali hlavne na inovatívne prístupy v tejto modernej reklamnej kam, ako sú napríklad Guerilla marketing a virálny marketing, ktoré sa v nej aj využili. Keďže v dnešnom svete, kde je všetko dovážané zo zahraničia, exituje množstvo substitučných výrobkov , moderné „fástfúdové“ stravovanie je veľmi populárne a kopec mladých ľudí ani nevie, ako chutí stará klasika – treska, mala firma Ryba Košice v boji s konkurenciu čo robiť, aby si udržala svoje miesto na trhu. Cieľom reklamnej kampane bolo teda „ zmeniť vnímanie tresky v majonéze u mladých ľudí. Vrátiť jej punc legendy, odlíšiť ju od komoditnej konkurencie - dať jej príbeh a tvár a dostať jej ešte viac do nákupných košíkov." Reklamná agentúra MUW Saatchi & Saatchi nemala príliš veľký rozpočet a teda musela využiť takú formu marketingu, aby ju veľa nestála. Na propagáciu teda reklamná agentúra využila také médium ako je Wikipedia, jeden z najznámejších vyhľadávačov u nás na Slovensku, kde ste sa mohli dočítať niečo o histórii tresky a teda bola potvrdená jej rýdzo slovenská identita. Predovšetkým bol ale na reklamnú kampaň využitý Facebook, keďže sa kampaň zameriavala predovšetkým na Millenials – ľudí do 30 rokov. Na Facebooku bol najskôr umiestnený komix, ktorý ohlásil návrat legendy. Postupom času však reklamná agentúra umiestňovala na stránku aj rôzne animované statusy, ktoré len upozorňovali na domácu kvalitu a na veľkosť a silu Veľkého Treska.

VÝSLEDKY A DISKUSIA

Úspešnosť tejto kampane bolo vidieť najmä na tom, že funpage na Facebooku, kde stránka zaznamenala až 370% nárast fanúšikov, kampaň mala vyše 1000 zdieľaní, 4400 lajkov a samozrejme vďaka virálnemu marketingu videlo takmer každý status až okolo 15 - 30 000 ľudí, čo si myslíme, je obrovský úspech. Jeden z najdôležitejších ukazovateľov kvality na Facebooku – ukazovateľ „ People talking about this“ zaznamenal úspešnosť 2893 PTAT pri 8186 fanúšikoch čo je obrovský výsledok oproti Orange-u, ktorý ma 5663 PTAT pri 90 000 fanúšikoch.

ZÁVER

Reklamná kampaň Veľký Tresko,na ktorú sme sa zamerali, bola propagovaná hlavne na internete najmä na sociálnej sieti Facebook, ktorá je dnes medzi mladými ľuďmi veľmi populárna. Dovoľujeme si tvrdiť, že firma Ryba volila tento druh kanála preto, lebo cieľová skupina bola Millenials, u ktorých Treska zaznamenala pokles predaja, niektorí ju dokonca ani nikdy neochutnali. Ukázalo sa, že reklama Veľký Tresko bola veľmi úspešná, keďže firme dopomohla k zvýšeniu predaja až o 27%, čo sú relatívne slušné výsledky.

ZOZNAM POUŽITEJ LITERATÚRY

http://www.effie.sk/wp-content/uploads/2013/11/Effie%20Velky%20Tresko_small%20budget.pdf, citované dňa 20.10.2016

http://www.velkytresko.sk/facebook/, citované dňa 20.10.2016

http://www.rpr.sk/sk/nalezy/velky-tresko, citované dňa 20.10.2016

Foret, M., Marketing základy a postupy, 1. vyd. Computer Press Praha, 2001. 161s. ISBN 80-7226-558-X

HORÁKOVÁ, H. Strategický marketing. 2. vyd. Praha: Grada Publishing, 2003. 204 s. ISBN 80-247-0447-1.

KOTLER, P., WONG, V., SAUNDERS, J., ARMSTRONG, G., Moderní marketing. Přel. Langerová J., Nový V. 1. vyd. Praha : Grada Publishing, 2007. 1048 s. ISBN 978-80-247- 1545-2.

Environmentálne inžinierstvo

MOŽNOSTI HYDROMETALURGICKÉHO ZPRACOVÁNÍ POUŽITÝCH BATERIÍ

Barbora Kamenická, Anna Krejčová, Tomáš Weidlich

Univerzita Pardubice, Studentská 95, Pardubice

st38856@student.upce.cz

Úvod

S nárůstem spotřeby baterií stoupá množství odpadních baterií končících na skládkách nebezpečných odpadů. Z hlediska ochrany životního prostředí i úspor primárních surovin je výhodné použité baterie recyklovat. Jednou z možností recyklace je hydrometalurgické zpracování, které v případě alkalických baterií spočívá v loužení elektrodové hmoty roztoky kyseliny sírové. Cílem tohoto procesu je převedení veškerého zinku do výluhu a částečné vyloužení manganu z elektrodové hmoty. Přítomné nečistoty jsou následně odstraňovány rafinací výluhů hydrolytickým srážením, cementací nebo kapalinovou extrakcí [1,2]. Železo (oxidované na železité ionty pomocí peroxidu vodíku) je možné ze síranových roztoků extrahovat směsí trioktylaminu (TOA) a tributylfosfátu (TBP). Tuto organickou fázi nasycenou železem lze regenerovat roztokem kyseliny sírové [3]. Po rafinaci výluhů následuje získávání kovů z roztoků chemickým srážením nebo elektrolytickým vylučováním zinku a manganu [1,2].

Experimentální část

V práci byly použity odpadní AAA alkalické baterie. Kovy z předem neupravených baterií byly převedeny do roztoku loužením a následně separovány jednotlivými hydrometalurgickými operacemi (cementace, srážení, extrakce železa). Měď, zinek, mangan a železo v roztocích byly analyzovány optickou emisní spektrometrií s buzením v indukčně vázaném plazmatu (Intergra XL2, GBC Austrália). Nerozpustné zbytky po loužení baterií byly analyzovány rentgenfluorescenční spektrometrií (Elva XII, Elvatech, Ukrajina).

Loužení baterií probíhalo v baňce umístěné v olejové lázni pomocí 16% kyseliny sírové při teplotě 120 °C za stálého míchání po dobu 20 - 24 hodin, nerozpuštěný zbytek byl poté odstraněn filtrací. Následně byla v roztocích po loužení provedena cementace, jejímž cílem bylo vyloučení mědi přídavkem práškového zinku za laboratorní teploty. V roztocích, z nichž byla takto odstraněna měď, byly přítomny další kovy. Byly uskutečněny dva pokusy o jejich srážení, a to samotným hydroxidem amonným a dvoustupňové srážení hydroxidem sodným a uhličitanem sodným. Srážení hydroxidy mělo za cíl separovat železo a mangan. Srážení uhličitanem sodným bylo aplikováno s cílem získat zinek z roztoku s již vysráženým železem a manganem. Dále bylo extrakcí odděleno od ostatních kovů železo: ve směsi po loužení baterií a cementaci bylo oxidováno Fe^{2+} na Fe^{3+} pomocí 30% peroxidu vodíku při 60 °C a poté bylo Fe^{3+} extrahováno pomocí směsi TOA a TBP při 40 °C. Organická vrstva nasycená železem byla následně regenerována 16% kyselinou sírovou. Byla testována jak jednoduchá, tak i násobná extrakce do čtvrtého stupně.

Výsledky a diskuze

Při loužení baterií bylo ověřeno, že bez předešlé fyzikální úpravy (demontáž, drcení, mletí, magnetická separace) lze alkalické baterie rozpouštět v 16% roztoku kyseliny sírové při 120 °C za

21 - 24 hodin. V roztoku zůstává nerozpustný zbytek, který kromě plastů a grafitu obsahuje i nerozpuštěné kovy (např. S, K, Mn, Zn, Cu, Fe, Mo, Sr). Dle získaných výsledků lze usuzovat, že na účinnost loužení má velký význam poměr počtu baterií a kyseliny sírové použité k loužení. Z hlediska nerozpuštěného zbytku byl nejúčinnější první pokus rozpouštění baterií, kde tento zbytek představoval pouze 8,1 % z celkové hmotnosti použité baterie k loužení. Pokus o cementaci mědi v roztocích po loužení byl proveden opakovaně několikrát. Z výsledků lze usuzovat na vliv množství práškového zinku na účinnost cementace: s rostoucím množství práškového zinku použitého k cementaci rostla i účinnost cementace. V jednom z pokusů bylo přídavkem 8,23 g práškového zinku odstraněno 95 % mědi, v jiném bylo použito 2,1 g práškového zinku k cementaci, čímž bylo odstraněno pouhých 23 % mědi. Při srážení hydroxidem amonným bylo použité množství hydroxidu amonného 39,39 g na 307 g roztoku po pokusu o první cementaci. Při tomto pokusu se vysráželo přes 98 % železa a pouze 16 % manganu. Při srážení hydroxidem sodným bylo použito 200 ml 10% NaOH na 216 g roztoku po pokusu o druhou cementaci. Srážení hydroxidem sodným bylo efektivní s ohledem na železo i na mangan, vysráženo bylo přes 99 % železa i manganu. Při srážení uhličitanem sodným bylo použito 11,19 g na 282 g roztoku, který byl předtím podroben srážení hydroxidem sodným. V roztoku bylo pH upraveno na 5,8. Srážení uhličitanem sodným mělo dobrý výsledek, obsah zinku byl snížen téměř o 100 %. Roztok před extrakcí byl oxidován 10 ml 30% peroxidu vodíku na 233 g roztoku. K jednoduché extrakci bylo použito 68 ml TOA a 68 ml TBP na 230 g roztoku. Organická fáze nasycená železem byla extrahována 100 ml 16% kyseliny sírové na 135 g roztoku. Z výsledků vyplývá, že extrakce železa měla 75% účinek. K násobné extrakci do čtvrtého bylo použito celkem 180 ml směsi TOA a TBP. Organická fáze byla regenerována 300 ml 16% kyselinou sírovou. Před extrakcí byl obsah železa v roztoku 16 100 mg/l a po čtvrté extrakci bylo toto množství železa sníženo na 92 mg/l, což je o 99 % nižší obsah železa než v roztoku před extrakcí.

Závěr

Bylo zjištěno, že loužení baterií je možné i bez předchozích fyzikálních úprav na elektrodovou hmotu. Z výsledků lze usuzovat, že poměr množství baterií a kyseliny sírové má vliv na účinnost loužení. Cementace byla efektivnější při použití vyššího množství práškového zinku. Srážení železa a manganu hydroxidem sodným bylo účinnější než srážení hydroxidem amonným především pro mangan. Uhličitanové srážení zinku bylo uskutečněno při pH 5,8 s téměř 100% účinností. Železo bylo po předchozí oxidaci na Fe^{3+} extrahováno směsí TOA a TBP a následně regenerováno z organické fáze 16% roztokem kyseliny sírové. Násobná extrakce byla efektivnější než extrakce jednoduchá. Tento postup získávání železa nebyl pro hydrometalurgické účely v literatuře ani v praxi dosud použit. Způsoby zpracování alkalických baterií se jeví jako vhodné pro použití v praxi. Další výzkum bude zaměřen na optimalizaci podmínek, zejména hmotnostních poměrů baterií a reagujících látek, s cílem dosáhnout vyšší účinnosti těchto hydrometalurgických technik.

Literatura

[1] Formánek, J.; Jandová, J.; Sís, J. Přehled hydrometalurgických technologií pro zpracování Zn a Mn z odpadních alkalických a zinko-chloridových z Zn/MnO_2 baterií. Chemické Listy. 2012, 106, 350-356.

[2] Sayilgan, E.; Kukrer, T.; Civelekoglu, G.; Ferell, F.; Akcil, A.; Veglio, F.; Kitis, M. A review of technologies for the recovery of metals from spent alkaline and zinc–carbon batteries. Hydrometallurgy. 2009, 97, 158-166.

[3] Qifeng, W.; Xiulian, R.; Lingjing, G.; Yongxing, Ch. Recovery and separation of sulfuric acid and iron from dilute acidic sulfate effluent and waste sulfuric acid by solvent extraction and stripping. Journal of hazardous materials. 2016, 304, 1-9.

VYUŽITIE VYBRANÝCH ORGANICKÝCH ODPADOV NA VÝROBU BIOPLYNU

Michaela Plekancová, Lucia Ivanová, Igor Bodík

Oddelenie environmentálneho inžinierstva FCHPT STU Bratislava, Radlinského 9, 812 37 Bratislava

xplekancova@stuba.sk

Úvod

Anaeróbna fermentácia je mikrobiálny proces, ktorý prebieha bez prístupu vzduchu. Organické látky sa rozkladajú pôsobením anaeróbnych mikroorganizmov.[1] Anaeróbnu fermentáciu je možné rozdeliť na 4 fázy: hydrolýza, acidogenéza, acetogenéza a metanogenéza. Hydrolýza predstavuje rozklad makromolekulových látok na nízkomolekulárne látky. Acidogenéza je proces pri ktorom sa produkty hydrolýzy ďalej rozkladajú na jednoduché organické látky. Acetogenéza je tvorba kyseliny octovej, vodíka a CO_2 z produktov acidogenézy. V poslednej fáze, metanogenéze, sa tvorí metán. [2]

Bioplyn je produktom anaeróbnej fermentácie. Hlavnými zložkami bioplynu sú metán a oxid uhličitý, avšak bioplyn obsahuje aj menšie množstvá vody, sulfánu a amoniaku.[4] Bioplyn je energetický zdroj prinášajúci pozitíva pre ochranu životného prostredia. Bioplyn však stále zaostáva na trhu za fosílnymi palivami i keď má perspektívu na neobmedzené využitie v budúcnosti. [2]

Anaeróbna fermentácia je bežnou technikou spracovania odpadov ako napríklad čistiarenské kaly, kuchynské reštauračné odpady a vedľajšie produkty živočíšnej výroby. V poslednej dobe je snaha o využívanie aj ťažšie rozložiteľných substrátov, ktoré potrebujú náročnejšie stupne predčistenia ako napríklad hydrolýza. Medzi takéto substráty môžeme zaradiť odpady z agropotravinárskeho priemyslu (mliekarne, liehovary, cukrovary,...), farmaceutického a biochemického priemyslu (výroba liečiv,...), drevárskeho a papierenského priemyslu (spracovanie dreva, výroba celulózy a papiera).[3]

Cieľom predkladaného príspevku je definovanie možnosti energetického využitia papierenských odpadov.

Experimentálna časť

Substrát (odpad papierenského priemyslu) bol sypkej konzistencie. Podiel organickej sušiny v pôvodnej papierovine bez úpravy bol 0,173 g/g. Produkcia bioplynu bola realizovaná v 15 l miešanom anaeróbnom reaktore. Reaktor bol naplnený stabilizovaným mezofilným kalom a vytemperovaný na 37°C. Do reaktora sme pridávali odpadový produkt celulózno-papierenského priemyslu po dobu cca 4 mesiacov. Tento produkt sme pred samotným pridaním do reaktora najskôr museli zhydrolyzovať minerálnou kyselinou. Prostredníctvom tohto procesu sme dokázali zvýšiť podiel organickej zložky a zbaviť sa prebytočnej anorganickej časti.

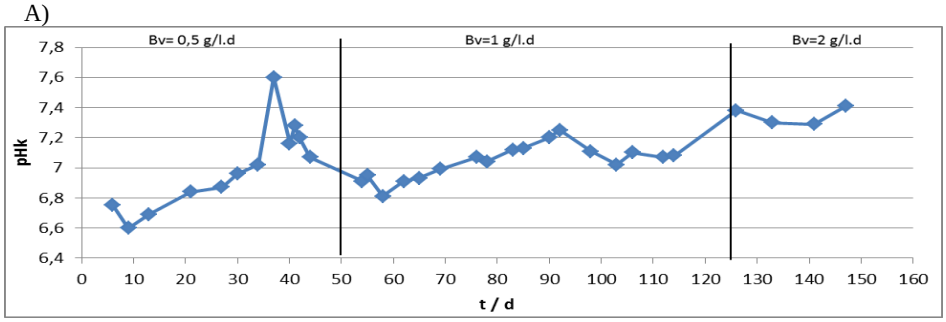
Denne sme sledovali produkciu bioplynu. Analýzy kalu a kalovej vody sa uskutočňovali každý týždeň. Boli sledované hodnoty pH, NMK, celkový dusík, amoniakálny dusík, fosfor, CHSK a sušina kalu.

Výsledky a diskusia

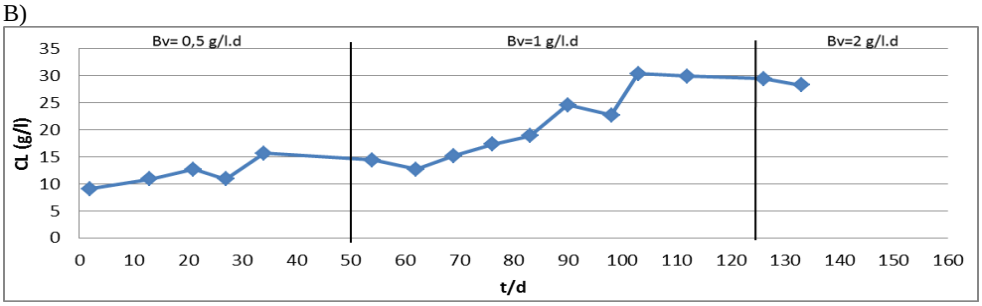
Pomocou modelu anaeróbneho reaktora v laboratórnych podmienkach sme sledovali správanie vývoja produkcie bioplynu po nami pridávanom organickom substráte. Sledovali sme vzrastajúci

vývoj produkcie bioplynu, ktorý bol úmerný zvyšovaniu zaťaženia v reaktore. Začínali sme na zaťažení 0,5 g/l.d a reaktor sme zaťažili až na 2 g/l.d. Produkcia bioplynu pri zaťažení 2 g/l.d sa zvýšila približne na trojnásobok.

A)



B)



Obr. A - pH kalu v reaktore , B – sušina kalu

Záver

Z uvedených výsledkov vyplývajú tieto závery:

- vybraný organický substrát je vhodný na výrobu bioplynu
- zvýšená produkcia bioplynu je podmienená hydrolýzou, ale je potrebné aj uvažovať so vznikom odpadového produktu, ktorý vzniká použitím minerálnej kyseliny
- vzhľadom na nepriaznivý podiel C:N:P v odpadovom produkte celulózno-papierenskeho priemyslu je vhodná kofermentácia s inými substrátmi s obsahom N a P

Literatúra

[1] Brandejsová E., Přibyla Z.: Bioplynové stanice – Zásady zřizování a provozu plynového hospodářství. GAS s.r.o., Praha, ISBN 978-80-7328-192-2 (2009)

[2] Straka F. a kol..: Bioplyn – príručka pro výuku, projekci a provoz bioplynových systému. GAS s.r.o., Praha, ISBN 80-7328-090-6 (2006)

[3] Hutňan M., Bodík I.: Anaeróbné spracovanie priemyselných odpadov. Zb. Konferencie PRIEMYSELNÉ EMISIE 2016, Bratislava, 27. – 28.09.2016

[4] Olej V.: Úprava bioplynu a možnosti využitia biometánu ako paliva budúcnosti. Asb.sk [online]. 2010-11-03 [dostupné 2016-10-09]. Dostupné na: <http://www.asb.sk/tzb/energie/uprava-bioplynu-amoznosti-vyuzitia-biometanu-ako-paliva-buducnosti>

VYUŽITIE AERÓBNEHO KALU Z ČISTIARNE PRIEMYSELNÝCH ODPADOVÝCH VÔD NA VÝROBU BIOPLYNU

Lucia Ujová, Lucia Ivanová, Igor Bodík

Oddelenie environmentálneho inžinierstva FCHPT STU Bratislava, Radlinského 9, 812 37 Bratislava

xujova@stuba.sk

Úvod

V súčasnosti cieľom každého priemyselného podniku alebo čistiarne odpadových vôd je znížiť prevádzkové náklady na minimum a zároveň klásť dôraz na zlepšovanie kvality životného prostredia. V tejto práci sa zaoberáme novým spôsobom využitia aeróbneho kalu z priemyselnej ČOV. Ďalšou podstatnou skutočnosťou je, že surová odpadová voda obsahuje ťažké kovy, detergenty, tuky, farby a ťažko degradovateľné látky.

Vzhľadom k tomu, že čistiareň spracováva premenlivé koncentrácie znečistenín, objavujú sa problémy pri spaľovaní kalu a hľadá sa alternatívne riešenie, ktoré by tieto problémy odstránilo, a to znížením objemu a zmenou zloženia kalu.

Cieľom príspevku je použiť metódu anaeróbnej fermentácie čistiarenského kalu, ktorej výhodami sú nízka energetická náročnosť, tvorba bioplynu a nízka produkcia prebytočného kalu [1].

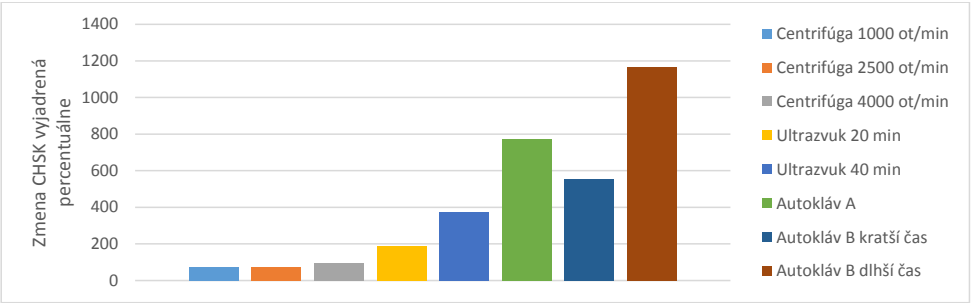
Experimentálna časť

V experimente boli použité 2 miešané SBR reaktory (17 l), ktoré boli prevádzkované pri teplote 37° a 55° C. Prvýkrát boli naplnené aeróbnym kalom z komunálnej ČOV a následne boli obsluhované kalom z priemyselnej ČOV. Postupne boli vystavené zaťaženiu od 0,5-1,5 g X_{org}/l v priebehu niekoľkých mesiacov. Každý deň bola sledovaná objemová produkcia bioplynu.

V dôsledku prítomnosti ťažko rozložiteľných látok boli testované rôzne spôsoby na zvýšenie biologickej rozložiteľnosti substrátu. Kal sa nechal upravovať v laboratórnej autokláve, v centrifúge a v ultrazvukovom prístroji [3]. Kal upravený v autokláve, ktorého CHSK stúpla najviac, bol následne používaný ako substrát pre reaktor s mezofilnou biomasou. V reaktore s termofilnou biomasou bolo v tejto fáze zvýšené zaťaženie na 3 g X_{org}/l.

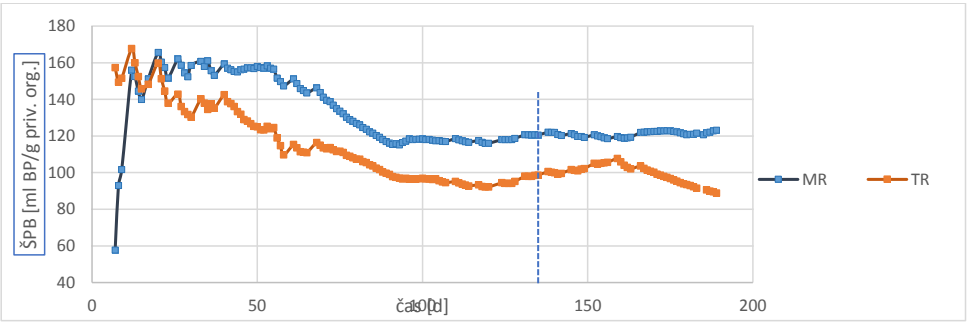
Výsledky a diskusia

Pomocou rozkladných testov sme zistili nasledujúce zvýšenie dostupnej CHSK pre danú biomasu:



Graf 1: Porovnanie CHSK pôvodného a upraveného substrátu rôznymi spôsobmi

Na základe nameraných produkcií bioplynu sme stanovili špecifické produkcie bioplynu. Na grafe 2 možno pozorovať nábehovú fázu, kde sa spotrebovával kal z komunálnej ČOV a následne je vidno pokles ŠPB v dôsledku prítomnosti ťažšie biologicky degradovateľných látok.



Graf 2: Časový priebeh špecifickej produkcie bioplynu v reaktore s mezofilnou a termofilnou biomasou

Záver

Na základe uvedených výsledkov možno konštatovať, že

- Najúčinnejším spôsobom na zvýšenie biochemickej rozložiteľnosti kalu bola hydrolýza teplom a tlakom v autokláve B, CHSK sa zvýšila takmer 12 krát.
- Takto upravený kal dávkovaný do M reaktora v konečnom dôsledku výrazne nezvýšil ŠPB
- V reaktore s termofilnou biomasou po zvýšení zaťaženia na 3 g Xc/l došlo k poklesu ŠPB, čo mohlo byť spôsobené nárastom koncentrácie NMK [3], ktorá v tomto období stúpla z 500 mg/l na 3500 mg/l
- Podiel metánu v oboch reaktoroch sa pohyboval v nábehovej fáze na hodnote 45%, postupne sa zvyšoval na 54 % v M a 55 % v T reaktore.

Literatúra

[1] Drtil M.; Hutňan M.: Technologický projekt, SCHK FCHPT STU v Bratislave, 2013
[2] Wang Y.; Zhang Y.; Wang J.; Meng L. Biomass and Bioenergy. 2009. Volume 33, Issue 5, 848–853
[3] Straka F. a kol.: Bioplyn, GAS s.r.o., Praha, 2006

ALTERNATÍVNE PROCESY ODSTRAŇOVANIA DUSÍKA Z ODPADOVÝCH VÔD – NÁBEH NITRITAČNÉHO REAKTORA

Bc. Ngoc Cao Thanh Hong, Prof. Ing. Miloslav Drtil, PhD. (školiteľ)
Oddelenie environmentálneho inžinierstva, FCHPT STU, Radlinského 9, 812 37 Bratislava
ngoc.caot@gmail.com, miloslav.drtil@gmail.com

ÚVOD

Na odstraňovanie dusíka z odpadových vôd sa v čistiarňach odpadových vôd („**ČOV**“) využívajú procesy nitrifikácie a denitrifikácie. Alternatíva k týmto procesom je kombinácia skrátenej nitrifikácie, čiže nitritácie a to buď úplnej s následnou denitritáciou alebo čiastočnej s Anammox reakciou. Nitritácia je zastavenie oxidácie amoniakálneho dusíka („$\mathbf{N_{amon}}$“) na dusitanoch („$\mathbf{NO_2}$-**N**“), čo predstavuje značnú úsporu kyslíka („$\mathbf{O_2}$“) pri prevzdušňovaní, ktorá sa pozitívne odzrkadlí v nákladoch na chod technologickej linky. Pre Anammox reakciu sú potrebné anammox baktérie, ktorých kultivácia je mimoriadne komplikovaná a časovo náročná, preto upriamime pozornosť na úplnú, resp. 90% nitritáciu s následnou denitritáciou.

Z hľadiska mikrobiológie sú za oxidáciu $\mathbf{N_{amon}}$ na $\mathbf{NO_2}$-**N** zodpovedné nitritačné baktérie („**AOB**“) a za oxidáciu $\mathbf{NO_2}$-**N** na dusičnany („$\mathbf{NO_3}$-**N**“) nitratačné baktérie („**NOB**“). Našou snahou je dosiahnuť inhibíciu **NOB** bez negatívneho vplyvu na **AOB**. Nitritácia a denitritácia majú rozdielne nároky na $\mathbf{O_2}$, z tohto dôvodu sú na realizáciu potrebné v praxi 2 oddelené reaktory, alebo 1 s regulovanou aeráciou [1,2,3,4].

Napriek mnohým výhodám sa proces nitritácie-denitritácie ešte na slovenských **ČOV** neaplikoval, keďže nemôžeme ani navzdory našej intenzívnej snahy garantovať udržanie vyžadovanej činnosti, resp. nečinnosti **NOB** baktérií. Výskum však nevzdávame a veríme, že časom budeme schopní s určitosťou rozprávať o možnostiach realizácie procesov v praxi.

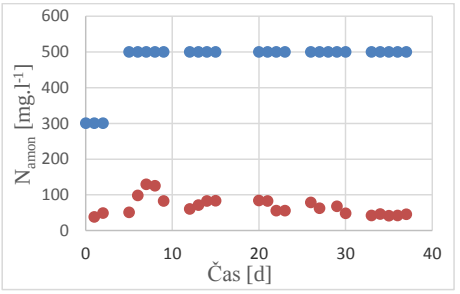
Proces denitritácie prebieha v prírode aj na **ČOV** bez väčších problémov, preto sa venujeme len nitritácii. Z doterajších poznatkov sú známe viaceré parametre, ktoré pozitívne vplývajú na nitritáciu a inhibíciu **NOB**, avšak keďže **AOB** a **NOB** idú v prírode ruka v ruke, pokúšame sa teda nájsť také hodnoty, kde činnosť **NOB** bude minimalizovaná a aktivita **AOB** bude taká, aby sme dosahovali účinnosť nitritácie aspoň 90%. Naším zámerom je dosiahnuť lacnú, bezpečnú a prevádzkovo jednoduchú technológiu, sústreďovali sme sa teda len na vplyv **substrátovo-produktovej inhibície**, kvôli ktorému sme použili Sequencing Batch Reactor („**SBR**“) s nárazovým prítokom znečistenej vody a s koncentračným gradientom substrátu a produktu. Parametre potrebné na nábeh **SBR** priamo nadväzovali na publikácie [2,3,4] popisujúce úspešnú nitritáciu v **SBR** so **substrátovo-produktovou inhibícou.**

Experimentálna časť

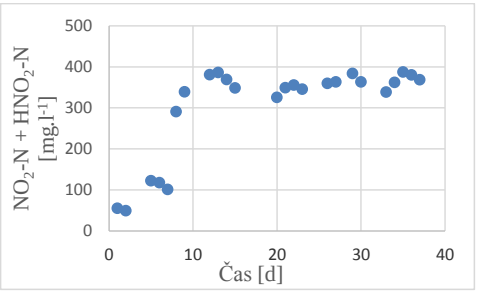
Laboratórny model nitritačného **SBR** mal objem 1l, substrát (syntetická kalová voda) sa dávkoval 4krát denne po 80ml s nastavenými časovými spínačmi regulujúcimi miešanie, aeráciu, čerpanie substrátu a odťah odtoku. **SBR** pracoval pri zaťažení 0,16kg $\mathbf{N_{amon}}$ /m^3.d^{-1} a koncentrácii $\mathbf{N_{amon}}$ = 500mg/l. Prislúchajúca hydraulická doba zdržania je 3,1d pri zjednodušenom výpočte zanedbávajúcom periódy so sedimentáciou kalu. Nitritačný reaktor bol bez regulácie veku kalu. Pre úplnosť informácií treba dodať, že pri použití **SBR** s nárazovým prítokom je potrebná aj akumulačná nádrž, čo zvyšuje celkový objem. Cez víkendy bola 2-dňová odstávka prídavku substrátu, takisto aj odťahu vyčistenej vody práve pre overenie jednoduchej prevádzky na **ČOV.**

Výsledky a diskusia

Výsledky viac ako mesačného experimentu sú graficky znázornené na obrázkoch 1 a 2.
Na obr.1 je zobrazená adaptácia inokula (aktivovaného kalu z mestskej **ČOV**) na vysoké koncentrácie $\mathbf{N_{amon}}$, ktorá bola až prekvapivo rýchla. Kvôli tomu, že inokulum nebolo zvyknuté na také vysoké dávky $\mathbf{N_{amon}}$, tak sme prvé tri dni znížili koncentráciu, akonáhle sa na odtoku dosahovala koncentrácia $\mathbf{N_{amon}}$ pod 50mg/l, vrátili sme sa k pôvodnému scenáru. Od 5.týždňa sme dosahovali 90% nitritáciu, dovtedy ca. 85%.
Na obr.2 je vidieť, že testovaný SBR s koncentračným gradientom spôsoboval už od začiatku experimentu akumuláciu $\mathbf{NO_2\text{-}N}$ pri viac ako 80% nitritácii a tento spôsob nábehu reaktora je možné odporúčať ako bezpečný.



Obr.1 Priebeh $\mathbf{N_{amon}}$ na prítoku (modré) a odtoku (červené) počas experimentu



Obr.2 Priebeh dusitanového dusíka ($\mathbf{NO_2\text{-}N + HNO_2\text{-}N}$) v odtoku počas experimentu

Záver

Z prevádzky nitritačného **SBR** vyplynulo, že nábeh a adaptácia inokula na vody s vysokou koncentráciou $\mathbf{N_{amon}}$ sú možné a rýchle. Do 1 mesiaca sa dosiahla spontánne viac ako 90% účinnosť **AOB** a trvalá inhibícia **NOB** dokonca aj počas víkendových odstávok. Pre korektnosť je potrebné však dodať, že kým sa nitritácia v prvých dňoch úplne rozbehne, je potrebné udržiavať pH pod 7 dávkovaním kyseliny, resp. znížením pomeru neutralizačných činidiel.

Poďakovanie: Tento článok vznikol s podporou OP Výskum a vývoj pre projekt Centrum excelentnosti integrovanej protipovodňovej ochrany územia, ITMS 26240120004 spolufinancovaného zo zdrojov Európskeho fondu regionálneho rozvoja.

Literatúra

[1] Imreová Z., Drtil M.: Regulovaná nitritácia kalovej vody pri zvýšenej koncentrácii HCO_3^- a nepravidelnej produkcii kalovej vody, Vodní hospodářství 64 / 10, 5 – 10 (2014)

[2] Cíbová P.: Odstraňovanie vysokých koncentrácií dusíka nitritáciou v SBR reaktore, diplomová práca, OEI FCHPT STU (2016)

[3] Drtil M., Imreová Z.: Odstraňovanie vysokých koncentrácií dusíka skrátenou nitrifikáciou z kalových vôd – výhody aj riziká, Zborník 27. konf. AČE SR a CzWA, Kaly a odpady, 17. – 18. 2016 Senec, 87 - 94 (2016)

[4] Pitter P.: Hydrochemie, 5.vydanie, Vydavatelství VŠCHT Praha (2015)

ANAERÓBNE SPRACOVANIE BIOMASY Z VÝROBY PENICILÍNU A JEHO KOFERMENTÁCIA S ODPADOVOU BIOMASOU Z VÝROBY CYSTÍNU

Matúš Palguta, Juan José Chávez-Fuentes, Miroslav Hutňan

Oddelenie environmentálneho inžinierstva, FCHPT STU, Radlinského 9,821 37 Bratislava

matuspalguta@gmail.com

Úvod

Práca sa zaoberá anaeróbnym spracovaním dvoch odpadových materiálov, a to penicilínového mycélia, ktoré je vedľajším produktom v procese výroby penicilínu a odpadovej biomasy, vznikajúcej pri produkcii L-Cystínu ako potravinárskeho aditíva [1]. Penicilínové mycélium má vysokú hodnotu CHSK, tiež obsah dusíka a celkovú sušinu na úrovni 22 až 25 %. Biomasa z výroby cystínu obsahuje nadmerné koncentrácie organických látok, síranov a dusíka. Oba produkty sú vyrábané spoločnosťou Biotika a.s. so sídlom v Slovenskej Ľubči a tvoria viac ako 40 % zisku z predaja celého podniku. Z hľadiska vysokej produkcie produktov a rovnako aj ich vedľajších produktov je dôležité sledovať možnosti ďalšieho spracovania týchto materiálov.

Experimentálna časť

Prvá časť práce je primárne venovaná samostatnému anaeróbnemu spracovávaniu penicilínového mycélia v miešanom reaktore v objemom 6 litrov pri mezofilných podmienkach (37°C) a jeho vplyvu na celý proces. Úvodných 28 dní bolo zaťaženie reaktora 0,5 g SŽ.l^{-1}.d^{-1}. Takéto zaťaženie je odporúčané pri nábehu anaeróbnych reaktorov. Počas tejto doby sa denná produkcia bioplynu pohybovala v intervale medzi 1,1 - 1,7 l.d^{-1} a špecifická produkcia bioplynu (ŠPB) sa pohybovala v rozmedzí 420 až 560 l.kgSŽ$^{-1}$ s obsahom metánu 53 až 57 %. Počas celého experimentu sa merali nasledujúce parametre: CHSK, TAN, VFA, S^{2-}, TS, VS. Takmer všetky hodnoty meraných parametrov s časom mierne stúpali. Koncentrácie voľného amoniaku nepresiahla v tejto fáze hodnotu 28 mg.l^{-1} a koncentrácia S^{2-} bola maximálne 3,75 mg.l^{-1}.

Druhá časť začala zvýšením zaťaženie reaktoru na 1 g SŽ.l^{-1}.d^{-1} v 29. dni experimentu. Táto zmena so sebou priniesla výrazný pokles špecifickej produkcie bioplynu až na hodnotu 260 l.kgVS^{-1} s s obsahom metánu 43 %, a zároveň rapídne zvýšenie všetkých sledovaných parametrov. Koncentrácia voľného amoniaku vzrástla na hodnotu 88 mg.l^{-1} a koncentrácia S^{2-} bola v intervale 0,3 až 25 mg.l^{-1}.V období okolo 55. dňa sa reaktor pomaly adaptoval na podmienky, ŠPB sa začala zvyšovať na hodnoty v intervale 500 až 700 l.kg.SŽ$^{-1}$ s obsahom metánu 56 % a parametre sa postupne znižovali.

V poslednej časti, v 86. dni, sa pristúpilo ku kofermentácii penicilínového mycélia a biomasy z výroby cystínu v pomere 9:1. Zaťaženie reaktora sa udržiavalo stále na hodnote 1 g SŽ.l^{-1}.d^{-1}. Počas nasledujúceho obdobia výsledky sledovaných parametrov ukázali, že biomasa z výroby cystínu nemá pozitívny vplyv na proces. Výrazne začala stúpať koncentrácia sulfidov (10 - 64 mg.l^{-1}) a voľného amoniaku (145 – 200 mg.l^{-1}) v reaktore, čo má za následok postupnú inhibíciu mikroorganizmov, čo je možné vidieť na kontinuálne rastúcej hodnote CHSK, aktuálne dosahujúcej koncentráciu necelých 10 000 mg.l^{-1}. V ukazovateli ŠPB je možné vidieť, ako robilo mikroorganizmom problém pridanie nového substrátu, a to tak, že ukazovateľ klesol z hodnôt približne 600 l.kgSŽ$^{-1}$ na 250 l.kgSŽ$^{-1}$ v 150. dni. Od tohto dňa je trend tohto ukazovateľa rastúci

a dosahujúci cca 550 $l.kgSŽ^{-1}$. V bioplyne však výrazne stúpla koncentrácia sulfánu na viac ako 5000 ppm a obsah metánu sa udržiaval tesne nad hodnotou 50 %.

Osobitné merania biochemickej produkcie bioplynu (BMP test), pri ktorých sa ako substrát používalo penicilínové mycélium, ukázalo veľmi dobrú rozložiteľnosť materiálu a takmer okamžitú konverziu organických látok na bioplyn s obsahom metánu od 64 % po 69 %. Jeho najrýchlejšia produkcia sa zaznamenala pri pomere inokula k substrátu (ISR) rovnej štyrom. Napriek tomu podľa modelu najviac bioplynu sa vyprodukovalo pri pomere ISR rovnej dvom. V rovnakých testoch pri použití oboch substrátov v pomere 5:95 až 50:50 cystínovej biomasy ku penicilínového mycélia a pomere ISR rovnej trom, sa preukázala ťažšia spracovateľnosť biomasy z výroby cystínu. Dôkazom bola dlhšia prípravná fáza a tiež menej prudká produkcia bioplynu. Taktiež zloženie bioplynu bolo pri substráte s vyšším podielom cystínovej biomasy omnoho bohatšie na sulfán (7700 ppm) a zároveň aj nižším zastúpením metánu (53 % až 64 %).

Záver

Napriek terajším problémom sa dá povedať, že odpadové materiály sú pomerne ľahko degradovateľné pomocou anaeróbnej digescie. Pri samostatnom spracovávaní mycélia bola konverzia CHSK na bioplyn rovná priemerne 56 %, kde najvyššia hodnota konverzia bola až 89 %. V období kofermentácie bol priemerný stupeň premeny na úrovni 67 %. Organické látky, ktoré sa nepremenili na bioplyn, sa odvádzali v podobe odoberaného kalu, alebo sa akumulovali v reaktore alebo boli spotrebované na tvorbu nových mikroorganizmov [2].

Literatúra

[1] ACS štýl, príklad citácie: Fuentes J.J.; Hutňan M..; Barbušová J.. Anaeróbne spracovanie odpadového mycélia z priemyselnej výroby penicilínu. 2016.

[2] Zakhar R.. Anaeróbne spracovanie biomasy z výroby cystínu. Diplomová práca, Fakulta chemickej a potravinárskej technológie, Slovenská technická univerzita v Bratislave. Bratislava.2014.

OBOHATENIE VODY HORČÍKOM A VÁPNIKOM S VYUŽITÍM FLUIDIZAČNÉHO REAKTORA

Martin Vrabeľ, Ján Derco

Oddelenie environmentálneho inžinierstva FCHPT STU Bratislava, Radlinského 9, 812 37 Bratislava

xvrabelm6@stuba.sk

Úvod

Vápnik a horčík sú biogénne prvky a ich prítomnosť v pitnej vode je zo zdravotného hľadiska veľmi významná, hlavne pokiaľ sa jedná o srdcovo-cievnu sústavu, kde bol potvrdený priamy súvis medzi tvrdosťou vody a výskytom kardiovaskulárnych chorôb [1]

Z technologického hľadiska zohrávajú vápnik a horčík taktiež dôležitú úlohu, keďže ich prítomnosť priamo ovplyvňuje vápenato-uhličitanovú rovnováhu, podľa ktorej sa dajú posúdiť korozívne a inkrustujúce vlastnosti vôd, kedy málo mineralizované vody pôsobia korozívne [2].

Problémy s nízkou mineralizáciou vôd majú na Slovensku hlavne v oblasti Vysokých Tatier, časť stredného Slovenska medzi Zvolenom a Tisovcom, Slovenské rudohorie a severovýchodná časť východného Slovenska. [3]

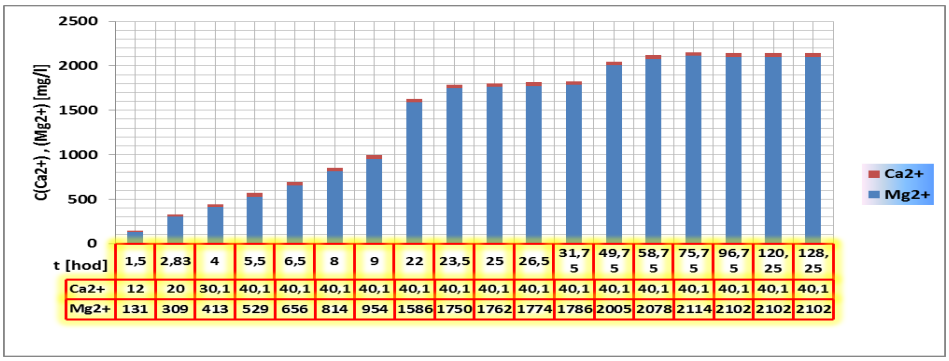
Fluidizácia je proces, pri ktorom sa vrstva tuhých častíc v kolóne udržiava vo vznášavom pohybe, vďaka prúdiacej tekutine v smere zdola nahor, čím dosahujeme max. dotykovú plochu medzi tuhou a kvapalnou, resp. plynnou fázou. Takéto reaktory sa uplatnili v rôznych oblastiach chemického priemyslu, anaeróbnych a anoxických procesoch čistenia odpadových vôd, a taktiež pri úprave pitných vôd v procese denitrifikácie. Pri procesoch chemickej úpravy vody, vrátane rekarbonizácie, sme sa v literatúre nestretli s využívaním tejto reakčnej techniky. [4]

Experimentálna časť

V našich predchádzajúcich experimentoch [4], sme pracovali s objemom vody (21 l) a objemovým prietokom kvapaliny 1,6 l/min s cieľom dosiahnuť čo najvyššiu koncentráciu vápnika a horčíka, kedy by v praxi nasledovalo zrieďovanie s pôvodnou, resp.-neupravenou vodou. Bol zhotovený rekarbonizačný reaktor s fluidizovanou vrstvou, ktorý je valcového tvaru s priemerom d = 4,8 cm. Reaktor je pretekaný vodou zdola nahor a sýtený oxidom uhličitým (0,54 l/min). Tuhé častice, u ktorých je prekročená úletová rýchlosť, sú zachytávané v kónickom usadzovacom zariadení, ktoré tvorí vtokovú časť zásobnej nádrže. Recirkuloval sa celý objem kvapaliny po dobu 130 hodín. Z predošlých experimentov, ktoré boli uskutočnené s PVD vieme, že najvyššia účinnosť obohacovania Ca^{2+} a Mg^{2+} sa dosahuje pri vyššom prietoku plynného CO_2 a prietokoch vody v blízkosti prahovej rýchlosti fluidizácie [2]. V týchto experimentoch bola použitá zmes PVD a vápenca v hmotnostnom pomere 3 : 1 v prospech PVD (270 g PVD a 90g vápenca). Veľkosť frakcie PVD bola 1-1,25 mm a v prípade vápenca 0,71-1,6 mm. Výška nehybnej vrstvy týchto častíc bola 13,2 cm. V prípade miešaného reaktora boli nasledovné podmienky : 2l destilovanej vody, 8ml/s CO_2, frakcie PVD, sadrovca a vápenca s rozmermi 1-2mm v rôznych hmotnostných pomeroch.

Výsledky a diskusia:

Po 75,8 hodinách experimentu sme pozorovali ustálenie hodnoty koncentrácie Ca^{2+} a Mg^{2+} a konduktivity, kedy sme dosiahli koncentráciu C(Ca^{2+} a Mg^{2+}) = 88 mmol/l, pričom 98,9 % z tejto koncentrácie tvorí Mg^{2+}.



t [hod]	1,5	2,83	4	5,5	6,5	8	9	22	23,5	25	26,5	31,75	49,75	58,75	75,75	96,75	120,25	128,25
Ca2+	12	20	30,1	40,1	40,1	40,1	40,1	40,1	40,1	40,1	40,1	40,1	40,1	40,1	40,1	40,1	40,1	40,1
Mg2+	131	309	413	529	656	814	954	1586	1750	1762	1774	1786	2005	2078	2114	2102	2102	2102

Graf 1: Porovnané koncentrácie vápnika a horčíka v závislosti od času

Celková mineralizácia má vysokú hodnotu, ale väčšinu z toho tvorí horčík. Z toho vyplýva, že PVD sa rozpúšťa prednostne oproti vápencu. To nám potvrdil aj experiment v miešanom reaktore, kedy sme porovnávali rozpustnosť PVD, sadrovca a vápenca po 5 hodinách. Omnoho vhodnejším materiálom sa zdá byť sadrovec, ktorý má približne 4-krát lepšiu rozpustnosť oproti vápencu. Ďalším krokom bude hľadanie najvhodnejšej kombinácie materiálov a následne modelovanie tohto procesu vo fluidizačnom reaktore.

Záver

Cieľom výskumu v tejto oblasti je nájsť optimálnu kombináciu PVD s vápencom alebo sadrovcom, aby sme dosiahli vysoké hodnoty mineralizácie v čo najkratšom čase a správny pomer Ca^{2+} : Mg^{2+}.

- Najvhodnejším paramtetrom na jednoduché sledovanie rekarbonizačného procesu v reálnom čase je konduktivita.
- Vo fluidizačnom reaktore vieme dosiahnuť veľmi vysokú mineralizáciu vôd a tento proces je možné opísať exponenciálnou rovnicou.
- Na obohatenie vôd Mg^{2+} je z testovaných materiálov najvhodnejší PVD.
- Sadrovec je oproti vápencu oveľa rozpustnejší a uvoľní väčšie množstvo vápnika.
- Prítomnosť vápenca a sadrovca ovplyvňuje rozpusnosť horčíka z PVD. V prítomnosti vápenca je rozpustnejšie PVD a v prítomnosti sadrovca je rozpustnejší sadrovec.

Poďakovanie
Táto práca bola podporovaná Agentúrou na podporu výskumu a vývoja na základe Zmluvy č. APVV-0656-12 a grantom VEGA 1/0859/14.

Literatúra
[1] Jiang L., He P. Chen J., Liu Y., Liu D., Qin G. and Tan N. (2016). 8, 5; doi:10.3390/nu8010005.
[2] Luptáková A.: Doktorská dizertačná práca. FCHPT STU, Bratislava, 2015
[3] Olejko, Š.: *Aktuálne a progresívne metódy a postupy pre úpravu pitnej vody*. Pracovné materiály zo seminára. Bešeňová, 20.11.2007. Bratislava: Centire, s.r.o.
[4] Vrabeľ M., Luptáková A., Derco J.: Zborník vedeckých príspevkov zo seminára Geohealth. Bratislava, 27.4.2016, s. 48-55. ISBN 978–80–8174–019–0

BIOLÚHOVANIE KOVOV Z BANSKÉHO ODPADU POMOCOU MIKROSKOPICKÝCH HÚB DRUHU *ASPERGILLUS NIGER*

Filip Polák[a,1], Slavomír Čerňanský[a,2], Peter Ružička[a,3]

[a]Univerzita Komenského v Bratislave, Prírodovedecká fakulta; Mlynská dolina, Ilkovičova 6, 842 15 Bratislava 4
[1]Ústav laboratórneho výskumu geomateriálov; polak35@fns.uniba.sk
[2]Katedra environmentálnej ekológie; cernanskys@fns.uniba.sk
[3]Katedra mineralógie a petrológie, ruzicka@fns.uniba.sk

polak35@fns.uniba.sk

Hlavným cieľom experimentu bolo zhodnotiť schopnosť biolúhovania u štyroch divých kmeňov druhu *Aspergillus niger* izolovaných z rôzneho prostredia. Lúhovanie sa uskutočnilo na flotačnom odpade zo zlatej bane Rozália (Hodruša-Hámre). Vzorka bola odobraná z odkaliska z hĺbky 20 cm (HO-20).

Pri pokusoch sme použili sitovanú frakciu substrátu s priemerom menším ako 0,1 mm. Substrát obsahoval 6,11 $mg.kg^{-1}$ Au, 126 $mg.kg^{-1}$ Cu, 403 $mg.kg^{-1}$ Pb a 6 723 $mg.kg^{-1}$ Zn. Použili sme navážku o hmotnosti 1 g. Na stanovenie kovov bola použitá atómová absorbčná spektrometria s atomizáciou v plameni(AAS-F) (na stanovenie Cu, Pb a Zn) a atómová absorbčná spektrometria s elektro-termickou atomizáciou (AAS-ETA) (na stanovenie Au).

V experimente boli použité štyri divé kmene druhu *Aspergillus niger*, tri izolované z pôd so zvýšenou koncentráciou kovov a jeden kmeň izolovaný z nekontaminovaného substrátu. Tri kmene pochádzajú z banských lokalít, Šobov (AnŠ), Pezinok (AnP) a Slovinky (AnSl). Nekontaminovaná lokalita v Gabčíkove (AnG) slúžila ako kontrolná (Tab.1).

Tab.1 Vybrané charakteristiky lokalít, z ktorých boli kmene izolované (upravil Polák, 2016)

Kmeň	Kontaminácia na lokalite	pH H_2O/KCl
AnŠ	343 $mg.kg^{-1}$ Fe^{3+}[1]	3,0/2,7[1]
AnP	363 $mg.kg^{-1}$ Asand 93 $mg.kg^{-1}$ Sb[1]	5,3/4,8[1]
AnG	-[1]	7,7/7,4[1]
AnSl	8,6-13,4 $mg.kg^{-1}$ Cd; 305-511 $mg.kg^{-1}$ As; 2 964-8 078 $mg.kg^{-1}$ Pb; 7 372-9 227 $mg.kg^{-1}$ Cu; 24 786-47 291 $mg.kg^{-1}$ Zn[2]	8,6[2]

Kmeň AnP bol izolovaný z riečneho sedimentu rieky Blatina v Pezinskom banskom regióne. Kmeň AnŠ bol získaný z modálnej kambizeme bez vegetácie na banskej lokalite Šobov. Kmeň AnG slúžil ako kontrolný porovnávací kmeň a bol izolovaný z fluvizeme (nasýtený variant) pokrytej rastlinným spoločenstvom *Salici-Populetum* v záplavovom lese bez prítomnosti ťažkých kovov na lokalite Gabčíkovo[1]. Kmeň AnSl bol prvýkrát izolovaný priamo z odkaliska v Slovinkách[2].

Lúhovanie prebiehalo v tme pri laboratórnej teplote 22-23 °C. Ako živné médium bol použitý tekutý Sabourad Dextrose Broth (SAB) s pH 5,6. Do 90 ml sterilného SAB bolo inokulované 10 ml spórovej suspenzie kmeňov *A. niger*. Experiment bol vykonaný v stacionárnych podmienkach, pričom kultivácie prebiehali v dvoch paralelných sériách počas 14 a 28 dní.

Vyrastené mycéliá boli prenesené do filtračného lievika a opláchnuté veľkým množstvom destilovanej vody. Po zmeraní pH boli roztoky prefiltrované. Substrát sa z banky vymyl destilovanou vodou. Týmto postupom boli získané: biomasa, vylúhovaný substrát HO-20 a roztok po lúhovaní.

Biomasa a filtračné papiere s vylúhovaným substrátom sa sušili pri teplote 60 °C do dosiahnutia konštantnej hmotnosti. Po vysušení bola stanovená hmotnosť. Na stanovenie kovov v roztokoch a biomase sa využila atómová emisná spektroskopia s indukčne viazanou plazmou (AES-ICP).

Obsah kovov bol pozorovaný ako v biomase rovnako v roztoku po lúhovaní, pričom každý z použitých kmeňov *A. niger* mal tendenciu správať sa odlišným spôsobom. Obsah kovov akumulovaných v biomase kmeňov *A. niger* koreloval s ich koncentráciami v substráte HO-20. Kovy sa akumulovali v poradí Zn > Pb > Cu > Au. Najvyššie akumulácie jednotlivých kovov boli nasledujúce: 395,1 $\mu g.g^{-1}$ (6 $\mu M.g^{-1}$) Zn v AnP; 191 $\mu g.g^{-1}$ (0,9 $\mu M.g^{-1}$) Pb v AnG; 27,8 $\mu g.g^{-1}$ (0,4 $\mu M.g^{-1}$) Cu v AnS a 0,3 $\mu g.g^{-1}$ (1,5 $nM.g^{-1}$) Au v AnP.

Všetky divé kmene boli schopné interagovať so sledovanými kovmi z banského odpadu na rôznej úrovni. Kmeň AnG akumulovať najväčšie množstvo Pb spomedzi použitých kmeňov aj napriek tomu, že nepochádzal z environmentálne zaťažených podmienok.

Tento experiment by mohol prispieť k objasneniu, akým spôsobom *Aspergillus niger* pôsobí na kovy, čo by pomohlo rozšíriť pochopenie biogeochemických cyklov spomínaných prvkov.

Poďakovanie

Táto práca vznikla s podporou projektu VEGA 1/0482/15.

Literatúra

[1] Šimonovičová, A., Hlinková, E., Chovanová, K., Pangallo, D. Indian J. Microbiol**. 2013**, 53(2), 187-193.

[2] Šimonovičová, A., Čerňansky, S., Pangallo, D., Kraková, L. SGEM. **2014**, 1(5), 467-472.

STANOVENIE VHODNÉHO pH PRE ÚČINNÚ FYKOREMEDIÁCIU RÁDIONUKLIDOV MIKRORIASAMI *DUNALIELLA SALINA* A *CHLORELLA VULGARIS*

Dominika Tatarová, Dušan Galanda, Jozef Kuruc

Prírodovedecká fakulta, Katedra jadrovej chémie, Ilkovičova 6, 842 15 Bratislava

tatarova.d@gmail.com

Úvod

Predložená práca sa zaoberá sanáciou kontaminovaných kvapalných roztokov rádionuklidmi ^{137}Cs a ^{60}Co za využitia mikrorias *Dunaliella salina* a *Chlorella vulgaris*, čiže fykoremediáciou. Perspektíva využitia mikrorias pri bioremediácii (biologická sanácia) oproti rastlinám spočíva v ich rýchlom raste, ľahkej manipulácii a kultivácii pri laboratórnych podmienkach, ekonomickej nenáročnosti, ako aj rozmanitej druhovej dostupnosti.

Chlorella vulgaris sa vyskytuje v sladkovodnom prostredí a kvôli jej vysokému obsahu chlorofylu, nutričných látok, minerálov, lipidov, proteínov a aminokyselín, sa využíva či už v biotechnológiach alebo vo farmaceutickom a potravinárskom priemysle [1]. Fykoremediačné schopnosti danej mikroriasy boli zistené napríklad pri prvkoch Cu, Cr, Au, Pb [2]. Zelená halofilná *Dunaliella salina* dokáže akumulovať Zn, Cu a Cd [3] a taktiež nachádza uplatnenie v biotechnológiách, farmaceutickom a potravinárskom priemysle vďaka jej vysokému obsahu glycerolu, ktorý chráni bunku pred silným osmotickým tlakom prostredia [4].

Beta a gama emitujúci žiarič ^{137}Cs, s dobou polpremeny 30 rokov, sa dokáže ľahko inkorporovať do biologických systémov ako analóg draslíka [5]. Rádionuklid ^{60}Co ($T_{1/2}$ = 5,27 r) sa dostáva do životného prostredia činnosťou jadrových, ale aj medicínskych zariadení. Taktiež emituje beta a gama žiarenie [6].

Experimentálna časť

Mikroriasy boli zakúpené, spolu so živnými médiami, v CCALA (Culture Collection of Autotrophic Organisms), v Českej Republike. Živné médium pre Chlorella vulgaris – BBM médium, bolo zarobené podľa [7] a Dunaliella médium podľa [8].

Pre roztoky na meranie bol použitý 0,2 cm^3 roztok ^{137}Cs s ^{60}Co v chloridovej forme (s $a_m(^{137}Cs)$ = 150 Bq·g^{-1}; $a_m(^{60}Co)$ = 400 Bq·g^{-1}), 25 cm^3 zásobný roztok (médium) jednotlivých mikrorias a následne ak bolo potrebné, 1 mol·dm^{-3} HNO_3 alebo 0,05 mol·dm^{-3} NaOH na úpravu pH.

Experimenty boli realizované využitím peristaltickej pumpy ISMATEC Model:ISM851 (prietok 2 cm^3·min^{-1}) a so sledovaním časovej závislosti poklesu aktivity meraného roztoku s mikroriasami. Na vyhodnotenie vzoriek bol použitý gama spektrometer s HPGe detektorom (doba merania vzoriek 600 s) od firmy ORTEC a namerané spektrá boli vyhodnotené softvérom GammaVision od firmy ORTEC.

Výsledky a diskusia

Cieľom práce bolo modifikovať pH pre vhodnú fykoremediáciu rádionuklidov ^{137}Cs a 60Co. Zo sérií experimentov vyplýva, že pre mikroriasu *Chlorella vulgaris* bola najúčinnejšia sanácia pri pH 6, čo predstavuje pH jej živného média. Pri jednej zo vzoriek bol pozorovaný výrazný percentuálny pokles aktivity ^{137}Cs, pričom hodnota poklesu dosiahla, pri počiatočnej aktivite 31,3

Bq, najviac 22,51 %, ale neskôr sa krivka ustálila, čo mohlo byť spôsobené nasýtením mikroriasy týmto rádionuklidom. Pri ^{60}Co bol pozorovaný výrazný pokles aktivity (počiatočná aktivita 126,7 Bq), s tým, že najvyšší dosiahnutý pokles aktivity predstavoval hodnotu 30,96 %.

Z merania vzoriek *Dunaliella salina* v roztoku s pH 3 vyplýva, že remediácia ^{60}Co prebiehala konštantne vzhľadom na čas (najvyšší pokles bol zaznamenaný o 16,5 %, pri počiatočnej aktivite 105,2 Bq), čo môže byť spôsobené približujúcim sa pH k hodnote pH kultivačného média (pH 5), ale aj kvôli schopnosti *D. salina* sorpcie dvojmocných katiónov. Pokles aktivity ^{137}Cs bol pri danej vzorke minimálny (nameraná počiatočná aktivita ^{137}Cs 26,9 Bq s najvýraznejším poklesom aktivity 12,7 %), čo mohlo byť spôsobené vymytím ^{137}Cs kvôli vysokej kyslosti roztoku. Pri vzorke *Dunaliella salina* pH 8 bola doba merania 600 s, takže aj doba premývania v roztoku peristaltickou pumpou prebiehala počas 600 s, resp. 10 minút. Fykoremediácia ^{137}Cs, bola najúčinnejšia pri 31,8 percentnom poklese aktivity (z 14,3 Bq na 9,8 Bq), a pri ^{60}Co bol úbytok aktivity o 65,1 % ,z počiatočnej aktivity 43,8 Bq na 15,3 Bq.

Záver

Z nameraných výsledkov vyplýva, že pri sladkovodnej mikroriase *Chlorella vulgaris* bol zistený najlepší fytoremediačný potenciál v jej prirodzenom prostredí pri pH 6. Tým, že je táto mikroriasa sladkovodná, môže nájsť uplatnenie vo vnútrozemí alebo pri kvapalných rádioaktívnych odpadoch z jadrových zariadení. Najúčinnejšia fykoremediácia mikroriasy *Dunaliella salina* prebiehala v prostredí pH 3 a ešte výraznejšie pri pH 8. Skutočnosť, že je *D. salina* schopná fykoremediácie pri tak kyslom pH môže prispieť k jej aplikáciám v extrémnejších podmienkach alebo v prímorských oblastiach vzhľadom na to, že je halofilná.

Literatúra

[1] ACS štýl, príklad citácie: Deno, N. C.; Richey, H. G.; Liu, J. S.; Lincoln, D. N.; Turner, J. O. J. Am. Chem. Soc. **1965**, 87, 4533-4538.

[1] Gopinath J. M.; Kaveriammal S.; Elayarasi M. Phytoremedition of domestic waste water of Gudiyatham town by Microalgae *Chlorella vulgaris*. **2014.**

[2] Nacorda J. O.; Martinez-Gozz M. R.; Torreta N. K.; Merca F. E.: Metal resistance and removal by two strains of the green alga, *Chlorella vulgaris* Beijerinck isolated from Laguna de Bay, Philippines, J Appl Phycol, **2007,**19, 701-710.

[3] Shafik M. A., Phytoremediation of some Heavy Metals by *Dunaliella salina*. Global J. Environ. Res., **2008,** 2 (1). Egypt, 1-11.

[4] Farahat N.; Rabhi M.; Falleh H.; et al. Optimization of salt concentrations for a higher carotenoid production in *Dunaliella salina* Chlorophyceae). Phycological Society of America, **2011.**

[5] Finston H. L.; Kinsley M. T.. The Radiochemistry of Cesium. National Academy of Sciences, **1961**, 13.

[6] Bate L. C.; Leddicotte G. W. The Radiochemistry of Cobalt. National Academy of Sciences, **1961**, 8.

[7] CCALA. BBM medium [online], Culture Collection of Autotrophic Organisms, [cit. 25. 10. 2016]. Dostupné na: http://ccala.butbn.cas.cz/en/bbm-medium

[8] CCALA. Dunaliella medium [online], Culture Collection of Autotrophic Organisms, [cit. 25. 10. 2016]. Dostupné na: http://ccala.butbn.cas.cz/en/dunaliella-medium

Fermentačné technológie

1,3-propándiol, prekurzor pre chemickú syntézu

1.autor: Dominika Gyuranová

2. autor: Ing. Igor Dolejš, PhD.

3. autor: doc. Ing. Martin Rebroš, PhD.

Slovenská technická univerzita v Bratislave, Fakulta chemickej a potravinárskej technológie, Radlinského 9, 812 37 Bratislava

dominikagyuranova@gmail.com, martin.rebros@stuba.sk

V dôsledku pretrvávajúcej energetickej krízy, možnosti vyčerpania prírodných zdrojov surovín na výrobu palív a enviromentálnych problémov (emisie sklenníkových plynov a globálne otepľovanie) je v súčasnosti atraktívne a žiadané používať obnoviteľné zdroje energie. Preto je produkcia bionafty jedným z hlavných záujmov modernej biotechnológie. V procese výroby bionafty však vznikajú aj iné sekundárne produkty, ktoré majú rôzne koncentračné zastúpenie. Spomedzi nich má v reakčnej zmesi najväčšie zastúpenie glycerol. Glycerol je významná zlúčenina ako produkt aj ako substrát, no v mnohých prípadoch jeho aplikácií sa vyžaduje vysoká čistota. Odpadový glycerol z biorafinerií obsahuje veľké množstvo nečistôt, čo ho oproti čistému glycerolu znevýhodňuje a pre jeho ďalšie využitie je nutná jeho purifikácia. Z tohto dôvodu by bolo zaujímavé nájsť efektívny spôsob jeho utilizácie, čo by spätne viedlo k zníženiu ceny výroby bionafty a tým prispelo ku jej komercializácií. Jednou s možností ako využiť odpadový glycerol, je mikrobiálna fermentácia, ktorou možno získať širokú škálu produktov s priemyselným využitím, akými sú napríklad acetón, etanol, butanol, 2,3-butándiol alebo 1,3-propádniol (1,3-PD). Spomedzi nich je zaujímavý 1,3-PD, ktorý má mnoho možností aplikácie v chemickom, resp. farmaceutickom priemysle. Jeho využitie ako monoméru pri výrobe polyesterov je známe už niekoľko rokov, donedávna sa však vyrábal chemickou syntézou, ktorá je z enviromentálneho a ekonomického pohľadu nevýhodná a preto sa do popredia dostala práve biotechnologická produkcia. Mikrobiálnou fermentáciou vzniká 1,3-PD z glycerolu za anaeróbnych podmienok. Produkčným mikroorganizmom sú baktérie, pričom možno použiť niekoľko rôznych druhov či kmeňov, no najväčšie uplatnenie majú striktné anaeróby rodu *Clostridium*.

V tejto práci bola preskúmaná schopnosť kmeňov *C.butyricum* a *C. diolis* produkovať 1,3-PD z glycerolu a výsledky boli vzájomne porovnané. V ďalšom kroku sa preskúmal vplyv rôznej koncentrácie kvasničného extraktu, ako hlavného zdroja aminokyselín v kultivačnom

médiu, na priebeh fermentácie. Experimenty boli uskutočnené v reagenčných fľašiach v anaeróbnom boxe metódou vsádzkovej fermentácie.

V práci sa podarilo získať fermentačný profil oboch použitých kmeňov baktérií a zistilo sa, že kmeň *C. diolis* poskytuje nižší výťažok a produktivitu ako kmeň *C. butyricum*, pre ktorý bol proces biosyntézy 1,3-PD z glycerolu v našom laboratóriu už optimalizovaný.

V ďalšom kroku sa zistilo, že kmeň *C. butyricum* je schopný rastu a produkcie 1,3-PD aj v médiu s nižšou koncentráciou kvasničného extraktu a poskytuje dostatočný výťažok a produktivitu. Priebeh fermentácie bol však pri nižšej koncentrácii kvasničného extraktu pomalší, čo mohlo byť spôsobené poklesom pH, ktorý pôsobí na baktérie inhibične. Preto by bolo zaujímavé proces preskúmať v bioreaktore, kde sú parametre fermentácie, akým je aj pH, udržiavané na konštantnej hodnote. Kmeň *C. diolis* poskytol v médiu s nižšou koncentráciou kvasničného extraktu nízky výťažok a produktivitu a pred jeho ďalším použitím je potrebné proces optimalizovať a vylepšiť výsledky základného skríningu v reagenčných fľašiach.

Tento článok vznikol vďaka podpore v rámci OP výskum a vývoj pre projekt
„Kompetenčné centrum pre výskum a vývoj v oblasti molekulárnej medicíny“
ITMS 26240220071
spolufinancovaný zo zdrojov Európskeho fondu regionálneho rozvoja

Odpadový glycerol – substrát pre produkciu biopalív

1. autor: Štefánia Hrončeková
2. autor: Ing. Vladimír Krasňan
3. autor: doc. Ing. Matrin Rebroš, PhD.

Slovenská technická univerzita v Bratislave, Fakulta chemickej a potravinárskej technológie, Radlinského 9, 812 37 Bratislava

stefi.hroncekova@gmail.com, martin.rebros@stuba.sk

Hromadenie odpadov predstavuje jeden z dlhodobých a závažných problémov týkajúcich sa ľudskej spoločnosti. Využívanie a recyklácia odpadov a ich druhotné využitie ako zdroja látok v rôznych priemyselných či biotechnologických procesoch nadobúda v poslednom období veľký význam.

Bionafta je obnoviteľné palivo vyrábané z rastlinných olejov, živočíšnych tukov alebo recykláciou už použitých olejov. Technicky ide o metylester repkového oleja, ktorý vzniká v procese transesterifikácie. Počas tohto procesu reagujú tuky a oleje chemicky s metanolom, prípadne s etanolom, a produkujú sa metylestery, prípadne etylestery mastných kyselín . Ako vedľajší produkt vzniká glycerol. Pri výrobe 1000 kg bionafty vzniká v priemere 100 kg glycerolu.

Chemické zloženie tohto zbytkového glycerolu sa môže meniť a závisí od druhu katalyzátora použitého pri výrobe a taktiež od účinnosti reakcie.

S cieľom redukcie množstva odpadu vznikajúceho v procese výroby bionafty sa v súčasnej dobe hľadajú nové postupy a možnosti odstraňovania tohto odpadového glycerolu. Jednou z možností je jeho mikrobiálna premena pomocou mikroorganizmov s využitím biotechnologických postupov.

Táto práca je zameraná na produkciu butanolu z odpadového glycerolu pomocou mikroorganizmov schopných utilizovať odpadový glycerol a metabolicky ho premieňať na hodnotné produkty. Medzi mikroorganizmy schopné utilizovať glycerol patrí napríklad baktéria *Clostridium pasteurianum*.

Butanol produkovaný mikrobiálnou utilizáciou glycerolu ako substrátu počas priebehu fermentačných procesov je možné považovať za biopalivo druhej generácie. Predstavuje atraktívnu alternatívnu pohonnú hmotu.

Hlavným cieľom tejto práce bolo preskúmanie schopnosti adaptácie kmeňa na rôzne typy odpadových glycerolov. Pri práci bol využitý kmeň *Clostridium pasteurianum* DSM 525.

Počas experimentov sa pracovalo s odpadovým, čiastočne purifikovaným a purifikovaným glycerolom od rôznych dodávateľov. Experimenty boli uskutočnené metódou vsádzkovej fermentácie v reagenčných fľašiach v anaeróbnom boxe. Pri práci s nepurifikovanými glycerolmi a s čiastočne purifikovaným glycerolom bol rast baktérie vplyvom nečistôt obsiahnutých v odpadovom glycerole inhibovaný a boli zaznamenané len nízke výťažky butanolu. Výťažky procesov boli najvyššie pri práci s purifikovanými glycerolmi.

Počas priebehu ďalších experimentov boli použité glyceroly vopred predupravené pomocou $FeSO_4.7\ H_20$. Po čiastočnej predúprave glycerolov sa znížil obsah nežiaducich látok v substráte a baktéria bola schopná rásť a utilizovať zbytkový glycerol. Dospelo sa k záveru , že už po malej úprave a prečistení odpadového glycerolu od nečistôt pomocou železa predstavuje tento glycerol substrát, ktorý je baktéria *Clostridium pasteurianum* schopná utilizovať a metabolicky ho premieňať na butanol.

Utilizácia odpadového glycerolu vzniknutého pri výrobe bionafty pomocou mikroorganizmu Clostridium pasteurianum predstavuje vhodnú cestu zbavovania sa tohto odpadu. Využitím biotechnologických postupov je možné s nevyužiteľného zbytkového znečisteného glycerolu vyrobiť viacero zaujímavých produktov, ktoré majú rôzne využitie v priemysle.

Tento článok vznikol vďaka podpore v rámci OP výskum a vývoj pre projekt
„Kompetenčné centrum pre výskum a vývoj v oblasti molekulárnej medicíny“
ITMS 26240220071
spolufinancovaný zo zdrojov Európskeho fondu regionálneho rozvoja

MOŽNOSTI PRÍPRAVY A APLIKÁCIE *TRANS*-KARVEOLU

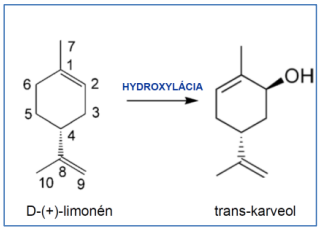
Dominika Šilhárová, Helena Hronská

Fakulta chemickej a potravinárskej technológie, STU v Bratislave, Radlinského 9, 812 37

dominika.silharova@gmail.com

Terpény sú lipofilné, prchavé uhľovodíky, ktoré sa nachádzajú v prírode, napríklad v ovocí, zelenine, bylinkách alebo koreniach. Pozostávajú z izoprénových jednotiek (2-metyl-1,2-butadién). Ich kyslíkaté deriváty sa nazývajú terpenoidy. Do tejto skupiny patrí aj *trans*-karveol, ktorý našiel široké využitie v priemysle, napríklad v kozmetike sa pridáva do šampónov, telových krémov alebo toaletných vôd. Nachádza sa aj v prostriedkoch načistenie domácností. Ďalším využitím je oblasť medicíny, kvôli jeho priaznivým účinkom pri liečbe rakoviny prsníka.

trans-Karveol môže byť syntetizovaný dvoma spôsobmi, chemicky a biotechnologicky s využitím mikroorganizmov. Chemická syntéza nesie so sebou určité nevýhody, napríklad vznik *cis*- a *trans*-foriem karveolu, ktoré sa navzájom ťažko separujú. Pomocou špecifických biokatalyzátorov je možné pripraviť žiadanú formu karveolu s minimálnym množstvom vedľajších produktov. Biotechnologická príprava je preferovanejšia z toho dôvodu, že nevzniká zmes *cis*- a *trans*-foriem, ale podľa typu enzýmu len žiadaná forma karveolu. Ako substrát sa používa D-limonén, ktorý je veľmi lacný a ľahko dostupný. Na biotransformáciu bolo použitých niekoľko bakteriálnych kmeňov, napríklad *Rhodococcus opacus* (**Duetz a kol., 2001**), *Cellulosimicrobium cellulans* alebo *Pseudomonas monteilii* (**Wang a kol., 2009**). Kľúčový enzým sa indukuje parami rozpúšťadiel,ako napr.toluénom alebo etylbenzénom. Reakciu je možné sledovať pomocou plynovej chromatografie.



Hlavým cieľom tejto práce bol skríning mikroorganizmov vhodných na prípravu *trans*-karveolu v laboratórnych podmienkach, ich kultivácia v parách organických rozpúšťadiel a následná biotransformácia D-limonénu na *trans*-karveol pomocou indukovaného enzýmu.

Poďakovanie
Práca bola podporená finančnými prostriedkami projektu VEGA 2/0090/16.

Literatúra
[1] Wang, Z.; Lie, F.; Lim, E.; Li, K.; Lia, Z., Adv. Synth. Catal. **2009**, 351, 1849 – 1856
[2] Duetz W.A.; Fjällman A. H. M.; Ren S.; Jourdat C.; Witholt B., Appl. Environ. Microbiol. **2001**, 67, 2829-2832

OVPLYVNENIE MOLEKULOVEJ HMOTNOSTI KYSELINY HYALURÓNOVEJ ZMENOU FERMENTAČNÉHO PROCESU

Monika Wikarská[1], Lukáš Franke[2], Ivana Márová[1]

[1]Vysoké učení technické v Brně, Fakulta chemická, Purkyňova 464/118, 612 00 Brno

[2]Contipro a.s., Dolní Dobrouč 401, 561 02 Dolní Dobrouč

xcwikarska@fch.vut.cz

Úvod

Kyselina hyaluronová (HA) má unikátne reologické, viskoelasticitné, hygroskopické, biokompatibilné vlastnosti a schopnosť jednoduchej vstrebateľnosti tkanivami. Vďaka tomu sa v súčasnosti vyvíjajú mnohé biomedicínske, farmaceutické a kozmetické produkty na bázi tohoto polysacharidu [2,3]. V súčasnosti existujú dva komerčné procesy produkcie HA: extrakcia z tkanív zvierat alebo aplikácia systému bakteriálnej expresie predovšetkým mikroorganizmami rodu *Streptococcus* [2]. Nevýhodami v procese extrakcie sú degradácia HA aktivitou endogénnej hyaluronidázy v živočíšnych tkanivách a drsnými podmienkami extrakcie, ktoré poskytujú nízke výťažky vzhľadom na nízky obsah HA v tkanivách a vysokú polydisperzitu izolovanej HA. Naviac je potrebné čeliť kontaminácii proteínmi a vírusmi [1]. Bakteriálna produkcia poskytuje kyselinu hyalurónovú o vysokej molekulárnej hmotnosti a veľkej čistote. Ale aj pri tomto spôsobe zotrváva riziko kontaminácie bakteriálnymi endotoxínmi, proteínmi a nukleovými kyselinami. Tvorbu HA je možné ovplyvniť kultivačnými podmienkami a genetickými faktormi produkčného organizmu [4]. Dôležitým parametrom kvality komerčného produktu HA vzhľadom na jeho reologické vlastnosti a ovplyvňovanie fyziologických reakcií je molekulová hmotnosť [5]. Oligosacharidy HA by mohli mať široké aplikácie v medicíne, potravinárstve a kozmetike. Nízkomolekulová HA je telom jednoducho vstrebateľná a slúži ako prekurzor biosyntézy ďalších molekúl [6]. Produkcia bakteriálnou fermentáciou sa stala za posledné dekády veľmi vypracovanou technológiou výroby [1].

Experimentálna časť

Kyselina hyalurónová bola pripravená vsádkovou kultiváciou mikroorganizma *Streptococcus equi* subsp. *zooepidemicus*. Prenesením kultúry z Petriho misky do tekutého média bolo pripravené inokulum, ktoré sa kultivovalo v trepačke. Po dosiahnutí dostatočnej bunkovej hustoty ním boli zaočkované fermentory Labfors (Infors HT, Švajčiarsko) s vysterilizovaným komplexným médiom o objeme 2 l, v ktorom boli ustálené hodnoty teploty, pH, koncentrácia kyslíka a rýchlosť miešania. V priebehu fermentácie sa do bioreaktorov pridával enzým hyaluronát 4-glykanohydroláza (BTH) o rôznej koncentrácii v rôznom čase kultivácie. Po prebehnutí fermentácie boli bunky v produkčnom médiu inaktivované roztokom EDTA a SDS, následne odfiltrované a HA bola zrážaná izopropanolom. Výťažok HA bol stanovený gravimetricky. V produkčnom médiu bola zistená optická hustota spektrofotometricky pri vlnovej dĺžke 640 nm, ktorá podávala informáciu o množstve buniek v médiu. Čistota kultúry bola potvrdená mikroskopicky. Viskozita produkčného média bola zistená na viskozimetri, molekulová hmotnosť a polydisperzita metódou separácie GPC s detekciou rozptylovým fotometrom a koncentrácia zbytkového cukru bola stanovená

spektrofotometricky po inverzii sacharózy pomocou enzymatickej oxidácie glukózaoxidázou za vzniku farebného komplexu.

Výsledky a diskusia

Prídavok hyaluronidázy BTH bol uskutočnený v rôznych hodinách fermentácie a o rôznej koncentrácii. Najviac sa osvedčil jej prídavok v nultej hodine fermentácie hneď po zaočkovaní fermentorov, pretože enzým pracoval dlhšie, mal väčšiu účinnosť a prídavok bol technicky najjednoduchší. Pri prídavku 1000 jednotiek enzýmu na gram vyprodukovanej HA klesla viskozita produkčného média z 219,7 mPa·s na 4,0 mPa·s, čo odpovedalo poklesu molekulovej hmotnosti z počiatočných $1{,}64 \cdot 10^6$ Da na $1{,}60 \cdot 10^5$ Da. Vo všetkých prípadoch prevedených experimentov vznikali vysokomolekulárne útvary. Výťažok HA sa výrazne nemenil, medzi koncentráciou vzniknutej HA a zostatkovej glukózy bola ale potvrdená korelácia.

Záver

Bola dokázaná modifikácia molekulovej hmotnosti HA množstvom prídavku BTH v priebehu fermentačného procesu. Prídavok 1000 jednotiek BTH na gram vyprodukovanej HA nie je dostatočný pre vznik nízkomolekulárnej HA. Pre jej vznik je potrebné vykonať experimenty s mnohonásobne vyššou koncentráciou hyaluronidázy. Bolo zistené, že viskozita HA, ktorá vzniká kultiváciou v prítomnosti BTH, veľmi výrazne klesá, čo môže byť dôsledkom čiastočne poklesu molekulovej hmotnosti ale pravdepodobne aj zmeny priestorovej štruktúry aj rozpustnosti HA. Potenciálne zvýšenie výťažku HA nenastalo z dôvodu veľmi nízkej koncentrácie zvyškovej glukózy.

Literatúra

[1] Boeriu, C. G.; Springer, J.; Kooy, F. K.; van den Broek, L. A. M.; Eggink, G. *Int. J. Carbohydr. Chem*. **2013**, *2013*, 1-14.
[2] Sze, J. H.; Brownlie, J. C.; Love, C. A.; van den Broek, L. A. M.; and Eggink, G. *3 Biotech*, **2016**, *6*.
[3] Necas, J.; Bartosikova, L.; Brauner, P.; Kolar, J. *Vet. Med. (Prague, Czech Repub.)*, **2008**, *53*, 397– 411.
[4] Izawa, N.; Hanamizu, T.; Iizuka, R.; Sone, T.; Mizukoshi, H.; Kimura, K.; and Chiba, K. *J. Biosci. Bioeng.*, **2009**, *107*, 119-123.
[5] Liu, L.; Liu; Y.; Li, J.; Du, G.; Chen, J.; Kimura, K.; Chiba, K. *Microb. Cell Fact*. **2011**, *10*.
[6] Jin, P.; Kang, Z.; Zhang, N.; Du, G.; Chen, J.; Kimura, K.; Chiba, K. *Sci. Rep*. **2014**, *4*.

VPLYV RÔZNYCH VLNOVÝCH DĹŽOK VIDITEĽNÉHO SPEKTRA SVETLA NA SYNTÉZU KAROTENOIDNÝCH PIGMENTOV KVASINKOU *RHODOTORULA GLUTINIS*

Vongrej Juraj, Tkáčová Jana, Klempová Tatiana, Čertík Milan

Ústav biotechnológie, Fakulta Chemickej a Potravinárskej Technológie STU, Radlinského 9, 81237 Bratislava

juraj.vongrej@gmail.com

Karotenoidné pigmenty reprezentujú skupinu štrukturálne rozdielnych a biotechnologicky cenných molekúl. Konjungovaný systém dvojitých väzieb a koncové cyklické štruktúry uhľovodíkového reťazca predstavujú efektívny nástroj zachytávania voľných radikálov a tým sa stávajú dôležitým nástrojom na ochranu ľudského zdravia. Práve táto skutočnosť spôsobila zvýšený záujem o tieto zlúčeniny a snahu o optimalizáciu fyziologickej regulácie, fyzikálnymi a enviromentálnymi faktormi. Zmeny kultivačných podmienok spôsobujú bunkový stres, čo vedie k biochemickej odpovedi v podobe zmeny enzymatickej aktivity, ktorá sa v konečnom dôsledku prejaví nadprodukciou karotenoidných pigmentov.

Svetlo predstavuje jeden s dôležitých fyziologických faktorov regulujúcich biochemické procesy, obzvlášť karotenogenézu pigmentotvorných mikroorganizmov. Rôzne vlnové dĺžky viditeľného spektra ovplyvňujú nie len produkciu celkových pigmentov, ale majú vplyv aj na ich jednotlivé zastúpenie. Z tohto dôvodu sme sledovali vplyv rôznych vlnových dĺžok viditeľného žiarenia (max. λ = 440, 510 resp. 630 nm) na rast a biosyntézu karotenoidných pigmentov (β-karotén, γ-karotén, torulén and torularodín) červenej kvasinky *Rhodotorula glutinis*.

Zistili sme, že k stimulácii karotenogenézy došlo vplyvom modrého svetla (λ_{max}=440 nm) s akumuláciou celkových pigmentov 2300 µg/g suchej biomasy. Modré svetlo efektívne indukovalo hlavne biosyntézu torularodínu (855 µg/g DCW), čo predstavuje 1,6-násobok v porovnaní s kultiváciou pod vplyvom zeleného svetla (λ_{max}=510 nm) a 3-násobok v porovnaní s kultiváciou s pod vplyvom svetla červeného (λ_{max}=630 nm). Na druhej strane zelené svetlo stimulovalo formáciu β-karoténu s maximálnou akumuláciou 740 µg/g DCW. Avšak produkcia celkových karotenoidov vyjadrená v mg/l bola porovnateľná a varírovala medzi 13,7 (zelené svetlo) - 15,3 mg/l (modré a červené svetlo). Hoci konverzia substrátu na celkové pigmenty nebola ovplyvnená meniacou sa vlnovou dĺžkou (50-80 mg karotenoidov/100 g substrátu), modré svetlo čiastočne inhibovalo konverziu substrátu na biomasu, čo malo za následok zníženie rastu kvasinky pod vplyvom tohto svetla v porovnaní so zvyšnými dvoma farbami. Možný vplyv svetla na aktivitu enzýmov karotenoidnej dráhy tejto kvasinky bude predmetom ďalšieho výskumu.

Poďakovanie
Tento príspevok vznikol s podporou VEGA č. 1/0574/15.

VPLYV TEPLOTY NA ZLOŽENIE LIPIDOV KVASINKY *YARROWIA LIPOLYTICA*

Hambalko Jaroslav, Gajdoš Peter, Čertík Milan

Ústav biotechnológie, Fakulta chemickej a potravinárskej technológie STU, Radlinského 9, 81237 Bratislava

jhambalko@gmail.com

Úvod

Štúdium metabolizmu lipidov je už niekoľko desaťročí veľmi aktuálnou témou. Motiváciou je napríklad produkcia biopalív na báze olejov ako aj produkcia funkčných potravín a výživových doplnkov bohatých na polynenasýtené mastné kyseliny. Na štúdium metabolizmu lipidov sú využívané rôzne organizmy. Kvasinka *Saccharomyces cerevisiae* patrí medzi najštudovanejšie mikroorganizmy v tejto oblasti. Avšak, *S. cerevisiae* nedokáže akumulovať významné množstvo lipidov, pretože má tzv. netukotvorný metabolizmus. Naopak, tukotvorný metabolizmus majú napríklad kvasinky *Rhodotorula glutinis, Cryptococcus terricolus,* a *Yarrowia lipolytica.* Tukotvorné mikroorganizmy sú mikroorganizmy, ktoré dokážu nahromadiť vo svojich bunkách viac ako 20% lipidov z celkovej suchej hmotnosti buniek. Akumulácia lipidov nastáva vtedy, ak je zdroj uhlíka v nadbytku a dôjde k vyčerpaniu dusíka (Papanikolaou a Aggelis, 2011). V takomto prípade sa biosyntéza proteínov sa zastaví a bunky metabolizujú uhlík v médiu, ktorý sa ukladá vo forme zásobných lipidov. Je zrejmé, že život každého organizmu, teda aj mikroorganizmu, je značne ovplyvnený prostredím, v ktorom sa nachádza. Mikroorganizmus potrebuje v prostredí nielen dostatočné množstvo surovín pre syntézu bunkovej hmoty a dostatočné množstvo zdrojov energie, ale aj vhodné fyzikálne, chemické a biologické podmienky. Medzi takéto podmienky patria napríklad teplota, pH, vodná aktivita a pod. Adaptácia organizmu na teplotu ovplyvní viaceré bunkové funkcie ako aj zloženie a množstvo intracelulárneho lipidu.

Experimentálna časť

V našej práci bol použitý kmeň *Yarrowia lipolytica* W29 (ATCC 20460). Všetky kultivačné experimenty prebiehali v 500 mL Elrenmayerových bankách so zarážkami, ktoré obsahovali 100 mL kultivačného média. Kultivačné médium MedA+ bolo pripravené modifikáciou média MedA, ktoré publikoval Holdsworth et al. (1988). Pre kultiváciu sme zvolili teploty, ktoré sa nachádzajú na celej škále vhodných teplôt pre mezofilné organizmy: 15°C, 20°C a 28°C. Po ukončení kultivácie sme stanovili nárast biomasy a zvyšná biomasa bola lyofilizovaná. Z lyofilizovanej biomasy boli extrahované celkové lipidy podľa Folcha et al. (1957) a celkové mastné kyseliny podľa Čertíka a Shimizu (2000). Získané produkty boli analyzované pomocou tenkovrstvovej a plynovej chromatografie.

Výsledky a diskusia

Kvasinky sme kultivovali pri zvolených teplotách 2 a 5 dní. Pozorovali sme rozdiely v rastových parametroch (nárast biomasy, zmena pH v médiu, koncentrácia zostatkovej glukózy v médiu) a akumulácii lipidov pri týchto rôznych kultivačných teplotách. Najvyššie výťažky narastenej biomasy ako aj akumulovaného lipidoch v bunkách sme pozorovali pri najnižšej teplote

(13,7 g/L biomasy; 19,8% lipidov v bunkách). Ukázalo sa, že mechanizmus adaptácie *Y. lipolytica* na znižovanie teploty prostredia spočíva v zvýšení pomeru nenasýtených mastných kyselín (MK) k nasýteným MK (tab. 1). Tento efekt sa ukázal aj pri zložení celkových mastných kyselín aj v zložení MK zastúpených v triacylglyceroloch a polárnych lipidoch. Z profilu nepolárnych lipidických štruktúr sa ukázalo, že pri nižších teplotách kvasinky zvýšili množstvo triacylglycerolov a zvýšil sa aj pomer skvalénu k ergosterolu. S nižšou teplotou sa tiež znížilo množstvo esterifikovaných sterolov.

Záver

Porovnaním charakteristík rastu a obsahom a zložením lipidov sme zistili, že kultivačná teplota ovplyvňuje možnosti produkcie mikrobiálnych olejov, ktoré môžu slúžiť ako potencionálne biopalivá. Naša práca priniesla viaceré poznatky, ktoré nám dávajú podnety na ďalšie skúmanie.

Poďakovanie
Tento príspevok vznikol s podporou grantov VEGA 1/0574/15, APVV-0662-11, APVV-0294-11.

Použitá literatúra
Holdsworth, J. E., Veenhuis, M., Ratledge, C. 1988. Enzyme activities in oleaginous yeasts accumulating and utilizing exogenous or endogenous lipids. Journal of general microbiology, 1988, p. 2907 – 2915.
Folch, J., Lees, M., Sloane Stanley, G. H. 1957. A simple method for the isolation and purification of total lipides from animal tissues. Journal of Biological Chemistry, 1957, p. 497 – 509.
Čertík, M., Shimizu, S. 2000. Kinetic analysis of biosynthesis by an arachidonic acid-producing fungus, Mortierella alpina 1S-4. Applied Microbiology and Biotechnology, 2000, p. 224 – 230.
Papanikolaou, S., Aggelis, G. 2011. Lipids of oleaginous yeasts. Part I: Biochemistry of single cell oil production. European Journal of Lipid Science and Technology, 2011, p. 1031 – 1051.

Prílohy:
Tab.č.1: Percentuálny obsah a zastúpenie mastných kyselín v lipidoch *Y. lipolytica* W29.

		Mastné kyseliny (%)								
		MK (%)	**C16:0**	**C16:1-9c**	**C18:0**	**C18:1-9c**	**C18:2-9c,12c**	**C20:0**	**C22:0**	**C24:0**
15°C	**2 dni**	10,4 ± 0,5	9,4 ± 1	6,1 ± 0,8	4,4 ± 0,2	57,1 ± 0,4	17,3 ± 0,9	0,4 ± 0,1	0,4 ± 0,1	3,4 ± 0,4
	5 dní	19,8 ± 1,7	11,6 ± 0,4	10,3 ± 0,6	3,7 ± 0,4	58,0 ± 0,8	11,1 ± 0,2	0,4 ± 0,1	0,3 ± 0	2,3 ± 0,1
20°C	**2 dni**	12,9 ± 0,1	11,3 ± 0,6	6,5 ± 0,2	5,1 ± 0	57,3 ± 0,4	13,9 ± 0,3	0,5 ± 0,1	0,5 ± 0	3,5 ± 0,2
	5 dní	17,1 ± 0,5	12,0 ± 0,2	9,4 ± 0,2	4,6 ± 0,1	57,3 ± 0,1	10,6 ± 0,3	0,5 ± 0	0,6 ± 0,3	2,7 ± 0,1
28°C	**2 dni**	15,6 ± 0,6	14,5 ± 0,7	5.9 ± 0,1	6,9 ± 0,1	55,3 ± 0,7	11,3 ± 0,2	0,6 ± 0	0,6 ± 0	3,6 ± 0,1
	5 dní	18,1 ± 0,1	14,3 ± 0,6	6,0 ± 0,2	7,3 ± 0,5	55,4 ± 0,7	10,0 ± 0,2	0,8 ± 0,3	0,6 ± 0,2	2,5 ± 0

Fyzikálna chémia

ČIŠTĚNÍ GLYCEROLU ZÍSKANÉHO TRANSESTERIFIKACÍ ROSTLINNÝCH OLEJŮ

K. Nečasová[1], T. Kotala[2], M. Hájek[1], J. Kocík[1]

[1] Univerzita Pardubice, Katedra fyzikální chemie, Fakulta chemicko-technologická, Studentská 95, 532 10 Pardubice, Česká republika
[2] MemBrain s.r.o., Pod Vinicí 87, 471 27 Stráž pod Ralskem, Česká republika
kataNecasova@seznam.cz

Úvod

Cílem této práce byla chemická úprava glycerolové fáze, jako vedlejšího produktu při výrobě bionafty a následnému dočištění pomocí elektrodialýzy. Chemicky byly odstraněny z glycerolové fáze především mýdla a mastné kyseliny, které by způsobily zničení membrán elektrodialyzéru. Čistý glycerol po elektrodialýze má vysokou čistotu a může být využit v dalších procesech.

Glycerol je jednoduchý polyol s třemi hydroxylovými skupinami. Je to bezbarvá, viskózní kapalina s nasládlou chutí, která je neomezeně mísitelná s vodou. Díky dobrým fyzikálně-chemickým vlastnostem má glycerol široké uplatnění v potravinářském průmyslu jako konzervant (hygroskopický charakter) a sladidlo (nasládlá chuť), kosmetickém, farmaceutickém průmyslu, ale také v tiskařském a tabákovém průmyslu jako zvlhčovač a rozpouštědlo. Je využíván jako základní surovina pro přípravu výbušnin (nitroglycerín).

V dnešní době se velké množství glycerolu získává jako vedlejší produkt z přípravy bionafty. Bionafta se připravuje transesterifikací rostlinných olejů s nízkomolekulárním alkoholem. Glycerol je vázán v podobě triglyceridů, které jsou obsaženy z více jak 90 % v olejích. Po transesterifikaci je glycerol obsažen v polární glycerolové fázi (GF), která dále obsahuje také katalyzátor (NaOH, KOH, CH_3OH), vodu, mýdla, zbytky esterů a rostlinné pigmenty. Tyto látky musí být před dalším využití glycerolu odstraněny, jednou z metod je elektrodialýza (ED).

Elektrodialýza patří mezi membránové separační procesy. Její hlavní využití je v úpravě vody (odsolování a příprava pitné vody). ED používá elektrický proud mezi elektrodami, pozitivně nabitou anodou a negativně nabitou katodou. Tím dochází k separaci disociovaných molekul - iontů s pozitivním a negativním nábojem. Tyto látky se separují, přecházejí přes iontově výměnou membránu (IM) s vhodnou funkční skupinou, na základě velikosti elektrického stejnosměrného proudu, elektrického gradientu napětí a koncentračního gradientu.

Experimentální část

Glycerolová fáze (3 kg) byla nadávkována do 5 l skleněného reaktoru a byla míchána po celou dobu reakce hřídelovým míchadlem (250 rpm). Po dosažení požadované teploty (60 °C) byla do reakční směsi postupně dávkována kyselina fosforečná a až do hodnoty pH 7. Dále byla GF míchána ještě 30 min a poté byla kvantitativně převedena do dělící nálevky. Glycerol (dolní polární fáze) byl oddělen od mastných kyselin (horní nepolární fáze). Glycerol obsahoval ještě zbytky volných mastných kyselin, rostlinná barviva, vodu a anorganické soli. Organické látky byly adsorbovány (odstraněny) pomocí aktivního uhlí (0.17 hm%) a adsorpce probíhala za stejných podmínek jako chemická před-úprava. Aktivní uhlí bylo separováno filtrací. Glycerol obsahoval již pouze vodu a soli, které byly separovány elektrodialýzou ve společnosti MemBrain. 900 ml (zředěný glycerol s vodou) nebo 500 ml glycerolu bylo vloženo do zásobní nádoby elektrodialyzéru s názvem diluát. Dále 250 ml vody bylo vloženo do druhé zásobní nádoby zvané koncentrát a jako elektrodový roztok byl sulfát sodný s vodivostí 21 $mS.cm^{-1}$. Napětí na membránách bylo nastaveno

na 12 V a průtok všech roztoků v pracovní smyčce elektrodialyzéru (diluát, koncentrát a elektrodový roztok) byl 60 $l.h^{-1}$. V průběhu experimentu (čištění) bylo sledováno pH a vodivost. Celý proces byl zastaven, když vodivost klesla pod 1 $mS.cm^{-1}$. Jedním ze studovaných parametrů ED byl stupeň odsolení (DD), který byl vypočten pomocí rovnice 1.

$$DD = 1 - \frac{\kappa_t}{\kappa_{t0}} \quad (1)$$

DD – stupeň odsolení, %
κ_t – počáteční hodnota vodivosti, $mS.cm^{-1}$
κ_{t0} – konečná hodnota vodivosti, $mS.cm^{-1}$

Výsledky

Srovnání výsledků odsolování pomocí elektrodialýzy jsou uvedeny v tabulce 1. Odsolený glycerol (čistý glycerol) 1 (GPC1) a 2 (GPC2) byly chemicky před-upraveny kyselinou fosforečnou. Vzorek GPC1 byl zředěn vodou v poměru 1:1 před elektrodialýzou a u vzoru GPC2 byla zbytková kyselina fosforečná neutralizována a výsledný glycerol byl zředěn vodou (20hm% vody). Kapacita elektrodialýzy (cF) byla vypočtena pomocí rovnice 2.

$$cF = \frac{m_F}{A\Delta t} \quad (1)$$

kde cF – Kapacita elektrodialýzy, $kg.m^{-2}.hod^{-1}$; m_F - váha glycerolu, kg; Δt - celkový čas elektrodialýzy, h; A – efektivní plocha membrány (0.064), m^2

Tabulka 1: Výsledky ED

vzorek	experiment	m_F, kg	Δt, h	cF, $kg.m^{-2}.hod^{-1}$	DD, %	Glycerol, hm%
GPC1	Negativní polarita	0,9	2,5	5,63	95	35
GPC2	Neutralizován	0,5	4	1,95	92	60

Lepší odsolení a celé elektrodialýzy bylo dosaženo u vzorku GPC1. Nicméně vzorek byl před elektrodialýzou zředěn a tudíž je tento proces vhodný pro přípravu méně koncentrovaného glycerolu. Proto o rozhodnutí, jaký proces odsolení je lepší rozhoduje především další využití přečištěného glycerolu. Například 50 % glycerol se využívá v nemrznoucích směsích.

Závěr

Tato práce je zaměřena na čištění glycerolu, získaného z přípravy bionafty, chemickou před-úpravou a elektrodialýzou. Bylo dosaženo 95 % odsolení po 2.5 hodinách u vzorků GPC1,který byl zředěn vodou v poměru 1:1. Nicméně vzniklý glycerol obsahoval velké množství vody (65 hm%).

Nejlepších výsledků bylo dosaženo u druhého typu před-úpravy. Vzorek GPC2 byl neutralizován a obsah vody byl zvýšen na 20 hm%. Bylo dosaženo 92 % odsolení za 4 hodiny ED a konečná koncentrace vodného roztoku glycerolu byla 60 hm%. Vzorek GPC2 má vyšší potenciál pro další využití, než vzorek GPC1.

Poděkování

Výsledky byly získány v rámci projektu Univerzity Pardubice (SG_2016_014) a No. LO1418 „Progresivní vývoj Membránového inovačního centra“ podporovaným programem NPU I Ministerstva školství, mládeže a tělovýchovy České republiky, použitím infrastruktury Membránového inovačního centra

ELEKTROCHEMICKÁ DETEKCIA INZULÍNU A GLUKÓZY NA ZLATÝCH MIKROELEKTRÓDACH

Jana Hovancová, Ivana Šišoláková

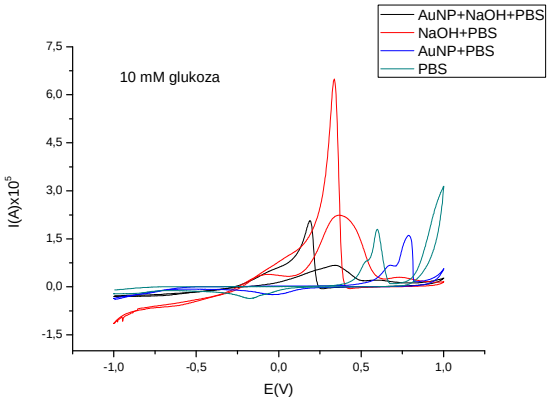
Katedra fyzikálnej chémie, Ústav chemických vied, Prírodovedecká fakulta UPJŠ,

Moyzesova 11, 041 54 Košice

jana.hovancova273@gmail.com

Rozhodujúcu úlohu pri premene sacharidov majú bunky Langerhansových ostrovčekov pankreasu a ich hormóny. Inzulín je hormón, ktorý podporuje ukladanie glukózy do zásoby, predovšetkým v pečeni [1]. Diabetes mellitus je skupina metabolických ochorení charakterizovaných hyperglykémiou, vznikajúcou v dôsledku porúch inzulínovej sekrécie, porúch účinku inzulínu v cieľových tkanivách alebo kombináciou oboch možností [2]. Pri liečbe ochorenia diabetes mellitus je dôležité stanovenie glukózy a inzulínu v krvi pacienta. Pre rýchlu a presnú kontrolu glukózy alebo inzulínu v krvi sa vyžaduje použitie vhodného zariadenia. Bolo vyvinutých veľa rôznych typov senzorov na stanovenie glukózy a inzulínu. V súčasnosti je veľká pozornosť venovaná elektrochemickým senzorom na detekciu týchto analytov, ktoré využívajú priamu oxidáciu glukózy alebo inzulínu na povrchu elektródy. Najvhodnejšie elektrochemické metódy na stanovenie koncentrácie analytov sú metóda cyklickej voltampérometrie a chronoamperometrická metóda, kde potenciál alebo prúd pracovnej elektródy je úmerný koncentrácii glukózy a inzulínu. Medzi najvhodnejšie materiály pre detekciu glukózy patria vzácne kovy ako zlato a platina. Ale veľmi populárne sú aj kovy ako napríklad meď, nikel a kobalt. Vhodné materiály pre detekciu inzulínu sú uhlíkové povrchy ako uhlíkové nanotrubičky, sklovitý uhlík a pod.

Hlavným cieľom mojej práce bolo nájsť optimálne podmienky pre stanovenie glukózy a inzulínu pomocou cyklickej voltampérometrie na zlatých mikroelektródach. Pri hľadaní vhodných podmienok bol zohľadnený aj mechanizmus oxidácie inzulínu a glukózy na mikroelektródach. Okrem toho boli zohľadnené aj iné faktory, ako napríklad pH, rýchlosť polarizácie a modifikácia povrchu elektródy zlatými nanočasticami. Najvhodnejšou kombináciou podmienok pre stanovenie analytov na zlatých mikroelektródach bolo zásadité prostredie a detekcia prebiehajúca na elektróde modifikovanej zlatými nanočasticami. Pri týchto podmienkach sme mohli pozorovať nárast maximálnej hodnoty potenciálu so zvyšujúcou sa koncentráciou glukózy alebo inzulínu. Korelačné koeficienty pre závislosť maximálnej hodnoty prúdu od rýchlosti polarizácie boli pri týchto podmienkach 0,9871 pre inzulín a 0,9053 pre glukózu.



Obr. 1. Porovnanie cyklických voltampérogramov (CV) roztoku 10 mM glukózy, ktoré boli namerané v rozsahu potenciálov od -1V do 1V. CV boli namerané na elektróde modifikovanej zlatými nanočasticami v zásaditom (čierna) a neutrálnom (modrá) prostredí a na nemodifikovanej elektróde v zásaditom (červená) a neutrálnom (zelená) prostredí.

Poďakovanie
Tento príspevok vznikol za podpory grantov APVV-0677-11, VEGA 1/0074/17, VVGS-2014-187.

Literatúra

1. Stefan Silbernagl, Agamemnon Despopoulos. 1993. 2. české vydanie. Praha: Grada Avicenum, 1993, 246-248. ISBN 80-85623-79-X
2. Martin Haluzík a kol. 2013. 2. vydanie. Praha: Mladá fronta a. s., 2013. ISBN 978-80-204-2880-6

OXIDAČNÉ STAVY A D-ELEKTRÓNOVÁ ŠTRUKTÚRA CHLOROKOMPLEXOV PRECHODNÝCH KOVOV

Bc. Marek Štekláč

Ústav fyzikálnej chémie a chemickej fyziky, Fakulta chemickej a potravinárskej technológie, Slovenská technická univerzita, Radlinského 9, 812 37 Bratislava

msteklac@gmail.com

Úvod

Problematika určovania oxidačného stavu prechodných prvkov na základe ich d-elektrónovej populácie sa doteraz nikdy systematicky neriešila. V prípade voľných iónov prechodných prvkov sa ich oxidačný stupeň zhoduje so skutočným oxidačným stupňom určeným na základe ich d-elektrónovej populácie. Z dôvodu prenosu elektrónovej hustoty medzi ligandami a centrálnym atómom však nie je možné toto tvrdenie uplatniť pre komplexy prechodných kovov [1]. Táto práca je zameraná na štúdium d-elektrónovej štruktúry tetrachloro-komplexov 1. radu prechodných kovov v oxidačných stavoch M(II), M(III) a M(IV) s použitím kvantovochemických metód.

Experimentálna časť

Optimalizácie geometrií študovaných komplexov boli vykonané na úrovni MP2 pre všetky možné spinové stavy komplexov $[MCl_4]^{2-}$, $[MCl_4]^{1-}$ a $[MCl_4]^{0}$. Pre takto optimalizované geometrie bol následne vypočítaný parameter tetragonality, ktorý slúži na kvantitatívne porovnávanie geometrií tetrakoordinovaných komplexov. Hrubá d-elektrónová populácia bola vypočítaná na základe Mullikenovej populačnej analýzy, pričom výpočet bol vykonaný na úrovni MP2 metódy a 15 rôznych DFT funkcionálov. Vyššie spomenuté výpočty boli vykonané prostredníctvom programu GAUSSIAN 09 s použitím bázy 6-311G* [2]. Na vyhodnotenie závislosti hrubej d-elektrónovej populácie od elektrónových a geometrických parametrov (formálna d-elektrónová populácia, spinová multiplicita systému, parameter tetragonality) bola použitá regresná analýza s jednotkovými váhovými koeficientami.

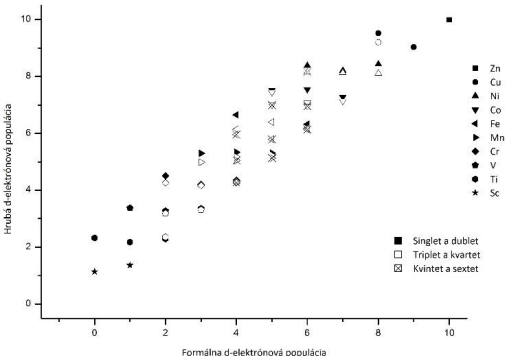
Výsledky a diskusia

Ako porovnávacie parametre pri výbere najvhodnejšej závislosti slúžili relatívne odchýlky jednotlivých parametrov regresnej analýzy ako aj štvorec korelačného koeficientu. Závislosť bola vyberaná na základe výsledkov vypočítaných na MP2 úrovni (tab. 1). Pri porovnaní výsledkov regresných analýz pre jednotlivé metódy nebola zaznamenaná žiadna súvislosť medzi typom použitého funkcionálu (DFT, DFT-HF) a hodnotami jednotlivých koeficientov študovanej závislosti. Funkcionály zahŕňajúce disperziu, resp. korekciu pre vyššie vzdialenosti takisto nemali systematický vplyv na spomínané koeficienty.

Tabuľka 1 - Koeficienty regresnej analýzy MP2 metódy pre najlepšiu funkciu

$$y = a_0 + a_1 d + a_2 m \tau_4^{0,5}$$

	$[MCl_4]^{2-}$	$[MCl_4]^{1-}$	$[MCl_4]^0$
a_0	0,511 (0,052)	1,354 (0,069)	2,52 (0,10)
a_1	0,9663 (0,0071)	1,009 (0,012)	0,993 (0,022)
a_2	−0,034 (0,011)	−0,086 (0,016)	−0,098 (0,025)
R^2	0,99912	0,99794	0,99440



Obrázok 1 - Graf závislosti Mullikenovej hrubej od formálnej d-elektrónovej populácie

Záver

Z dosiahnutých výsledkov vyplýva, že závislosť hrubej d-elektrónovej populácie od formálnej d-elektrónovej populácie je takmer lineárna. Vplyvy parametra tetragonality a spinového stavu systému na formálnu d-elektrónovú populáciu boli minimálne. V práci bol sledovaný vplyv použitej kvantovochemickej metódy na hodnotu hrubej d-elektrónovej populácie, ale žiadne všeobecné trendy neboli zaznamenané. Pre systémy s rôznymi celkovými nábojmi komplexov dochádzalo k nárastu absolútneho člena a_0 približne o jednotku (obr. 1). Toto je v súlade s pozorovaním, že hrubá d-elektrónová populácia na centrálnom atóme sa výrazne nemenila pre komplexy s rôznymi nábojmi. V dôsledku redistribúcie elektrónovej hustoty medzi ligandami a centrálnym atómom dochádzalo k relatívnym zmenám populácií elektrónov na orbitáloch centrálneho atómu. Získané výsledky budú použité na určovanie oxidačného stavu prechodných kovov v komplexoch s tzv. non-innocent ligandami, čo má veľký praktický význam pri štúdiu oxidačno-redukčných procesov.

Poďakovanie

Predkladaná práca vznikla s podporou projektu VEGA č. 1/0598/16.

Literatúra

[1] Dragancea, D.; Dobrov, A.; Shova, S.; Novitchi, G.; Darvasiova, D.; Rapta, P.; Breza, M.; Galanski, M.; Kozisek, J.; Martins, N.M.R.; Martins, L.M.D.R.S.; Pombeiro, J.L.A.; Arion, V.B. Eur. J. Inorg. Chem., v tlači.

[2] Frisch, M. J.; a iní. GAUSSIAN 09, Revision D.01, Wallingford CT : Gaussian, Inc., 2009.

2D NANOČASTICE OXIDU TITANIČITÉHO DOPOVANÉ DUSÍKOM – EPR ŠTÚDIUM

Ivana Darvasiová

Fakulta chemickej a potravinárskej technológie STU v Bratislave
Radlinského 9
812 37 Bratislava
Slovenská republika

iva.darvasiova@gmail.com

Úvod

V priebehu posledných desaťročí sa výrazne prehĺbil záujem o heterogénnu fotokatalýzu na báze polovodičov, čo možno pripísať zložitým environmentálnym a energetickým otázkam súčasnosti. Fotokatalýza umožňuje využívanie slnečného žiarenia pri rozklade vysoko toxických molekúl a sanáciu takto znečisteného prostredia [1], nachádza však uplatnenie aj v rámci selektívnej syntézy špecifických organických zlúčenín, produkcie vodíka, či v transformácii solárnej energie na elektrický prúd [2]. Spomedzi doposiaľ preštudovaných materiálov potenciálne využiteľných na fotokatalýzu, práve oxid titaničitý spĺňa kritériá pre širšie priemyselné využitie a vďaka svojim jedinečným fyzikálnym a chemickým vlastnostiam, stabilite, nízkej cene, takmer nulovej toxicite a vysokej fotokatalytickej aktivite predstavuje materiál potenciálne zaujímavý pre aplikácie v rôznych oblastiach (plynové senzory, fotokatalyzátory, solárne cely, tenkovrstvové kapacitory, atď) [5]. Hlavným nedostatkom TiO_2 ako fotokatalyzátora z hľadiska využívania slnečného žiarenia, je hodnota energetického rozdielu medzi valenčným a vodivostným pásom (energia zakázaného pása), ktorá nadobúda hodnoty 3,0–3,2 eV, čo zodpovedá energii žiarenia s vlnovou dĺžkou ~ 390 nm, t.j. UVA žiareniu, ktoré predstavuje len malú časť (~ 5 %) slnečného spektra [2]. Dopovanie nanočastíc oxidu titaničitého dusíkom poskytuje možnosť rozšírenia fotokatalytickej aktivitu aj do viditeľnej (VIS) oblasti žiarenia [3].

Experimentálna časť

Anatasové nanoštruktúry s lamelárnou morfológiou boli pripravené a charakterizované na Ústave anorganické chemie AV ČR, Husinec-Řež a boli vyrobené za účelom vytvorenia nového materiálu s efektívnejšou separáciu fotogenerovaného náboj poskytujúceho vyššie hodnoty kvantových výťažkov fotochemických reakcií. Dopovanie dusíkom bolo zabezpečené pridaním močoviny do žltých koloidných roztokov pred lyofilizáciou, pričom boli pripravené dve sady N-dopovaných nanoštruktúr s pomerom močovina:TiO_2 1:2 a 1:1. Podrobný postup prípravy nedopovaných nanoštruktúr je publikovaný v Pližingrová et al. a Šubrt et al [4, 5].

Nízkoteplotné (100–298 K) EPR merania boli uskutočnené v X-pásme na EMX EPR spektrometri Bruker v štandardnej pravouhlej dutine TE102 (ER 4102 ST) alebo v Q-pásme na EMX Plus EPR spektrometri. Práškové vzorky boli merané v tenkostenných kyvetách z kremenného skla. Hodnoty *g*-faktorov boli stanovené simultánnym meraním referenčnej vzorky obsahujúcej Mn^{2+}/MgO štandard [30] alebo pomocou zabudovaného magnetometra. Program MATLAB so softwareovým balíkom Easyspin-5.0.15 sa použil pri simulácii multi-komponentných spektier [6]. EPR spektrá práškových vzoriek TiO_2 nanoštruktúr boli namerané počas kontinuálnej fotoexcitácie UVA alebo viditeľným žiarením priamo v dutine EPR spektrometra. Ako zdroj monochromatického UVA

žiarenia sa použil UV LED žiarič Bluepoint LED (Hönle UV Technology). Pre fotoexcitáciu viditeľným žiarením sme použili LED zdroj KL1600LED (T = 5600 K, Schott).

Výsledky a diskusia

Prítomnosť paramagnetických centrier v skúmaných nanoštruktúrach sa monitorovala už pred fotoexcitáciou a na základe príslušných EPR spektrier nameraných v X- a Q-pásme pri rôznych teplotách 100–298 K sa signály priradili paramagnetickým centrám dusíka. Dopovanie dusíkom v TiO_2 matrici teda reflektovali EPR signály centier $Nb^{\bullet}$ (hodnoty g-tenzora $g_1 = 2{,}002$, $g_2 = 2{,}003$, $g_3 = 2{,}003$; konštanty hyperjemnej interakcie s atómom dusíka ^{14}N $A_1 = 3{,}0$ G, $A_2 = 31{,}8$ G, $A_3 = 0{,}7$ G.) vo vzorkách žíhaných pri nižších teplotách (≤ 400 °C) a NO ($g_1 = 2{,}002$, $g_2 = 1{,}998$, $g_3 = 1{,}927$; $A_1 < 1$ G, $A_2 = 32{,}4$ G, $A_3 = 8{,}6$ G) vo vzorkách žíhaných pri vyšších teplotách (≥ 450 °C).

Fotoexcitácia UVA žiarením spôsobila nárast signálov $Nb^{\bullet}$. Počas ožarovania viditeľným žiarením sa pozoroval intenzívny nárast signálu $Nb^{\bullet}$ ako aj tvorbe EPR signálov $O_2^{\bullet-}$, čo možno pripísať interakcii diamagnetických dusíkových Nb^{-} aniónov s molekulárnym kyslíkom a VIS žiarením, resp. fotoindukovanému prenosu elektrónu cez dusíkové centrá v objeme TiO_2 nanoštruktúry.

Záver

Elektrónová paramagnetická rezonančná spektroskopia sa využila pri monitorovaní a identifikácii paramagnetických centier prítomných v 2D nanočasticiach TiO_2 s lamelárnou štruktúrou dopovaných dusíkom. Na základe EPR spektier skúmaných vzoriek nameraných na vzduchu pri teplotách 100–298 K boli identifikované dva typy paramagnetických centier dusíka v štruktúre TiO_2 už pred fotoexcitáciou. Vo vzorkách žíhaných pri teplotách 450 a 500 °C dominoval v EPR spektre signál NO, pravdepodobný produkt komplexných oxidačných procesov amóniových solí prebiehajúcich počas žíhania prekurzorov TiO_2, ktorý ale významne neovplyvňuje elektronickú štruktúru materiálu. Z hľadiska fotokatalytickej aktivity vo viditeľnej oblasti je oveľa dôležitejší druhý typ dusíkového centra, t.j. $Nb^{\bullet}$, detegovaný vo vzorkách žíhaných pri teplotách do 400 °C. Tieto signály počas fotoexcitácie UVA aj viditeľným žiarením narastali, zatiaľ čo pri EPR signáloch NO bol zaznamenaný pokles intenzity. Na základe prezentovaných EPR experimentov je možné potvrdiť vplyv dopovania dusíkom na tvorbu paramagnetických centier počas fotoexcitácie viditeľným žiarením.

Poďakovanie
Tento príspevok vznikol s podporou VEGA MŠ SR a SAV pre projekt č. 1/0041/15.

Literatúra

[1] Gaya, U.; Abdullah, A. J. Photochem. Photobiol., C Photochem. Rev. **2008**, 9, 1-12.

[2] Pelaez, M.; Nolan, N.; Pillai, S.; Seery, M.; Falaras, P.; Kontos, A.; Dunlop, P.; Hamilton, J.; Byrne, J.; O'shea, K., Entezari, M.; Dionysiou, D. Appl. Catal., B **2012**, 125, 331-349.

[3] Konstantinova, E. A.; Kokorin, A. I.; Lips, K.; Sakthivel, S.; Kisch, H. Appl. Magn. Reson. **2009**, 35, 421-427.

[4] Pližingrová, E.; Volfová, L.; Svora, P.; Labhsetwar, N. K.; Klementová, M.; Szatmáry, L.; Šubrt, J. Catal. Today **2015**, 240, 107-113.

[5] Šubrt, J.; Pulišová, P.; Boháček, J.; Bezdička, P.; Pližingrová, E.; Volfová, L.; Kupčík, J. Mater. Res. Bull. **2014**, 49, 405-412.

[6] Stoll, S.; Schweiger, A. J. Magn. Reson. **2006**, 178, 42-55.

EPR ŠTÚDIUM SPINOVÝCH ADUKTOV V ORGANICKÝCH ROZPÚŠŤADLÁCH

Bc. Andrea Tholtová, prof. Ing. Vlasta Brezová, DrSc., Ing. Karol Lušpai, PhD., Ing. Zuzana Barbieriková, PhD.

Fakulta chemickej a potravinárskej technológie STU, Oddelenie fyzikálnej chémie, Radlinského 9, 812 37, Bratislava

andrea.tholtova@gmail.com

Úvod:

Výnimočné fyzikálnochemické vlastnosti kryštalických modifikácií oxidu titaničitého (anatas, brookit, rutil) a ich schopnosť produkovať počas UV fotoexcitácie nosiče náboja (t.j. elektrón a diera), ktoré vstupujú do následných redoxných reakcií, sú objektom intenzívneho multidisciplinárneho výskumu. Fotoindukované procesy sú významne ovplyvnené kryštalickou štruktúrou TiO_2, veľkosťou častíc, ich morfológiou a pórovitosťou. Excitácia TiO_2 častíc vo vodnom prostredí v prítomnosti kyslíka vedie k tvorbe krátko žijúcich reaktívnych foriem kyslíka ($^{\bullet}OH$, $^{\bullet}OOH/O_2^{\bullet-}$, $^1O_2$), ktoré sú schopné eliminovať polutanty vo vodnom prostredí [1].

V aprotických rozpúšťadlách (dimetylsulfoxid a acetonitril) pri fotoexcitácii TiO_2 v prítomnosti kyslíka vzniká ako dominantný produkt superoxidový radikálový anión, keďže molekulový kyslík je účinný akceptor fotogenerovaných elektrónov. Prítomnosť molekúl vody alebo hydroxidových iónov silno/slabo naadsorbovaných na povrchu TiO_2 spôsobuje, že aj v aprotickom rozpúšťadle reakciou s fotogenerovanými dierami vznikajú reaktívne hydroxylové radikály. Eliminácia molekulového kyslíka z TiO_2 suspenzie a jeho nahradenie vhodným akceptorom elektrónov napr. Ag(I) obmedzuje tvorbu $O_2^{\bullet-}$ [2]. Vzhľadom na komplexnosť radikálových reakcií prebiehajúcich v acetonitrilových suspenziách TiO_2 a tvorbu rozličných nestabilných radikálov centrovaných na kyslíku alebo uhlíku, si ich štúdium vyžaduje voľbu vhodnej experimentálnej metódy. EPR technika spinových lapačov je etablovaná metóda na štúdium nestabilných radikálových medziproduktov v rôznych systémoch, vo fotoexcitovaných TiO_2 suspenziách je však potrebné uvažovať aj alternatívne mechanizmy tvorby spinových aduktov, napr. obrátený spin-trapping (inverted spin-trapping) [3].

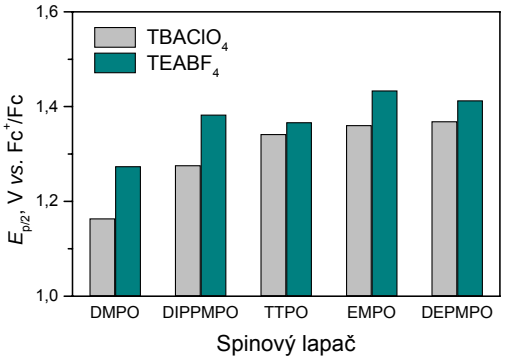
Cieľom práce je štúdium radikálových medziproduktov generovaných počas excitácie acetonitrilových suspenzií TiO_2 v argónovej atmosfére pomocou EPR techniky spinových lapačov v prítomnosti derivátov pyrolín *N*-oxidu. Preštudovala sa tiež nukleofilná reakcia fluoridov so spinovými lapačmi, výsledkom ktorej je adícia atómu fluóru na dvojitú väzbu spinového lapača.

Výsledky

UVA excitácia suspenzie $TiO_2/AgBF_4$/ACN/argón vedie k efektívnej separácii fotogenerovaných nosičov náboja, pričom Ag(I) reagujú s fotogenerovanými elektrónmi a fotogenerované diery interagujú s povrchovými hydroxidovými skupinami za vzniku hydroxylových radikálov. V prítomnosti spinových lapačov (ST) na báze pyrolín *N*-oxidov môžeme pozorovať okrem signálov spinových aduktov hydroxylového radikálu, aduktov radikálov centrovaných na kyslíku alebo uhlíku, tvorbu unikátneho spinového aduktu $^{\bullet}$ST-F, ktorý vzniká nukleofilnou reakciou s radikálovým katiónom spinového lapača.

Výsledky cyklickej voltampérometrie acetonitrilových roztokov dokazujú, že hodnoty anodického píkového potenciálu, resp. polpíkového anodického potenciálu sú závislé nielen od

štruktúry spinového lapača, ale aj od typu elektrolytu (Obrázok 1). Najnižšiu hodnotu polpíkového anodického potenciálu vykazuje v oboch elektrolytoch spinový lapač DMPO (5,5-dimetyl-1-pyrolín *N*-oxid). Nahradenie metylovej skupiny v polohe 5 v molekule DMPO iným substituentom pre deriváty DEPMPO, DIPPMPO a EMPO, resp. vodíkov v polohe 3 metylovými skupinami (TTPO), má za následok zvýšenie hodnôt polpíkového anodického potenciálu. Výmena štandardného elektrolytu $TBAClO_4$ za soľ $TEABF_4$ spôsobila výrazné zvýšenie hodnôt polpíkového potenciálu (Obrázok 1).



Obrázok 1: Prehľad polpíkových anodických potenciálov skúmaných spinových lapačov s použitím rôznych základných elektrolytov pri polarizačnej rýchlosti 100 mV s^{-1}. (DMPO, 5,5-dimetyl-1-pyrolín *N*-oxid; DEPMPO, 5-dietoxyfosforyl-5-metyl-1-pyrolín *N*-oxid; DIPPMPO, 5-diizopropoxyfosforyl-5-metyl-1-pyrolín *N*-oxid; TTPO, 3,3,5,5-tetrametyl-1-pyrolín *N*-oxid; EMPO, 5-etoxykarbonyl-5-metyl-1-pyrolín *N*-oxid; $TBAClO_4$, chloristan tetrabutylamónny; $TEABF_4$, tetrafluoroboritan tetraetylamónny).

Záver

V práci sa preštudovala tvorba radikálových medziproduktov vznikajúcich v acetonitrilových suspenziách oxidu titaničitého v argónovej atmosfére pomocou EPR techniky spinových lapačov aplikáciou derivátov pyrolín *N*-oxidu. Potvrdili sme, že UVA excitácia suspenzie $TiO_2/AgBF_4$/ACN/argón vedie k efektívnej separácii fotogenerovaných nosičov náboja, pričom ióny Ag(I) reagujú s fotogenerovanými elektrónmi a fotogenerované diery interagujú s povrchovými hydroxidovými skupinami za vzniku hydroxylových radikálov. Pomocou cyklickej voltampérometrie sme zistili, že hodnoty anodického píkového potenciálu, resp. polpíkového anodického potenciálu študovaných spinových lapačov v acetonitrile sú menšie ako je energia hornej hrany valenčného pása oxidu titaničitého v acetonitrile, čo je v súlade s predpokladanou reakciou fotogenerovaných dier so spinovým lapačom, pri ktorej vznikajú radikálové katióny spinových lapačov vstupujúce do nukleofilnej reakcie s prítomnými fluoridmi.

Poďakovanie

Tento príspevok vznikol s podporou projektu VEGA 1/0041/15.

Literatúra

[1] Fujishima, A.; Zhang, X.; Tryk, D., Surf. Sci. Rep. **2008**, 63, 515-582.

[2] Di Paola, A.; Bellardita, M.; Palmisano, L.; Barbieriková, Z.; Brezová, V., J. Photochem. Photobiol.,A **2014**, 273, 59-67.

[3] Eberson, L.; Persson, O., J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2 **1997**, 893-898.

ČASOVÝ VÝVOJ KONCENTRÁCIE, POTENCIÁLU A ELEKTRICKÝCH PRÚDOVÝCH HUSTÔT V NANOKANÁLI S TROMI IÓNMI

Táňa Sebechlebská, Pavel Neogrády, Ivan Valent

Katedra fyzikálnej a teoretickej chémie, Prírodovedecká fakulta, Univerzity Komenského v Bratislave

sebechlebsk3@uniba.sk

Elektrodifúzny transport na nanometrovej úrovni je zahrnutý v mnohých elektrochemických a biologických procesoch. Jej časový vývoj možno okrem iného opísať časovo závislou Nernstovou – Planckovou (1) a Poissovou rovnicou (2) - PNP teória:

$$\frac{\partial c_i}{\partial t} = D\left[\nabla^2 c_i + \frac{z_i F}{RT}(\nabla c_i \nabla\varphi + c_i \nabla^2\varphi)\right] \qquad (1)$$

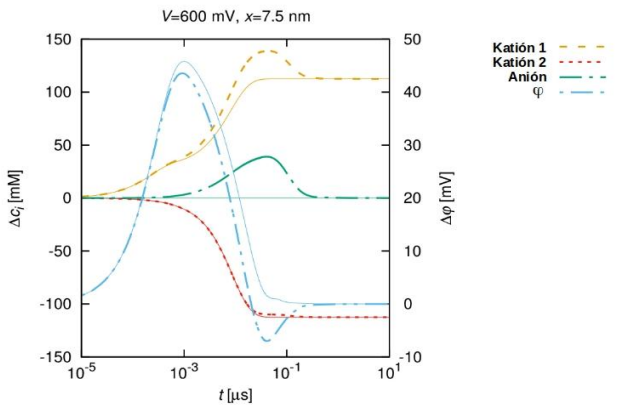
$$\nabla^2\varphi = -\frac{\rho}{\varepsilon} = -\frac{F}{\varepsilon}\sum z_i c_i \qquad (2)$$

kde c_i je koncentrácia iónu i, t čas, D difúzny koeficient, znáboj, F Faradayova konštanta, R plynová konštanta, T termodynamická teplota, φ elektrickýpotenciál, ρ nábojová hustota, ε permitivita.

V predloženej práci analyzujeme časový vývoj elektrodifúzie v nanokanáli s dôrazom na analýzu časového vývoja elektrických prúdových hustôt a potenciálu, ako aj na sledovanie asymetrickej napäťovo-prúdovej charakteristiky.

Experimentálna časť

Model iónového kanála je tvorený obdĺžnikovou doménou a je vyplnený vodným roztokom s dvomi jednomocnými katiónmi (so zvájomne opačným koncentračným gradientom pozdĺž osi *x*) a jedným jednomocným aniónom (bez koncentračného gradientu). Ľavá strana kanála je udržiavaná na nulovom potenciáli, zatiaľ čo na pravom okraji v čase t = 0 stúpne potenciál z 0 mV na +600 mV ("voltage clamp"). Pozdĺž osi *y* je koncentračný ako aj potenciálový gradient nulový.



Obr. 1: Časová zmena koncentrácie iónov a potenciálu v kanáli v čase. Plné čiary zodpovedajú modelu s imobilným [4] a bodkočiarované modelu s pohyblivým aniónom (viď začiatočné a okrajové podmienky v práci Sebechlebská a kol. [5]).

PNP rovnice sa riešili solverom VLUGR2 [1]. *A posteriori* diferenciáciou výsledkov časovej zmeny koncentrácie iónov a potenciálu sa získa časový vývoj celkovej elektrickej prúdovej hustoty i_T, ktorá má dve zložky – faradaický i_Fa posuvný prúd i_D.

$$i_T = i_F + i_D = -F\sum_i z_i D_i \left(\frac{\partial c_i}{\partial x} + \frac{z_i F}{RT} c_i \frac{\partial \varphi}{\partial x}\right) + \varepsilon_0 \varepsilon_r \frac{\partial^2 \varphi}{\partial t \partial x} \qquad (3)$$

Výsledky a diskusia

Najprv sme analyzovali vývoj zmeny koncentrácie iónov a potenciálu (Obr. 1). Počas prvej nanosekundy stúpa koncentrácia katiónu 1, dôsledkom čoho je nárast potenciálu (nabíjacia fáza). Ďalších ∼50 ns stúpa koncentrácia katiónu 1, klesá koncentrácia katiónu 2 a hodnota potenciálu klesne mierne pod svoju pôvodnú hodnotu. Nakoniec klesá koncentrácia všetkých iónov a potenciál stúpne na pôvodnú hodnotu (redistribučná fáza). Stacionárny stav nastáva po ∼ 500 ns. Takýto priebeh zmeny koncetácie iónov a potenciálu sledujeme vo všetkých častiach kanála avšak v rôznej miere. Celková elektrická prúdová hustota i_t má podobný časový priebeh ako potenciál, avšak jej hodnota je všade v kanáli rovnaká. Posuvný prúd pretrváva približne 5 ns a potom zaniká. Počas toho jeho hodnota závisí od miesta v kanáli, kde ho pozorujeme a na začiatku môže prispevať až 40% k hodnote celkového prúdu. Ak rozložíme faradaický prúd na príspevky jednotlivých iónov, pozorujeme, že na konci nabíjacej fázy, prúd katiónu 1 sa stáva uniformným zatiaľčo neuniformita prúdov katiónu 2 a aniónu počas 2 nanosekundy kulminuje.

Iónová prúdová rektifikácia: V stacionárnom stave pozorujme asymetrickú prúdovo napäťovú charakteristiku, známu ako jav iónovej prúdovej rektifikácie. Hodnota reverzného potenciálu (hodnota potenciálu, pri ktorej je elektrický prúd nulový) je -40,3 mV, čo predstavuje zhodu s teoretickým výpočtom z Goldmanovej-Hodgkinovej-Katzovej rovnice [2] (-39,6 mV). Táto zhoda ako aj distribúcia iónov v stacionárnom stave potvrdzuje, že v danom modeli je splnená podmienka konštantného poľa, na rozdiel od modelu s dvomi iónmi [3].

Vplyv permitivity. Zmena $\varepsilon_r$medzi 5-80 má zanedbateľný vplyv na časový vývoj koncentrácie ako aj celkovú prúdovú hustotu. Avšak nízke hodnoty ε_r značne urýchľujú nárast elektrického potenciálu v počiatočnej nabíjacej fáze.

Záver

Pozorovali sme zaujímavé nelineárne správanie sa iónového transportu, elektrického potenciálu a elektrických prúdov v jednoduchom nanokaláli. Opísaný systém je príkladom toho, že ICR vzniká aj bez prítomnosti elektrickej dvojvrstvy. Model bude rozšírený na modeli v 2D a 3D a môže byť súčasťou modelov biologických procesov alebo iných systémov, akými sú syntetické nanopóry, nanofluidné kanály alebo nanopipety.

Poďakovanie
Táto práca bola podporená grantom VEGA MŠ SR č. 1/0633/15 a grantom Univerzity Komenského č. UK/274/2015.

Literatúra

[1] Blom, J. G.; Trompert, R. A.; Verwer, J. G. ACM TOMS **1996**, 22, 302, 302-328.
[2] A.L. Hodgkin, B. Katz, J. Physiol. **1949,** 108, 37–77.
[3] Valent, I.; Petrovič, P;. Neogrády, P.; Schreiber, I; Marek, M. J. Phys. Chem. B **2013,** 117, 14283–14293.
[4] Cole, K. S., Physiol. Rev., **1965**, 45, 340–379.
[5] Sebechlebská, T.; Neogrády, P.; Valent, I. Chem. Phys. Lett. **2016**, 663, 33-39.

DEGRADOVATEĽNÉ BIOMATERIÁLY NA BÁZE ŽELEZA MODIFIKOVANÉ POLYMÉRNYM POVLAKOM

Bc. Radka Gorejová

Katedra fyzikálnej chémie, Ústav chemických vied, Prírodovedecká fakulta UPJŠ, Moyzesova 11, 04023 Košice

radka.gorejova@gmail.com

Doterajšie metódy liečby zložitých komplexných zlomenín kostí využívajú predovšetkým trvalé ortopedické implantáty [1] a pri ich výrobe bola korózia ešte donedávna nežiadúcim javom. Biodegradovateľné kovové materiály sú kovy a ich zliatiny navrhnuté tak, aby postupne korodovali *in vivo*. Počas tohto procesu poskytujú hojacemu sa tkanivu adekvátnu oporu a podporujú rast nových buniek, a zároveň jeho regeneráciu. Najzávažnejšími nedostatkami trvalých implantátov je potreba sekundárnych zákrokov na ich odstránenie a ich nevhodné mechanické vlastnosti. Tieto problémy by degradovateľné biomateriály dokázali odstrániť. Významnou podmienkou, ktorú musia spĺňať, je biokompatibilita s hostiteľským prostredím. Najčastejšie využívanými kovmi pre prípravu biodegradovateľných materiálov sú železo a horčík [2], ktoré v tele degradujú práve procesmi korózie, ktorej rýchlosť je jedným z určujúcich faktorov pre výber daného kovu ako dočasnej kostnej opory. Rýchlosť korózie možno upraviť prípravou vhodných zliatin a povlakov.

V práci sa venujem príprave celulárnych železných štruktúr pripravených metódou práškovej metalurgie pokrytých polyetylénglykolovým (PEG) filmom a následnému stanoveniu rýchlosti korózie a ich analýze. Na celulárne Fe vzorky bol nanášaný PEG povlak v koncentráciách 5, 10 a 15 hm. %. S narastajúcim množstvom aplikovaného PEG povlaku bolo pozorované vyhládzanie povrchu, zníženie jeho drsnosti a nehomogénnosti. Korózne správanie takto pripravených vzoriek bolo študované metódou statickej korózie a dynamickej korózie v Hankovom roztoku. Zloženie roztokov, v ktorých boli vzorky ponorené, bolo študované metódou atómovej absorpčnej spektroskopie. Popri SEM (Scanning Electron Microscopy) bola vykonaná na vzorkách pred koróziou a po 1 mesiaci korózie EDX (Energy Dispersive X-ray spectroscopy point analysis) analýza. S použitím fibroblastických buniek boli uskutočnené *in vitro* testy cytotoxicity extraktov vzoriek.

Výsledky meraní rýchlosti korózie v prípade statickej aj dynamickej korózie ukázali, že všetky vzorky pokryté polymérom korodovali rýchlejšie než čisté železo. Najrýchlejšie korodovala vzorka pokrytá PEG v koncentrácii 10 hm. %. Rýchlosť korózie čistého železa je pre ortopedické aplikácie nedostačujúca a preto je zvýšenie tejto rýchlosti želaným efektom.

Literatúra

[1] Chen, Q.; Thouas, G. A. Mater.Sci.Eng. **2015**, 87, 1-57.

[2] Li, H.; Zheng, Y.; Qin, L. Prog. Nat. Sci. **2014**, 24(5), 414-422.

Mesoporézní vrstvy oxidu titaničitého připravené materiálovým tiskem

Bc. Markéta Chludilová
Ing. Petr Dzik, Ph.D.

Vysoké učení technické v Brně, Fakulta chemická, Ústav fyzikální a spotřební chemie
Purkyňova 464/118, 612 00 Brno, Česká Republika
xcchludilova@fch.vutbr.cz

Účelem vytvoření mesoporézních vrstev oxidu titaničitého je zvětšení povrchu vrstvy nanesené na substrát a tím i zlepšení jejich fotokatalytických vlastností. Výhodou zde je větší účinnost při odbourávání organických látek a také zlepšení jejich fotovoltaických vlastností. Využití těchto vrstev rozšiřuje materiálový tisk, díky kterému můžeme nanášet vrstvy o cílené tloušťce, objemu a rozměrech. Mesoporézní vrstvy oxidu titaničitého byly připraveny pomocí metody sol-gel, tento způsob přípravy tenkých vrstev umožňuje mnoho praktických aplikací a vytváření unikátních mikrostruktur. Byly prostudovány různé sol-gelové kompozice lišící se v objemech jednotlivých komponentů, ty byly nanášeny pomocí metody spin coating a po optimalizaci natištěny materiálovým tiskem. Dále byla provedena řada experimentů pro zjištění vlastností připravených vrstev, kde pro prvotní analýzu byly použity metody optická mikroskopie, skenovací elektronová mikroskopie a

profilometr. Následně bylo provedeno elektrochemické měření pomocí voltamperové charakteristiky a porovnání fotokatalytické aktivity pomocí rozkladu kumarinu na 7-hydroxykumarin. Z řady prostudovaných kompozic byla vybrána jedna, která obsahovala 2 ml zásobního solu, který obsahoval tetraisopropoxid titaničitý do kterého bylo přidáno 3,3 %obj DEA a 3,3 %obj PEG 1500. Tato kompozice vykazovala nejlepší transparentnost, pórovitost a velmi slibné hodnoty fotoproudu a fotokatalytické aktivity.

Klíčová slova: oxid titaničitý, materiálový tisk, spin coating, kumarin

CHARAKTERIZÁCIA KORÓZII ODOLNEJ OCELI METÓDOU MÖSSBAUEROVEJ SPEKTROMETRIE

Lukáš Pašteka[1], Marcel Miglierini[2]

[1] Ústav laboratórneho výskumu geomateriálov, Prírodovedecká fakulta Univerzity Komenského v Bratislave, Ilkovičova 6, 842 15 Bratislava
[2] Ústav jadrového a fyzikálneho inžinierstva, Fakulta elektrotechniky a informatiky, Slovenská technická univerzita v Bratislave, Ilkovičova 3, 812 19
pashty89@gmail.com

Úvod

Železo (lat. Ferrum) je prvok s protónovým číslom 26 s relatívnou atómovou hmotnosťou 55,84, má značku Fe a v periodickej tabuľke prvkov sa nachádza v skupine prechodných prvkov. Je to striebrolesklý kov, pomerne mäkký a jeden z najrozšírenejších prvkov na Zemi (5 hm. %). Jeho výskyt smerom do stredu Zeme narastá (jadro je tvorené zliatinou železa a niklu). V zemskej kôre sa vyskytuje v horninách, mineráloch a rudách, z ktorých najvýznamnejšie železo-obsahujúce rudy sú magnetit, limonit a siderit [1]. V termojadrových reakciách vo hviezdach je najšťastím prvkom, ktorý v nich vzniká izotop ^{56}Fe (najrozšírenejší izotop s 91,75%) nukleosyntézou ^{56}Ni a jeho následnou premenou ^{56}Ni → ^{56}Co → ^{56}Fe. Železo sa najčastejšie sa využíva ako konštrukčný materiál v rôznych zliatinách, oceliach, ktoré sa môžu modifikovať mnohými prímesami na dosiahnutie žiadúcich mechanických vlastností na základe ich špecifického použitia.

Experimentálna časť

Mössbauerova spektrometria (MS) je metóda vyvinutá Rudolfom L. Mössbauerom v roku 1958 a je založená na využití bezodrazovej jadrovej rezonančnej fluorescencie γ-fotónov, známej ako Mössbauerov efekt [2]. Zdrojom γ-fotónov je žiarič ^{57}Co zabudovaný najčastejšie v ródiovej matrici, ktorý sa elektrónovým záchytom premieňa na ^{57}Fe a počas tejto premeny vyžiari aj fotóny s energiou 14,4 keV, ktoré sa využívajú pri MS.

Nami študovaný materiál je oceľ s vysokým obsahom dusíka a odolnosťou voči korózií, s označením LC200N. Jednotlivé vzroky mali tvar disku s hrúbkou 0,5 milimetra a priemerom 25 milimetrov a boli odrezané z pôvodných oceľových tyčí pomocou elektroiskrového obrábania (EDM). Jedna strana disku bola leštená diamantovou pastou a druhá sa ponechala pôvodná po odrezaní. Odobrali sa tri typy vzoriek z rôznou termálnou históriou: nekalené (1), kalené (2) a kalené s následným rýchlym ochladením v tekutom dusíku (3). Prvková charakteristika bola vykonaná pomocou neutrónovej aktivačnej analýzy a ED XRF [3]. Dominantnými prvkami pri NAA boli Fe, Cr a Mn a prvky stanovené pomocu ED XRF boli porovnané s deklarovanými hodnotami od výrobcu (Tab. 1.). V oboch prípadoch nebol stanovený kobalt, ktorý by mohol byť problémovým prvkom pri potenciálnom použití daného materiálu v jadrovom priemysle.

Tab. 1. Prvková charakteristika ocele LC200N pomocou ED XRF [5]
hm% - hm. percentá; Min.% - min. obsah deklarovaný výrobcom; Max.% - max. obsah deklarovaný výrobcom

Prvok	Fe	Cr	Si	Mo	Al	Mn	Ni	P	V	Cu	Poznámka
hm%	79,4	16,1	1	1,4	0,7	0,8	0,2	0,2	0,13	0,1	XRF
Min.%	-	14	-	0,85	-	-	-	-	-	-	výrobca
Max.%	-	16	1	1,1	-	1	0,5	-	-	-	

Výsledky a diskusia

Oceľový materiál LC200N vo vzorkách nekalenej oceli pri parametroch mössbauerovej spektrometrie vykazuje nevykazovala žiadny singletový austenický signál, ale sextetový feritický signál s malým podielom dubletového signálu. Austenitický singletový signal bol pozorovaný vo dvoch vzorkách: po procese kalenia a aj kalenia s následným rýchlym ochladením v tekutom dusíku. V týchto vzorkách sa rovnako pozorovali podobné pomery singletových signálov ku sexetovým. Austenitická nemagnetická zložka (plošne centrovana kryštálová mriežka γ bcc) dodáva materiálu húževnatosť a tvárnosť. Sextetové signály predstavujú magnetické fázy, feritickú zložku (kubicky priestorová kryštalická mriežka γ fcc). Dubletový signál znamená prítomnosť paramagnetickej zložky a pravdepodobne je spôsobený nečistotami z mosadzného drôtu po odrezávaní vzoriek.

Pri povrchovej úprave vzorky bol pri leštenej strane vzorky pozorovaný pokles pomerného zastúpenia austenitickej fázy ku feritickej vrámci jedného typu. Namerané pomery singletových resp. dubletových signálov ku sextetovým sú zhrnuté v tabuľke č. 2.

Tab.2. Pomerné zastúpenie singletov resp. dubletov k sextetom v mössbauerovskom spektre

Typ spracovania/ povrchová úprava vzorky	Nekalená		Kalená		Kalená rýchlo chladená	
	Leštená	Neleštená	Leštená	Neleštená	Leštená	Neleštená
Singlety %	-	34	31	60	38	62
Dublety %	2	-	-	-	-	-
Sextety %	98	66	69	40	63	37

Záver

Pomocou Mössbauerovej spektrometrie sa získali informácie o vlastnostiach a charakterizácii ocele s označením LC200N s rôznou termalnou históriou. Najvýraznejší vplyv malo či daná vzorka bola kalená. Následné ochladenie v tekutom dusíku po procese kalenia nemalo žiadny signifikantný vplyv na charakter spektra a vlastnosti ocele. Po prelešťení povrchu vzorky sa odstránila vrstva nemagnetickej austenitickej zložky na povrchu, čím sa zmenil podiel obsahu singletových (nemagnetických) fáz voči sextetovým (magnetickým), v prospech nárastu obsahu sextetov v spektre. Dubletový signál sa pozoroval iba na jednej strane a pri konkrétnom type vzorky, avšak môže sa nachádzať vo všetkých spektrách, kde je pravdepodobne prekrytý singletovým signálom.

Literatúra

[1] Rojkovič I., Lintnerová O., Uhlík P., Kraus I. (2006) Nerastné suroviny. Univerzita Komenského, Bratislava, s. 179

[2] Mössbauer R. L. (1958) Z. Physik 151, p. 124

[3] Miglierini M., Kmječ T., Štefánik M. (2015) Hutnícka a priemyselná analytika 2015, Zborník prednášok, Vrátna dolina, SR, s. 38

Chémia a technológia mlieka, mäsa a cereálií

CHEMICKÉ ZLOŽENIE MÄSA MANGALICE V ZÁVISLOSTI OD VEKOVEJ KATEGÓRIE OŠÍPANEJ

Adrián György

Slovenská Technická Univerzita v Bratislave, Fakulta chemickej a potravinárskej technológie, Ústav potravinárstva a výživy, Radlinského 9
812 37 Bratislava

gyorgy.adrian1@gmail.com

1. Úvod

Vo svete bravčové mäso predstavuje 38% z denne konzumovaného množstva živočíšnych proteínov. Poskytuje proteíny, ktoré obsahujú všetky esenciálne aminokyseliny (Miller, 2002). Je vynikajúcim zdrojom vitamínov, stopových prvkov, zabezpečuje 10% denného príjmu kyseliny pantoténovej a 65% tiamínu. Tiež je dobrým zdrojom vitamínov skupiny (B3, B6, B7, B12), ktoré sú potrebné pre správny metabolizmus (Bernue´s, A., Olaizola, A., Corcoran, K., 2003).
Bravčový tuk je dôležitým zdrojom konjugovanej kyseliny linolovej (KKL), čo je v centre dnešných výskumov (Deartment of Food Science and Technology at the University of Nebraska, USA), keďže môže poskytovať ochranu proti niektorým typom rakoviny a srdcovo-cievnym ochoreniam vďaka jeho antioxidačným vlastnostiam (Wood, J.D., Richardson, R.I., Nute, G.R., Fisher, A.V., Campo, M.M., Kasapidou, E., Sheard, P.R., Enser, M., 2003).

2. Experimentálna časť

Na analýzu, tukového tkaniva boli vybraté ošípané plemena Mangalice rôzneho veku zo slovenského chovu. Tuk sa oddelil od svalového tkaniva *Musculus longissimus dorsi* a následne sa zhomogenizoval. Zo homogenizovaného tuku sa vyextrahoval celkový tuk pomocou chloroformu a metanolu v pomere 2:1 a odstredivky pri 3000 otáčok/s počas 12 minút. Tuková časť bola oddelená od vodnej vrstvy a vysušená cez bezvodý Na_2SO_4. Na rotačnej vákuovej odparke tuk bol oddelený od zvyšku chloroformu a metanolu. Následná analýza na zistenie profilu mastných kyselín bola uskutočnená pomocou plynového chromatografu. Výsledky jednotlivých mastných kyselín sú uvedené ako percentuálne zastúpenie z celkových mastných kyselín detegované na základe plochy píku.

3. Výsledky a diskusia

Je známe, že nižší obsah nasýtených MK a vyšší obsah nenasýtených MK má priaznivé účinky na zdravie ľudí (Lugasi, A., Neszlényi, K., Hóvári, J., Lebovics, K., V., Hermán, A., Ács, T., Gunde, J., Bodó, I.).

Kontrolované krmivo môže ovplyvniť množstvo MK v tuku Mangalice, konzumácia zelenej pastviny zvyšuje obsah omega-3 MK (Warnants, N., Van Oeckel, M.J., Boucque, Ch.V., 1998).

Nistor a kol. (2012) porovnali obsah tuku svalového a tukového tkaniva vo vybraných druhov ošípanej. Červenkavá Mangalica mala najlepší pomer nenasýtených a nasýtených MK (63% : 37%), kým Duroc mal najvyššie percento nasýtených MK (43% : 57%).

Zo skúmaných 30 kastrovaných samcov 20 boli Mangalice (Swallow- bellied (SBM) a White (WM)) a 10 ošípaných pochádzalo zo švédskeho plemena Landrace (SL). Vo všeobecnosti vo svalovom tkanive *M. longissimus* skúmaných svíň v najväčšom množstve sa nachádza mastná kyselina (SFA) kyselina palmitová (C16:0), mononenasýtená (MUFA) kyselina olejová (C18:1 cis-9) a polynenasýtená (PUFA) kyselina linolová (C18:2 n-6). Pre ľudský organizmus menej škodlivé nenasýtené mastné kyseliny, sú vo väčšom množstve zastúpené u plemien SBM a WM, kým nasýtené MK sa nachádzajú vo väčšom množstve v mäse SL ošípaných (Parunovic, Petrovic, Djordjevic, Petronijevic, Lakicevic, Petrovic, Savic, 2015).

Čím je jedinec starší, tým je jeho mäso tučnejšie. Podkožná vrstva tukového tkaniva nad chrbtovým svalom je u starších jedincov výrazne hrubšia a do nej sa ukladá v závislosti od veku a krmiva vyšší obsah konjugovanej kyseliny linolovej.

Literatúra

BERNUE´S, A., OLAIZOLA, A., CORCORAN, K., 2003. Labelling information demanded by European consumers and relationships with purchasing motives, quality and safety of meat. Meat Sci., 65, 1095–1106.

LUGASI, A. – NESZLÉNYI, K. – GERGELY, A. – HÓVÁRI, J. – BARNA, E. – KONTRASZTI, M. – HERMÁN, I. – GUNDEL, J. – BODÓ, I. – MIHOK, S. 2003. Meat qualityof Mangalica and LW x DL pigs. HONING, Y. BookOfAbstractsOfThe 54th AnnualMeetingOfTheEuropeanAssociationForAnimalProduction. TheNetherlands: WageningenAcademicPublishers, 2003. ISBN 978-90-76998-20-6, p. 175.

NISTOR, E. – BAMPIDIS, V. –Pentea, M. – PRUNDEANU, H. – CIOLAC, V. 2012. Nutritionalqualityofporkproduced by Mangalitsabreed. In ScientificPapers: AnimalScience and Biotechnologies. ISSN 1841 – 9364, 2012, vol. 45, no. 2, p. 386 – 389.

PARUNOVIC, N. – PETROVIC, M. – DJORDJEVIC, V. – PETRONIJEVIC, R. – LAKICEVIC, B. – PETROVIC, Z. – SAVIC, R. 2015. Cholesterol content and fattyacidscompositionofMangalitsapork meat. In ProcediaFoodScience. ISSN 2211-601X, 2015, vol. 5, p. 215 – 216.

WARNANTS, N., VAN OECKEL, M.J., BOUCQUE, CH.V., 1998. Effect of incorporation of dietary polyunsaturated fatty acids in pork backfat on the quality of salami. Meat Science, 1998, 49, 435-445.

WOOD, J.D., RICHARDSON, R.I., NUTE, G.R., FISHER, A.V., CAMPO, M.M., KASAPIDOU, E., SHEARD, P.R., ENSER, M., 2003. Effects of fatty acids on meat quality: a review. Meat Science, 66, 21-32. 4.

INAKTIVÁCIA *LISTERIA MONOCYTOGENES* NA ŠUNKE

Lenka Repková, Januana Teixeira, Michael Gänzle

STU, FCHPT, Ústav potravinárstva a výživy, Oddelenie potravinárskej technológie, Radlinského 2101/9, 812 37 Bratislava

University of Alberta, Department of Agricultural, Food and Nutritional Science, Faculty of Agricultural, Life and Environmental Sciences, 4-10 Agriculture/Forestry Centre, Edmonton, Alberta, Canada T6G 2P5

lenka.repkovaa@gmail.com

Úvod

Témou mojej študentskej vedeckej odbornej činnosti je inaktivácia *Listeria monocytogenes* na vákuovo balenej šunke pomocou kombinácie antimikrobiálnej látky (AL) a vysokého tlaku.

V rámci výskumného pobytu v Kanade na University of Alberta v Edmontone bolo mojou úlohou pracovať v mikrobiologickom laboratóriu, kde som robila na projekte inaktivovania *L. monocytogenes* na ready-to-eat (RTE) produktoch. My sme boli zameraný na vlastnoručne pripravenú varenú šunku so zníženým obsahom soli na 1%.

Priemyselne vyrábaná šunka podlieha v súčasnosti nasledujúcim výrobným podmienkam: vysoký tlak 600 MPa pôsobiaci 3 – 5 min pri chladiarenských teplotách spracovania. Pričom ani tieto parametre nie sú dostatočné na elimináciu *L. monocytogenes* v RTE mäsách. Preto sa v mojom projekte zameriavam na sledovanie účinku AL v spojení s vysokým hydrostatickým tlakom.

Experimentálna časť

Môj projekt sa skladal z 2 základných častí. Najskôr som mala za úlohu zistiť minimálnu inhibičnú koncentráciu (MIC) vopred vybratých AL. Tieto boli: carvacrol, thymol, allyl-isothiocyanate (AITC), cinnamaldehyde a rosemary. Na zistenie MIC som použila mikrotitračnú platničku v troch nasledovných krokoch: nadávkovala som médium, napipetovala som jednotlivé AL a zriedila ich(do každého riadka išla iná AL) a nakoniec som aplikovala nočnú kultúru *L. monocytogenes* inkubovanú pri 37 °C. Tak aby konečný objem vo všetkých jamkách bol rovnaký a platnička sa dala inkubovať. Pričom stĺpec číslo 11 bol pozitívna test a stĺpec číslo 12 bol mojim negatívnym testom dokazujúc, že médium nie je kontaminované. Po inkubácii sme kvôli turbidite AL pridali P-iodonitrotetrazolium violet (INT), pričom INT je indikátor pre bakteriálny rast.

Po zistení MIC som si zvolila rosemary = rozmarín ako AL, s ktorou začnem môj experiment. Pripravila som si zmes z 5 kmeňov *L. monocytogenes* (J1-177, C1-056, N3-013, R2-499, N1-227), zmes z 5 kmeňov kaziacej mikroflóry (*Brochothrix thermosphacta*, *Carnobacterium maltaromaticum, Leuconostoc gelidum, Leuconostoc gasicomitatum a Lactobacillus sakei*) a ich mix. Potom som vykrojila šunku o vhodnej veľkosti z vopred pripravenej a vákuovo zabalenej vzorky. Takto pripravené vzorky som následne namáčala do jednotlivých zmesí (1 ks do jedného typu kokteilu). Takto nainfikované vzorky som potom vkladala do tygon tube, kde bola predtým

napipetovaná presná koncentrácia rozmarínu ako AL. Po uzatvorení týchto skúmaviek mohla takto pripravená vzorka byť podrobená aplikácii vysokého tlaku. V mojom prípade som aplikovala tlak 500 MPa na 1 a 3 minúty pri teplote 5 °C. Pričom jedna z paralelných vzoriek vždy išla do skladu, kde zostala 4 týždne pri chladiarenskej teplote. A druhá sa po otvorení vložila do eppendorf skúmavky a spravilo sa riedenie. Potom sa zvolené riedenie nadávkovalo na petriho misku a po inkubácii sa narastené kolónie zrátali. Používala som 3 rôzne živné pôdy a živné pôdy s pridaným pyruvátom, ktorý by podľa literatúry mal podporovať rast.

Výsledky a diskusia

Pomocou MIC sme zistili koncentráciu ďalej používaného rozmarínu, ktorú sme mohli aplikovať na použitie s vysokým tlakom. Po aplikácii vysokého tlaku a následnej inkubácii som počítala narastené kolónie vopred vybraného riedenia (kde bol predpokladaný rast 30-300 kolónií).

Na základe toho som vyjadrila moje výsledky graficky, kde na x-ovej osi sa nachádza časové hľadisko aplikácie tlaku (bez použitia vysokého tlaku; aplikácia vysokého tlaku na 1 min a 3 min) a na y-ovej osi sa nachádza množstvo kolónie tvorných jednotiek na gram.

Na grafoch je jednoznačne vidieť úbytok rastu mikroorganizmov po aplikácii vysokého tlaku, pričom úbytok rastu je vyšší pri 3 minútovej aplikácii vysokého tlaku. Po 4 týždňovom skladovaní došlo k úplnej obnove kaziacej sa mikroflóry, pričom u *L. monocytogenes* tak došlo len pri vzorkách bez aplikácie vysokého tlaku. Z mojich výsledkov môžeme usúdiť, že synergetický efekt rozmarínu ako AL a vysokého tlaku nebol potvrdený. Každopádne z mojich dát jeden dôležitý výsledok vyplýva, a to že v prípade aplikácie zmesi - mix *L. monocytogenes* a kaziacej mikroflóry – na selektívne médium PALCAM môžeme vidieť aký významný vplyv kaziaca mikroflóra má.

Záver

Cieľom tohto projektu bolo zistiť efekt vplyvu kombinácie rozmarínu a vysokého tlaku na inaktiváciu *L. monocytogenes* a kaziacej mikroflóry na šunke.

Záverom mojej práce je viacero zistených skutočností. A to, že kombinácia rozmarínu a vysokého tlaku zabraňuje rastu *L. monocytogenes* ale nezabraňuje rastu kaziacej mikroflóry. Ďalej sme zistili, že v prítomnosti *L. monocytogenes* a kaziacej mikroflóry rozmarín nemá žiadny synergetický efekt. Dôležitým poznatkom je, že kaziaca mikroflóra ukazuje ochranný účinok po 4 týždňoch skladovania proti rastu *L. monocytogenes*. Zároveň som nepotvrdila údaje z literatúry, pretože petriho misky s prídavkom pyruvátu nevykazovali významný rozdiel oproti tým bez neho.

Poďakovanie

Tento výskumný zahraničný pobyt som mohla absolvovať vďaka podpore nadácie SAIA, n.o.

Literatúra

[1] Teixeira, J. S.; Maier, M. B.; Miller, P.; Gänzle, M. G.; McMullen L. M. Eur. Food Res. Technol. **2016**, 1-9.
[2] Li, H.; Gänzle, M. Innovative Food Sci. Emerging Technol. **2016**, 1-7.

VÝZNAM A VYUŽITIE MLEDZIVA

Ivona Bronďošová, Michaela Mikolajová

Slovenská technická univerzita, Fakulta chemickej a potravinárskej technológie, Radlinského 9, 812 37 Bratislava

ibrondosova9@gmail.com, michaela.mikolajova@gmail.com

Úvod:

Mledzivo je mlieko produkované cicavcami bezprostredne po pôrode. Obsahuje množstvo cenných látok, ktoré pomáhajú mláďaťu prežiť počas prvých dní života. Má veľký vplyv na imunitu, obsahuje zvýšené koncentrácie imunoglobulínov, lyzozýmu, laktoferínu, rastových faktorov a hormónov. Kravské mledzivo sa môže použiť ako imunitný doplnok pri liečení alebo ako prevencia rôznych infekcií gastrointestinálneho traktu.

Táto práca skúma mikrobiologické, fyzikálno-chemické zloženie a antimikrobiálnu aktivitu kravského mledziva. V závere sa práca zaoberá možným použitím mledziva pri výrobe jogurtov.

Experimentálna časť

Vzorky kravského mledziva boli odobraté na hospodárskom dvore v Novoti do 24 hodín po otelení, a potom 2. – 5. deň po otelení. Uvedené vzorky boli po odbere ihneď zmrazené a prevezené do laboratória. Ďalšími vzorkami boli ovčie mledzivo pôvodom z Vrbova, kozie mledzivo z dediny Vojňany.

Použité metódy:

Stanovenie obsahu tuku, stanovenie obsahu laktózy, stanovenie termostability a titračnej kyslosti.

Mikrobiologický rozbor na obsah laktobacilov, laktokokov, koliformných baktérií a stafylokokov.

Antimikrobiálna aktivita pomocou difúznej metódy.

Výroba jogurtov s pridaním mledziva do mlieka s rôznym pomerom.

Výsledky a diskusia:

Obsah tuku v mledzive odobranom do 24 hodín bol oproti normálnemu mlieku zvýšený, kravské mledzivo obsahuje okolo 7 %, kozie 6,25 % a ovčie 6,5 %. Zatiaľ čo tuk sa v závislosti od času znižuje až kým sa neustáli na obvyklej hodnote, obsah laktózy mal stúpajúcu tendenciu. Mledzivo zle znáša vysokotepelné ošetrenie, čo sa potvrdilo pri stanovení termostability s etanolom. Antimikrobiálnu aktivitu mledziva sme stanovovali difúznou metódou, pomocou ktorej sme zaznamenali schopnosť mledziva pôsobiť proti významným patogénnym mikroorganizmom. Mikrobiologické zloženie mledziva odrážalo spôsob odberu vzoriek na farme. Počty laktobacilov a laktokokov sa nachádzali v intervale 10^3-10^5KTJ/ml. Najvhodnejší pomer mledziva a mlieka pri výrobe jogurtov sa ukázal byť 1:1, kedy mal jogurt najlepšiu konzistenciu. Výroba jogurtov s mledzivom má vysoký potenciál stať sa významnou potravinou pozitívne vplývajúcou na zdravie človeka.

Záver:

Mledzivo je v poslednom období významným výživovým doplnkom. Záujem verejnosti o svoje zdravie neustále stúpa. Jedným z mnohých faktorov ovplyvňujúcich zdravotný stav je správne fungujúci imunitný systém. Obrovský záujem o imunitné doplnky výživy sa odráža aj na ich predajnosti, pričom mledzivo tvorí základ mnohých z nich. Zvyšujúca sa rezistencia patogénov voči antibiotikám podporuje záujem v hľadaní nových doplnkov výživy, ktoré by mali priaznivé účinky na imunitný systém človeka. Jednou z možných ciest akými sa dá uberať vo vývoji nových

produktov je použitie kolostrálnych Ig a lyzozýmu. Predpokladá sa, že práve tieto dve kolostrálne zložky budú mať významný vplyv na podporu zdravia v budúcnosti.

Literatúra.

[1] GODHIA, M. L.; PATEL, N. Colostrum – Its composition, benefits as a nutraceutical: a review. Current Research in Nutrition and Food Science, **2013**, 1, 37-47.

[2] HORÁČKOVÁ, Š. ; SKALKA, V.; SOLICHOVÁ, K. ; ČURDA, L. Antimikrobiální účinek kravského a kozího mleziva vůči nežádoucím mikroorganismům. Mlékařské listy, **2015**, 27 (2), 24 - 26.

[3] HUPPERTZ, T.; GROSMAN, S.; FOX, P. F.; KELLY, A. L. Heat and ethanol stabilities of high- pressure-treated bovine milk. International Dairy Journal, **2004**,14, 125-133.

[4] HRYŠLOVÁ, I.; CHMÚROVÁ, J.; KRAUSOVÁ, G. ; ČURDA, L. Potenciál kravského kolostra pro aplikaci do fermentovaných mléčných výrobků. Mlékařské listy, **2014**, 147, 12-14.

[5] MARNILA, P.; KORHONEN, H. Colostrum. In Encyclopedia of Diary science. 2. vyd., Academic Press, **2011**. s. 591-597. ISBN 978-0-12-374407-4.

[6] MI, J. D.; ZHOU, J. W.; DING, L. M.; WANG, L. ; LONG, R. J. Short communication: Changes in the composition of yak colostrum during the first week of lactation. Journal of Dairy Science, **2016**, 99 (1), 818-824.

[7] ZAGORSKA, J.;CIPROVICA, I. The Influence of Heat Treatment on Antimicrobial Proteins in Milk. Worls Academy of Science, Engineering and Technology, **2012**, 6(1), 1127-1131.

VZŤAH MEDZI ČREVNOU MIKROFLÓROU A OBEZITOU

Hana Miklošková

Slovenská technická univerzita, Fakulta chemickej a potravinárskej technológie, Radlinského 9, 812 37 Bratislava

xmikloskova@stuba.sk

Obezita ako jedno z civilizačných ochorení sa v dnešnej dobe vo vzrastajúcej miere dostáva do pozornosti vedcov. Snaha o zjednodušenie boja, prípadne úplné vyliečenie a následné udržanie si primeranej telesnej hmotnosti, viedla k hlbšej analýze faktorov ovplyvňujúcich rozvoj tohto ochorenia. V posledných rokoch sa zistilo, že črevná mikroflóra úzko súvisí s obezitou a ochoreniami, ktoré ju sprevádzajú. Cieľom práce bolo poukázať na mechanizmy spájajúce mikroflóru s obezitou.

Prvá časť je venovaná cielene mikroflóre hrubého čreva, nakoľko zo všetkých častí tráviacej sústavy je tu najväčší podiel mikroorganizmov. Je zdôraznený význam osídľovania mikrobiálnej populácie v tele novonarodeného dieťaťa a rozobraté ovplyvňujúce faktory. Taktiež sa hrubé črevo vo veľkej miere podieľa na vstrebávaní živín z potravy, čo tvorí dôležité spojenie vo vzťahu k obezite. Vo vedeckých kruhoch pretrváva snaha o manipuláciu črevnej flóry do prospešného stavu, ktorý by zabezpečil dosiahnutie lepšieho zdravotného stavu hostiteľa. V posledných rokoch sa do popredia dostali tzv. probiotiká. Ich účinok spočíva vo viacerých mechanizmoch: a) Adherencia a kolonizácia čreva; b) Súťaž o živiny a produkcia antimikrobiálnych látok; c) Stimulácia slizničnej a systémovej imunity.

Mikroflóru spája s obezitou predovšetkým regulácia hormónov pomocou krátkoreťazcových mastných kyselín, endotoxémia a vplyv na bariérovú funkciu črevného epitelu a imunitu hostiteľa, endokanabinoidný systém a metabolizmus žlčových kyselín. Dokázalo sa, že stravou je možné modulovať črevnú mikroflóru, čo má následný vplyv na redukciu telesnej hmotnosti. V tomto prípade majú potenciál potraviny s biologicky dostupnými polyfenolmi.

Posledná časť práce sa sústreďuje na spôsoby liečby obezity, pričom cieľom bolo poukázať na spojenie s mikroorganizmami. Vďaka schopnosti organizmu prispôsobiť sa novej mikroflóre získanej od štíhleho darcu predstavuje fekálna baktérioterapia možnú metódu na zmiernenie zdravotných ťažkostí sprevádzajúcich obezitu. Tiež podávanie antimikrobiálnych látok má podobne ako fekálna baktérioterapia dopad na ochorenia sprevádzajúce obezitu.

Rozporuplné výsledky výskumov však zatiaľ nedovoľujú naplno využiť potenciál týchto metód a preto je potrebné vykonať viac experimentov na zistenie konkrétnej úlohy črevných mikroorganizmov v spojení s obezitou a na zamedzenie vedľajších účinkov na zdravie.

Literatúra

[1] Guida, S.; Venema, K. Gut microbiota and obesity: Involvement of the adipose tissue. *J. Funct. Food* **2015**, 14, 407-423.

[2] Ma, H.; Patti, M. E. Bile acids, obesity, and the metabolic syndrome. *Best Pract Res Clin Gastroenterol.* **2014**, 28, 573-583.

[3] Moran, C. P.; Shanahan, F. Gut microbiota and obesity: Role in aetiology and potential therapeutic target. *Best Pract Res Clin Gastroenterol.* **2014**, 28, 585-597.

[4] Rastmanesh, R. High polyphenol, low probiotic diet for weight loss because of intestinal microbiota interaction. *Chem.-Biol. Interact.* **2011**, 189, 1-8.

[5] Requena, T.; Cotter, P.; Dhahar, D. R.; Kleiveland, C. R.; Martínez-Cuesta, M. C.; Peláez, C.; Lea, T. Interactions between gut microbiota, food and the obese host. *Trends Food Sci. Technol.* **2013**, 34, 44-53.

[6] Rosenbaum, M.; Knight, R.; Leibel, R.L. The gut microbiota in human energy homeostasis and obesity. *Trends Endocrinol. Metab.* **2015**, 26, 493-501.

HODNOTENIE NOVOVYŠĽACHTENÝCH ODRÔD PŠENICE

Sabína Bašistová, Veronika Lancíková, Jolana Karovičová, Michaela Lauková

Oddelenie potravinárskej technológie, Ústav potravinárstva a výživy, Fakulta chemickej a potravinárskej technológie, Slovenská technická univerzita v Bratislave, Radlinského 9, 812 37 Bratislava

sabka.basistova@gmail.com

Úvod

Pšenica (*Triticumaestivum* L.) je základná potravinárska plodina [1]. Ide o druh obilniny, ktorý vďaka svojmu veľmi rozmanitému využitiu a veľkým plochám pestovania, predstavuje základnú potravinu v mnohých krajinách po celom svete [2]. Z celosvetového hľadiska k najvýznamnejším obilninám z pohľadu produkcie a využitia patria okrem pšenice letnej formy ozimnej (*Triticumaestivum*, L.) aj pšenica špalda (*Triticumspelta*, L.) a pšenica tvrdá (*Triticumdurum*, Desf.) V súčasnosti pestované odrody pšenice letnej prešli dlhým šľachtiteľských procesom zameraným hlavne na zvyšovanie kvantity a kvality produkcie [3].

Hlavné šľachtiteľské ciele smerujú k odstráneniu niektorých nepriaznivých vlastností, ako je skrátenie dĺžky stebla, zvýšenie produktivity klasu a zvýšenie odolnosti proti poliehaniu, pri zachovaní vysokého obsahu bielkovín a priaznivého zloženia esenciálnych aminokyselín [4].

Experimentálna časť

Múka z novo vyšľachtenej odrody pšenice (Výskumno-šľachtiteľská stanica Vígľaš Pstruša a VURV Piešťany). Suroviny na výrobu sušienok: pšeničná múka hladká (Penam Slovakia, Nitra, SR), špaldová múka hladká (Poľnohospodárske družstvo Sokolovce MLYN, Sokolovce, SR), cukor, stužený tuk, kypriaci prášok a soľ boli zakúpené v maloobchodnej sieti. V múkach sa vykonala základná analýza, kde sa stanovil obsah vlhkosti, popola, škrobu, bielkovín, tuku, mokrého a suchého lepku a charakteristiky lepku (pružnosť, ťažnosť a napúčavosť) [5,6]. Sušienky sa pripravili podľa receptúry autorov Kohajdová et al. (2011). V pripravených sušienkach sa sledovali fyzikálne parametre: výška, šírka, objem, objemový index a pomer výšky a šírky, pórovitosť [7]. Pri senzorickom hodnotení sa sledovali deskriptory: farba, vôňa, chuť, textúra a celková prijateľnosť sušienok.

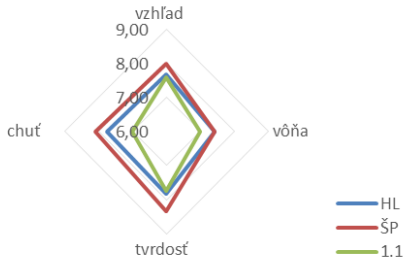
Výsledky a diskusia

Z analyzovaných novo vyšľachtených odrôd pšeníc uvádzame výsledky kríženca pšenice letnej formy ozimnej so pšenicou špaldovou tzv. pološpalda (ozn. 1/1). Múka z novo vyšľachtenej odrody pšenice mala veľmi pružný a ťažný(14 cm) lepok. Základné chemické parametre sú uvedené v Tabuľke1.Z múky z novo vyšľachtenej pšenice 1/1 boli pripravené sušienky. Sušienky boli porovnávané s výrobkami z pšeničnej hladkej a špaldovej hladkej múky. V porovnaní s pšeničnou a špaldovou hladkou múkou mali sušienky z múky1/1 nižší objemový index a menšiu pórovitosť. Výsledky senzorického hodnotenia sušienok sú zobrazené na obrázku 1.

Tabuľka 1 Chemické parametre analyzovaných múk

	Vlhkosť [%]	Popol [%]	Tuk [%]	Bielkoviny [%]	Škrob [%]
1/1	11,57 ±0,48	0,71 ± 0,01	1,25 ± 0,02	10,39 ± 0,16	83,12 ± 0,89
HL	9,56 ± 0,01	0,58 ± 0,02	1,09 ± 0,04	11,67 ± 0,02	82,20 ± 0,61
ŠP	11,14 ± 0,46	0,79 ± 0,01	1,43 ± 0,04	13,42 ± 0,06	78,40 ± 0,01

1/1 – múka z pološpaldy, HL - pšeničná múka hladká,ŠP - špaldová múka hladká



Obrázok 1. Senzorické parametre sušienok
1/1 – múka z pološpaldy, HL - pšeničná múka hladká, ŠP - špaldová múka hladká

Záver

Odrody pšenice sa šľachtili tak, aby sa dali ľahšie pestovať a zberať, aby sa zvýšil výnos, a tiež aby mali vysoký obsah lepku na výrobu komerčných pekárskych výrobkov [8]. Uvedená analyzovaná odroda pšenice 1/1 patrí medzi registrované odrody od roku 2014.

Literatúra

[1] Hemdane, S.; Jacobs, P. et al. Compr. Rev. Food Sci. Food Saf. **2016**, 15, 28-42.
[2] Rachon, L.; Szumilo, G. 2009. J.O. Element. **2009**, 14, 135-145.
[3] Chňapek, M.; Gálová, Z. et al. In Sci. J. F. Ind. **2011**, 5, 18-22.
[4] Konvalina, P.; Capouchová, I. et al. Pěstování a využití pšenice špaldy v ekologickém zemědělství. Praha: Výzkumný ústav rostlinní výroby, **2012**, 1, 40. ISBN 978-80-7427-118-2
[5] Kohajdová, Z.; Karovičová, J.et al. Cereálie, cukor, cukrovinky I., Návody na laboratórne cvičenia, 1. vydanie, SCHK FCHPT STU Bratislave, **2013**,1, 107. ISBN: 978-80-89597-10-9.
[6] Smelík, A.; Dandár, A.et al. Laboratórium odboru - chémia a technológia sacharidov. Bratislava: Edičné stredisko SVŠT, 1987, 1, 334.
[7] Kohajdová, Z.; Karovičová, J. et al. Acta Chim. Slovaca. **2011,** 4(2), 88-97.
[8] Krkošková, B.; Buráková, E. et al**.** Bulletin of Food Res. **2005**, 44(3-4) , 185-193.

Poďakovanie

Príspevok bol realizovaný s podporou grantu VEGA č. 1/0487/16, Výskumno-šľachtiteľskej stanice Vígľaš Pstruša a VURV Piešťany.

REZISTENTNÝ ŠKROB A JEHO POTENCIÁL NA VYUŽITIE V POTRAVINÁRSTVE

Lukáš Kolarič, Lucia Minarovičová, Veronika Kuchtová

Oddelenie potravinárskej technológie, Fakulta chemickej a potravinárskej technológie STU v Bratislave, Radlinského 9, 812 37 Bratislava

lukaskolaric@centrum.sk

Úvod

Cieľom tejto práce bolo definovať rezistentný škrob (RS), charakterizovať jeho štruktúru, popísať možnosti jeho vzniku, vymenovať faktory a zložky, ktoré ovplyvňujú jeho vlastnosti, opísať možnú aplikáciu a možnosti jeho stanovenia v potravinách. RS má množstvo priaznivých vlastností, ktoré sa využívajú čoraz viac v potravinárskom priemysle. Vedeckí odborníci na výživu sa snažia v súčasnosti nachádzať uplatnenie rezistentného škrobu, ako zložky do rôznych druhov funkčných potravín. RS sa dá klasifikovať do štyroch druhov a to RS_1, RS_2, RS_3 a RS_4. Obsah RS v potravinách je ovplyvnený spôsobom jeho spracovania a prípravy potravín a v neposlednom rade aj dĺžkou skladovania. Práca popisuje aj komerčné prípravky RS, ktoré sa môžu aplikovať do potravín ako prísada, ktorá znižuje energetickú hodnotu, zlepšuje štrukturálne a organoleptické vlastnosti a zvyšuje množstvo celkovej vlákniny v potravinách.

Výsledky a diskusia

Stráviteľnosť škrobu sa zvyšuje počas varenia, ale nie všetok škrob, ktorý je prítomný v potravinách, je stráviteľný. Časť škrobu prítomná v strave nepodlieha tráveniu a nedochádza k jej absorpcii v tenkom čreve a je fermentovaná až v hrubom čreve ľudí, pričom sa produkujú mastné kyseliny s krátkym reťazcom. Tento škrob sa nazýva rezistentný škrob (RS). RS je definovaný ako škrob a jeho degradačné produkty, ktoré nie sú stráviteľné enzýmami v tenkom čreve [1].

Rezistentné škroby sa členia na 4 skupiny: fyzikálne rezistentný škrob (RS_1), natívne škrobové granule (RS_2), retrogradovaný škrob (RS_3) a chemicky modifikovaný škrob (RS_4) [2].

RS sa nachádza aj v spracovaných aj v surových potravinových materiálov. Strukoviny, zemiaky, banány a obilniny sú typické prírodné zdroje škrobu, ktoré obsahujú rozličné množstvo RS. Hladina RS v potravinách je premenlivá a závisí od botanického zdroja RS a formy spracovania potraviny [3].

Fyzikálne vlastnosti rezistentného škrobu, najmä jeho nízka schopnosť zadržiavať vodu, ho robia funkčnou zložkou, ktorá poskytuje dobré spracovanie a zlepšuje textúru vo finálnych produktoch. Pri podmienkach spracovania ako: obsah vlhkosti, pH, teplota, doba varenia, opakovanými variacimi a chladiacimi cyklami atď., sa môže obsah RS v potravinách zvýšiť až o 30 % [4].

Na stanovenie RS v potravinách bolo navrhnutých niekoľko enzýmových metód. Tieto metódy pozostávajú z enzymatického odstránenia dostupných škrobových frakcií a následnom stanovení zostatkovej rezistentnej frakcie [5].

Rezistentný škrob môže byť pripravený tepelnou úpravou, enzýmovou úpravou, kombináciou tepelnej a enzýmovej úpravy alebo chemickou úpravou škrobu. V súčasnej dobe je RS vyrábaný v priebehu nahrievacích a chladiacich cykloch alebo chemickou modifikáciou [6].

V porovnaní s tradičnou vlákninou má RS tú výhodu, že menej ovplyvňuje senzorické vlastnosti konečného produktu, čo je pozitívne pre celkovú prijateľnosť produktu zo senzorického hľadiska. Široká škála cereálnych produktov bola obohatená o RS, vrátane chleba, sušienok, mafinov alebo cestovín [4].

Záver

RS je v potravinárskom priemysle vhodný na použitie do širokej škály potravín. Je to vďaka jeho vlastnostiam, akými sú nízka kapacita zadržiavania vody, malá veľkosť častíc, nevýrazná chuť, zvyšuje viskozitu a tvorbu gélu. V pekárenských výrobkoch, cestovinách a nápojoch, ktoré sú obohatené o RS sa jeho pridaním zlepšujú textúrne vlastnosti, dochádza k zníženiu energetickej hodnoty výrobkov a poskytujú pre spotrebiteľov aj zdravotné výhody.

Z prírodných zdrojov sa vysoký obsah RS nachádza v zelených banánoch, surových zemiakoch, zo strukovín najmä v hrachu a fazuli. Výhodou RS je aj jeho priaznivý efekt na organizmus. RS produkuje mastné kyseliny s krátkym reťazcom v hrubom čreve, ktoré prispievajú k lepšej absorpcií horčíka a vápnika, majú tiež priaznivý efekt na rovnováhu bakteriálnych druhov, ktoré zabraňujú rozvoju patogénnych baktérií.

Poďakovanie

Príspevok bol realizovaný s podporou grantu VEGA č. 1/0487/16.

Literatúra

[1] Raigond, P.; Ezekiel, R.; Raigond, B. J Sci Food Agric. **2014**, 95, 1968-1978.
[2] Marko, A.; Rakická, M.; Šturdík, E. Chem. Listy, **2015**, 109, 21-28.
[3] Chen, L.; Liu, R.; Qin, Ch.; Meng, Y.; Zhang, J.; Wang, Y.; Xu, G. Asia Pac. J. Clin. Nutr. **2010**, 19, 274-282.
[4] Fuentes-Zaragoza, E.; Riquelme-Navarrete, M.J.; Sánches-Zapata, E.; Pérez-Álvarez, J.A. Food Res. Int. **2010**, 43, 931-942.
[5] Sharma, A.; Yadav, B.S.; Ritika,. Food Rev. Int. **2008**, 24, 193-234.
[6] Sajilata, M.G.; Singhal, R.S.; Kulkarni, P.R. Compr. Rev. Food Sci. Food Saf. **2006**, 5, 1-17.

GENETICKY MODIFIKOVANÉ POTRAVINY A BIOPOTRAVINY

Michaela Matejová, Lucia Minarovičová, Michaela Lauková

Slovenská technická univerzita v Bratislave, Fakulta chemickej a potravinárskej technológie:
Ústav potravinárstva a výživy, Oddelenie potravinárskej technológie.
Radlinského 9, 812 37 Bratislava
matejovamiska@gmail.com

Úvod

Geneticky modifikované organizmy (GMO) sú neoddeliteľnou súčasťou prírody, keďže mutácie prebiehajú aj prirodzene. V priebehu uplynulých 10 tisíc rokov sa tento proces urýchlil využívaním tradičných šľachtiteľských postupov. Počas posledných 30 rokov sa vyvinuli nové genetické metódy, ktoré boli založené na čoraz lepšej znalosti genómov viacerých organizmov, bielkovín a enzýmov. Pomocou enzýmov sme sa naučili upravovať gény a exprimovať ich v niektorých organizmoch. Nastalo zlepšenie v šľachtení nových a lepších odrôd poľnohospodársky významných plodín, vieme do nich čoraz lepšie a rýchlejšie zaviesť úplne novú genetickú informáciu, napr. z baktérií do živočíchov [1]. Geneticky modifikované plodiny (GMP) sú celosvetovo rozšíreným poľnohospodárskym produktom najmä kvôli prvotriednej produktivite [2].

V priebehu posledných rokov sa zvýšil záujem konzumentov o danú problematiku. Trendom sa stalo nakupovanie organických potravín [3]. K hlavným dôvodom nákupu a následnej konzumácie biopotravín patria environmentálne hľadisko, zdravý životný štýl, kvalita produktov a subjektívne dôvody [4-5].

Na získanie informácií o GMP som použila metódu literárnej rešerše. V závere kapitoly o GMP zhodnotím informovanosť respondentov rôznych vekových kategórií a stupňa vzdelania v oblasti GMP na základe dotazníkovej metódy.

Tému biopotraviny som spracovala metódou literárnej rešerše. Venujem sa aj otázke dostupnosti biopotravín na slovenskom trhu, na zistenie ktorej som použila metódu prieskumu trhu a metódu komparatívnu.

Výsledky a diskusia

Ľudia majú na problematiku GMP rôzne názory. Tí, ktorých názory sú negatívne, majú často v danej oblasti informácie z neoverených zdrojov. Po vyhodnotení dotazníka, ktorý som položila respondentom rôznych vekových kategórií a rôzneho stupňa vzdelania som dospela k záveru, že len 12 % respondentov si myslí, že má dostatočné informácie o GMO. Riešením tohto problému by mohlo byť rozšírené vzdelávanie žiakov základných a stredných škôl v danej oblasti a tiež zlepšenie informovanosti obyvateľstva napríklad formou informačných letákov alebo videí. Z dotazníka som zistila, že 14% respondentov si myslí, že na Slovensku sa GMP nepestujú. Respondenti v dotazníku vyjadrujú protichodné názory na danú tematiku. Na otázku, či by mali byť geneticky modifikované organizmy zakázané sa 50 % respondentov vyjadrilo odpoveďou áno a 50 % respondentov odpoveďou nie. Správnu odpoveď na danú problematiku nepoznáme, a názory obyvateľov sa menia aj vplyvom médií. Preto je dôležité, aby média poskytovali obyvateľom len informácie, ktoré sú podložené vedeckými štúdiami.

Biopotraviny sú produktom ekologického poľnohospodárstva, ktorého snahou je pestovať plodiny bez použitia chemickým látok, akými sú pesticídy alebo chemické hnojivá, a tiež chov

dobytka bez použitia steroidov a antibiotík. Biopotraviny sa čoraz viac dostávajú do popredia, a to prisudzujem hlavne rýchlemu životnému štýlu a s tým súvisiacimi civilizačnými chorobami.

Na danú tému som uskutočnila prieskum trhu biopotravín (ovocia a zeleniny) v 4 supermarketoch (Lidl, Billa, Tesco, Kaufland) v Bratislave. Zistila som, že na trhu sa nachádza pomerne veľké zastúpenie biopotravín z oblasti ovocia a zeleniny. Najčastejšie sa BIO ovocie a zelenina dováža na Slovensko z Talianska a zo Španielska. Zaujímavé je, že boli zistené len dva druhy vyprodukované na Slovensku, a to Záhorácka BIO špargľa a BIO špargľa lúpaná, čo prisudzujem faktu, že je pomerne ťažké spĺňať legislatívu na pestovanie biopotravín. Biopotraviny sú v porovnaní s konvenčnými potravinami výrazne drahšie, a to môže byť jeden z faktorov, ktorý ovplyvňuje ľudí pri ich nákupe.

Záver

Obe témy, ktoré som spracovala vo svojej práci majú mnoho pozitív i negatív. Je dôležité ich všetky poznať a utvoriť si vlastný názor, avšak s použitím viac ako jedného zdroja. V budúcnosti budeme o týchto témach ešte určite počuť.

Vzhľadom na rozsiahlosť oboch tém nebolo možné spracovať ich do podrobností. Na tému geneticky modifikovaných potravín a biopotravín vzniklo mnoho renomovaných článkov, kníh, výskumov a bola opísaná v rôznych bakalárskych a diplomových prácach. Napriek tomu je problematika neustále v centre záujmu mnohých vedcov.

Literatúra

[1] Holm F. GM Potraviny. **2002**. ISBN: 80-89088-02-3, 4-32.
[2] Lin C.; Pan T.. Journal of Food and Drug Analysis. **2015**, 4, 1–8.
[3] Basha M.; Mason C.; Shamsudin M.; Hussain H.; Salem M. Procedia Economics and Finance. **2015**, 31, 444 – 452.
[4] Mohamad S.; Rusdi S.; Hashim N.. Procedia – Social and Behavioral Sciences. **2013**, 509 – 514.
[5] Shafie F.; Denise R.. Procedia - Social and Behavioral Sciences. **2009**, 360 – 367.

ŠTÚDIUM ANTIPROLIFERAČNEJ AKTIVITY NITROCHINOLÓNOV NA BUNKÁCH RASTÚCICH IN VITRO

Bc. Katarína Utekalová, doc. Ing. Soňa Jantová, CSc.

Fakulta Chemickej a potravinárskej technológie, Slovenská technická univerzita, Radlinského 2101/9, 812 37 Staré Mesto

k.utekalova@gmail.com

Úvod

Nesprávny životný štýl, nevhodná strava a kancerogény prítomné vo vode, ovzduší a potrave spôsobujú, že sa tvorí vyšší počet jednotlivých nádorových buniek, ako je pre organizmus prirodzené. Imunitný systém, ktorý môže byť stresom a polutantami oslabnutý, potom nie je schopný na túto situáciu dostatočne zareagovať a chrániť sa. A tak v posledných desaťročiach stúpa počet ľudí zomierajúcich na rakovinu.

Pri protinádorovej terapii je vážnou komplikáciou neadekvátna terapeutická odpoveď, ktorá je zapríčinená rezistenciou ľudského organizmu na používané liečivá, chemoterapeutiká.

Z tohto dôvodu sa neustále venuje pozornosť hľadaniu nových protinádorovo účinných liečiv, či už prírodného alebo syntetického pôvodu. S cieľom získania takýchto nových protinádorovo účinných zlúčenín, kolektív prof. Ing. Viktora Milatu, DrSc. s Oddelenia organickej chémie FCHPT pripravil nové nitrochinolónové deriváty.

Experimentálna časť

Sledovanie antiproliferačnej aktivity nitrochinolónových derivátov (1-etyl 1,4-dihydro-6-nitro-4-oxochinolín-3-karboxylová kyselina – **NA ;** 1-etyl 1,4-dihydro-6-nitro-4-oxochinolín-3-karboxylát – **NE**) na nádorových bunkových líniách HeLa, B16.

Štúdium cytotoxicity nitrochinolínových derivátov NA a NE na nenádorovej fibroblastovej bunkovej línii NIH-3T3.

Výsledky a diskusia

Najvýraznejšie ovplyvnila delenie HeLa buniek koncentrácia derivátov 50 µM po 72 h pôsobení, kedy sme zistili 27,8% (pri NA) . Pri ostatných testovaných koncentráciách sa v priebehu celého experimentu zistila cytotoxicita v rozpätí 0- 18,4%.

Kontrolné bunky rástli prichytené na povrchu kultivačnej jamky, mali neporušenú morfológiu a po 72 h vytvorili jednovrstvu. Na druhej strane, bunky ovplyvnené koncentráciou 50 µM mali zaguľatený tvar a odlupovali sa z kultivačného povrchu.

Pri bunkovej línii B16 sa pohybovalo percento inhibície v rozpätí 17,9%-31,0%.

Kontrolné bunky a bunky ovplyvnené koncentráciou 1 µg/ml rástli prichytené na kultivačný povrchu, mali pretiahnutú morfológiu a po 72h vytvorili jednovrstvu. Zmenu morfológiu sme nezistili ani pri bunkách ovplyvnených koncentráciami 10, 25 µM počas 24h a 48 h inkubácii. Na druhej strane, bunky ovplyvnené 24h, 48h a 72h koncentráciou 50 µg/ml mali zaguľatený tvar a odlupovali sa z kultivačného povrchu.

Rast a morfológia nenádorových myších fibroblastových buniek NIH-3T3 bola nasledovná: prvých 48 h kultivácie oba nitrochinolóny nespôsobili výraznú inhibíciu delenia

NIH-3T3 buniek, percento inhibície bolo v rozpätí 0-7,5%. Slabý antiproliferačný účinok sa zistil len po 72 h pôsobení všetkých sledovaných koncentráciách oboch derivátov a bol v rozpätí 9,1- 25,1%.
Kontrolné aj ovplyvnené bunky rástli rozprestreté a prichytené na kultivačný povrch.

Ako možno vidieť z priebehu grafov, najvýraznejšie ovplyvnila delenie HeLa buniek koncentrácia derivátov 50 μM po 72 h pôsobení, kedy sme zistili 23,3% (pri NE)

Záver

1. Študované nitrochinolóny prejavili na testované bunkové línie slabší cytotoxický účinok, pričom cytotoxicita oboch derivátov sa vzájomne výrazne neodlišovala.
2. Po 72 h pôsobení 1-etyl 1,4-dihydro-6-nitro-4-oxochinolín-3-etyl-karboxylovej kyseliny (NA) sa zistila 23,3 % inhícia delenia HeLa buniek a 27,2% inhíbia delenia melanómových B16 buniek. Proliferácia nenádorových fibroblastových buniek NIH-3T3 bola pod vplyvom NA inhibovaná len na 17,8%.
3. 1-etyl 1,4-dihydro-6-nitro-4-oxochinolín-3-etyl-karboxylát (NE) indukoval po 72 h pôsobení 27,8% inhíbíciu proliferácie HeLa buniek, 31,0% inhibíciu proliferácie B16 buniek a 25,1% inhibíciu NIH-3T3 buniek.
4. Z porovnania citlivosti testovaných bunkových línií na účinok nitrochinolónových derivátov vyplynulo, že najmenej citlivé na účinok študovaných nitrochinolónov boli nenádorové fibroblastové NIH-3T3 bunky.

Poďakovanie

Táto záverečná práca vznikla s podporou projektov: grant VEGA 1/0041/15.

Literatúra

FÜZIK, T. 2007. Diplomová práca; Fotochemická a fototoxická aktivita vybratých chinolónových derivátov. FCHPT STU Bratislava, 2007.

HEIZER, T. 2012. Diplomová práca, Cytotoxická a fototoxická aktivita nových selenochinolónových derivátov. FCHPT STU Bratislava, 2012. 38 s. ISSN 1337-6853.

HRICOVÍNI, M. 2012. Bakalárska práca; EPR štúdium fotoindukovaných procesov nitroderivátov chinolónov. FCHPT STU Bratislava, 2012. ISBN 978-80-227-3822-4.

JANTOVÁ, S. – BAKOŠ, D. 2009. Bunkové kultúry a tkanivové inžinierstvo. Vydavateľstvo STU Bratislava, 2009. 127 s.

JANTOVÁ, S. et al. 2011. Photochemical and phototoxic properties of ethyl 1,4-dihydro-8-nitro-4-oxoquinoline-3-carboxylate, a new quinoline derivative. Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry 102, 2011. p.77-91.

JANTOVÁ, S. 2014. Viabilita, proliferácia a smrť buniek kultivovaných v in vitro podmienkach. Vydavateľstvo STU Bratislava, 2014. 60 s. ISBN 978-80-227-4206-1.

APLIKACE INFRAČERVENÉ SPEKTROMETRIE PRO PROFILOVOU CHARAKTERIZACI CEREÁLIÍ VE SPOJENÍ S MULTIVARIAČNÍ ANALÝZOU

Dominika Gavlasová, Soňa Vytejčková, Jan Poustka, Jana Hajšlová

Vysoká škola chemicko-technologická v Praze, Technická 5, 166 28 Praha 6 - Dejvice

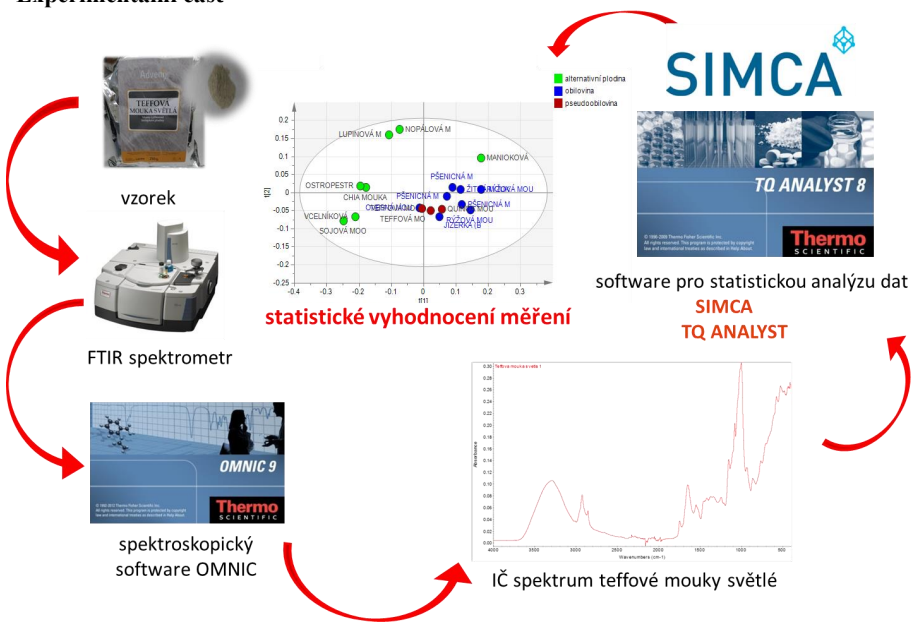
gavlasod@vscht.cz

Úvod

Tato práce je zaměřena na profilové měření mouk vyrobených z různých zástupců cereálií, pseudocereálií a alternativních plodin. Pro měření byla použita střední infračervená spektrometrie ve spojení s multivariační analýzou dat.

Vzhledem k tomu, že se spotřeba cereálií rozšířila od snídaní na spotřebu kdykoli během dne, jsou cereální výrobky výborným nástrojem pro zahrnutí funkčních složek do potravy spotřebitelů. Cereálie zastupují stále důležitější roli v moderním životním stylu díky svému rozmanitému využití včetně tzv. ready-to-eat produktů, instantních výrobků, cereálních a energetických tyčinek. [1] Některé cereálie a pseudocereálie jsou široce zahrnuty v potravinových produktech, které mají uspokojit poptávku spotřebitelů, a to díky fyziologickým a metabolickým vlastnostem. [2] Jsou významným zdrojem sacharidů, proteinů, lipidů, vitamínů, minerálních látek, některých biologicky aktivních látek (flavonoidy a β-glukany) a významný je také obsah popela a vlákniny. Přes všechna tato pozitiva mohou cereálie působit také zdravotní problémy, a to zejména lidem trpící celiakií. Proto se v současné době hojně využívají bezlepkové alternativy jako je pohanka, amarant a quinoa, které řadíme do skupiny pseudoobilovin.

Experimentální část



Výsledky a diskuze

Po naměření IČ spekter všech vzorků mouk byla provedena identifikace charakteristických pásů. Následovalo vytvoření vhodného statistického modelu pro porovnání rozdílů jednotlivých IČ spekter.

Statistické zpracování výsledků proběhlo ve dvou softwarech a tyto výsledky byly následně porovnány. Pro zpracování výsledků byl použitý software TQ Analyst, který je kompatibilní se spektroskopickým softwarem OMNIC, jež slouží k získání IČ spekter. U softwaru TQ Analyst nebyla nutná úprava dat. Tento software si data automaticky normalizuje a upravuje, je zde pouze nutné vybrat spektrální oblast, se kterou má pracovat. Druhým statistickým softwarem byl software SIMCA, avšak u něj bylo nutné data upravit v programu MS Excel a také je normalizovat. Výhodou je, že si zde můžeme libovolně zvolit model pro analýz PCA, PLS-DA nebo OPLS-DA.

Oba výše uvedené softwary potvrdily, že se vzorky rozdělily do dvou skupin a to na skupinu pravých cereálií a pseudocereálií a druhou skupinu tvořily alternativní plodiny. Z tohoto vyplývá, že rozdělení proběhlo na základě shodných (nebo odlišných) vlastností jednotlivých plodin. Měření směsí vybraných vzorků mouk podle procentuálního zastoupené také potvrdilo tento model a umožnilo verifikovat autenticitu dané mouky.

Závěr

Realizované experimenty prokázaly schopnost testované metody rozlišovat mouky podle druhu plodiny a taktéž podle stupně vymletí. Podařilo se odlišit modelové směsi mouk, což je možné využít při autentikaci (detekci falšování) mouk.

Potvrdila se tak vhodnost FTIR spektrometrie ve spojení s multivariační statistickou analýzou dat pro charakterizaci mouk.

Literatura

[1] Freitas, D. G. C., Moretti, R. H. Caracterização e avaliação sensorial de barra de cereais funcional de alto teor protéico e vitamínico. *Ciência e Tecnologia de Alimentos*, **2006**, vol. 26, no. 2, p. 318–324.

[2] Abugoch James, L. E. Composition, Chemistry, Nutritional, and Functional Properties. *Advances in Food and Nutrition Research*, **2009**, vol. 58, p. 1–31.

Metabolomický fingerprinting *Cannabis sativa*, vývoj metody a její aplikace pro selekci odrůd

Bc. Jiří Hricko, Ing. Alena Zachariášová, doc. Ing. Milena Stránská, Ph.D., prof. Ing. Jana Hajšlová, CSc.

Vysoká škola chemicko technologická v Praze, Technická 5, 166 28 Praha 6

hrickoj@vscht.cz

Úvod

Konopí je jednou z nejdéle používaných rostlin k léčebným účelům. Obsahuje stovky biologicky aktivních látek jakožto produktů metabolismu *C. sativa*, které jsou označovány jako fytokanabinoidy. Analýzou metabolomu konopí a zpracováním dat pomocí chemometrických metod lze dosáhnout identifikace markerů, tj. chemických individuí, jejichž výskyt je charakteristický pro skupinu vzorků určitého typu (např. odrůda, pěstební lokalita, rok sklizně, aj.). Metabolomický fingerprinting, realizovaný zejména metodami kapalinové chromatografie s hmotnostně-spektrometrickou detekcí (LC-MS), může být účinným nástrojem i pro odhalování falšovaných produktů z konopí. Součinností LC-MS fingerprintingu, výsledků testů biologické aktivity (zejména antioxidační, ale i analgetické a antibiotické účinky) a chemometrického zpracování dat je možné identifikovat i další potenciálně atraktivní biologicky aktivní látky a napomoci k porozumění biochemických procesů, které probíhají v rostlinném aparátu *C. sativa*[1-3].

Experimentální část

V rámci experimentální části byl proveden vývoj a optimalizace extrakční metody pro následný LC-MS fingerprinting. Testovaná extrakční činidla byla MeOH:voda, 80:20, v/v; MeOH; EtOH:voda, 80:20, v/v; EtOH; DCM:MeOH, 1:1, v/v; ethylacetát a isopropanol:hexan 1:1. Instrumentální analýza probíhala za pomoci ultra-účinné kapalinové chromatografie ve spojení s tandemovou hmotnostní spektrometrií (UHPLC – HRMS/MS) s využitím hybridního analyzátoru Q-TOF (TripleTOF, SCIEX) za využití pozitivního i negativního modu ionizace. Pro analýzu polárnějších extraktů (MeOH:voda, 80:20, v/v; MeOH; EtOH:voda, 80:20, v/v; EtOH) byl zvolen chromatografický systém s mobilními fázemi na bázi methanolu a vody a kolonou HSS T3 (2.1x100 mm, 1.8 µm, Waters). Méně polární extrakty byly analyzovány pomocí vodno-methanolických mobilních fází s přídavkem isopropanolu na koloně BEH C18 (2.1x100, 1.7 µm, Waters).

Vyvinutou metodou bylo analyzováno 128 vzorků *Cannabis sativa* (pět odrůd pěstovaných ve třech lokalitách v ČR v letech 2014-2015).

Výsledky byly vyhodnocovány softwarem PeakView (SCIEX), chemometrické zpracování bylo prováděno v softwaru MarkerView (SCIEX) a identifikace jednotlivých markrů byla uskutečněna za pomoci softwaru LipidView (SCIEX) a databáze Metlin[4].

Výsledky a diskuze

Výběr vhodného extrakčního činidla, kterým dojde k izolaci co nejvyššího počtu nízkomolekulárních složek metabolomu konopí, je stěžejní částí celého procesu. Testováno bylo sedm rozpouštědel klesající polarity. Z hlediska izolace méně polárních složek metabolomu konopí bylo vyhodnoceno jako nejlepší rozpouštědlo DCM:MeOH, 1:1, v/v. Pro izolaci polárnějších složek bylo určeno jako nejlepší rozpouštědlo EtOH:voda, 80:20, v/v.

Pomocí vybraných rozpouštědel EtOH:voda, 80:20, v/v a DCM:MeOH, 1:1, v/v byl následně extrahován soubor 128 vzorků konopí.

Výsledná data byla chemometricky zpracovávána. Pomocí vhodných softwarů byla provedena selekce iontů z naměřených MS spekter, normalizace, a zpracování získané datové matice metodou analýzy hlavních komponent (PCA, principal component analysis, jejímž hlavním úkolem je redukce dimenzionality dat a vizualizace skupin vzorků rozdělených dle jejich chemické povahy v 2D diagramu. Analyzované vzorky se takto podařilo separovat na základě roku sklizně a povedlo se oddělit i odrůdu konopí Santhica, které je šlechtěné za účelem nulového obsahu psychotropního Δ^9 – tetrahydrocannabinolu (Δ^9 - THC). Následným zpracováním jednoletých dat dokonce došlo i k oddělení vzorků podle pěstební lokality (Olomouc vs. Ostrava)

Závěr

Prezentované výsledky svědčí o vysokém potenciálu zavedené LC-MS fingerprintové metody charakterizovat chemii metabolomu *C. sativa*. Předmětem navazujících výzkumných prací bude identifikace a charakterizace chemických individuí (markerů), které jsou zodpovědné za zmíněnou separaci skupin vzorků. Vyvinutá metoda najde využití zejména v zemědělském výzkumu zaměřeném na optimalizaci pěstebních podmínek pro získání konopí s optimálním chemickým složením (tj. vysokým obsahem pozitivně působících bioaktivních látek a absencí psychotropního Δ^9 - THC), Identifikované markery napomohou k ilustraci biochemických procesů probíhajících vývojového cyklu této kontroverzní rostliny.

Literatura

[1] Newgard, Ch.; Bain J. Metabolomics. Encyclopædia Britannica Inc, **2016**.
[2] ElSohly, M. A.: *Marijuana and the Cannabinoids*; Springer Science & Business Media, **2007**.
[3] Pertwee, R. G.: *Handbook of cannabis*; Oxford University Press, USA, **2014**.
[4] Metlin, Script Center for Metabolomics. https://metlin.scripps.edu/index.php (accessed Oct 22, 2016).

Chémia a technológia tukov a kozmetiky

CHARACTERISATION OF COSMETIC DISPERSION BY CENTRIFUGAL ANALYSER

BACHELOR'S THESIS AUTHOR: ŠÁRKA TUMOVÁ
SUPERVISOR: Ing. LEOŠ DOSKOČIL, Ph.D.

BRNO UNIVERSITY OF TECHNOLOGY

xctumovas@fch.vut.cz

Keywords

Physical stability, stability testing, LUMiSizer, dispersive systems, cosmetic products

Background

Cosmetic products are widely used nowadays. These products are mostly emulsion systems, in which processes that lower physical stability can take place. This can leads among others to the shortening of the expiration date or to the reduction of the efficacy of the product. So, in the cosmetic practise, the physical stability is monitored by tests. There are lots of types of these tests and they can be realized under different conditions. In this work the physical stability of cosmetic products was monitored by using an analytical centrifuge LUMiSizer and by using commonly used methods.

Objective

The objective of this study is to compare single results obtained by LUMiSizer and by conventional methods and to verify the suitability of the use of LUMiSizer for accelerated determine of the physical stability of cosmetic products.

Methods

We used 12 emulsion formulations with different physical stability obtained from 3 different cosmetic companies in this study. Some of the formulations were in the development; some of them were finished and introduced to the market yet.

The stability of samples over time

Changes that took place within the samples stored at 5 °C and 25 °C were monitored by monthly measurement by LUMiSizer device. We set the device to 25 °C, 18 h, 4 000 rpm. We use polycarbonate and polyamide cells with optical path length 2 mm.

The effect of the temperature on the stability

We measured samples under conditions 18 h, 4 000 rpm and 25, 35 and 45 °C. We use polycarbonate and polyamide cells with optical path length 2 mm.

The conventional method

The conventional method used in our study consisted of placing the small amount of samples in the dryer set to 45 °C for 3 month. The changes that took place within the samples were monitored visually in the certain time intervals.

The Freeze-Thaw cycles

We ran the Freeze-Thaw cycles as another conventionally used test. All samples underwent 3 cycles consisted of 24 hours at -10 °C, temperature at room temperature, 24 hours at 50 °C and temperature once again.

Results

The stability of samples over time

We determined instability index of our samples. Based on these values and on the running and shape of the transmission profiles we were able to study the aging process of all the samples and we were able to decide about the effect of the storage temperature on the stability of samples.

The effect of the temperature on the stability

The acquired transmission profiles gave us information about processes that took place in the sample during test. We determined the instability index of all samples tested under all three temperatures. After the comparison of the profiles and of the values of instability index we were able to decide which of our samples are the most stabile. After the comparison of these information with the convention method we were also able to say which of our setting is the most suitable for assessment of the long-term stability by LUMiSizer device.

The conventional method

We were able to evaluate the stability of samples based on the visual monitoring.

The Freeze-Thaw cycles

We study the changes in transmission profiles and in values of instability index after the end of every cycle. We study the process taking place within the system of the samples having unusual running of transmission profiles by repeating the test and by measurement the top, middle and bottom part of the system after every cycle by LUMiSizer device. It helps us to decide if the separation and which kind of separation process takes place within the system.

Conclusion

At the end of all our experiments, we took our results of every single test that were carried out and we compare them. Based upon these results and upon information given by manufacturers of samples that were used, the LUMiSizer device was evaluated as a useful tool for assessing the stability of samples although results obtained by the LUMiSizer device are not exactly the same as results of the conventional method, so the application of additional methods is recommended. We found out that the most suitable setting of LUMiSizer device for assessment of the long-term stability of emulsion formulations we used in this study is 45°C, 4 000 rpm and 18 h. We detected that the insignificant changes of transmittance do not allow quantifying the stability of samples by instability index reliably so it is convenient to combine methods of quantifying the instability degree with observation of running of transmission profiles. It was also proved that visual assessment is very subjective and can be very inaccurate. In that case LUMiSizer device appear to be very useful tool to make the decision if the separation takes place within the system. LUMiSizer device also gives information about properties of the formulation and about the ongoing destabilizing process.

Kožné alergény a iritanty v kozmetických výrobkoch – charakteristika a testovanie

Bc. Lora Todorchevska,
vedúci: doc. Ing. Jarmila Hojerová, PhD.

Slovenská technická univerzita v Bratislave, Fakulta chemickej a potravinárskej technológie, Ústav potravinárstva a výživy, Oddelenie potravinárskej technológie. Radlinského 9, 812 37 Bratislava

loratodorcevska@yahoo.com

Úvod

Prvoradou požiadavkou kladenou na kozmetiku na trhu Európskej únie je bezpečnosť. Jedným z predpokladov bezpečnosti je čo najnižší potenciál iritácie a alergie.

Akútna iritácia kože sa prejavuje po jednorazovom pôsobení vysoko dráždivej látky od niekoľkých minút až po hodiny od aplikácie KV, a to začervenaním, pupienkami alebo opuchom. ***Chronická iritácia*** kože sa prejavuje až po opakovanom pôsobení menej dráždivej látky (dráždenie sa spočítava). Koža je červená a citlivá na dotyk, niekedy šupinatá alebo zvráskavená s trhlinkami, ale nesvrbí. V oboch prípadoch nežiaduce prejavy sú obmedzené iba na miesto aplikácie KV.

Kontaktná alergia je ešte horším prípadom. Ide o neprimeranú reakciu [gr. *allos ergos:* iná reakcia] organizmu voči látke, ktorú väčšina ľudí dobre toleruje. Typickým prejavom je urputné svrbenie, neraz sa rozširujúce aj mimo miesta aplikácie. *Skrytá fáza* (obdobie od prvého kontaktu s alergénom) trvá od 10 dní do niekoľkých týždňov. Zotavovanie je pomalé a pri pretrvávajúcom kontakte s alergénom sa problémy vracajú. *Reakčná fáza* (obdobie od ďalšieho kontaktu s alergénom) sa vyvíja za 1 až 2 dni. Ide o celoživotné postihnutie.

Experimentálna časť

V rámci experimentálnej časti bakalárskej práce som si overila vedomosti získané pri spracovávaní jej teoretickej časti. Keďže školiace pracovisko dostalo ponuku od istej spoločnosti rozvinúť projekt o kozmetickom využití silice izolovanej z borievkového oleja (lat. *Juniperus communis*), mojou úlohou bolo overiť, či tento olej (v koncentrovanom stave) má resp. nemá iritačný resp. alergénny potenciál na kožu človeka. Uskutočnila som preto otvorený epikutánny test a to na pokožke predlaktia 55 dobrovoľníkoch z radov spolužiakov a iných študentov i zamestnancov FCHPT. Ihneď po nánose boli dobrovoľníci požiadaní, aby ohodnotili okamžitý vnem vône ako jednu z ponúknutých možností. ďalej boli požiadaní, aby si zaznamenali kožný prejav po 1 h, po 1 dni a po 2 dňoch od nanesenia oleja.

Výsledky

Z 55 otestovaných dobrovoľníkov, nežiaduca reakcia, pretrvávajúca 2 dni sa objavila len u **jediného dobrovoľníka**. Reakcia sa prejavila svrbením a vyrážkami. Jednalo sa o dobrovoľníka, ktorý už bol náchylný na alergie a prijímal lieky proti alergii. Je zrejmé, že ak aj keď lieky by mali znížiť vplyv alergénu, alergická reakcia sa u neho objavila. Ostatní 54 dobrovoľníci potvrdili, že na mieste nánosu koncentrovanej borievkovej silice nezaznamenali žiadnu okamžitú (po 1 h) a ani oneskorenú kožnú reakciu (po 1 dni a 2 dňoch). Ohľadom vône spomedzi ponúknutých možností

najviac (35) respondentov sa priklonilo ku možnosti „príjemne ostrá“ a 10 respondentov udalo vôňu ako „osviežujúcu“.

Záver

Otvoreným epikutánnym testom som poskytla indíciu, že **testovaná borievková silica má potenciál pre použitie do kozmetických výrobkov.** Tento test je východiskový. Ak by však školiace pracovisko pokračovalo v projekte ohľadom aplikačných možností tohto oleja pre KV, odporúčam uskutočniť ešte uzatvorený epikutánny test u viacerých dobrovoľníkov.

Som toho názoru, že na základe hodnotenia dobrovoľníkov, príjemne ostrá vôňa tejto silice dáva perspektívu pre kozmetické aplikácie do vhodného typu kozmetiky, napr. do masážnych a relaxačných prípravkov, do kozmetiky po holení a pod.

Literatúra

[1] HOJEROVÁ, J., BOSKOVIČOVÁ E. **(2015)**: *KOZMETIKA-ZDRAVIE-KRÁSA: Ako si vybrať vhodnú kozmetiku*.

[2] JOHNSON, J.R. **(2001)**: *Final Report on the Safety Assessment of Juniperus Communis Extract, Juniperus Oxycedrus Extract, Juniperus Oxycedrus Tar, Juniperus Phoenicea Extract, and Juniperus Virginiana Extract.*

[3] LOŽIENĖ, K., VENSKUTONIS, PR. **(2015)**: Juniper *(Juniperus communis L.)* Oils.

[4] MACHOVCOVÁ, A. **(2007)**: *Skryté a neočekávané alergeny v kosmetických přípravcích.*

[5] URBANČEK, S., DASTYCHOVÁ, E., BUCHVALD, D., VOCÍLKOVÁ, A. **(2003)**: *Kontaktné alergény v pracovnom a životnom prostredí.*

NÁVYKY POUŽÍVANIA FOTOPROTEKTÍVNEJ KOZMETIKY PRE DETSKÚ POPULÁCIU - SPOTREBITEĽSKÝ PRIESKUM

Bc. Nina Štefucová,
vedúci: Ing. Zuzana Peráčková, PhD. konzultant: doc. Ing. Jarmila Hojerová, PhD.

Slovenská technická univerzita v Bratislave, Fakulta chemickej a potravinárskej technológie, Ústav potravinárstva a výživy, Oddelenie potravinárskej technológie. Radlinského 9, 812 37 Bratislava

nina.stefucova@gmail.com

Úvod

Detská koža má svoje osobitosti; nie je jednoduchou zmenšeninou kože dospelých. Keďže v ranom veku nemá ešte vyvinutý systém ochrannej pigmentácie, najväčšie škody na nej vznikajú pri nadmernej expozícii slnečnému žiareniu. Dôsledkom je alarmujúci vzostup melanínových i nemelanínových nádorových ochorení kože vo vyššom veku. Potvrdilo sa, že výrazne k tomu prispievajú opakované spálenia kože v detstve. Zaujímala nás úroveň povedomia bežných spotrebiteľov na Slovensku o vhodných spôsoboch fotoprotekcie detskej kože.

Experimentálna časť

Cieľom práce bolo uskutočniť dotazníkový prieskum zameraný na rodičov detí vo veku 0 – 15 rokov ohľadom zvyklostí pri vystavovaní ich potomkov priamemu slnečnému žiareniu v exponovanom čase a používaní fotoprotektívnych kozmetických prípravkov (ľudovo: „opaľovacej kozmetiky“). *Obdobie*: jar 2016. *Typ dotazníka*: kombinácia zatvorených a otvorených otázok. *Forma prieskumu*: e-mailová komunikácia, internetový portál zoskupujúci mamičky – „Modrý koník“, sociálna sieť.

Výsledky a diskusia

Počet vyplnených /navrátených dotazníkov: 288. Až 12 % respondentov označilo, že v lete dieťa vystavujú slnku aj v (zdravotne rizikovom) exponovanom čase (11 – 15 h), pričom viac ako 50 % nepoužíva dostatočné množstvo ochranného prípravku (2 mg/cm^2), 49 % neaplikuje prípravok s chemickými UV filtrami dostatočne zavčasu (20 min) a len 22 % detí je opakovane natieraných prípravkov po každom kúpaní a otieraní uterákom. Až 41 % respondentov udalo, že nerozumejú informáciám na obaloch prípravkov určených pre deti resp. nezaujímajú sa o ne.

Výsledky prieskumu preukázali, že povedomie rodičov ohľadom rizík nadmernej expozície slnečnému žiareniu a potrebe ochrany kože ich detí je žalostné. Je zrejmé, že znižovanie rizika výskytu rakoviny kože musí viesť cez osvetu, motivujúcu rodičov k uvedomelému a správnemu používaniu fotoprotektívnych kozmetických prostriedkov. Výbornou formou je publikovanie odborno-osvetových článkov, ako aj propagovanie varovných piktogramov vydaných Európskou komisiou za týmto účelom.

Kľúčové slová

UV žiarenie, detská koža, fotoprotektívne kozmetické prípravky, prieskum zvyklostí spotrebiteľov

Literatúra

[1] Julian, E.; Palestro, A.M.; Thomas, J.A. Journal of Pediatrics Review. **2015**, 54, 1 – 8.

[2] Kimová, Z.; Hojerová, J.; Beránková M. Food and Chemical Toxicology. **2015**, 83, 237 – 250.

[3] Shehzad, A.; Khan, S.; Hussain, I. Journal of Pakistan Association of Dermatologists. **2014**, 24, 1 – 3.

[4] Visscher, M. et al. Clinics in Dermatology. **2015**, 33, 271 – 280.

[5] Matsumara, Y.; Ananthaswamy, H.N. Toxocilogy and Applied Pharmacology. **2014**, 195, 293 – 308.

[6] Reinau, D. et al. Swiss medical Weekly. **2012**, 142.

NÁVYKY POUŽÍVANIA FOTOPROTEKTÍVNEJ KOZMETIKY U DOSPELEJ POPULÁCIE – SPOTREBITEĽSKÝ PRIESKUM

Bc. Patrícia Tomastová,
vedúci: Ing. Zuzana Peráčková, PhD. konzultant: doc. Ing. Jarmila Hojerová, PhD.

Slovenská technická univerzita v Bratislave, Fakulta chemickej a potravinárskej technológie, Ústav potravinárstva a výživy, Oddelenie potravinárskej technológie.
Radlinského 9, 812 37 Bratislava
patricia.tomastova@gmail.com

Úvod

Nadprahová expozícia slnečnému žiareniu je najvýznamnejším faktorom spôsobujúcim rôzne nežiaduce poškodenia kože, najmä melanómové a nemelanómové formy rakoviny kože. Presun ich výskytu zo starších do mladších vekových kategórií je varovný. Stále naliehavejšou je preto potreba adekvátnej ochrany kože fotoprotektívnymi kozmetickými prípravkami. Zaujímala nás informovanosť spotrebiteľov ohľadom výberu vhodnej fotoprotektívnej kozmetiky a jej správneho používania.

Experimentálna časť

Cieľom práce bolo vyhotoviť dotazník a následne uskutočniť dotazníkový prieskum zameraný na bežných dospelých spotrebiteľov na Slovensku a v Českej republike, ktorý sa týkal ich vedomostí a návykov pri používaní fotoprotektívnej kozmetiky (ľudovo: „opaľovacej kozmetiky“). *Obdobie*: jar 2016. *Typ dotazníka*: kombinácia zatvorených a otvorených otázok. *Forma prieskumu*: e-mailová komunikácia, komunikácia prostredníctvom sociálnych sietí, osobný kontakt formou papierového dotazníka.

Výsledky a diskusia

Počet navrátených vyplnených dotazníkov: 555. Z toho 65,8 % respondentov používa fotoprotektívne prípravky výhradne počas úmyselného opaľovania v období letných mesiacov a 72,3 % respondentov používa výrobky s hodnotou SPF max. 25. Prekvapivo (a správne) až 60,1 % spotrebiteľov si aplikuje tieto prípravky niekoľkokrát počas dňa. 67,1 % respondentov pri výbere fotoprotektívneho prípravku najviac ovplyvňuje hodnota SPF faktora. Až 47,6 % spotrebiteľov sa nevyzná v informáciách uvedených na obale ohľadom stupňa UVA ochrany. Ešte závažnejší je poznatok, že až 51,3 % respondentov sa nezaujíma o informácie uvedené na obale z hľadiska odporúčaného množstva.

Záver

Výsledky tohto prieskumu preukázali, že spotrebitelia neprikladajú patričný význam adekvátnej ochrane kože pred slnečným žiarením, a to napriek tomu, že majú isté poznatky o zdravotných rizikách súvisiacich s jeho nadmernou expozíciou. Vzhľadom na výsledky prieskumu je zlepšenie osvety v danej problematike viac ako potrebné.

Literatúra

[1] Benevenuto, C.G.; Guerra, L.O.; Gaspar, L.R. Eur. J. Pharm. Sci. **2015**, 68, 127 – 136.

[2] D´orazio, J.; Jarrett S.; Amaro-Ortiz, A.; Scott, T. Int. J. Mol. Sci.. **2013**, 14 (6), 1222 – 1224.

[3] Gause S.; Chauhan, A. Int. J. Pharm. **2015**, 487, 30 – 44.

[4] Isedeh, P.; Osterwalder, U.; Lim, H.W. Photodermatol. Photoimmunol. Photomed. **2013**, 29, 55 – 56.

[5] Klimová, Z.; Hojerová, J.; Beránková M. Food Chem. Toxicol. **2015**, 83, 237 – 250.

[6] Klimová, Z.; Hojerová, J.; Pažoureková, S.Acta Chimica Slovaca. **2013**, 6 (1), 82 – 88.

[7] Petersen, B.; Wulf, H.C. Photodermatol. Photoimmunol. Photomed. **2014**, 30 (2 – 3), 96 – 101.

HYGIENICKÉ PRÍPRAVKY BYTOVEJ CHÉMIE – PRIESKUM SPOTREBITEĽSKEJ OBĽUBY A OCHRANY ZDRAVIA PRI PRÁCI

Bc. Monika Krahulcová,
školiteľ: doc. Ing. Jarmila Hojerová, PhD. konzultant: Ing. Martina Beránková

Slovenská technická univerzita v Bratislave, Fakulta chemickej a potravinárskej technológie:
Ústav potravinárstva a výživy, Oddelenie potravinárskej technológie.
Radlinského 9, 812 37 Bratislava
monika.krahulcova23@gmail.com

Úvod

Súčasťou zdravého životného štýlu je hygienické prostredie interiérov domácností. Na jeho zabezpečenie sa používajú prípravky bytovej chémie (PBCH). Popri nesporných benefitoch, niektoré z nich, z dôvodu obsahu nebezpečných chemických látok, predstavujú zdravotné riziko pre človeka. Doteraz málo študovanou cestou možného vstupu týchto látok do organizmu je transdermálny prienik.

Experimentálna časť

Podstatou experimentálnej časti práce bolo zostaviť, distribuovať, zhromaždiť a vyhodnotiť dotazník zameraný na návyky spotrebiteľov pri používaní PBCH. Jeho cieľom bolo získanie informácií o návykoch pri používaní PBCH medzi neprofesionálnymi používateľmi. Zostavený dotazník bol rozdistribuovaný v tlačenej forme osobne a v elektronickej forme prostredníctvom internetu. Zaujímali nás pracovné návyky respondentov spojené s aplikáciou (frekvencia, doba použitia) a ochranou vlastnej osoby pred nebezpečnými zložkami v PBCH, úroveň porozumenia informáciám na obale výrobku (piktogramy, bezpečnostné vety) ako aj prípadné kožné symptómy, vyskytujúce sa pri nedodržaní manipulačných pokynov uvedených na obale PBCH.

Výsledky a diskusia

Počet navrátených vyplnených dotazníkov bol 323. Na jednej strane väčšina respondentov potvrdila, že pozná význam piktogramov (83%), dodržiava základné aplikačné postupy uvedené na obale PBCH (71%) a umýva si po použitý prípravku rukavice ešte pred zvlečením (60%). Na strane druhej, až 55% respondentov sa nezaujíma o chemické zloženie prípravku, 37% nepoužíva pri práci s PBCH žiadne ochranné rukavice a takmer tretina nedodržuje odporúčanú dobu ich aplikácie.

Záver

Súhrnne je potrebné uviesť, že úroveň povedomia bežných spotrebiteľov o používaní PBCH a možnostiach ochrany pred ich prípadnými nežiaducimi účinkami je variabilná. Je zrejmé, že by bolo vhodné zlepšiť osvetu i v tejto oblasti.

Poďakovanie

Táto práca vznikla za finančnej podpory výskumného grantu **VEGA č. 1/0593/14** Ministerstva školstva, vedy, výskumu a športu SR

Literatúra

[1] Dunagan, S.C.; Dodson, R.E.; Rudel, R.A.; Brody, J.G. Journal of Cleaner Production. **2011,** 11, 438 – 444.
[2] Bondi, C. Journal of Cleaner Production. **2011**, 19, 429 – 437.
[3] Dimitroulopoulou, C.; Lucica, E.; Johnson, A.; Ashmore, M.R.; Stranger, M.; Goelen, E. Science of The Total Environment. **2015**, 536, 880 – 889.
[4] Dimitroulopoulou, C.; Trantallidi, M.; Carrer, P.; Efthimiou, G.C.; Bartzis, J.G. Science of The Total Environment. **2015**, 536, 890 – 902.
[5] Klimová, Z.; Hojerová, J.; Beránková, M. Food and Chemical Toxicology. **2015**, 83, 237 – 250.
[6] Lucová, M.; Hojerová, J.; Pažoureková, S.; Klimová, Z. Food and Chemical Toxicology. **2013**, 52, 19 – 27.
[7] Pažoureková, S.; Hojerová, J.; Klimová, Z. Food and Chemical Toxicology. **2013**, 59, 754 – 765.

In vitro hodnotenie narušenia kožnej bariéry chemickými látkami z prípravkov bytovej chémie

Bc. Linda Melegová, Bc. Simona Birbičová
vedúca: Ing. Martina Beránková, konzultant: doc. Ing. Jarmila Hojerová, PhD.

Slovenská technická univerzita, Fakulta chemickej a potravinárskej technológie, Radlinského 9, 812 37 Bratislava

linda.melegova@gmail.com, simona.birbicova@gmail.com

Úvod

Prípravky bytovej chémie (PBCH) sú významnou súčasťou chemických prípravkov bežného života určených pre zabezpečenie hygieny domácností. Niektoré z nich obsahujú chemické látky z kategórie *nebezpečné chemické látky* (určité kyseliny, alkalické látky, chlórnany, a pod.). Z výsledkov spotrebiteľského prieskumu nášho výskumného kolektívu však vyplynulo, že iba 45 % respondentov pri manipulácii s dráždivými (GHS07), ako aj korozívnymi a žieravými (GHS05) PBCH si chráni pokožku rúk akýmikoľvek pracovnými rukavicami, aj to neraz nedostatočného stupňa protekcie. Zámerom práce bolo preto (a) overiť vhodnosť použitej metódy, (b) zhodnotiť vplyv takýchto PBCH na integritu kože nechránenej pracovnými rukavicami.

Experimentálna časť

Mieru poškodenia sme hodnotili zmenou transkutánnej elektrickej konduktivity (TEC) difúzneho systému cez *ex-vivo* model kožnej membrány izolovanej z dorzálnej oblasti prasacieho ucha a zbavenej podkožného tuku, spracovanej v súlade s odporúčaním OECD 428. Táto membrána je uznaná orgánmi WHO a OECD ako vhodná alternatíva za ľudskú kožu *ex-vivo* pre dermálne absorpcie. Kožnú membránu umiestnenú v difúznych komôrkach sme vystavili počas 10 min a počas 1 h vybraným komerčným PBCH s obsahom kyslých a alkalických účinných látok, ktoré nám v rámci spolupráce dodala Tatrachema, v.d. Trnava.

Výsledky

Dôsledkom expozície chemickým látkam bolo signifikantné zvýšenie vodivosti kožnej membrány. Zo sledovaných PBCH, po 10 minútovej expozícii najvýraznejší nárast konduktivity spôsobili *Fixinela na špáry*: TEC +42% (pH=1,3; obsah kyseliny amidosírovej, H_3NSO_3) a prípravok *Grill Pur*: TEC +23%, (pH=12,44; obsah hydroxidu sodného, NaOH). Po 1 h expozícii PBCH došlo k ďalšieho nárastu vodivosti kožnej membrány, a to najviac u *Grill Pu*r: TEC +.89% a *Lumila*: TEC + 87% (pH=1,0; obsah kyseliny fosforečnej, H_3PO_4).

Záver

Práca potvrdila: (a) Overovaná metóda TEC je vhodná pre posúdenie narušenia *ex-vivo* kožnej integrity (vzhľadom na jej obmedzenú citlivosť za predpokladu dostatočného času expozície); (b) Pri manipulácii s účinnými kyslými a alkalickými čističmi PBCH už aj počas krátkeho času (napr. počas 10 min) je nevyhnutné používať adekvátne ochranné rukavice. Osvetu u spotrebiteľov v oblasti ochrany zdravia je nutné zvýšiť popularizačnými informáciami ako v médiách, tak i ľahko porozumiteľnými informáciami na obale resp. piktogramami. (c) Metódu hodnotenia TEC by bolo

vhodné doplniť ďalším analytickým parametrom indikujúcim poškodenie kožnej bariéry, napr. sledovaním dermálneho prieniku vhodných vnútorných štandardov do receptorovej kvapaliny..

Poďakovanie

Táto práca vznikla za finančnej podpory výskumného grantu **VEGA č. 1/0593/14** Ministerstva školstva, vedy, výskumu a športu SR.

Literatúra

[1] Beránková, M.; Hojerová, J.; Peráčková, Z. J. Expo. Sci. Environ. Epidemiol. **2016**, Aug 31. doi: 10.1038/jes.2016.47. [Epub ahead of print]

[2] OECD Guidance Document 28 for the conduct of skin absorption studies. OECD Environm. Health Safety Publ. Series **2004**, 31 pp.

[3] WHO. Dermal Absorption. Environmental Health Criteria 235, **2008,** 217 pp.

[4] Dennerlein, K.; Jäger, T.; Göen, T.; Kilo, S.; Schaller, K.- H.; Drexler, H.; Korinth, G. Toxicol. In Vitro **2015**, 29, 828 – 33.

[5] Schaafsma, G.; Hertsenberg, A. J.; Marquart, J. Regul. Toxicol. Pharmacol. **2011**, 60, 308 – 17.

[6] Tan, C-H.; Rasool, S.; Johnston, G. A. Clin. Dermatol. **2014**, 32, 116 – 24.

[7] Trantallidi, M.; Dimitroulopoulou, C.; Wolkoff, P.; Kephalopoulos, S.; Carrer, P. Sci. Total. Environ. **2015**, 536, 903 – 13.

BIOLOGICKY AKTÍVNE LÁTKY V KÔRE SMREKA OBYČAJNÉHO

Bc. Lenka Lipjanska, Ing. František Kreps, PhD., Ing. Zuzana Burčová, prof. Ing. Štefan Schmidt, PhD.

FCHPT, Oddelenie potravinárskej technológie, Radlinského 9
812 37 Bratislava

lenkalipjanska@gmail.com

Úvod

V súčasnosti je kôra jednou z hlavných skupín odpadového materiálu v drevospracujúcom priemysle a vo väčšine je využívaná len ako biopalivo. Paradoxné je, že kôra je považovaná za najbohatšiu časť stromu, čo sa týka množstva extrahovateľných látok.

Rôzne vedecké výskumy potvrdili prítomnosť širokého spektra biologicky aktívnych látok s mnohorodými účinkami na ľudský organizmus, ako aj v environmentálnom sektore. Kôra sa líši od dreva vysokým obsahom extrahovateľných organických látok, vrátane polyfenolov, ale aj anorganického materiálu. Chemická analýza kôry je tiež zložitejšia a štandardné metódy používané na analýzu dreva v niektorých aspektoch nie sú dostatočné.

Cieľom tejto práce je zvoliť najvhodnejšie podmienky na izoláciu a následnú identifikáciu biologicky aktívnych látok v kôre smreka obyčajného. Analyzovali sme *n*-hexánové extrakty pripravené pri rôznych teplotách. Po výsledkoch z hmotnostnej spektrometrie sme sa snažili upriamiť pozornosť na najzaujímavejšie látky a ich biologické účinky.

Experimentálna časť

Prvou časťou nášho experimentu bola príprava vzoriek. Na dezintegrovanie kôry smreka obyčajného bol použitý kladivkový mlyn a surovina bola extrahovaná *n*-hexánom pomocou prístroja Dionex ASE 350. Teplota v prípade jednotlivých experimentov bola 120, 100, 80, 60 °C. Po extrakcii nasledovala centrifugácia na oddelenie drobných sedimentujúcich (nerozpustných) látok extraktu.

Na izoláciu pripravených extraktov sme využili kolónovú chromatografiu so silikagélovou náplňou (40 – 63 μm). Mobilnou fázou bola zmes *n*–hexánu a dietyléteru v pomeroch umožňujúcich elúciu frakcií v smere stúpajúcej polarity. Výber vhodných frakcií na GC-MS analýzu sa uskutočnil pomocou TLC analýzy. Porovnali sme Rf faktory frakcií so štandardmi, vďaka ktorým sme mohli identifikovať rozseparované skupiny látok v extraktoch. Vyvíjacia zmes na TLC pozostávala z roztoku n-hexánu: dietyléteru: kyseliny mravčej v pomere 80: 20: 2. Ako postrekové činidlo sme použili roztok kyseliny fosfomolybdénovej a etanolu.
Podľa TLC platní sme zozbierali frakcie, ktoré boli následne podrobené analýze antioxidačného potenciálu. Z extraktov sme vybrali frakcie, ktoré mali najvyšší antioxidačný potenciál a frakcie sme zderivatizovali.

Takto predpripravené vzorky sme nastrekli na plynový chromatograf s hmotnostným spektrometrom (MS 5975C, Agilent) s univerzálnou kolónou Hp-5MS pre nepolárne a DB-23 pre viac polárne frakcie. Tomu predchádzal výber vhodnej metódy, čiže teplotného profilu analýzy. Použili sme dve metódy, jednu pre nepolárne látky a druhú pre viac polárnejšie látky. Vzorky sme navažovali s koncentráciou 5-8 mg/ml.

Výsledky a diskusia

Pri nastavení teplotného profilu a podmienok analýzy sme sa inšpirovali predošlou štúdiou Jyske *et al*. (2014).

Ako sme predpokladali, hmotnostný spektrometer nám potvrdil prítomnosť biologicky zaujímavých látok ako borneol, spatulenol, tau-muurolol, alfa-kadinol, dokozanol, kampesterol alebo izolongifolol.

Borneol sa využíva ako anestetikum a analgetikum v tradičnej čínskej medicíne. Priamo zosilňuje aktivitu GABA rekombinantných ľudských receptorov. Má antinociceptívny vplyv na akútne bolesti (inhibuje pocit bolesti). Taktiež boli potvrdené jeho anti-hyperalgézne účinky (Jiang *et al.* 2015).

Vďaka inhibícii MDR proteínu 1 (PGP čerpadiel) in vitro má spatulenol potenciál pre podporu chemoterapie u pacientov s rakovinou. Okrem toho bol potvrdený aj jeho repelentný účinok (Martins *et al*., 2010).

Podľa Ho *et al.* (2010) by tau-muurolol a alfa-kadinol mohli byť považované za potenciálne prírodné fungicídy na kontrolu hubových patogénov. Alfa-kadinol bol navrhnutý ako možný liek na rezistentnú tuberkulózu (Tung et al., 2011).

Dokozanol bol schválený Food and Drug Administration (FDA) vo forme farmaceutického antivírusového činidla pre skrátenie doby trvania oparov spôsobených vírusom herpes simplex (Katz *et al*., 1991).

Záver

Cieľom tejto práce bola analýza a následná identifikácia biologicky aktívnych látok z kôry smreka obyčajného.

Množstvo týchto látok podľa predchádzajúcich štúdií vykazuje rozmanité biologické účinky a sú využívané ako anlagetiká, anestetiká alebo fungicídy či repelenty. U spatulenolu a scraleolidu boli dokonca potvrdené inhibičné účinky rakovinových ochorení a to je dostatočný dôvod venovať úsilie ďalšiemu preskúmaniu danej problematiky.

Poďakovanie

Riešenie tejto práce bolo realizované vďaka podpore v rámci Grantovej schémy STU na podporu excelentných tímov mladých výskumníkov podľa zmluvy č. 1601 a mladých výskumníkov podľa zmluvy č. 1608. Ďalej vďaka grantom APVV 0850−11 a APVV 0393-14, financovaných Agentúrou na podporu výskumu a vývoja (APVV) Slovensko a grantom VEGA-1/0860/13 a VEGA-1/0353/16., financovaných Slovenskou vedeckou grantovou agentúrou (VEGA).

Literatúra

1. Aspé, E.; Fernández, K.,: The effect of different extraction techniques on extraction yield, total phenolic, and anti-radical capacity of extracts from Pinus radiata Bark. *Industrial Crops and Products*, **2011,** *34* (1), pp.838-844.
2. Jyske, T.; Laakso, T.; Latva-Mäenpää, H.; Tapanila, T.; Saranpää, P.,: Yield of stilbene glucosides from the bark of young and old Norway spruce stems. *Biomass and Bioenergy*, **2014,** *71*, pp.216-227.
3. Le Normand, M.; Moriana, R.; Ek, M.: Isolation and characterization of cellulose nanocrystals from spruce bark in a biorefinery perspective. *Carbohydrate polymers*, **2014,** *111*, pp.979-987.

PRACOVNÉ NÁVYKY NEPROFESIONÁLOV APLIKUJÚCICH PESTICÍDY VO SVOJICH ZÁHRADÁCH – PRIESKUM

Bc. Michaela Cagáňová,
Vedúca: Ing. Martina Beránková, konzultant: doc. Ing. Jarmila Hojerová, PhD.

Slovenská technická univerzita v Bratislave, Fakulta chemickej a potravinárskej technológie, Oddelenie potravinárstva a výživy, Radlinského 9, 812 37 Bratislava

caganova.mi@gmail.com

Úvod

Poľnohospodárske pesticídy predstavujú rôznorodú skupinu chemických látok a prípravkov na ničenie živočíšnych škodcov a nežiaducich rastlín. Popri benefitoch, predstavujú o.i. významné zdravotné riziká pre poľnohospodárov a iných pracovníkov, ktorí manipulujú s nimi. Najfrekventovanejšou cestou vstupu pesticídov do organizmu týchto osôb je dermálna cesta. Zatiaľ čo profesionálni pracovníci sú priamo certifikovaní pre prácu s nimi alebo sú školení svojimi zamestnávateľmi ohľadom vhodnej hygieny práce a osobných ochranných pracovných prostriedkoch (OOPP), stále opomínanou skupinou sú amatérski záhradkári. Zámerom práce, nadväzujúc na minuloročný výskum, bolo uskutočniť dotazníkový prieskum v oblasti pracovných návykov neprofesionálov pri aplikácii pesticídov v záhradkách, drobných vinohradoch a skleníkoch.

Experimentálna časť

Prvou úlohou bolo zostaviť dotazník typu „papier a pero“. Použili sme viacero typov uzavretých, polouzavretých a otvorených otázok – s možnosťou výberom jednej odpovede z viacerých, ktoré sme zoskupili do 10 celkov. Druhou úlohou bolo rozdistribuovať 500 vytlačených farebných dotazníkov prostredníctvom predavačov v predajniach so záhradkárskymi potrebami v rámci územia Slovenska (február – marec 2016). Treťou úlohou bolo vyplnené dotazníky zozbierať (apríl 2016) a štvrtou úlohou dotazníky vyhodnotiť.

Výsledky a diskusia

Respondentmi boli zákazníci predajní v mestách Prievidza, Partizánske, Stará Ľubovňa, Košice, Nitra a Bratislava alebo záhradkári z radov rodinných príslušníkov a známych. Návratnosť vyplnených dotazníkov bola 35% (175 ks). Až 59% neprofesionálnych používateľov manipuluje s pesticídmi na ochranu rastlín v záhrade pri dome, a to najčastejšie 0,5-1 h, ale niektorí 2-5 h počas aplikačného dňa. Až 168 respondentov uviedlo, že dodržiavajú riedenie uvedené na obale prípravku a 155 je presvedčených, že informácie na obaloch sú postačujúce. Respondenti, ktorí tieto informácie nepokladajú za dostačujúce sa sťažovali na to, že sú napísané malým písmom a chýba v nich informácia o vhodnom type rukavíc, ktoré je treba použiť. Len 45% odpovedajúcich používa vždy pri práci s postrekovými pesticídmi ochranné rukavice, 28,5% siahne po ochranných rukaviciach len pri postreku a 7,4% respondentov nepoužíva pracovné rukavice nikdy. 63 % respondentov používajúcich rukavice sa pri ich výbere neradí s personálom predajní a len 32% zvažuje pri kúpe ich potenciálne ochranné schopnosti, väčšina sa nad materiálom rukavíc nezamýšľa.

Výsledky potvrdili, že značná skupina neprofesionálnych používateľov pesticídov nevenuje náležitú pozornosť bezpečnosti práce a ochrane vlastného zdravia pri manipulácii s nimi. Na jednej strane si uvedomujú hrozbu zdravotných komplikácii spojených s aplikáciou pesticídov, na druhej strane však respondenti postrádajú dostatočné informácie v oblasti prevencie alebo o ne nemajú záujem.

Záver

Na základe výsledkov prieskumu je zrejmé, že je nevyhnutné zvýšiť vedomosti neprofesionálov o používaní ochranných pracovných prostriedkov a hygiene práce pri aplikácii pesticídov prostredníctvom vhodných osvetových aktivít.

Poďakovanie

Predkladaná práca je súčasťou výskumného projektu **VEGA č.1/0593/14** *„Implementácia in vitro metódy OECD pre hodnotenie dermálnej absorpcie pesticídov a jej modifikácia na posúdenie odolnosti pracovných rukavíc voči pesticídom“,* finančne podporeného grantom Ministerstva školstva, vedy, výskumu a športu SR.

Literatúra

[1] Beránková, M.; Hojerová, J.; Peráčková, Z. J. Expo. Sci. Environ. Epidemiol. **2016**, Aug 31. doi: 10.1038/jes.2016.47. [Epub ahead of print]

[2] Birbičová, S. Bakalárska práca FCHPT STU, **2015**., vedúca: Hojerová, J.; konzultantka: Beránková, M.

[3] Gupta, R.C.; Crissman, J.W. Haschek and Rousseaux´s Handbook of Toxicologic Pathology, **2013**, 1349 – 72.

[4] Hojerová, J.; Beránková, M.; Peráčková, Z.; Birbičová, S. Acta Chim. Slovaca, **2015**, 8, 133 – 9.

[5] Macfarlane, E.; Carey, R.; Keegel, T.; El-zaemay, S.; Fritschi, L. SH & W **2013**, 4, 136 – 41.

[6] Mostafalou, S.; Abdollahi, M. Toxicol.Appl. Pharmacol. **2013**, 268, 157 – 77.

[7] Nielsen, J.B.; Sørensen, J.A. Sci. Total Environ., **2012**, 417 – 418, 87 – 91.

CHARAKTERIZACE ZA STUDENA LISOVANÝCH ROSTLINNÝCH OLEJŮ POMOCÍ U-HPLC-HRMS/MS

Bc. Leoš Uttl, prof. Ing. Jana Hajšlová, CSc., Ing. Kamila Hůrková

Vysoká škola chemicko-technologická, Technická 5, 166 28 Praha 6 - Dejvice
FPBT - Kvalita a bezpečnost potravin

leosuttl@gmail.com

1. Úvod

Za studena lisované jedlé oleje jsou mezi spotřebiteli velice populární, neboť postup lisování za studena nezahrnuje ani zvýšenou teplotu, která může indukovat nežádoucí chemické reakce, ani použití organických rozpouštědel. V takto vzniklých olejích tedy může docházet ke zvýšení retence prospěšných fytosloučenin, jako například kyseliny olejové, alfa-linolenové, tokoferolů apod. S ohledem na vyšší cenu za studena lisovaných rostlinných olejů však vzrůstá riziko jejich falšování či klamavého značení. I z tohoto důvodu je potřeba znát charakteristiky za studena lisovaných olejů, neboť by mohly v budoucnu posloužit k jejich autentikaci. [01]

Předkládaná práce představuje část projektu zaměřeného na charakterizaci různých druhů za studena lisovaných rostlinných olejů a zhodnocení oxidační stability těchto olejů na základě porovnání jejich ´otisků prstu´ (´fingerprintů´).

2. Experimentální část

V rámci experimentu byl studován metabolomický fingerprint polárních extraktů sady 24 vzorků čerstvých za studena lisovaných rostlinných olejů (12) a olejů po deseti dnech oxidace (12). Jednalo se o arganový olej (pražená semena), arganový olej (syrová semena), olej ze lnu zlatého/žlutého, olej ze lnu hnědého, konopný olej, olej z máku bílého, olej z máku modrého, olej z černuchy seté, olej z tykve obecné, olej ze sezamu bílého, olej ze sezamu černého a olej z ostropestřce mariánského. Vzorky byly poskytnuty univerzitou Poznań University of Life Sciences. Cílem bylo nalezení markerů charakteristických pro jednotlivé rostlinné oleje (čerstvé a oxidované), které by se daly použít pro identifikaci/rozlišení zmíněných rostlinných olejů, a tudíž i k odhalení případného falšování těchto olejů a nalezení markerů oxidace jednotlivých vzorků, které by v budoucnu mohly být použity pro posouzení čerstvosti těchto olejů.

Vzorky byly nejprve podrobeny extrakci polárním rozpouštědlem (směs methanolu a vody v poměru 80:20 (*v/v*)) a následně analyzovány. K tomuto účelu byla použita instrumentální platforma ultra-účinné kapalinové chromatografie Dionex UltiMate 3000 (Thermo Fisher Scientific, USA) ve spojení s vysokorozlišovacím tandemovým hmotnostně spektrometrickým detektorem TripleTOF^{TM} 5600 (SCIEX, Kanada). Použita byla kolona HSS T3 (2,1x100 mm, 1,8 μm) s mobilní fází (A) 5 mM mravenčan amonný ve vodě (B) 5 mM mravenčan amonný v. Ionizační technikou byl elektrosprej (ESI) a měření bylo provedeno v pozitivním i negativním módu ionizace.

Naměřená data byla statisticky vyhodnocena pomocí chemometrické analýzy PCA (analýza hlavních komponent) v softwaru MarkerView a následně použita k identifikaci jednotlivých markerů.

3. Výsledky a diskuze

1

Analýzou hlavních komponent byly na základě naměřených dat v pozitivním módu ionizace vzorky rozděleny do pěti skupin (skupina A - vzorky olejů ze sezamu černého i bílého, arganu syrového a praženého, skupina B - vzorky oleje z tykvových semen, ostropestřce mariánského a máku modrého, skupina C - vzorky oleje z máku bílého, skupina D - vzorky oleje z černuchy seté a konopí a skupina E - vzorky oleje ze lnu hnědého i zlatého/žlutého. Vzorky lněných olejů (skupina E) se významně lišily od zbylého souboru analyzovaných vzorků, což se projevilo odlehlostí. zmíněných vzorků v rozptylovém diagramu komponentního skóre. Pro zefektivnění statistické analýzy byly tyto vzorky ze statistické analýzy odstraněny. Nicméně, v takto získaném rozptylovém diagramu komponentního skóre se jako značně odlišné oddělily vzorky olejů černuchy seté. Proto byly ze statistické analýzy rovněž odstraněny. Ve finálním rozptylovém diagramu komponentního skóre došlo k rozdělení vzorků do pěti skupin (skupina A - vzorky olejů ze sezamu černého i bílého, skupina B - vzorky olejů z arganu syrového a praženého, skupina C - vzorky olejů z máku modrého a olejů z konopí, skupina D - vzorky olejů z tykvových semen a olejů z ostropestřce mariánského a skupina E - vzorky oleje z máku bílého).

V negativním módu ionizace došlo opět k rozdělení vzorků do pěti skupin (podobně jako u ESI+), (skupina A - vzorky olejů ze sezamu černého i bílého a arganu syrového a praženého, skupina B - vzorky oleje z tykvových semen, ostropestřce mariánského, máku modrého a černuchy seté, skupina C - vzorky oleje z máku bílého, skupina D - vzorky oleje z konopí a skupina E - vzorky oleje ze lnu hnědého a zlatého/žlutého). Vzorky lněných olejů (skupina E) se opět významně lišily od zbylého souboru analyzovaných vzorků. V důsledku této odlišnosti došlo k odlehnutí zmíněných vzorků v rozptylovém diagramu komponentního skóre. Pro zefektivnění statistické analýzy byly tyto vzorky ze statistické analýzy odstraněny. V takto vzniklém rozptylovém diagramu komponentního skóre zůstalo zachováno rozdělení do 4 původních skupin.

Jako autentické markery jednotlivých skupin olejů byly identifikovány cyclolinopeptidy pro lněné oleje, papaverin pro makové oleje, zucchini factor B pro tykvový olej, sesamin a jeho fragmenty pro sezamový olej, nigellamin A1 pro olej z černuchy seté, cannabinol pro konopný olej a látky silymarin komplexu pro olej z ostropestřce mariánského. Jako markery oxidace / žluknutí byly identifikovány především cyclolinopeptidy, sesamin, dále hydroperoxy-, hydroxy-, oxo- či epoxy kyseliny některéči diacyglyceroly a, lysofosfatidylcholiny.

4. Závěr

Pomocí metody ultra-účinné kapalinové chromatografie s vysokorozlišovací tandemovou hmotnostní spektrometrií (UHPLC-HRMS/MS) byly změřeny polární extrakty vzorků čerstvých a oxidovaných za studena lisovaných rostlinných olejů. Jak v případě zpracování dat naměřených v pozitivním, tak v případě negativnímo módu ionizace došlo k separaci vzorků do pěti skupin. V obou případech se pak lněné oleje (v ESI+ i olej z černuch seté) projevily jako značně odlišné od zbytku olejů, a proto byly ze statistického zpracování odstraněny. Pro jednotlivé skupiny olejů byly identifikovány charakteristické markery a markery oxidace.

Tato práce představuje část projektu zaměřeného na charakterizaci za studena lisovaných rostlinných olejů a zhodnocení oxidační stability těchto olejů. Cílem do budoucna je charakterizace nepolárních extraktů za studena lisovaných rostlinných olejů, ve kterých se předpokládá nalezení dalších markerů oxidace a některých dalších charakteristických markerů jednotlivých olejů.

5. Literatura

[1] Parry, J.; Hao, Z.; Luther, M.; Su, L.; Zhou, K.; Yu, L. Characterization of Cold-Pressed Onion, Parsley, Cardamom, Mullein, Roasted Pumpkin, and Milk Thistle Seed Oils. *JAOCS* **2006**, *83* (10), 847–854.

Chemické a biochemické inžinierstvo

MEMBRANE PROCESSES AND DEALCOHOLISATION OF MODEL SOLUTIONS BY REVERSE OSMOSIS

Karolína Jastřembská

Institute of Environmental and Chemical Engineering, Faculty of Chemical Technology, University of Pardubice, Studentská 573, 532 10 Pardubice, Czech Republic

karolina.jastrembska@student.upce.cz

Introduction

The membrane processes are the one of the best known processes in water treatment and environmental engineering [1]. Pressure driven membrane processes are involved in this large group of separation processes. Membrane processes are valued for many characteristics. They operate at optimal conditions, thus can preserve the sensory characteristics of the product and their energy consumption is lower compared to other operations [2]. Reverse osmosis was chosen as a representative of the pressure driven membrane processes. Suitability of these processes for dealcoholisation of model solutions was investigated.

Experimental part

The different model solutions were suggested for the further research. These model solutions contained basic substances of the beer: water, ethanol and glucose. The effect of the substances added to the solution, and influence of retentate flow on the permeate flux were studied in the first part of experimental work. The results of initial experiments were taken as the basis for further diafiltration process, where significant reduction of the ethanol concentration in the retentate was expected. The experimental data were compared with data calculated from mathematical model.

Result and discussion

Firstly, characterization of membrane was performed. The main goal of these experiments was verification of values of sodium chloride rejection declared by the membrane producer.

Secondly, the most significant decrease of permeate flux was caused by ethanol. Further additions of various substances to the basic solution caused consequent decrease of permeate flux. The influence of retentate flow on the permeate flow was not significant.

In the third place, the reverse osmosis in diafiltration mode was operated. The mathematical model of batch diafiltration was used and it was observed that the experimental data agree very well with calculated model data.

Conclusion

Reverse osmosis and reverse osmosis in diafiltration mode were selected as one of the membrane processes. The basic components included in these model solutions were ethanol, glucose and water (demineralized, drinking water). The most significant decrease of permeate flux was caused by ethanol. Further addition of various substances to the basic solution caused consequent decrease of permeate flux. Following step was reverse osmosis in diafiltration mode. In this processes significant reduction of the ethanol concentration was expected. Experimental results were compared with values calculated from mathematical model. It was found out, that the experimental data agree very well with calculated model data. The concentration of ethanol

decreased from the initial value 4.49 % vol. to 0.24 % vol. The studied diafiltration process is suitable for the dealcoholisation of investigated mixtures.

References

[1] Peters, T. Chem. Eng. Technol., **2010**,33, 1233-1240.

[2] Labanda, J.; Vichi, S.; Llorens, J.; López-Tamames, E. Food Sci, Technol. Int., **2009**, 42, 1390-1395.

SPLYŇOVANIE ORGANICKÝCH LÁTOK V PROSTREDÍ SUPERKRITICKEJ VODY

Štefanko Dominik, Rusková Renáta

Fakulta chemickej a potravinárskej technológie STU, Radlinského 9, 812 37 Bratislava.

stefanko434@gmail.com, reni.ruskova@gmail.com

Úvod

Splyňovanie v prostredí superkritickej vody (SCWG) je perspektívnou metódou využitia organických odpadov s veľkým obsahom vody a ich premeny na plynné produkty s vysokým obsahom vodíka a s vysokou energetickou hodnotou. Pri splyňovaní zložitejšej biomasy v prostredí superkritickej vody sú predpokladané medziprodukty procesu splyňovania jednoduchšie alkoholy a organické kyseliny. Splyňovanie týchto medziproduktov bez prítomnosti katalyzátora je rýchlosť určujúcim krokom celého procesu. Z tohto dôvodu sme v práci experimentálne skúmali splyňovanie jednoduchých alkoholov.

Cieľom tejto práce bolo experimentálne overenie termodynamického modelu, zostavenie kinetického modelu splyňovania alkoholov, návrh technológie na získanie vodíka s čistotou až 99,9975%, ako aj energetická optimalizácia reakčného a separačného systému.

Experimentálna časť

Experimentálne sme skúmali zloženie a množstvo vyprodukovaného plynu pri rôznej koncentrácii modelovej látky, teplote a zdržnom čase. Modelovými látkami v experimentoch boli vodné roztoky metanolu, etanolu a izopropanolu.

Vznikajúci plyn sme analyzovali plynovou chromatografiou a jeho množstvo sme zistili z materiálovej bilancie pomocou hmotností vstupujúceho a vystupujúceho kvapalného prúdu, pričom účinnosti splyňovania sme vypočítali jednak na základe tejto bilancie (chyba ±20%), a jednak priamo na základe bilancie uhlíka v kvapalnej fáze (chyba ±2.5%)

Výsledky a diskusia

Termodynamický model je založený na podmienke minima Gibbsovej energie sústavy v stave rovnováhy. Výhodou tohto modelu je, že umožňuje predpovedať zloženie produktového prúdu z reaktora bez potreby experimentálnych údajov a bez nutnosti poznania mechanizmu splyňovania. Nevýhodou však je, že sa nedá použiť pre systémy so značnou odchýlkou od ustáleného stavu, čo bolo potvrdené aj experimentálne. Z dôvodu krátkeho zdržného času v našom reaktore, boli výraznejšie odchýlky už pre etanol a vyššie alkoholy. Pri splyňovaní metanolu (a etanolu s katalyzátorom) termodynamický model dobre koreloval s experimentálnymi údajmi.

Výhodou kinetického modelu je možnosť sledovania dynamického správania sústavy, ale tento model nie je možné zovšeobecniť a pri vyšších alkoholoch je značne zložitý. V prípade jednoduchých alkoholov ho možno zjednodušene rozdeliť na 3 hlavné reakčné dráhy - pyrolýzne, reformingové a dehydratačné reakcie (etanol a vyššie alkoholy).

Navrhli sme tiež proces na separáciu vodíka, ktorý využíva hybridný membránový reaktor, a tak získa vysoký výťažok takmer úplne čistého vodíka. Nie len, že pomocou paládiovej membrány odseparuje vodík prítomný v plynnej zmesi, ale aj katalyticky premení väčšinu metánu a oxidu uhoľnatého na dodatočný vodík. Zvyšný plyn pozostávajúci prevažne z vodnej pary a oxidu uhličitého sa ďalej energeticky využíva.

Energetická analýza systému bola vykonaná s glycerolom ako modelovou látkou, vzhľadom k dostupnosti termodynamických údajov a kinetických parametrov.
Teoreticky sme rozpracovali dva systémy SCWG, pri ktorých sa využije energia výstupného prúdu:

1. Predohrev suroviny
2. Expanzia výstupného rpúdu na turbíne (splyňovací Rankinov cyklus), čo je však vzhľadom k možnej tvorbe tuhého uhlíka prakticky s obtiažami zrealizovateľné.

Ukázalo sa, že bez použitia rekuperácie je daný proces sebestačný (v zmysle, že časť vyprodukovaného plynu sa použije na ohrev suroviny) od cca 20hm% suroviny pri teplote v reaktore 470°C. V prípade použitia rekuperácie sa sebestačnosť procesu dosiahne už pri obsahu okolo 8,5 hm.%. Zostatkový tepelný obsah produktového prúdu bol použitý ako zdroj tepelnej energie v ORC cykle.

Záver

Experimentálne sme overili termodynamický model a vhodnosť jeho použitia. Zostavili sme kinetické modely pre splyňovanie metanolu, etanolu a izopropanolu v prostredí superkritickej vody. Hlavný vplyv na celkové zloženie vyprodukovaného plynu majú pyrolýzne reakcie alkoholov, v menšej miere reformingové reakcie. Z hľadiska zvýšenia výťažku vodíka je preto dôležité použitie katalyzátora na reformingové reakcie.
Taktiež sme navrhli systém na separáciu vodíka z plynnej zmesi a uskutočnili sme energetickú analýzu celého procesu, ktorý je sebestačný už pri obsahu suroviny okolo 8,5 hm. % (ak použijeme rekuperáciu).

Literatúra

[1] Chakinala, A. G.: Supercritical water gasification of biomass, An experimental study of model compounds and potential biomass feeds. 2013.
[2] Castello, D.; Fiori, L.: Supercritical Water Gasification of Biomass. Thermodynamic Constraints. 2011, 102, 7574–7582
[3] BASU ,P. : Biomass Gasification and Pyrolysis Practical Design and Theory, 2010, ISBN 978-0-12-374988-8
[4] FIORI ,L .et al. :Supercritical water gasification of biomass for H2 production: Process design, 2012, ISSN: 0960-8524, str. 139 – 147
[5] GUO ,S.et al. **:** Supercritical water gasification of glycerol: Intermediates and kinetics**,** 2003,ISSN: 0896-8446, str. 95 - 102
[6] Marronea, P. A.; Hong, G. T.: Corrosion control methods in supercritical water oxidation and gasification processes. 2009.
[7] XU, J. a i., Methane Steam Reforming, Methanation and Water-Gas Shift: 1. Intrinsic Kinetics , AIChE Journal, 1989, s. 88 – 96, ISSN 0001-1541

ANALÝZA PREVÁDZKOVANIA CIRKULAČNÉHO CENTRA CHLADIACICH VÔD A MOŽNOSTI JEHO ZEFEKTÍVNENIA

Lenka Véghová

Slovenská Technická Univerzita v Bratislave
Fakulta chemickej a potravinárskej technológie
Radlinského 9, 812 37 Bratislava, Slovenská republika

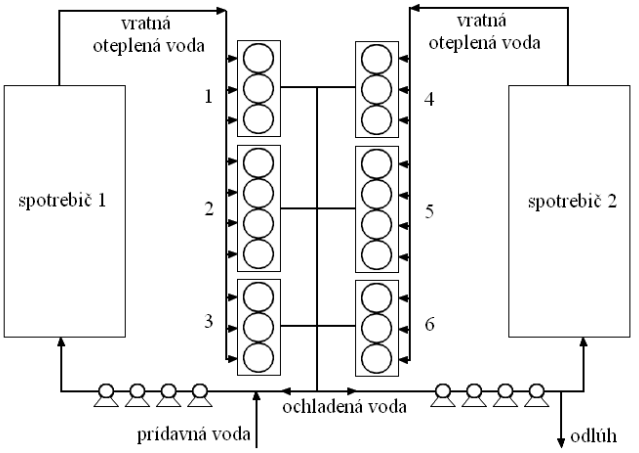
lenka.veghova5@gmail.com

Hlavným cieľom našej spolupráce so spoločnosťou SLOVNAFT, a.s. je analýza účinnosti Cirkulačného centra IV. a efektivity spotreby chladiacej vody v jej najväčších spotrebičoch.

Chladiace okruhy sa používajú na odvedenie prebytočného nízkopotenciálneho tepla z procesných prúdov. Ich kľúčovou časťou sú chladiace veže, čo sú vlastne komíny širokého prierezu, do ktorých sa zhora privádza voda a odspodu sa privádza vzduch pomocou ventilátorov umiestnených na vrchu veže. Vnútro veže je vyplnené vostavbami, vďaka ktorým sa maximalizuje styčná plocha vody so vzduchom. Princíp chladenia spočíva v tom, že odpadové teplo vo vode sa využije na odparenie časti vody, ktorú vzduch unáša von z veže a tým sa voda ochladí, maximálne však na teplotu vlhkého teplomera, ktorá prislúcha vlastnostiam privádzaného vzduchu. Keďže sa časť vody odparuje a ďalšia časť sa odvádza vo forme odluhu, musíme kontinuálne dopĺňať čerstvú vodu a tiež ju chemicky upravovať, aby sa zabránilo zanášaniu zariadenia nečistotami.

Našou úlohou je zanalyzovať a vyhodnotiť poskytnuté prevádzkové údaje. Pokúsime sa na základe lokálnych meraní zostrojiť jednoduchý matematický model popisujúci chod výrobnej jednotky Cirkulačného centra so zameraním na spotrebu elektrickej energie a modelové údaje porovnáme s prevádzkovými pri rôznych atmosférických podmienkach. Na záver sa zamyslíme nad možnými spôsobmi zefektívnenia fungovania Cirkulačného centra IV.

Bloková schéma Cirkulačného centra je znázornená na obrázku č. 1.



Obrázok č. 1: Bloková schéma Cirkulačného centra IV.

Dosiaľ sme urobili približný výpočet spotreby chladiacej vody a toku tepla cez jednotlivé výmenníky tepla na hlavnom spotrebiči chladiacej vody Cirkulačného centra. Tiež sme vypočítali rýchlosti prúdenia chladiacej vody potrubiami na vstupe do výmenníkov tepla. Vychádzali sme z údajov poskytnutých spoločnosťou SLOVNAFT, a.s. a tiež z údajov získaných 24. augusta 2016 priamo na mieste; pomocou bezkontaktného laserového teplomera sme odmerali teploty vonkajšieho povrchu potrubí na vstupe do aj na výstupe z výmenníkov tepla. Výsledky našich výpočtov sú zhrnuté v tabuľke č. 1.

Z entalpickej bilancie sme vypočítali, že hmotnostný tok chladiacej vody cez všetky výmenníky tepla je približne 11 400 $t.h^{-1}$, čo predstavuje približne 80% hmotnostného toku (14 000 $t.h^{-1}$) meraného na výstupe z Cirkulačného centra. To potvrdzuje, že ide skutočne o hlavný spotrebič chladiacej vody. Tiež konštatujeme, že poskytnuté údaje o teplotách na oboch stranách procesu a hmotnostné prietoky chladiaceho aj chladeného média približne zodpovedajú skutočnosti.

Čo sa týka vypočítaných rýchlostí prúdenia chladiacej vody na vstupe do výmenníkov tepla, máme vážne pochybnosti o správnosti vypočítaných hodnôt, ktoré presahujú 3 $m.s^{-1}$. Táto chyba zrejme nastala nesprávnym predpokladom, že odmeraná teplota vonkajšieho povrchu potrubia je totožná s teplotou prúdiaceho média. Tejto otázke sa budeme ďalej venovať.

Tabuľka č. 1: Množstvo vymeneného tepla, spotreba a rýchlosť prúdenia chladiacej vody potrubím na vstupe do výmenníkov tepla

Číslo výmenníka tepla	$\dot{Q}$ / MW	$\dot{m}$ / $t.h^{-1}$	w / $m.s^{-1}$
1 + 2	28,76	6100	2,34
3	15,24	3923	1,55
4	13,80	1351	3,91
5	6,58	545	0,77
Kondenzátor turbíny 1	17,00	3754	1,85
Kondenzátor turbíny 2	16,23	6989	3,44

Výroba vodíka parným reformingom zemného plynu a alternatívnych surovín

Peter Prešinský

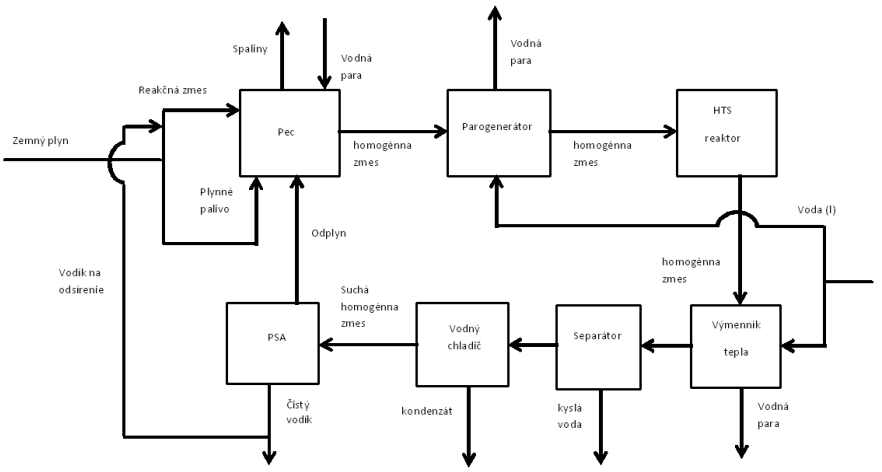
Fakulta chemickej a potravinárskej technológie STU v Bratislave
Radlinského 9
812 37 Bratislava
Slovenská republika

peter.presinsky@centrum.sk , xpresinsky@stuba.sk

Výroba vodíka pomocou parného reformingu je jeden z najvyužívanejších spôsobov získavania vodíka v rafinériách. Mojím cieľom v tejto ŠVOČ je zameranie sa na štruktúru celého procesu a hĺbkovej analýze konvekčnej sekcie pece, ktorá by následne bola podkladom na bakalársku prácu. Krátkodobým cieľom je vyriešenie entalpickej bilancie procesu a následný výpočet rovnovážnych konštánt, ktoré opisujú priebeh reakcii. Taktiež sa zameriam na výpočet konvekčnej sekcie pece a využitie tepelného obsahu spalín. Dlhodobejšie ciele by sa zamerali na hĺbkové rozobratie celého procesu a analýzu pridania prereformera do konvekčnej sekcie pece v ktorom by sa využívalo teplo spalín a nastal by rozklad uhľovodíkov (bután,n-pentán) ako alternatívnej suroviny pre parný reforming.

Parný reforming je proces pri ktorom prebiehajú katalyzované reakcie uhľovodíkov s nadbytkom vodnej pary s hlavným produktom vodíkom a vedľajšími produktmi.

Schéma č.1: Schéma procesu parného reformingu:



HTS – High temperature shift, PSA – Pressure swing adsorption

Moja práca sa momentálne nachádza v štádiu zapojenia rovnovážnych konštánt do materiálovo-entalpickej bilancie a následným rozšírením bilancií so zapojením vyšších uhľovodíkov. Taktiež súbežne riešim zaradenie prereforméra a s tým spojené reakcie rozkladu butánu a n-pentánu ako modelových zložiek alternatívnej suroviny na nižšie uhľovodíky, čím sa následne zníži tepelné zaťaženie na radiačnú sekciu pece. Na zapojenie daného problému musím vyriešiť konvekčnú sekciu pece, ktorá sa delí na výmenníky tepla a vypočítať ich teplovýmenné parametre.

Pri analyzovaní prereforméra budem musieť uvažovať s preusporiadaním teplovýmenných plôch v konvekčnej sekcií pece, kvôli tepelným požiadavkám rozkladu alternatívnych palív. Pridanám prereforméra sa zvýši množstvo miestnych odporov v procese a bude potrebné zistiť či vodík na výstupe z reformingu bude mať požadované parametre. Taktiež budem musieť uvažovať o objeme konvekčnej sekcie pece a či zaradením prereforméra nebude musieť byť pec zväčšená.

Výpočty potrebné k vypracovaniu práce realizujem pomocou výpočtového softvéru MS Excel.

Poďakovanie

Týmto spôsobom by som chcel poďakovať Ing. Miroslavovi Varinymu PhD. za možnosť vypracovania práce, trpezlivosť, ochotu a poskytnuté vedomosti, ktoré mi boli poskytnuté pri práci na tomto projekte.

Energetická náročnosť regenerácie imidazóliových iónových kvapalín z ich vodných roztokov

Bc. Branislav Šulgan

Ústav chemického a environmentálneho inžinierstva, Fakulta chemickej a potravinárskej technológie Slovenskej technickej univerzity v Bratislave, Radlinského 9, 812 37 Bratislava 1

sulgan.b@gmail.com

Úvod

Separačné procesy sú bežnou súčasťou chemických výrob. Rastúce ceny energií a požiadavky na znižovanie ekologického zaťaženia vyžadujú zvýšenú pozornosť pri návrhu nových a optimalizácii už existujúcich technológii. Príkladom je snaha o nahradenie konvenčných rozpúšťadiel pri extrakčnej destilácii a kvapalinovej extrakcii. V posledných rokoch sa ako vhodné alternatívne rozpúšťadlá začali používať iónové kvapaliny. Potenciál iónových kvapalín ako extrakčných rozpúšťadiel je v priemyselnom meradle ešte stále málo využitý, napriek ich mimoriadnym vlastnostiam [1] (v porovnaní s komerčne používanými rozpúšťadlami).

Jedným z kľúčových problémov pri návrhu separačných procesov je regenerácia rozpúšťadla. Účelom regenerácie je minimalizovať straty extrakčného rozpúšťadla a tým prispieť k zníženiu prevádzkových nákladov separácie. V prípade bežne používaných rozpúšťadiel je kvantitatívna regenerácia komplikovaný a energeticky náročný proces. V prípade iónových kvapalín sa dá očakávať podstatné zjednodušenie regeneračného procesu [2].

Experimentálna časť

Predkladaná práca rieši otázku regenerácie vybraných imidazóliových iónových kvapalín (1-etyl-3-metylimidazólium bromid a 1-butyl-3-metylimidazólium bromid) pre separáciu azeotropického systému terc-butylakohol - voda. Rozoberá použitie vhodného separačného procesu a vyhodnocuje energetickú náročnosť celého procesu (delenie zmesi a regenerácia rozpúšťadla).

Práca nadväzuje na bakalársku prácu: "Separácia terc-butylalkoholu z vodného roztoku použitím imidazóliových iónových kvapalín" [3], kde bola regenerácia iónovej kvapaliny riešená separačným procesom - rektifikáciou. V rámci tejto práce bola pozornosť venovaná použitiu odparovacieho zariadenia (odparky) ako alternatívy rektifikácie vodných roztokov iónových kvapalín. Výsledky dosiahnuté v bakalárskej práci slúžili ako podklady k výpočtom odpariek.

Samotný výpočet bol realizovaný prostredníctvom materiálovo-entalpickej bilancie jednotlivých zariadení. Surovinami boli vodné roztoky 1-etyl-3-metylimidazólium bromidu, resp. 1-butyl-3-metylimidazólium bromidu; ich zloženie a látkové množstvá zodpovedali odchádzajúcim zvyškom z deliacich extrakčných rektifikačných kolón (riešené v bakalárskej práci [3]). Vo výpočtoch bol predpokladaný zanedbateľný tlak nasýtenej pary oboch iónových kvapalín, a teda sa predpokladalo, že sa v štiavných parách nachádzala len voda. Pracovný tlak v odparke bol 10 kPa, teplota zodpovedala teplote varu zahusteného roztoku obsahujúceho 98 mol % iónovej kvapaliny a 2 mol % vody.

Pri návrhu regeneračného procesu sme uvažovali dva prípady. V prvom prípade surovina po prechode škrtiacim ventilom vstupovala ako parokvapalná zmes rovno do odparovacieho zariadenia. V druhom prípade bol za škrtiacim ventilom zaradený separátor fáz na oddelenie parnej fázy (čistá vodná para); a do odparovacieho zariadenia vstupovala len kvapalná fáza.

Výsledky a diskusia

Výpočty ukázali na možnosť regenerácie vybraných iónových kvapalín z ich vodných roztokov pomocou separačného procesu odparovania. Použitie odparky ako alternatívy rektifikácie sa stretlo s problémom kvantitatívnej regenerácie. Samotným odparovacím procesom sa nedala dosiahnuť 100% čistota regenerovanej iónovej kvapaliny vzhľadom na rovnováhu kvapalina - para roztoku: iónová kvapalina - voda. Z tohoto dôvodu sme uvažovali zakoncentrovanie iónových kvapalín len na 98 mol % (inak sa v parách nachádza aj iónová kvapalina).

Regenerácia 1-etyl-3-metylimidazólium bromidu z vodného roztoku použitím jednočlennej odparky sa ukázala ako dobrá náhrada rektifikácie. Prítomnosť vody v regenerovanej iónovej kvapaline (2 mol %) nemala výrazný vplyv na chod extrakčnej rektifikačnej kolóny, dosiahla sa rovnaká čistota destilátu [3]. Pri použití jednočlennej odparky sa zníži spotreba tepla na regeneráciu o 24,8 %. Ďalšia možnosť úspory energie sa nachádzala v zaradení separátora pred samotnú odparku. V tomto prípade sa parný podiel oddelil v separátore fáz, do odparky vstupuje len zakoncentrovaný kvapalný podiel. Tým sa spotreba tepla výrazne zníži oproti rektifikácii, a to o 29,6 %.

Regenerácia 1-butyl-3-metylimidazólium bromidu na 98 mol % sa javí byť menej výhodná z pohľadu separačného účinku deliacej extrakčnej rektifikačnej kolóny [3]. Maximálna čistota produktu - terc-butylalkoholu je 99,66 mol %. V takomto prípade úspora tepla použitím jednočlennej odparky namiesto rektifikácie predstavovala len 9,9 %; v prípade zaradenia aj separátora fáz úspora dosiahla 12,0 %.

Záver

Regeneráciu iónových kvapalín je možné uskutočniť jednoduchšími procesmi ako regeneráciu bežných extrakčných rozpúšťadiel. Výber vhodného regeneračného procesu závisí od požadovanej čistoty iónovej kvapaliny ako aj od jej vlastností. Pre kvantitatívnu regeneráciu je vhodnejšia rektifikácia s vyššou spotrebou energie. Spotreba energie pri použití odparovacieho zariadenia je nižšia, no treba počítať s nižšou účinnosťou regenerácie. Spotrebu tepla v odparovacom zariadení je možné ešte znížiť predradením separátora fáz, kde sa oddelí parná fáza.

Literatúra

[1] Zhang S., et al., *Ionic liquids Physicochemical properties.*, **2009** ISBN: 9780444534279

[2] Schuur B., *Selection of ionic liquids as solvents in extractive distillation and extraction processes*, Chemical Papers, (**2015-2016**).

[3] Šulgan, B. Bakalárska práca: *Separácia terc-butylalkoholu z vodného roztoku použitím imidazóliových iónových kvapalín.* Bratislava, **2016**.

[4] Zhang Z., et al., *Effect of methylimidazolium-based ionic liquids on vapor-liquid equilibrium behavior of tert-butyl alcohol + water azeotropic mixture*.., Chin. J. Chem. Eng *24* (3), 365-372 (**2016**).

Technologické a energetické aspekty efektívnosti využitia tepla v radiačnej sekcii výrobne vodíka parným reformingom zemného plynu

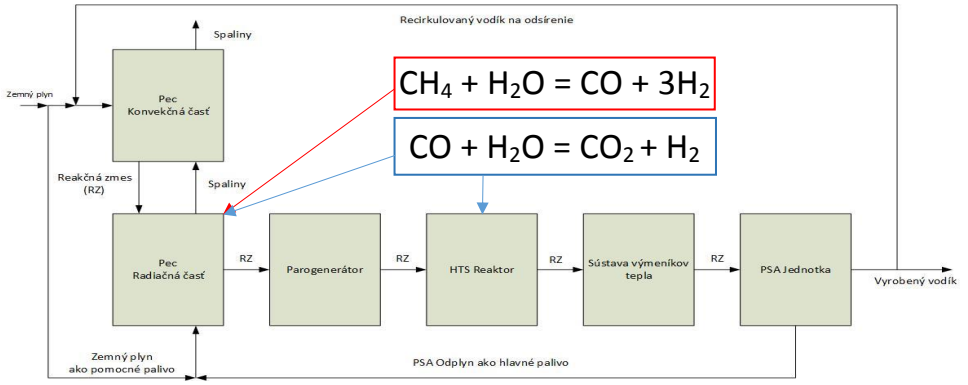
Rastislav Kostelka

Fakulta chemickej a potravinárskej technológie STU v Bratislave
Radlinského 9
812 37 Bratislava
Slovenská republika

rastislav.kostelka@gmail.com , *xkostelka@is.stuba.sk*

Téma výroby vodíka ako ŠVOČ projektu bola počas minulého roku detailnejšie rozpracovaná a následne bude pokračovať už ako bakalársky projekt. Momentálne disponujeme funkčným matematicko-termodynamickým modelom linky, obsahujúcim isté zjednodušenia. Výsledky modelovania boli porovnávané s reálnymi výstupnými parametrami linky v Slovnafte a taktiež použité na ďalší postup v bakalárskom projekte.

SMR je proces, pri ktorom sa využívajú reformovacie reakcie uhľovodíkov (najmä metánu) s vodnou parou za pomoci katalyzátorov, kde vzniká vodík a vedľajšie produkty. Metán sa využíva spomedzi uhľovodíkov preto, lebo má najviac vodíkov naviazaných na jeden uhlík, t.j. predstavuje surovinu, najbohatšiu na vodík. Schéma procesu je nasledovná.



Obrázok 1: Bloková schéma procesu

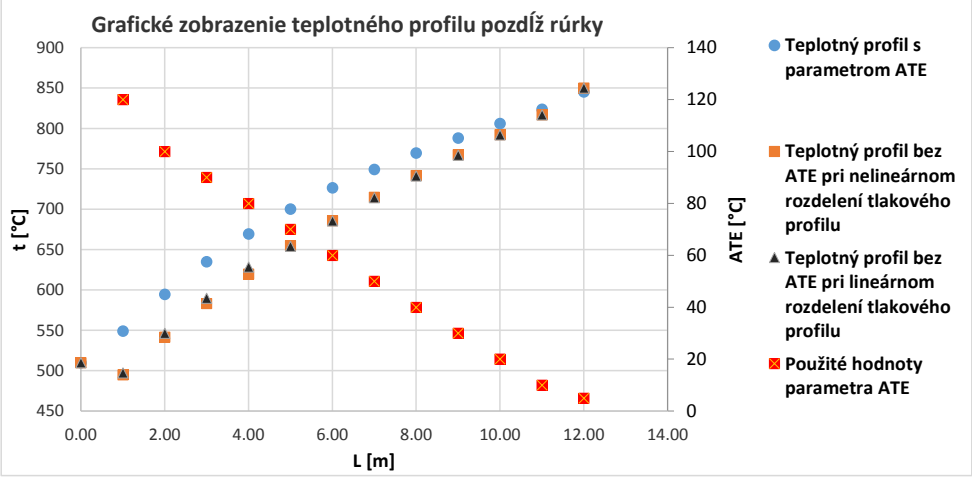
Zemný plyn vstupuje do konvekčnej časti pece, prehrieva sa a pridáva sa k nemu vodná para. Následne táto zmes postupuje do radiačnej sekcie, kde prebehnú reformovacie reakcie spomenuté vyššie. Ďalej zmes (RZ) postupuje cez parogenerátor, kde sa chladí a vstupuje do HTS reaktora. Tu prebehne iba druhá reformovacia reakcia, kde oxid uhoľnatý v druhom stupni reaguje s vodnou parou. V ďalších krokoch prebieha znovu ochladenie zmesi a jej následné čistenie v PSA

jednotke. Určitý podiel z vyrobeného vodíka sa odpája a recirkuluje sa späť, kde sa primiešava k zemnému plynu z dôvodu odsírenia. Výstupom z PSA jednotky je taktiež aj odplyn, ktorý obsahuje značný podiel nezreagovaných horľavých látok. Odplyn, po zmiešaní s časťou zemného plynu nám teda slúži ako palivo pre reformovacie reakcie. Produktom spaľovacieho procesu sú spaliny, ktoré slúžia ako ohrevné médium v radiačnej a konvekčnej časti pece. V schéme, pre jej jednoduchosť, nie je zahrnutá výroba pary, ktorá vzniká ako produkt chladenia reakčnej zmesi. Časť tejto pary sa následne primiešava k zemnému plynu a zvyšok je exportovaný mimo prevádzku.

Samotnou náplňou prebiehajúcej práce je namodelovať koncentračné, teplotné a tlakové profily reakčnej zmesi v radiačnej sekcii pece. Radiačná sekcia pece sa skladá z definovaného počtu rúr, v ktorých je nasypaný katalyzátor a ktorými prúdi reakčná zmes. V okolí týchto rúr sa nachádzajú horáky, v ktorých sa spaľuje palivo a teda sa uvoľňuje potrebné teplo pre reformovacie reakcie. Samotné osálavanie jednotlivých rúrok pri zlom nastavení horákov môže byť neuniformné, čo môže mať za následok zhoršenie účinnosti celého procesu. Naše ďalšie výpočty budú teda smerovať k namodelovaniu toku reakčnej zmesi pozdĺž všetkých rúrok v radiačnej sekcií. Finálnym výstupom by mal byť dôkaz do rúk technológa na linke výroby vodíka, o tom že uniformnosť rozdelenia tepla na rúrky v radiačnej sekcií pece je dôležitým faktorom pri výrobe. A teda, že pri správnom nastavení je možné dosahovať vyššie účinnosti procesu.

Momentálne sa nachádzame v štádiu modelovania toku reakčnej zmesi iba cez jednu rúrku, ktorú sme podrobili citlivostnej tlakovej analýze. Naše doterajšie výsledky svedčia o tom, že zmena tlakového profilu nemala významný dopad na zmeny v teplotnom a koncentračnom profile pozdĺž rúrky. Ďalej sme do modelu zakomponovali parameter ATE (Approach to equilibrium), ktorý vypovedá o tom, ako veľmi rozdielne je výstupné zloženie reakčnej zmesi od rovnovážneho. ATE má rozmer teploty a teda zasahuje priamo do výpočtu rovnováhy. Naše ďalšie výsledky dokázali, že práve tento parameter v značnej miere ovplyvňuje spomínané teplotné a koncentračné profily. V priloženom grafe 1 dokumentujeme rozdiel medzi výpočtom, ktorý bol realizovaný bez parametra ATE a výpočtom naopak realizovaným s parametrom ATE.

Graf 1: porovnanie teplotných profilov pozdĺž rúrky s použitím a bez použitia parametra ATE



SCALE-UP A INTENZIFIKÁCIA VÝROBY CHEMICKÝCH ŠPECIALÍT S OHĽADOM NA BEZPEČNOSTNÉ LIMITY

Adriána Kačmárová

Fakulta chemickej a potravinárskej technológie STU, Radlinského 9,812 37 Bratislava

adriana.kacmarova@centrum.sk

Úvod

Žijeme vo svete, kde deň čo deň vidíme pokrok technológie a nárast populácie. Preto je dôležité výrobu látok, ktoré sú nevyhnutné pre bytie, zintenzifikovať, no popritom nezaťažovať viac životné prostredie. Jednou z týchto látok je aj 3-metylpyridín-N-oxid, látka používaná vo farmaceutickom a agrochemickom priemysle, ako počiatočná surovina na výrobu antibiotík a iných druhov liečiv, herbicíd a insekticíd. Vyrába sa z 3-metylpyridínu oxidáciou peroxidom vodíka. V súčasnosti sa vyrába v poloprietokovom reaktore pri atmosférickom tlaku. Účelom tejto práce je povýšiť nový druh výroby z laboratórnych podmienok do priemyselného meradla, zvýšiť produkciu a zároveň minimalizovať bezpečnostné a ekologické riziko. To sa docieli výrobou v prietokovom reaktore s mechanickým miešaním.

Stavba matematického modelu

Analyzovaná výroba vychádza z matematického modelu laboratórneho reaktora s objemom 1 l, do ktorého sa privádzali 3-metylpiridín s vodným roztokom peroxidu vodíka v pomere prietokov 3,83 : 2,06 o teplote 50 °C [1]. Reakcia beží podľa schémy (1).

3-metylpyridín + peroxid vodíka = 3-metylpyridín-N-oxid + voda (1)
vstup = výstup + reakcia (2)
vstup = výstup + reakcia + chladenie (3)

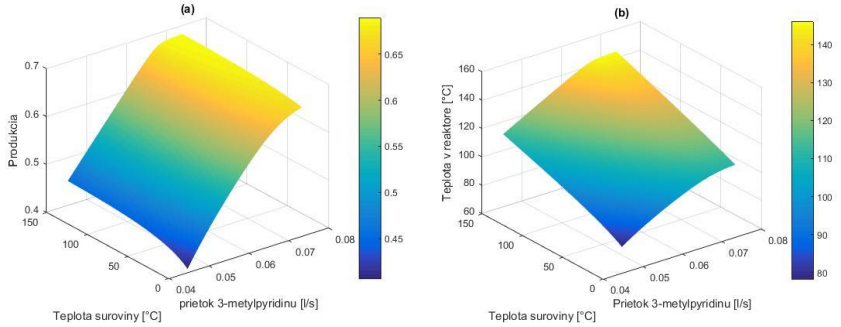
Rovnica (2) je všeobecne zapísaná materiálová bilancia surovín a produktov v reaktore. Rovnica (3) predstavuje entalpickú bilanciu procesu, v ktorej je zahrnuté teplo, ktoré vznikne reakciou a teplo, ktoré sa odvedie chladiacou kvapalinou. Súčasťou modelu bola i entalpická bilancia chladiaceho média.

Výsledky a diskusia:

Pre tieto predpoklady sa vytvoril model reaktora s objemom 1 m^3, po ktorom nasledovala jedno-parametrická citlivostná analýza. Kľúčovými optimalizovanými parametrami bol tok látkového množstva vyprodukovaného 3-metylpyridín-N-oxidu (ďalej „produkcia“) a teplota v reaktore. Sledovanie teploty v reaktore je dôležité pre bezpečnosť procesu. S rastúcou teplotou rastie rýchlosť reakcie, ale od určitej teploty dochádza k odparovaniu reakčnej zmesi, čo má za následok nárast tlaku v reaktore. Naopak, pri nízkej teplote dochádza k exotermickému rozkladu peroxidu vodíka na vodu a kyslík [2]. Experimentálne stanovený vhodný rozsah teplôt bol 110 – 125 °C [1]. Zmena týchto parametrov sa sledovala v závislosti od prietoku kľúčovej suroviny – 3-

metylpyridínu, koncentrácie katalyzátora, teploty suroviny na vstupe do reaktora, teploty chladiaceho média, čistoty peroxidu vodíka a objemu reaktora. Na priebehu týchto závislostí sa zistilo, že s narastajúcim prietokom 3-metylpyridínu produkcia rastie až do okamihu, kedy začne byť proces limitovaný prítomnosťou peroxidu vodíka, ktorý privádzame pri konštantnom množstve.
Teplota suroviny ma významný vplyv na výslednú teplotu v reaktore, pri jej zvýšení o 10 °C narastie teplota v reaktore o približne 3 °C. Modifikácia hodnôt ostatných parametrov nemá zásadný vplyv na chovanie reaktora. Preto sa pri ďalších krokoch analýzy uvažovalo s ich konštantnými hodnotami, a teda na kľúčové parametre má najväčší vplyv prietok 3-metylpyridínu a teplota suroviny.

Na analýzu synergického efektu oboch parametrov bola vykonaná viac-parametrická optimalizácia. Výsledkom analýzy sú 3D grafy (Obrázok 1), v ktorých sa pomocou špeciálne zostaveného algoritmu hľadala maximálna produkcia, pričom teplota v reaktore musela spĺňať bezpečnostné kritérium a byť v intervale 110 – 125 °C. Na grafoch je vidieť, že zvyšovanie prietoku 3-metylpyridínu a teploty surovín zvyšuje hodnotu produkcie. Zároveň stúpa aj teplota v reaktore a môže dosiahnuť hodnoty, ktoré predstavujú riziko pre proces a bezpečnosť.



Obrázok 1: Závislosť produkcie (a) a teploty v reaktore (b) od prietoku 3-metylpyridínu a teploty suroviny.

Záver

Výsledkom práce sú nájdené optimálne hodnoty prietoku 3-metylpyridínu a teploty suroviny. Oproti laboratórnej výrobe optimálny pomer prietokov 3-metylpyridínu a peroxidu vodíka je 4,40 : 2,06 a suroviny sa privádzajú pri teplote 55°C. Tieto parametre zvýšia produkciu o 8 %, pričom teplota v reaktore nedosiahne kritickú hodnotu. V práci možno sledovať výhodu zostavenia matematického modelu procesu. Vďaka nemu možno optimalizovať výrobu z pohľadu intenzifikácie procesu i bezpečnosti procesu a predvídať neštandardné chovanie reaktora. Tieto informácie pomáhajú prevádzkam zabrániť poškodeniu technológií nesprávnym prevádzkovaním, predvídať bezpečnostné a ekologické záťaže a najmä predvídať výslednú ekonomickú bilanciu výroby.

Literatúra:

[1] Cui, X.; Mannan, M. S.; Wilhite, B.A.; Chem. Eng. Sci. **2015**, 137, 487-503.
[2] Pineda-Solano, A.; Saenz, L. R.; Carreto, V.; Papadaki, M.; Mannan, M. S.; J. Loss Prev. Process Ind. **2012**, 25, 797-802.

REGENERÁCIA ROZPÚŠŤADLA (IONOVEJ KVAPALINY) PRI SEPARÁCII ZMESI CYKLOHEXÁN-TOLUÉN

Bc. Samuel Barabas

Ústav chemického a enviromentálneho inžinierstva, Fakulta chemickej a potravinárskej technológie, Slovenskej Technickej Univerzity v Bratislave, Radlinského 9, 812 37 Bratislava I

samuelbarabas@gmail.com

V práci nadväzujem na svoju bakalársku prácu *Návrhový výpočet separačného zariadenia pre delenie systémov typu alkán a aromát* [1], kde bola separovaná modelová zmes cyklohexánu a toluénu obsahujúca 10 mol % toluénu. Separačnou metódou bola extrakcia; ako extrakčné rozpúšťadlá boli použité dve novodobé rozpúšťadlá – iónové kvapaliny: 1-ethyl-3-methylimidazolium bis(trifluoromethylsulfonyl)imide [EMin][NTf_2] a 1-ethyl-3-methylpyridinium bis(trifluoro-methylsulfonyl)imide [EMpy][NTf_2] a pre porovnanie, priemyselne najčastejšie používané rozpúšťadlo – sulfolán. Našou snahou bolo získať pomerne čistý toluén a cyklohexán. Touto extrakciou sa podarilo získať v rafinátovom prúde vysoko koncentrovaný (99 – 99,5 mol %) cyklohexán. Extrakčný prúd obsahoval predovšetkým rozpúšťadlo – iónovú kvapalinu (78 – 80 mol %) a zmes cyklohexánu a toluénu. Obsah cyklohexánu v extrakte bol pri použití [EMin][NTf_2] 11,25 mol %, pri [EMpy][NTf_2] 10,15 mol % a toluénu je pri použití [EMin][NTf_2] 8,59 mol % a pri [EMpy][NTf_2] 11,58 mol %. Otázka rozdelenia extrakčného prúdu a regenerácie rozpúšťadla v rámci bakalárskej práce riešená nebola, táto otázka je riešená v rámci predkladanej práce.

Úlohou predkladanej práce je získať čo najčistejšie zložky z extrakčného prúdu. Požadovaná čistota je u všetkých zložiek 99,5 mol %. Iónová kvapalina sa musí regenerovať, aby sa mohla spätne používať v procese extrakcie. Na regeneráciu iónovej kvapaliny odporúča skupina autorov vo svojej práci [2] filmovú odparku s pracovnou teplotou varu 160 °C. Koncentrovaná zmes cyklohexánu a toluénu sa potom môže deliť rektifikáciou.

Extrakčný prúd tvorený zmesou cyklohexánu, toluénu a iónovej kvapaliny sa vedie najskôr do výmenníka tepla (predhrievača), potom do odparky na regeneráciu iónovej kvapaliny. Z odparky sa vedú dva prúdy, zahustený roztok a štiavna para. Predpokladáme, že prúd zahusteného roztoku obsahuje len regenerovanú iónovú kvapalinu, ktorú treba pred vstupom do extraktora ochladiť na teplotu extrakcie 25 °C. Ochladenie tohto prúdu sa môže konať v predhrievači extrakčného prúdu smerujúceho do odparky, čím sa odovzdá veľký podiel potrebného tepla na ohrev extrakčného prúdu. Prúd štiavnej pary odchádzajúci z odparky obsahuje cyklohexán a toluén. Tento prúd je privádzaný do rektifikačnej kolóny, kde sa obe zložky od seba oddelia.

Spotreby tepla, vypočítané z entalpickej bilancie, sú pre 10 kmol/h pôvodne delenej zmesi privedenej do extraktora s [EMin][NTf_2] 704,73 MJ/h v predhrievači a 61,06 MJ/h v odparke. Pri 10 kmol/h zmesi s [EMpy][NTf_2] 492,22 MJ/h v predhrievači a 49,36 MJ/h v odparke. S predpokladanými stratami, by prúd regenerovanej kvapaliny mohol odovzdať v predhrievači až 87,5 – 89 % potrebného tepla na ohrev extrakčného prúdu. Čím by sa výrazne znížila spotreba tepla na ohrev extrakčného prúdu.

Pre rektifikáciu cyklohexánu a toluénu boli urobené výpočty pre vstup suroviny ako vriacej kvapaliny, $q = 1$, nasýtenej pary, $q = 0$, a skutočnému stavu zmesi, prehriatej pare, $q < 0$. Vypočítaný minimálny refluxný pomer podľa Underwooda, pre vstup zmesi ako vriacej kvapaliny, bol 1,23 pre systém s [EMin][NTf_2] a 1,51 pre systém s [EMpy][NTf_2]. Pre požadovanú čistotu

zložiek 99,5 % je nutné, aby rektifikačná kolóna mala 23 etáži, s nástrekovou etážou číslo 12 v obidvoch systémoch a refluxný pomer 2,4 pre systém s [EMin][NTf_2] a 2,6 pre systém s [EMpy][NTf_2]. Pre vstup zmesi ako nasýtenej pary bol minimálny refluxný pomer podľa Underwooda 1,99 pre systém s [EMin][NTf_2] a 2,67 pre systém s [EMpy][NTf_2]. Na dosiahnutie požadovanej čistoty, oproti vstupu zmesi ako vriacej kvapaliny, sa zmenšil počet etáži v obidvoch systémoch na 21 etáži, s nástrekovou etážou číslo 15. Refluxný pomer je pre systém s [EMin][NTf_2] je 2,75 a pre systém s [EMpy][NTf_2] 3,2. Pomer skutočného a minimálneho refluxného pomeru sa, pri vstupe zmesi ako nasýtenej pary, znížil pri systéme s [EMin][NTf_2] z 1,95 na 1,38 a systém s [EMpy][NTf_2] z 1,72 na 1,20.

Výpočty pre vstup suroviny ako prehriatej pary do kolóny boli urobené pre hodnoty veličiny q rovné -0,1; -0,2 a -0,3. Dosiahnutie požadovanej čistoty cyklohexánu a toluénu je možné v rektifikačnej kolóne s počtom etáži 19, kde by nástrekova etáž bola číslo 17, ale refluxný pomer by musel mať hodnotu približne 5,5. Čo je približne dvojnásobok refluxného pomeru pri vstupe nasýtenej pary a z pohľadu konštrukcie kolóny by vyžadoval veľký priemer. Preto nad možnosťou rektifikácie so surovinou ako prehriatou parou sme ďalej neuvažovali. Prehriatu štiavnú paru z odparky by bolo vhodnejšie ochladiť v chladiči.

Vyhodnotili sme aj spotreby tepla vo varáku rektifikačnej kolóny, chladenie štiavnej pary v chladiči pred rektifikačnou kolónou a kondenzátorom za ňou. Tie sú samozrejme nižšie pre vstup nasýtenej pary do rektifikačnej kolóny. Pre systém s [EMin][NTf_2] je spotreba tepla vo varáku rektifikačnej kolóny, pre q=0 481,02 MJ/h a pre q=*1* 627,21 MJ/h. Pre systém s [EMpy][NTf_2] spotreba tepla vo varáku rektifikačnej kolóny pre q=0 je 319,52 MJ/h a pre q=1 je 428,95 MJ/h. Spotreby chladiaceho tepla v chladiči pred rektifikačnou kolónou sú pre nasýtenú paru 12,24 MJ/h pre systém s [EMin][NTf_2] a 7,33 MJ/h pre systém s [EMpy][NTf_2], pre vriacu kvapalinu 85,68 MJ/h pre systém s [EMin][NTf_2] a 66,29 MJ/h pre systém s [EMpy][NTf_2]. Spotreby tepla v kondenzátore za rektifikačnou kolónou sú pre systém s [EMin][NTf_2] 38,61 MJ/h a pre systém s [EMpy][NTf_2] 28,85 MJ/h.

Regenerácia iónovej kvapaliny vo filmovej odparke je možná, pretože iónové kvapaliny majú vysoké teploty varu a sú neprchavé do teploty 600 K. Spotreba tepla v odparke je vysoká. Väčšia časť požadovaného tepla môže byť usporená zaradením predhrievača extraktu, kde by sa časť tepla získala chladením iónovej kvapaliny odchádzajúcej z odparky. V rektifikačnej kolóne sa za najvhodnejších podmienok oddestiluje zmes cyklohexánu a toluénu, na požadovanú čistotu 99,5 mol %, keď je táto zmes privádzaná ako nasýtená para a za použitia extrakčného systému s [EMpy][NTf_2]. Je to vďaka nižším spotrebám tepla v predhrievači predradeným pred odparku, v samotnej odparke i vo varáku rektifikačnej kolóny. Z pohľadu porovnania použitých rozpúšťadiel, použitie iónovej kvapaliny [EMpy][NTf_2] sa javilo lepšie, a to aj z pohľadu extrakčnej deliacej kolóny, ako aj z ekonomického hľadiska pri regenerácii iónových kvapalín a dočistení zložiek delenej zmesi na požadovanú čistotu.

Literatúra

[1] Barabas, S.; Návrhový výpočet separačného zariadenia pre delenie systémov typu alkán a aromát, Bakalárska práca. **2016**, 52

[2] Blahušiak, M.; Schlosser, Š.; Cvengroš, J.; Marták, J.; New approach to regeneration of an ionic liquid containing solvent by molecular distillation, Chem. Papers. **2011**, 65, 603-607

Mikrobiológia

KLONOVANIE A EXPRESIA GÉNOV KÓDUJÚCICH CHVOSTÍKOVÉ VLÁKNA AKTINOFÁGA μ 1/6 V BUNKÁCH *ESCHERICHIA COLI*

Anton Laco, Andrej Godány

Katedra Biológie, Fakulta prírodných vied, Univerzita sv. Cyrila a Metoda v Trnave, Nám. J. Herdu 2, Trnava, 917 01

antnlaco@gmail.com

Úvod

Aktinofág μ 1/6 má úzke špecifické spektrum a infikuje iba kmene *Streptomyces aureofaciens*, produkujúce chlórtetracyklín. Sekvenčnou analýzou (NCBI-Nucleotide: NC_007967.1) sa zistilo, že aktinofág μ 1/6 má dvojvláknovú DNA bez *cos* miest s veľkosťou 38,194 kb. Bola skonštruovaná genomická mapa aktinofága μ 1/6, pozostávajúca z 52 otvorených čítacích rámcov. *gp*37-49 tvorí región génov pre chvostíkové komponenty. Najvýraznejší *gp*45 je charakteristický najväčším génom tvoreným z 1161 aminokyselín[1]. Už len tento fakt prispieva k predpokladu, že sa jedná o gén pre dĺžku určujúci proteín (TMP), formujúci približne 160 nm dlhý chvostík. Práca sa zameriava na štúdium proteínov chvostíkových vlákien aktinofága μ 1/6, ktoré zodpovedajú za receptorovú špecificitu na povrchu hostiteľskej baktérie. Bioinformatickou analýzou sa zistilo, že otvorené čítacie rámce *gp*47, *gp48* a *gp*49 pravdepodobne kódujú chvostíkové proteíny zodpovedajúce za interakciu bakteriofága s receptorom na bunkovej stene hostiteľa. Táto práca je zameraná na kompletnú bioinformatickú analýzu a dôkaz biologickej aktivity identifikovaných chvostíkových proteínov.

Experimentálna časť

Genóm aktinofága μ 1/6 je dostupný v databáze NCBI-Nucleotide pod číslom NC_007967.1. Rozdelenie na otvorené čítacie rámce s automatickou anotáciou bolo umožnené nástrojom Phast dostupnom na: http://phast.wishartlab.com/. Pri hľadaní sekvencie proteínu chvostíkového vlákna sa použil nástroj Blast dostupný na: http://blast.ncbi.nlm.nih.gov/Blast.cgi. Pri zrovnávaní aminokyselinových sekvencií sa využil nástroj Praline dostupný na: http://www.ibi.vu.nl/programs/pralinewww/. V snahe získať modely proteínov potenciálnych chvostíkových vlákien bol využitý nástroj Phyre2: http://www.sbg.bio.ic.ac.uk/phyre2/html/page.cgi?id=index. Pre ďalšie bioinformatické analýzy bol nainštalovaný nástroj Phamerator v operačnom systéme Ubuntu 14.04, podľa postupu dostupnom na: http://phagehunters.byu.edu/Portals/66/BYU%20Phamerator%20Instructions.pdf. Tento nástroj je určený na komparatívnu genomiku bakteriofágov, ktorá vychádza z ich mozaickej štruktúry genómov [2].

Okrem identifikácie génov kódujúcich chvostíkové vlákna je cieľom práce stratégia ich klonovania. Optimalizovaný gén *gp49* sa nachádza vo vektore pET 15-b medzi reštrikčnými miestami *BamHI* a *HindIII*. Vektor bol transformovaný do buniek *Escherichia coli* MC 1061, kde bol namnožený a následne izolovaný. Želaný fragment sa vyštiepením pripraví na inzerciu a ligáciu do expresného vektora pET 21-a s inzertom zeleného flouresenčného proteínu (gfp), kde sa vytvorí fúzny komplex expresiou v bunkách *Escherichia coli* BL21(DE3).

Výsledky a diskusia

V prvej časti práce sa pozornosť venovala bioinformatickej analýze. Medzi prvý významný výsledok patril objav konzervovanej domény PHA02584: 34 nástrojom BLAST-X - dlhého chvostíkové vlákna v otvorenom čítacom rámci *gp47*. Podobným spôsobom boli nájdené aj potenciálne gény chvostíkových vlákien iných aktinofágov (9), ktoré sa použili v zrovnávaní aminokyselinových sekvencií proteínov chvostíka aktinofága μ 1/6. Rovnako sa využili sekvencie dostupné z iných databáz primárnej sekvencie proteínov – UniProt dostupnej na: http://www.uniprot.org/, ktoré sú popísané ako proteíny chvostíkových vlákien bakteriofágov infikujúcich gram-pozitívne a gram-negatívne baktérie.

Druhým významným pozorovaním vychádzajúcim zo štatistík sumarizácie zrovnávaní je vysoká hodnota skóre pri aminokyselinovej sekvencií *gp48*. Je pravdou, že najvyššie hodnoty sa dajú pozorovať pri *gp45*, no vzhľadom na jeho polohu v regióne chvostíkových proteínov a najväčšiu dĺžku otvoreného čítacieho rámca z celého regiónu s najväčšou pravdepodobnosťou slúži ako tzv. dĺžku určujúci proteín. V prípade zrovnania s aktinofágmi je najvyššie skóre pri *gp47*.

Vizualizácia terciárnej štruktúry proteínov je približná. Templát modelu *gp46* má časť zhodnú s adsorpčným aparátom, vyskytujúceho sa u gram-pozitívnych bakteriofágov. Model *gp47* má zhodu s templátom virálneho receptor-viažúceho proteínu. Templát modelu *gp48* je komponent bazálnej platničky. Model *gp49* nemá spoločné znaky s bakteriofágovým proteínom, avšak pár výsledkov modelov s ešte nižšími hodnotami konfidencie a identity poukazujú na možnosť cukor-viažucej časti proteínu. Takýto templát je napr. 3r0e s konfidenciou 18,4, identitou 12, no s 38 % prekryvom zrovnania. Medzi špecifické objavy patrí proteín WP_033355343.1 zo *Streptomyces aureofaciens*, ktorý bol nájdený ako potenciálny receptor pre infekciu aktinofágom. Nástroj Phamerator bol použitý na porovnanie genómu aktinofága s inými dostupnými genómami aktinofágov (20). Výsledky potvrdili unikátnosť v zmysle jedinečnej homológie sekvencií génov aktinofága μ 1/6.

Záver

Finalizáciou práce je získanie proteínov *gp47*, *gp48* a *gp49*, ktoré sú jednotlivo vo fúznom komplexe so zeleným fluorescenčným proteínom (gfp). Nakoľko sa z výsledkov bioinformatických analýz predpokladá, že jeden z nich sa podieľa na fáze adsorpcie, bude sa sledovať ich interakcia na bunkových stenách rôznych zástupcov rodu *Streptomyces* a ohodnotí sa receptorové spektrum.

Poďakovanie

Tento príspevok vznikol s podporou VEGA SAV č. 2/0099/16.

Literatúra

[1] Farkašovská, J.; Klučár, L.; Vlček, C.; Kokavec, J.; Godány, A. *Folia Microbiol*, **2007,** 54, 347-358

[2] Cresawn, S. G.; Bogel, M.; Day, N.; Jacobs-Sera, D.; Hendrix, R. W.; Hatfull, G. F. *BMC Bioinformatics*, **2011**, 12, DOI: 10.1186/1471-2105-12-395

MOŽNOSTI MERANIA TRANSPORTU Ca^{2+} V KONÍDIÁCH A MYCÉLIU VLÁKNITÝCH HÚB

Bc. Zoltán Polozsányi

Slovenská technická univerzita v Bratislave, Fakulta chemickej a potravinárskej technológie, Radlinského 9, 812 37 Bratislava 1

z.polozsanyi@centrum.sk

Úvod

Vápenaté ióny sú esenciálne pre život všetkých organizmov, pretože zohrávajú dôležitú úlohu ako sprostredkovateľ signálnych dejov. V bunke plnia rôzne funkcie ako napr. vplyv na životný cyklus (s tým súvisiaca aj regulácia bunkovej smrti), regulácia transportných systémov, alebo pri procese transkripcie. Regulácia sa deje prostredníctvom transportných systémov a jej pochopenie si vyžaduje poznať homeostázu Ca^{2+} iónov v bunkách. Ukazuje sa, že u vláknitých húb sú Ca^{2+} ióny esenciálne, ale transportné aspekty sú zatiaľ málo známe.

Práca sa zaoberá možnosťami merania transportu Ca^{2+} iónov do konídií a mycélia vláknitých húb, spomedzi ktorých sa využije zástupca deuteromycétnych húb *Aspergillus niger*. Porovnaním získaných poznatkov, by práca mala ukázať, či doterajšie pozorovania na *Trichoderma viride* sú špecifické pre tento druh, alebo, či sú univerzálne pre viaceré deuteromycétne vláknité huby.

Experimentálna časť

Optimalizácia výživy média pre rast mycélia

Práci zameranej na meranie transportu $^{45}Ca^{2+}$ do mycélia a konídií *Aspergillus niger* predchádzala experimentálna činnosť s cieľom získať mycélium s jemnou štruktúrou. Z toho dôvodu sme pokladali za potrebné vytvoriť živné médium s optimálnym zložením živín, aby sme dosiahli po kultivácii mycélium požadovaných vlastností. Ukázalo sa, že médium, ktoré do určitej miery limituje rast, vytvára mycélium vhodné pre transportné merania.

Transportné merania

Na merania transportu $^{45}Ca^{2+}$ do mycélia, sme použili mycélium získané po 24 hodinovej kultivácii v Czapek-Doxovom médiu s prídavkom 0,06% kvasničného autolyzátu. Mycélium sme oddelili od média a suspendovali v TRIS-NaCl (30 a 130 $mmol.L^{-1}$) a následne homogenizovali.

Konídie, resp. vopred pripravené mycélium sme inkubovali v prítomnosti $^{45}CaCl_2$. V prípade sledovania účinku odpojovačov sme mycélium predinkubovali s odpojovačom. Po inkubácii nasledovala membránová filtrácia a premývanie konídií resp. mycélia stopovacím roztokom EDTA-NaCl (15 a 150 $mmol.L^{-1}$). Hodnoty cpm sme merali pomocou scintilačného počítača a následne sme vyjadrili množstvo prestúpených $^{45}Ca^{2+}$ iónov (v nmol) na mg sušiny (suchých konídií resp. suchého mycélia).

Výsledky a diskusia

Experimenty súvisiace s optimalizáciou množstva živín v médiu na zabezpečenie rastu mycélia s požadovanými vlastnosťami (mycélium dostatočne homogénne bez agregátov, pipetovateľné mikropipetou) boli kľúčovou časťou celého merania. Toto sa podarilo dosiahnuť optimalizáciou média (CzD médium + 0,06% KVA). Dosiahnutý poznatok nám umožnil začať štúdium transportu Ca^{2+} do mycélia tohto organizmu.

Kinetika transportu, pH ani teplotná závislosť nám neukázala či ide o transport Ca^{2+} iónov do mycélia a konídií katalyzovaný prenášačmi, alebo ide o jednoduchú difúziu. V prípade konídií sme

sledovali len časovú závislosť transportu Ca^{2+} iónov, ktorá nám naznačila, že konídie prijímajú menšie množstvo týchto iónov, ktoré, zdá sa, závisí na dobe dozrievania konídií. Pri sledovaní časovej závislosti vtoku $^{45}Ca^{2+}$ iónov do mycélia sme zistili, že ak je mycélium v nerastových podmienkach, tak akumulácia vápnika dosahuje v krátkom čase ustálený stav. V prípade rastových podmienok je dosiahnutie ustáleného stavu pomalšie, čo by mohlo naznačovať aktiváciu takých transportných systémov, ktoré transportujú Ca^{2+} von z mycélia. Tento jav bol pozorovaný aj v prípade *T. viride,* s tým rozdielom, že transport prebiehal len vo včasnej fáze vývoja mycélia, potom sa nemení [1]. V prípade teplotnej vplyvu teploty na vtok $^{45}Ca^{2+}$ sme pozorovali analógiu s *T. viride* [2]. Vplyv pH prostredia na vtok $^{45}Ca^{2+}$ iónov do mycélia *A. niger* naznačuje, podobne ako aj v prípade *T. viride* [2], že protóny H^+ sú najväčšími inhibítormi transportu Ca^{2+}. Výsledok merania vplyvu koncentrácie extracelulárneho vápnika na vtok $^{45}Ca^{2+}$iónov do mycélia naznačuje, že transport prebieha cez viacero systémov, ktoré sa zatiaľ nepodarilo objasniť.

Úloha protonmotívnej sily (PMS) v transporte Ca^{2+} iónov v hubách sa dá očakávať z dôvodu neprítomnosti Na^+,K^+-ATPázu, ktorá by vytvárala gradienty Na^+ a K^+, ako je to v živočíšnych bunkách. Namiesto nej sa v cytoplazmatickej membráne vyskytuje H^+-ATPáza, ktorej aktivita je zdrojom energie pre všetky transportné procesy, ktoré sa uskutočňujú na cytoplazmatickej membráne [3]. Jej úloha sa však dá odhaliť len pomocou genetických experimentov (disrupcia *pma1* génu), keďže nie je známy žiaden účinný inhibítor tohto enzýmu. Preto sa jej úloha v transporte látok sa študuje nepriamo, pomocou odpojovačov.

Odpojovač TCS (3,3',4',5-tetrachlorosalicylanilid) vykazoval aktivačné účinky na vtok vápnika do mycélia, ak v prostredí bola nízka koncentrácia Ca^{2+} iónov, u vláknitej huby *A. niger* rovnako ako u *T. viride*. Pri vysokých koncentráciách Ca^{2+} iónov v prostredí u vláknitej huby *A. niger* sme zaznamenali inhibičné účinky na transport. Navyše sme zistili, že dĺžka inkubácie mycélia s odpojovačom pri nízkych koncentráciách Ca^{2+} iónov v prostredí zvyšuje transport Ca^{2+}. Sledovaním iných odpojovačov ako napr. mCCCP ([(3-chlorofenyl)hydrazóno]malónonitril) alebo PCP (2,3,4,5,6-pentachlorofenol) vykazovali u *A. niger* inhibičné alebo nejasné účinky na transport vápnika.

Záver

Meranie transportu $^{45}Ca^{2+}$ ukázalo, že k transportu dochádza v konídiách i v mycéliu a boli získané jeho základné charakteristiky (kinetika, závislosť na teplote, pH a na koncentrácii $^{45}Ca^{2+}$). Výsledky ukazujú, že transport $^{45}Ca^{2+}$ je pravdepodobne realizovaný viac ako jedným transportným systémom. Úloha protónmotívnej sily, ktorá bola študovaná pomocou účinku odpojovačov ostáva nejasná.

Literatúra

[1] Šimkovič, M. a spol.: Developmental Changes in the $^{45}Ca^{2+}$ Uptake by *Trichoderma viride* Mycelium, Folia Microbiologica, 42(2), 125-129, 1997

[2] Šimkovič, M. – Kryštofová, S. – Varečka, Ľ.: Ca^{2+} fluxes in developing *Trichoderma viride* mycelium, Canadian Journal of Microbiology, 46, 312-324, 2000

[3] Bowman, B. J. – Slayman, C. W.: Characterization of Plasma Membrane Adenosine Triphosphatase of *Neurospora crassa*, The Journal of Biological Chemistry, 252(10), 3357-3363, 1977

SYNTÉZA PROTEOLYTICKÝCH ENZÝMOV AKO ODPOVEĎ HUBY TRICHODERMA ATROVIRIDE NA SVETLO

Galádová, H., Maťaťa, M., Varečka, Ľ., Šimkovič, M.

Ústav biochémie a mikrobiológie, Fakulta chemickej a potravinárskej technológie, Slovenská Technická Univerzita, Radlinského 9, 81237 Bratislava

xgaladova@is.stuba.sk

Úvod

Vláknité huby z rodu *Trichoderma* patria medzi pôdne organizmy a sú bežnou súčasťou nášho prirodzeného prostredia. Najčastejšie kolonizujú korene rastlín, ale nájdeme ich aj na miestach bohatých na komplexný organický substrát, ako napríklad rozkladajúca sa drevná hmota a zvyšky rastlinných tiel. V priebehu evolúcie si kmene z rodu *Trichoderma* vytvorili účinný sekrečný systém, ktorý im umožňuje uvoľňovať do prostredia širokú skupinu metabolitov a hydroláz (celulázy, β-glukanázy, chitinázy, proteázy a iné) [1]. Vďaka nemu dokážu reagovať na zmeny prostredia, pomáha im napríklad pri získavaní živín, zaberaní nového prostredia a chráni ich pred účinkami mikrobiálnej konkurencie. Vysoká sekréčna kapacita kmeňov z rodu *Trichoderma* si našla svoje uplatnenie aj v praxi, je podstatou biologickej ochrany poľnohospodársky významných plodín [1] a biotechnologickej produkcie homo-/heterológnych bielkovín [2]. Uvoľňovanie hydroláz zohráva dôležitú úlohu pri špecifických interakciách húb s ďalšími organizmami, vrátane húb (mykoparazitizmus), rastlín (mycorrhiza) alebo živočíchov (dermatofytóza).

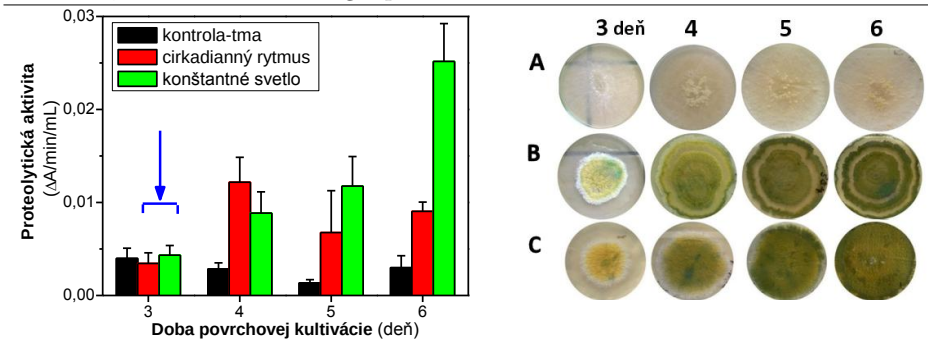
Výskum v našom laboratóriu ukázal, že *Trichoderma atroviride* po kontakte s bielkovinovým substrátom sekrétuje proteázy s charakteristickými molekulovými vlastnosťami a proteolytickým profilom [3,4]. Cieľom tejto práce bolo štúdium syntézy proteáz počas konidiácie indukovanej svetlom, porovnanie elektroforetického a proteolytického profilu myceliálnych homogenátov získaných za rôznych svetelných podmienok a analýza primárnej štruktúry svetlom indukovaných proteáz hmotnostnou spektrometriou.

Experimentálna časť

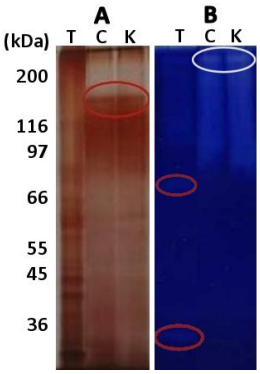
Na experimenty sa použila huba *Trichoderma atroviride* CCM F-534, pochádzajúca zo Zbierky mikroorganizmov Univerzity T.G.Masaryka (Brno, ČR), ktorá sa kultivovala na povrchu stuženého Czapek-Doxového média za rôznych svetelných podmienok. Narastené mycélium sa suspendovalo v homogenizačnom roztoku (0,7 M KCl a 40 mM Tris-HCl, pH 7,4) a dezintegrovalo mechanicky trepaním s balotinou (15 cyklov po 1 min s prestávkou na vychladenie) pri 4°C. Po odstránení bunkových zvyškov centrifugáciou sa enzýmová aktivita v homogenátoch stanovovala spektrofotometricky [3]. Elektroforetická analýza bielkovín sa urobila na poly-akrylamidovom géle, proteolytický profil homogenátov sa detegoval želatínovou zymografiou [3].

Výsledky a diskusia

Meranie proteolytickej aktivity (PA) v homogenátoch mycélia *T. atroviride* vyrasteného za rôznych svetelných podmienkach ukázalo, že svetlo má silný vplyv na syntézu a reguláciu proteáz u huby (Obr. 1). Kým PA sa v tmavej kultúry prakticky nemenila počas celého sledovaného kultivačného obdobia, prudký vzrast PA sa pozoroval za cirkadiánnych podmienok už deň od spustenia konidiácie. V priebehu konštantného osvetľovania mycélia, mal priebeh zvyšovania PA v závislosti od dĺžky kultivácie proporcionálny charakter s najvyšším nárastom na 6 deň.



Obr. 1. Závislosť proteolytickej aktivity od doby povrchovej kultivácie a od svetelného režimu indukovanej konidiácie u *T. atroviride*, povrchové kultúry použité na experiment sú zobrazené na pravej časti. Huba sa najprv 3 dni kultivovala v tme a potom sa exponovala na rôzne svetelné podmienky (znázornené modrou šípkou) s cieľom navodiť konidiáciu: tmavá kontrola (A), cirkadiánne podmienky (B) a konštantné svetlo (C). PA je vztiahnutá na 1 mililiter bezbunkového homogenátu.



Obr. 2. Elektroforetická (A) a zymografická (B) analýza homogenátov získaných zo vzdušného 4-dňového mycélia *T. atroviride* kultivovaného za nasledovných svetelných podmienok: T - tmavá kontrola, C - cirkadianný režim a K - konštantné osvetlenie. Na stanovenie sa nanášalo 10 µl homogenátov (~20 µg bielkovín). Bielkoviny boli po elektroforéze farbené striebrom (A), PA detekcia sa uskutočnila zymografiou s 0,2% želatínou a vizualizácia bielkovín s farbením s Commassie Brilliant Blue, odfarbené zóny predstavujú prítomnosť proteolytických enzýmov (B).

Elektroforetická analýza homogenátov huby kultivovanej za rôznych svetelných podmienok ukázala výrazné rozdiely v zastúpení bielkovín počas konidiácie indukovanej svetlom a v kontrolnom mycéliu, so zreteľne vysokým podielom vysokomolekulových bielkovín počas expozície na svetlo (Obr. 2A). Zymografia PA odhalila, že tvorba proteáz s vyššou molekulovou hmotnosťou (od 100 do 230 kDa) je charakteristická pre osvetlené kultúry, zatiaľ čo tmavá kontrola v tme viedla k tvorbe nízkomolekulových enzýmov (<36 kDa a 70 kDa) (Obr. 2B).

Záver

Naše pozorovania ukazujú, že konidiácia vyvolaná buď kultiváciou za cirkadiálnych podmienok alebo počas nepretržitej expozícii na svetlo vedie k zvýšenej tvorbe proteolytických enzýmov. Porovnanie elektroforeogramu a k nemu zodpovedajúcemu zymogramu myceliálnych homogenátov, z tmavého kontrolného mycélia a mycélia exponovaného na svetlo, naznačila signifikantné rozdiely v zastúpení proteáz, ktorých identitu sa snažíme analyzovať technikou hmotnostnej spektrometrie.

Poďakovanie

Táto práca bola podporená grantovou agentúrou APVV (APVV-0719-12).

Literatúra

[1] Chet, I.; Inbar, J. Appl Biochem Biotechnol. **1994**, 48, 37-43.
[2] Schuster, A.; Schmoll, M. Appl Microbiol Biotechnol. **2010**, 87, 787-799.

[3] Šimkovič, M.; Gdovinová, A.; Zemková, Z.; Varečka, Ľ. Antonie Van Leeuwenhoek **2012**, 101, 253-265.
[4] Maťaťa, M.; Cibulová, A.; Varečka, Ľ.; Šimkovič, M. Chemical Paper **2016**, 70, 1039-1048.

ANALÝZA PROTEÍNOV A VLASTNOSTI BIPARTITNÝCH GRAFOV

Júlia Kožíková

Fakulta chemickej a potravinárskej technológie, Slovenská technická univerzita v Bratislave, Radlinského 9, 812 37 Bratislava

julia.kozikova@gmail.com

Úvod

DNA (deoxyribonukleová kyselina) je nositeľom genetickej informácie bunky, riadi rast, delenie a regeneráciu bunky. Primárna štruktúra DNA určuje poradie amínokyselín v proteínoch. Genetické poruchy v živých organizmoch spôsobujú chybnú sekvenciu amínokyselín v preteínoch. Cieľom výskumu (napr. [5]) bolo analyzovať jednotlivé proteíny a ich poradie, a to pomocou dominujúcej množiny bipartitných grafov. Hlavným výsledkom článku je výpočet dolného odhadu veľkosti dominujúcej množiny pre bipartitné grafy s bezškálovým rozdelením stupňov vrcholov.

Teoretické východiská a predpoklady

Proteomika je vedecká disciplína, ktorá určuje všetky proteíny exprimované v bunke alebo v tkanive a snaží sa určiť ich identitu, kvantitu, štruktúru, biochemické a bunkové funkcie všetkých bielkovín v organizme a skúmať, ako sa tieto vlastnosti menia v čase, priestore alebo v závislosti od fyziologického stavu. Proteíny charakterizujeme ako prírodné makromolekulové látky tvorené z viac ako 100 amínokyselín, ktoré sú navzájom pospájané polypeptidovou väzbou. Relatívne krátke reťazce tvorené 50-timi (max 100) amínokyselinami pospájané taktiež polypeptidovou väzbou označujeme ako peptidy.

Samotný proces bioinformatiky, charakteristický pre proteomiku [4], spočíva v tom, že sa identifikuje peptid. Tento proces sa zvyčajne vykonáva pomocou vyhľadávačov, ktoré vymenujú peptidy z databázy proteínových sekvencií [4]. Zostava proteínov zohráva rozhodujúcu úlohu pri identifikácii peptidov. Keďže každý peptid je špecifický pre určitý proteín, modelovanie vzťahov medzi proteínmi a peptidmi reprezentuje bipartitný graf. Je to graf, ktorého vrcholovú množinu možno rozdeliť na dve disjunktné podmnožiny tak, že každá hrana spája jeden vrchol z jednej bipartície s vrcholom z druhej bipartície. V tomto prípade proteíny tvoria vrcholy jednej bipartície, peptidy druhej bipartície a väzby medzi nimi predstavujú hrany bipartitného grafu. Podmnožina vrcholov $D \subseteq V$, v ktorej každý vrchol, ktorý nepatrí do D, je susedný aspoň s jedným vrcholom z D, sa nazýva dominujúca množina [1]. Analýza proteínov metódou založenej na dominujúcich množinách v bipartitných grafoch je uvedená v článku [5]. V metóde je použitý heuristický algoritmus, ktorý pozostáva zo štyroch fáz: inicializácia, kolaps, separácia a redukcia.

V tomto odseku sú uvedené predpoklady analytického výpočtu. V súlade s [5] uvažujeme, že sieť medzi proteínmi a peptidmi je modelovaná bipartitným grafom G=(U,V,E), kde U, V sú navzájom disjunktné množiny vrcholov a E je množina hrán, pričom jeden vrchol každej hrany je prvkom U a druhý vrchol prvkom V. Veľkosť U je daná prirodzeným číslom n (bez ujmy na všeobecnosti platí rovnaký predpoklad aj pre množinu V). Počet vrcholov, ktoré sú spojené hranami s konkrétnym vrcholom $u \in U$, nazývame stupeň u (resp. konektivita u). Počet vrcholov stupňa i je označený symbolom p(i). Rozdelenie hrán medzi množinami U a V spĺňa kritérium bezškálového rozdelenia stupňov [3], t.j. počet vrcholov stupňa k je vyjadrený vzťahom

$$p(k) \cong c * k^{-\gamma},$$

kde c je konštanta bezškálového rozdelenia, γ je škálovací exponent a platí, že $\gamma > 1$, a k=1,2,3,... Symbolom Δ budeme označovať maximálny stupeň vrchola. V bezškálových sieťach platí, že maximálny stupeň môže byť relatívne veľký, presnejšie jeho veľkosť sa často vyjadruje rastúcou funkciou od n, čo znamená, že platí:

$$\lim_{n\to\infty} \Delta^{-\varepsilon} = 0\,, \qquad \varepsilon > 0.$$

Výsledky

Výpočet je založený na metóde nájdenia hraničného stupňa *x* [2, 3] tak, aby platilo

$$MAX_x \left\{ \int_x^{\Delta} c * (k * k^{-\gamma}) dk \geq n \right\}.$$

Vypočítané x je dosadené do vzťahu

$$\int_x^{\Delta} c * (k^{-\gamma}) dk.$$

Ak veľkosť dominujúcej množiny v jednej bipartícii grafu G=(U,V,E) označíme |DM|, tak pre dolný odhad existujú dva prípady.

1. Ak $1 < \gamma < 2$, tak $\quad |DM| \geq \frac{c}{\gamma - 1} * \left[-\Delta^{2-\gamma} + \frac{n}{c}(2-\gamma) \right]^{\frac{1-\gamma}{2-\gamma}}.$

2. Ak $\gamma > 2$, tak $\quad |DM| \geq c^{\frac{1}{2-\gamma}} * \frac{[\, n(2-\gamma)\,]^{\frac{1-\gamma}{2-\gamma}}}{1-\gamma}.$

Záver

V práci je zdola odhadnutá veľkosť dominujúcej množiny pre bezškálové bipartitné grafy. Táto úloha je motivovaná analýzou proteínov v proteomike. Z výsledkov vyplýva, že rast veľkosti dominujúcej množiny je daný multiplikatívnym faktorom (2- γ) a exponentom v tvare (1- γ)/(2- γ). Uvedený vzťah vyjadruje skutočnosť, že medzi škálovacím exponentom a veľkosťou dominujúcej množiny je priama úmernosť. Tento poznatok má vplyv na zložitosť algoritmu z článku [5], v takom zmysle, že pre nižší bezškálový exponent je algoritmus efektívnejší.

Literatúra

[1] Haynes, T.W., Hedetniemi, S.T., Slater, P.J.: Fundamentals of Domination in Graphs, Marcel Dekker, Inc., New York **1998**

[2] Nacher, J.C., Akutsu, T.: Minimum dominating set-based methods for analyzing biological networks, Methods **2016**, 102, 57-63

[3] Nacher, J.C., Akutsu, T.: Dominating scale-free networks with variable scaling exponent: heterogeneous networks are not difficult to control, New Journal of Physics **2012**, 14, 073005

[4] Nosek, J. a kol.: Genomika, CreateSpace, Leipzig **2013**

[5] Zhang, B., Chambers, M.C., Tabb, D.L.:
Proteomic Parsimony through Bipartite Graph Analysis Improves Accuracy and Transparency, Journal of Proteome Research **2007**, 6(9), 3549-3557

SEKUNDÁRNY METABOLIZMUS VLÁKNITÝCH HÚB RODU *TRICHODERMA*

Bc. Ján Víglaš

Fakulta chemickej a potravinárskej technológie STU v Bratislave, Radlinského 9, 812 37 Bratislava, Slovenská republika

viglas.jan@centrum.sk

Sekundárny metabolizmus predstavuje časť metabolických dráh, ktorých produkty nie sú pre rast organizmu nevyhnutné, ale môžu mu pomôcť prosperovať v prostredí. Vláknité huby sú bohatými producentmi rôznych sekundárnych metabolitov. Na základe štruktúry ich môžeme rozdeliť na neribozomálne peptidy, polyketidy a terpény. Antrachinónové pigmenty zaraďujeme medzi polyketidy. *Trichoderma* sp. (teleomorfa *Hypocrea* sp.) je vláknitá huba, ktorú môžeme nájsť v mnohých ekosystémoch. Postačujúce poznatky o sekundárnom metabolizme máme len pri niektorých druhoch, hlavne u *Trichoderma reesie*, *Trichoderma virens* a *Trichoderma atroviride*, ktorých genómy boli osekvenované (Kubicek et al., 2011). Vieme, že gény pre sekundárny metabolizmus sa vyskytujú v klastroch.

V tejto práci sa zaoberáme sekundárnym metabolizmom hnedého mutanta *Trichoderma viride* F-742. Sústredili sme sa na metabolity produkované do živného média a metabolity viazané na konídie, ktoré sme izolovali a následne delili pomocou tenkovrstvovej chromatografie (TLC). Taktiež sme určovali prípadnú antifungálnu aktivitu sekundárnych metabolitov hnedého mutanta voči vybraným kvasinkám (*Candida albicans*, *Candida parapsilosis*, *Saccharomyces cerevisiae*) a fytopatogénnym vláknitým hubám (*Alternaria alternata*, *Fusarium culmorum*, *Botrytis cinerea*).

Na základe našich výsledkov TLC môžeme konštatovať, že sme vyizolovali zmes metabolitov. Jednou zložkou z nich boli antrachinónové pigmenty. Sumu metabolitov sme použili na sledovanie antifungálnej aktivity. Zistili sme inhibičný účinok na kvasinky spôsobujúce klinicky významné infekcie. Rast *C. albicans* bol inhibovaný na 80 % pri koncentrácii extraktu celkových metabolitov (z mycélia + živného média) 440 µg/ml. MIC 80 *C. parapsilosis* bola zaznamenaná v prítomnosti extraktu metabolitov viazaných na konídie o koncentrácii 680 µg/ml. Metabolity tiež inhibovali vznik biofilmu *C. albicans*. Pri koncentrácii celkových metabolitov 440 µg/ml bola intenzita tvorby biofilmu stredná, pričom v kontrole sa biofilm tvoril intenzitou, ktorá sa hodnotila ako veľmi silná. Antrachinónový pigment (označovaný tiež ako „metabolit C“) neovplyvnil tvorbu biofilmu. Inhibícia rastu vláknitých húb sa nezaznamenala.

Kľúčové slová
Trichoderma viride; hnedý mutant; sekundárny metabolizmus; antifungálna aktivita

Literatúra

[1] Kubicek, C.P.; Herrera-Estrella, A.; Seidl-Seiboth, V. et al., Comparative genome sequence analysis undercodes mycoparasitism as the ancestral life style of *Trichoderma*, Genome Biology **2011**, 12, R40

REZISTENCIA VLÁKNITÝCH HÚB VOČI ANTIFUNGÁLNYM ZLÚČENINÁM

Bc. Lenka Jelínková

Ústav biochémie a mikrobiológie FCHPT STU, Radlinského 9, 812 37 Bratislava

lenka.jelinkova.93@gmail.com

V posledných rokoch je pozorovaný nárast rezistencie voči antifungálnym zlúčeninám, pričom kvôli podobnosti buniek makroorganizmov a mikroorganizmov je ťažké nájsť špecifické miesto účinku pre mikroorganizmy. K rezistencii fungálnych patogénov voči antifungálnym zlúčeninám prispieva okrem iného aj transkripčná aktivácia génov, ktoré kódujú efluxné pumpy. To vedie k zníženiu akumulácie antifungálnych zlúčenín vo vnútri bunky. V genóme *Trichoderma atroviride* sa nachádza 8 ABC transportérov s výrazným stupňom homológie s PDR5 a PDR12 (*pleiotropic drug resistance*) transportérmi *Saccharomyces cerevisiae*. Funkcia skúmaného ABC transportéra Taabc4 *Trichoderma atroviride* je zatiaľ neznáma. Jednou z možností štúdia je sledovať jeho úlohu pomocou metódy reverznej genetiky, teda disrupciou. Konštrukt na disrupciu génu ABC transportéra *Taabc4* vláknitej huby *Trichoderma atroviride* bol pripravený metódou klonovania *in vivo* v kvasinkách a overený reštrikčnou a sekvenčnou analýzou. Zhoda s predpokladanou sekvenciou bola 89%. Pripravený konštrukt na disrupciu génu *Taabc4 Trichoderma atroviride* je možné použiť na transformáciu tejto modelovej vláknitej huby a na základe fenotypovej zmeny vytvoreného delečného mutanta *Trichoderma atroviride* Δ*Taabc4* možno študovať skutočnú funkciu ABC transportéra.

ADAPTOVANIE SA *TRICHODERMA ATROVIRIDE* NA OLIGOTROFNÉ PODMIENKY A ZÍSKANIE JEJ METABOLÓMU

Bc. Michaela Dzidová

Slovenská technická univerzita v Bratislave, Fakulta chemickej a potravinárskej technológie, Radlinského 9, 812 37 Bratislava 1

dzidova.m@gmail.com

Úvod

Mikroorganizmy majú pozoruhodný potenciál prispôsobiť sa voči zmenám vo svojom okolí. Veľmi častým prípadom je vystavenie extrémnym podmienkam, ako je úbytok živín v ich okolí [1]. Schoposť prispôsobiť sa nedostatku potrebných živín je známa ako oligotrofia [2]. Projekt je zameraný na zisťovanie zmien v rastových a morfologických vlastnostiach mycélia vláknitej huby *Trichoderma atroviride* kultivovanej pri znížených koncentráciách nutrientov, ako aj na zmeranie zmien jej metabolómu za týchto podmienok.

Experimentálna časť

Kultivácia vláknitej huby T. atroviride sa uskutočnila na Cz-D médiu s 0,5 % kvasničným autolyzátom. Oligotrofné media boli riedené 2,4,8 a 16-krát. Vyrastené konídie sa preočkovali na rovnako riedené médiá (adaptácia na oligotrofiu). Na tuhej pôde bola meraná rýchlosť rastu meraním priemeru konídií. Submerznou kultiváciou sa pripravilo mycélium, ktoré bolo následne izolované filtráciou. Odvážené množstvo sušeného mycélia sa extrahovalo 50% ným metanolom. Po odparení rozpúšťadla sa vzorky rozpustili v D_2O a použili na meranie metabolómu 1H-NMR spektroskopiou. V získaných extraktoch médií po submerznej kultivácii bola nameraná koncentrácia organických kyselín HPLC metódou. Sledovala sa aj prispôsobivosť huby v prostredí, v ktorom jedna z nutričných látok bola kompenzovaná.

Výsledky a diskusia

Experiment, pri ktorom sa sledoval rast a charakter mycélia trval dva týždne. V pravidelných intervaloch bol meraný priemer kolónií a pozorovaný aj makrovzhľad mycélia. Z vyhodnotených pozorovaní sa zostavili jednotlivé grafické zobrazenia rastových kriviek oboch prebehnutých experimentov za oligotrofných podmienok.

Meraním rýchlosti rastu na CzD pôde sa ukázalo, že pri nariedení média sa urýchľuje radiálny rast. Z vyhodnotenia pozorovaní submerznej kultivácie sa zistilo, že s vyšším riedením dochádza ku zjavnému zníženiu hmotnosti narasteného mycélia. Zmenil sa aj charakter mycélia, ktoré bolo jemné a radiálne orientované. S narastajúcim riedením média dochádzalo ku zrýchleniu spustenia konidiácie. Zmena charakteru mycélia by sa dala chápať ako dôsledok zmeny chovania sa huby, resp., zmeny stratégie vyhľadávania živín v danom prostredí.

Koncentrácia metabolitov v mycéliu T. atroviride sa merala pomocou ^{1}H-NMR spektroskopie. Po vyhodnotení sa získalo zloženie a štruktúra metabolitov *T. atroviride.* Identifikovalo sa približne 30 látok, ktoré sa nachádzali v referenčnej databáze. Z grafických závislostí bolo očividné, že koncentrácie väčšiny zlúčenín, vrátane aminokyselín, klesajú tým viac,

čím sa médium zrieďuje. K nárastu došlo len u mliečnanu a arginínu. Výsledky ukazujú, že vláknité huby sa prispôsobujú chudobnejšiemu médiu zmenou rastu a tomu zodpovedajú aj koncentrácie metabolitov. Zvýšená koncentrácia mliečnanu by mohla zodpovedať zvýšenému využitiu glykolytickej dráhy v oligotrofných podmienkach. Nárast koncentrácie arginínu zatiaľ vysvetliť nevieme.

Pri extrakcii metabolitov zo zriedených médií sa získal zakalený extrakt. Tento zákal sa dal odstrániť odstredením. Sediment bol sčasti rozpustný v roztoku 0,1% SDS a meranie UV-spektra ukázalo absorpčný pás v oblasti 260 i 280 nm. Elektroforéza v polyakrylamidovom géle ukázala prítomnosť dvoch majoritných pásov bielkovín v sedimente, ktorých identita je zatiaľ neznáma.

Uskutočnený experiment, pri ktorom jedna zo zložiek média bola zvýšená oproti pôvodnému zloženiu ukázal, že len zdroj uhlíka (sacharóza, kvasničný autolyzát) je limitujúci pre rast huby. Zdá sa, že v prípade ostatných živín existujú dostatočné rezervy pre rast, ktoré sa nachádzajú v konídiách.

Záver

Projekt sa zameriaval na adaptáciu *T.atroviride* v prostredí s nedostatočným pomerom živín. Pozorovaním sa zistilo, že sa dokáže vysporiadať so zníženým príjmom zdrojov ako sú uhlík, dusík, kyslík a stopové prvky. Tie sú dôležitými faktormi pre rast a konidiáciu. Počas oboch časovo nezávislých experimentov sa ukázalo, že s narastajúcim riedením živín v médiu sa rýchlosť rastu mycélia zvyšuje a spustí sa aj konidiácia. Meraním ^{1}H-NMR spektier sa vyhodnotila štruktúra a koncentrácia približne 30 zlúčenín. Namerané koncentrácie takmer všetkých metabolitov klesali pri kultivácii huby v oligotrofných podmienkach. Naopak, v prípade mliečnanu bol pozorovaný nárast koncentrácie s narastajúcim riedením.

Literatúra

[1] Hudecová, D. – Šimkovič, M.: Mikrobiológia, STU, Bratislava, 263 s, 2009

[2] Wainwright, M. : Oligotrophic growth of fungi- stress or natural state. In: Stress Tolerance of Fungi (Jennings, D.H., Ed.), p 127-144. Marcel Decker, New York, 1993

ZMENY METABOLÓMU ZA PODMIENOK VEDÚCICH K BUNKOVEJ SMRTI VLÁKNITÝCH HÚB

Bc. Zuzana Vrtíková

Oddelenie biochémie a mikrobiológie, Slovenská technická univerzita, Radlinského 9, 81237 Bratislava

zuzana.vrtikova@centrum.sk

Úvod

Existujú štúdie naznačujúce schopnosť prežívania niektorých húb v extrémnych podmienkach prekvapivo dlhý čas. Práve tieto štúdie boli námetom k vytvoreniu práce zaoberajúcej sa podrobnejšou analýzou metabolických zmien viazaných s procesmi vedúcimi k bunkovej smrti. Jej účelom je sledovať pokles viability prostredníctvom rôznych vonkajších vplyvov, ako zvýšenie teploty, vplyv anaeróbneho prostredia alebo dlhodobá desikácia a následné stanovenie metabolómu po dosihnutí viability blízkej nulovým hodnotám. Ako modelový organizmus bola použitá vláknitá huba *Trichoderma atroviride*. Metabolómy konídií boli merané pomocou ^{1}H-NMR spektroskopie.

Experimentálna časť

Kultivácia huby

Modelový kmeň vláknitých húb sme naočkovali na stužené médium PDA (4,2 g práškového PDA, 0,5 g agaru a 100 ml destilovanej vody; do médií určených na meranie viability konídií sme pridali Triton X-100 vo výslednej koncentrácii 0,05 %) prostredníctvom sterilnej ihly a staticky kultivovali po dobu 7 dní pri teplote približne 25 °C za prístupu nepriameho svetla. Následne sme sledovali vplyv vonkajších faktorov vedúcich k bunkovej smrti vláknitých húb.

Vplyv vonkajších podmienok

Vplyv desikácie

Proces postupnej desikácie prebiehal ponechaním vláknitej huby v laboratórnych podmienkach po dobu 8 mesiacov.

Vplyv zvýšenej teploty

Do 2 ml skúmaviek sme si pripravili konidiálne suspenzie o koncentrácii 500 buniek/ml. Skúmavky sme postupne vkladali do termostatu pri teplotách 25°C, 45°C, 55°C a 65°C. Vzorky sme odoberali v časových intervaloch 0, 20, 30 a 40 min. Po odobratí z termostatu sme merali viabilitu buniek.

Vplyv anaeróbneho prostredia

Petriho misky s nakultivovanými hubami *Trichoderma atroviride* sme v 7-dňových intervaloch vkladali do anaeróbneho boxu a taktiež v 7-dňových intervaloch sme z nich odoberali vzorky a stanovovali ich viabilitu.

Vplyv pH

Do 2 ml skúmaviek sme si pripravili konidiálne suspenzie, ktorých hodnotu pH sme pomocou roztokov KOH (resp. HCl) upravili na hodnotu 12 (resp.2). Po uplynutí časových intervalov 3, 10, 20 a 50 minút sme takto pripravené roztoky neutralizovali, doplnili na vhodnú koncentráciu vodou a zmerali ich viabilitu.

Meranie viability

Vláknité huby sme rozsuspendovali v destilovanej vode s prídavkom detergentu TWEEN 80 (0,1 ml/100 ml vody) a pomocou Bürkerovej komôrky stanovili koncentráciu buniek konidiálnej suspenzie. Vhodne nariedenú suspenziu (0,2 mL) sme naniesli na PM so živným médiom a rozotreli stanovený počet konídií (100-1000 konídií na misku). Kultivácia prebiehala pri teplote cca 25 °C až pokiaľ nebolo možné určiť počet narastených kolónií. Výslednú viabilitu sme vyhodnocovali percentuálne.

Meranie metabolómu

Z konidiálnej suspenzie (koncentrácia približne 10^8-10^9 konídií/1ml) sme vyextrahovali metabolity pomocou 50 %-ného metanolu. Takto získané vzorky sme odvážili a rozpustili v minimálnom objeme deuterovanej vody. Ako štandard pri meraní ^{1}H-NMR spektier sme použili TSP (trimetylsilylpropiónovú kyselinu). Meranie vzorky sme uskutočnili pri 600 MHz a získané spektrá vyhodnotili v programe Chenomix 4.6.

Výsledky a diskusia

V prvom štádiu práce sme pozorovali pokles viability vláknitej huby vplyvom rôznych vonkajších podmienok. Stanovili sme si hranice prežívania húb v týchto podmienkach, čo bolo dôležitým východiskovým parametrom pri ďalšom postupe. Po dosiahnutí viability blízkej nule sme stanovovali metabolóm, ktorý sa mierne líšil v závislosti od spôsobu bunkovej smrti konídií oproti referenčným hodnotám získaným z viabilných nenaklíčených konídií. Zaznamenali sme predovšetkým zmeny koncentrácií aminokyselín, ktorých hodnoty dramaticky klesli pri usmrtení konídií vysušením, okrem alifatických aminokyselín a treonínu. Pri usmrtení konídií zvýšenou teplotou boli pozorované skôr zvýšené koncentrácie aminokyselín. Naopak bunková smrť navodená anaeróbnym prostredím nespôsobovala uniformné zmeny v koncentráciách aminokyselín. Boli pozorované aj zmeny v koncentráciách osmolytov a karboxylových kyselín, ale odpovede buniek na jednotlivé smrtiace stimuly neboli jednotné a je potrebné ich posudzovať individuálne. Výsledky experimentov, pri ktorých boli smrtiacim stimulom zmeny pH, sú v procese vyhodnocovania.

Našou ďalšou snahou bolo podporiť rezistenciu vláknitej huby voči použitým vonkajším vplyvom metódou selekcie prežívajúcich konídií. Doteraz sa nám nepodarilo preukázať, že by v rámci tohto procesu sa získali organizmy odolnejšie voči smrtiacemu podnetu.

Záver

V pokusoch sme pozorovali pokles viability huby *Trichoderma atroviride* vplyvom rôznych vonkajších (smrtiacich) vplyvov. Zmeny v metabolóme sprevádzajúce bunkovú smrť konídií neboli jednotné pre všetky typy smrtiacich stimulov, čo naznačuje existenciu viacerých mechanizmov bunkovej smrti, resp. ich dôsledkov na metabolóm.

Mikrobiologické aspekty v potravinárstve

VYUŽITIE NÍZKOTEPLOTNEJ PLAZMY NA REDUKCIU BAKTERIÁLNEJ MIKROFLÓRY ČIERNEHO KORENIA

Noémi Halászová[a], Silvia Mošovská[a],

[a]***Oddelenie výživy a hodnotenie kvality potravín, FCHPT STU, Radlinského 9, 81237 Bratislava***

noemihalaszova@gmail.com

Úvod:

Koreniny sa prevažne využívajú s cieľom vylepšiť chuť, arómu a na predlžovanie trvanlivosti potravín ako i medicínske a kozmetické účely (Schweigert et al., 2007). Na celom svete najznámejším a najrozšírenejším korením je čierne korenie, ktoré z mikrobiologického hľadiska môže obsahovať veľké počty životaschopných mikroorganizmov, medzi ktoré patria aj patogénne baktérie, zahrňujúce napr. rod *Salmonella, Escherichia* alebo *Bacillus cereus* (McKee, 1995; Hertwig et al., 2015). Ku ich kontaminácii môže dôjsť počas zberu, sušenia ako i pestovania korenín v kontaminovanej pôde (Atungulu a Pan, 2012). V súčasnosti sú známe viaceré postupy na dekontamináciu mikroorganizmov na povrchu korenín. Medzi najčastejšie patrí fumigácia etylén oxidom, gama žiarenie a para. Avšak etylén oxid môže viesť k tvorbe karcinogénnych medziproduktov a jeho použitie je v EÚ zakázané. Gama žiarenie je síce účinné ale na druhej strane spotrebiteľmi málo akceptované. Najčastejšie používanou technológiou na dekontamináciu korenín je para. Jej veľká nevýhoda je nízky inhibičný efekt a môže spôsobiť zmeny v aróme (Hertwig a kol., 2015). Z tohto dôvodu sa začali hľadať alternatívne metódy zníženia počtu mikroorganizmov, jedným z ktorých je aj použitie nízkoteplotnej plazmy. Plazma je to čiastočne alebo úplne ionizovaný plyn Môže byť generovaná za nízkotlakových podmienok a modifikuje sa len povrch ošetrenej látky bez zmeny vnútorných vlastností (Sturrock 1994).

Experimentálna časť:

Cieľom práce bolo stanovenie devitalizačného účinku nízkoteplotnej plazmy na dekontamináciu čierneho korenia. Ako modelové baktérie boli použité bakteriálne kmene *Escherichia coli* CCM 3988, *Bacillus subtilis* CCM 1999 a *Salmonella enterica* CCM 4420. Keďže značnú časť nežiaducich mikroorganizmov tvoria spórotvorné baktérie, sa taktiež sledovala schopnosť plazmy inaktivovať spóry *B. subtilis.* Účinok nízkoteplotnej plazmy na inhibíciu modelových mikroorganizmov bol sledovaný zrieďovacou kultivačnou metódou. Plazma bola aplikovaná v časových intervaloch 1 až 5 minút.

Výsledky a diskusia:

Pokles kolóniotvorných jednotiek u všetkých sledovaných bakteriálnych kmeňov na povrchu čierneho korenia bol zaznamenaný už po prvej minúte aplikácie plazmy. Avšak úplná inhibícia baktérii bola pozorovaná po dobe plazmovania 5 minút. V prípade *B. subtilis* bola zaznamenaná určitá rezistencia buniek voči pôsobeniu plazmy a to od 2. minúty. V 5. minúte sa znížil počet kolónii z počiatočného počtu $2{,}3.10^6$ KTJ/g korenia na 2.10^1 KTJ/g. Výsledky rezistencie sa potvrdili aj v prípade spór *B. subtilis*.

Záver:

Cieľom práce bolo stanovenie antimikrobiálneho účinku nízkoteplotnej plazmy na rast vybraných bakteriálnych kmeňov na povrchu korenia. Experimentálne výsledky naznačili potenciál danej technológie na dekontamináciu suchých a teplotne citlivých potravinárskych produktov, ako je čierne korenie. Avšak sú potrebné ďalšie stanovenia týkajúce sa lepšieho pochopenia vzťahov plazma-produkt.

Poďakovanie: *Práca bola podporená grantom VEGA MŠ SR a SAV pre projekt č. 1/0904/14.*

Literatúra:

Atungulu, G.G., Pan, Z.,. Microbial decontamination of nuts and spices, in: Demirci, A., Ngadi, M.O. (Eds.), Microbial Decontamination in the Food Industry. A volume in Woodhead Publishing Series in Food Science, Technology and Nutrition, 2012, str. 125-162.

Hertwig, Ch., Reineke, K., Ehlbeck, J., Knorr, D., Schlüter, O. Decontamination of whole black pepper using different cold atmospheric pressure plasma applications. Food Control 55, 2015, str. 221-229.

McKee, L.H. Microbial Contamination of Spices and Herbs: A Review. Lebensmittel-Wiesenschaft & Technologie 28, 1995, str. 1-11.

Sturrock, P.A. Plasma Physics: An Introduction to the Theory of Astrophysical, Geophysical & Laboratory Plasmas. The Press Syndicate of the University of Cambridge, Cambridge, 1994, str. 337, ISBN 978-0-521-44810-9.

Schweiggert, U., Carle, R., Schiebr, A. Conventional and alternative processes for spice production – a review. Trends in Food Science and Technology 18, 2007, str. 260-268.

DYNAMIKA RASTU *LACTOBACILLUS PLANTARUM* V ZÁVISLOSTI OD KULTIVAČNEJ TEPLOTY

Spodniaková S., Matejčeková Z., Liptáková D., Valík Ľ.

Oddelenie výživy a hodnotenia kvality potravín, Ústav potravinárstva a výživy, Fakulta chemickej a potravinárskej technológie, Slovenská technická univerzita v Bratislave, Radlinského 9, 812 37 Bratislava

SabinkaSpodniakova@gmail.com

Úvod

Zo všetkých zástupcov patriacich do rodu *Lactobacillus* je *Lb. plantarum* jedným z najviac preštudovaných a pochopených druhov z hľadiska fyziologických, genetických a ekologických zákonitostí. Je opísaný ako nesporulujúca, grampozitívna palička so zahnutým koncom vyskytujúca sa jednotlivo, v pároch alebo v krátkych retiazkach. Je mikroaerofilný, pričom pre svoj rast nevyžaduje prítomnosť kyslíka (Daeschel a Nes, 1995). V potravinárskom priemysle sú kmene *Lb. plantarum* početne využívané pri spracovaní potravín, ako sú napríklad kyslá kapusta, trvanlivá saláma, zelené olivy a syry (Batt, 2014). Viaceré štúdie poukazujú na fakt, že fermentácia s využitím kmeňa *Lactobacillus plantarum,* je najbezpečnejšia cesta konzervácie potravín (Adeyemo a Onilude, 2013). Vďaka jeho pozitívnemu pôsobeniu na zdravie človeka má taktiež veľa aplikácií vo farmaceutickom priemysle (Arasu a kol., 2015).

Experimentálna časť

Dynamika rastu izolátu *Lb. plantarum* v závislosti od teploty bola sledovaná v UHT mlieku s obsahom tuku 1,5 $g.l^{-1}$ pri teplotách 8, 12, 15, 18, 21, 25, 30, 37 a 40 °C. Základná suspenzia *Lb. plantarum* bola pripravená nainokulovaním 9 ml sterilného MRS bujónu 200 µl čistej kultúry uchovávanej pri teplote 6 ±0,5 °C s následnou inkubáciou pri 37 ±0,5 °C (5% CO_2 v atmosfére). Získaná 24 hodinová kultúra bola nariedená na počiatočnú koncentráciu 3 log poriadky. Celkové počty *Lb. plantarum* v modelovom prostredí UHT mlieka boli stanovené zrieďovacou kultivačnou metódou na MRS agare v pravidelných časových intervaloch. Petriho misky boli uchovávané pri teplote 37 ±0,5 °C (5 % CO_2) po dobu 48 hodín. Namerané údaje v závislosti od času inkubácie boli vyhodnotené pomocou Baranyiho D-modelu (Baranyi a kol., 1993). Zo získaných rastových čiar boli vypočítané príslušné rastové parametre (trvanie lag-fázy, rastová rýchlosť) a tie boli následne podrobené sekundárnej fáze matematického modelovania.

Výsledky a diskusia

Rastové rýchlosti pri jednotlivých kultivačných teplotách stúpali až po teplotu 37 °C, kedy pozorovaný kmeň dosiahol najvyššiu rastovú rýchlosť (0,3337 log $KTJ.ml^{-1}.h^{-1}$). Následne pri teplote 40 °C rastová rýchlosť poklesla o 71 % (0,0966 log $KTJ.ml^{-1}.h^{-1}$). Najnižšia rýchlosť rastu (0,0021 log $KTJ.ml^{-1}.h^{-1}$) bola zaznamenaná pri teplote 8 °C.

Údaje získané z rastových čiar boli v sekundárnej fáze matematického modelovania vyhodnotené pomocou Ratkowskeho modelu: $\sqrt{Gr} = 0{,}028 \times T + 0{,}0081$ ($R^2 = 0{,}9778$). Závislosť prirodzeného logaritmu dĺžky lag-fázy *Lb. plantarum* od teploty vyjadruje polynomická rovnica druhého poriadku podľa Daveya: $\ln \lambda = 268{,}6 / T^2 + 31{,}3 / T - 0{,}5114$ ($R^2 = 0{,}9442$) (Valík, 1997).

Hodnoty pH sa počas rastu a rozmnožovania *Lb. plantarum* výrazne nemenili, pričom dôvodom môže byť neschopnosť utilizácie laktózy sledovaným izolátom, resp. neschopnosť konvertovať kyselinu pyrohroznovú na kyselinu mliečnu rýchlosťou, akou prebieha glykolýza, a preto je kyselina pyrohroznová pravdepodobne odbúravaná na iné metabolity (acetoín, diacetyl) (Jyoti a kol., 2004).

Záver

Z uskutočnených experimentov vyplýva, že z počiatočných koncentrácií 10^3 KTJ.ml^{-1} dokázal *Lb. plantarum* vzrásť až na počty 10^7 KTJ.ml^{-1} v stacionárnej fáze. Výnimky nastali pri hraničných teplotách 8 a 40 °C, kedy pri teplote 8 °C počty nepresiahli 10^3 KTJ.ml^{-1} a pri 40 °C dosiahli o rád nižšiu hodnotu. Počas jednotlivých experimetnov neboli zaznamenané výraznejšie zmeny aktívnej kyslosti. Pomocou CTMI modelu boli stanovené kardinálne hodnoty (T_{opt}= 34,7 °C, T_{min}= 7,8 °C, T_{max}= 41,1 °C).

Poďakovanie

Autori ďakujú STU za finančnú podporu v rámci Grantovej schémy na podporu mladých výskumníkov podľa zmluvy 1617/16 a APVV-15-0006.

Literatúra

Adeyemo, S. M.; Onilude, A. A. Niger. Food J. **2013**, 31, 84-90.

Arasu, M. V.; Al-Dhabi, N. A.; Ilavenil, S.; Choi, K. C.; Srigopalram, S. Saudi. J. Biol. Sci. **2015**, 23, 6-10.

Baranyi, J.; Roberts, T. A.; McClure, P. Food Microbiol. **1993**, 10, 43-59.

Batt, C.A. Encyclopedia of food microbiology 1, **2014**, 22, 308.

Daeschel, M. A.; Nes, I. F. Food Biotechnology: Microorganisms **1995**, 721-745.

Joyti, B.D.; Suresh, A. K.; Venkatesh, K. V. Microbiol. Res. **2004**, 159, 35-42.

Valík, Ľ. Bull. Potravin. Vysk. **1997**, 36, 225-256.

ANALÝZA DYNAMIKY RASTU DRUHU *FUSARIUM OXYSPORUM* V ZÁVISLOSTI OD MENIACEJ SA AKTIVITY VODY

Molnárová Mária, Koňuchová Martina, Liptáková Denisa

Oddelenie výživy a hodnotenia kvality potravín, Ústav potravinárstva a výživy, Fakulta chemickej a potravinárskej technológie, Slovenská technická univerzita v Bratislave, Radlinského 9, 812 38 Bratislava

xmolnarovam2@stuba.sk

Úvod

Pri výrobe bezpečných a kvalitných potravín je dôležité poznať rastový potenciál kontaminujúcej mikrobioty. Druh *Fusarium oxysporum* je všadeprítomná askomycétna vláknitá huba, ktorá často kontaminuje potravinárske produkty a dokáže vyvolať množstvo ochorení [1].

Kmene *F. oxysporum* sú saprofytické a schopné rásť a prežívať v organických a rastlinných materiáloch, pôde, a taktiež v potravinách, najmä v cereáliách, v mlieku a mliečnych výrobkoch [2].

Optimálna teplota pre rast druh *F. oxysporum* sa pohybuje v rozmedzí od 25 do 30 °C. Táto mikromycéta toleruje široký rozsah pH hodnôt, od 2,2 až po 9,9 a minimálna aktivita vody (a_v) pre rast je 0,89 [3].

Významným faktorom nielen pri inhibícii rastu kontaminujúcich vláknitých húb, ale navyše aj pri kontrole produkcie toxínov, je zmena množstva dostupnej vody – zníženie aktivity vody substrátu [4].

Experimentálna časť

V práci sme sa zamerali na vplyv teploty a osmotického stresu na rastovú schopnosť vláknitej huby *F. oxysporum* na povrchu modelového mliečneho média. Použitý izolát *F. oxysporum* bol získaný z výplachovej vody používanej pri čistení technologického zariadenia pri výrobe mliečnych výrobkov. Kultivačné experimenty sme vykonali pri teplotách 12, 15, 18, 21, 25, 30 a 33 °C na povrchu SMA agaru, ktorého a_v-hodnotu sme upravili 0, 1, 3, 5 a 7 % (w/v; a_v = 0.995; 0,990; 0,980; 0,970 a 0,955) prídavkom NaCl a pH hodnota bola upravená kyselinou mliečnou na hodnotu 5,5. Za účelom získania rastových parametrov bol použitý Baranyiho model prediktívnej potravinárskej mikrobiológie [5].

Výsledky a diskusia

Rýchlosť nárastu kolónií bola špecifická v závislosti od meniacej sa hodnoty aktivity vody substrátu. Pri všetkých inkubačných teplotách sme v pôvodnom (kontrolnom) mliečnom médiu bez prídavku NaCl s a_v = 0,996 ±0,001 (v_k = 0,1 %) zaznamenali nižšie radiálne rýchlosti izolátu v porovnaní s rastom na médiu s 1 % koncentráciou NaCl (a_v = 0,990 ±0,002; v_k = 0,2 %). Zvýšenie obsahu tejto osmoticky aktívnej látky nad 3 % malo negatívny vplyv a spôsobilo zníženie rastovej rýchlosti. Najnižšie rastové rýchlosti sme zaznamenali pri hodnote av 0,955, ktorá zodpovedala 7 % prídavku NaCl. Rovnako ako pri aktivite vody, aj v prípade inkubačnej teploty, bol pozorovaný výrazný vplyv na rast kolónie tohto fungálneho mikroorganizmu. Následkom zvyšujúcej sa teploty

smerom k 25 °C dochádzalo k zrýchleniu rastu. Optimálna teplota pre radiálny rast kolónie sa zvyšovala spolu so zvyšujúcou sa koncentráciou NaCl v médiu. V štúdii Marína a kol. [6] sa zamerali na inhibíciu rastu *F. proliferatum* a *F. moniliforme* pomocou rovnakej osmoaktívnej látky, pričom pri hodnote a_v 0,94 až 0,96 zaznamenali pokles rýchlosti rastu o 50 % v porovnaní s rastom na médiu s neupravenou a_v-hodnotou bez ohľadu na teplotu. V našich experimentoch sme zaznamenali v priemere 72 % zníženie rastovej schopnosti *F. oxysporum* pri znížení aktivity mliečneho média na hodnotu 0,955 ±0,002 (v_k = 0,3 %).

Záver

Rast druhu *F. oxysporum* v potravinách a prípadná tvorba mykotoxínov predstavuje potenciálne riziko pre zdravie ľudí. Práve z tohto dôvodu, je štúdium vplyvu meniacich sa environmentálnych podmienok a faktorov ovplyvňujúcich mieru jeho pomnoženia v potravinách významné. Vo všeobecnosti možno konštatovať, že osmoticky aktívna látka NaCl mala schopnosť potlačiť rast *F. oxysporum*. Na základe uvedených výsledkov možno vo všeobecnosti skonštatovať, že nižšia hodnota aktivity vody, ktorá sa dosiahla 1 % prídavkom soli do prostredia, nespôsobila významné spomalenie rastu sledovaného izolátu. Výraznejší inhibičný účinok mali vyššie koncentrácie NaCl (5 a 7 % NaCl). Znalosť vplyvu faktorov obmedzujúcich rast mikromycét môžeme prakticky využiť pri produkcii bezpečných potravín.

Literatúra

[1] Laurence, M.H.; Burgess, L.W.; Summerell, B.A.; Liew, E.C.Y; High levels of diversity in *Fusarium oxysporum* from non-cultivated ecosystems in Australia. Fungal biol. **2012**, 116, 289-297.

[2] Kokkonen, M.; Ojala, L.; Parikka, P; Jestoi, M; Mycotoxin production of selected *Fusarium species* at different culture conditions. Int. J. Food Microbiol. **2010**, 143, 17-25.

[3] Pitt, J.I.; Hocking, A.D. Fungi and food spoilage. 3. vyd. New York: Springer Dordrecht Heidelberg London, **2009**, 519 p. ISBN 978-0-387-92206-5.

[4] Donnell, K.; Molecular phylogeny of the *Nectria haematococca - Fusarium solani species* complex. Mycologia. **2000**, 92, 919-938.

[5] Baranyi, J.; Roberts TA.; A dynamic approach to predicting bacterial growth in food. Int. J. Food Microbiol. **1994**, 23, 277-94.

[6] Marín, S.; Sanchis, V.; Magan, N.; Water activity, temperature, and pH effects on growth of *Fusarium moniliforme* and *Fusarium proliferatum* isolates from maize. Can J. Microbiol. **1995**, vol. 41, 1063-1070.

Poďakovanie

Tento príspevok vznikol s podporou Agentúry na podporu výskumu a vývoja projekt č. APVV-15-0006 a s podporou STU v rámci Grantovej schémy na podporu mladých výskumníkov.

VPLYV NaCl NA DYNAMIKU RASTU BAKTÉRIÍ MLIEČNEHO KYSNUTIA A *ESCHERICHIA COLI*

Šipošová P., Mančušková T., Medveďová A.

Oddelenie výživy a hodnotenia kvality potravín, Fakulta chemickej a potravinárskej technológie, Slovenská technická univerzita v Bratislave, Radlinského 9, 812 37 Bratislava

petus.siposova@gmail.com

Úvod

Baktérie mliečneho kysnutia tvoria skupinu grampozitívnych nespórotvorných kyselinotvorných a kyselinotolerantných paličiek a kokov. Skupinu tvoria rody *Lactobacillus*, *Leuconostoc*, *Pediococcus*, *Lactococcus*, *Streptococcus* a *Enterococcus.* Hlavným metabolitom ich fermentácie je kyselina mliečna. Patria medzi technologicky dôležité mikroorganizmy, ktoré sú súčasťou zákysových i probiotických kultúr. Ich schopnosť inhibovať rast nežiaducej kontaminačnej mikrobioty sa uplatňuje pri zabezpečení zdravotnej neškodnosti i predlžovaní trvanlivosti potravinárskych výrobkov [1].

Escherichia coli patrí medzi najbežnejšie mikrobiálne kontaminanty v potravinárstve. Pre svoju termolabilnosť a chemolabilnosť plní významnú indikátorovú funkciu. Taktiež indikuje sekundárnu či fekálnu kontamináciu. Tvorí gramnegatívne kokoidné paličky, ktoré fermentujú laktózu za vzniku rôznych kyselín a plynov [2]. *E. coli* je trvalým obyvateľom ľudského a zvieracieho črevného traktu a je rozšírená všade v prírode. Minimálna teplota jej rastu je 7 – 8 °C, maximálna 44 – 46 °C. Rastie pri hodnotách pH 4,2 – 9,5 a minimálna a_v hodnota pre rast je 0,95. Pri koncentrácii NaCl 8,5 % nerastie [1]. *E. coli* je prítomná v prostredí potravinárskej výroby predovšetkým ako saprofyt, avšak treba brať do úvahy aj existenciu jej patotypov, ktoré sú pôvodcami závažných ochorení.

Mikroorganizmy potrebujú pre svoju látkovú premenu vodu, preto sa na ich inhibíciu v potravinárskej technológii využíva, okrem iného, zníženie obsahu tzv. využiteľnej vody. To možno docieliť pomocou niektorých zložiek požívatín ako soľ, cukor či bielkoviny. Znižovanie obsahu vody v prostredí následne spôsobuje spomalenie rastu mikroorganizmov [3].

Experimentálna časť

Cieľom práce bolo kvantitatívne popísať rast baktérií mliečneho kysnutia komerčnej kultúry Fresco DVS 1010 (Christian Hansen, Dánsko; poskytnutá firmou Rajo, a. s., Slovensko) a baktérie *E. coli* BR (izolát z bryndze) v závislosti od rôznych prídavkov NaCl (1, 2 a 3 %) a pri teplotách 18, 21 a 25 ±0,5 °C. Ako kultivačné médium pre experimenty sme použili 300 ml UHT mlieko s 1,5 % obsahom tuku (Rajo, a. s., Slovensko), ktoré bolo vopred temperované na požadovanú teplotu. Na inokuláciu kultivačného média kultúrou Fresco sme použili 24 h zákys tejto kultúry v mlieku. Štandardnú suspenziu *E. coli*, inokulovanú do kultivačného média, sme pripravili z 24 h kultúry vyrastenej v BHI bujóne (Merck, Nemecko) pri 37 °C. V stanovených časových intervaloch sme kultivačnou zrieďovacou metódou určovali denzitu kultúry Fresco a izolátu *E. coli* na M17 (Biolife, Taliansko), resp. na GTK agare (Biokar diagnostics, Francúzsko). Zároveň pri experimentálnych pokusoch s kultúrou Fresco sme sledovali aj pokles pH hodnoty mlieka v závislosti od času. Výsledky experimentov sme vyhodnotili použitím Baranyiho D-modelu [4] a nástrojov prediktívnej mikrobiológie ako závislosť rastových parametrov od teploty a prídavku soli.

Výsledky a diskusia

Pomocou Baranyiho D-modelu sme kvantitatívne popísali rast komerčnej kultúry Fresco a izolátu *E. coli* pri daných teplotách a obsahu NaCl. Priemerný počiatočný počet baktérií komerčnej kultúry Fresco bol (3,18 ±0,14) log KTJ/ml a izolátu *E. coli* (3,20 ±0,04) log KTJ/ml, pričom lag fáza kultúry Fresco sa pohybovala v rozmedzí 0,2 h až 4,6 h a baktérií *E. coli* 0,8 h až 4,5 h. Rýchlosť rastu kultúry Fresco, ako aj *E. coli* so zvyšujúcou teplotou stúpala, pričom vplyv teploty na rast izolátu *E. coli* nebol až tak výrazný ako v prípade rastu kultúry Fresco.

Pri 2 %-nom prídavku NaCl sme zaznamenali pokles rýchlosti rastu pre kultúru Fresco v priemere o 5,4 % oproti 1 %-nému prídavku NaCl. Avšak pri 3 %-nom prídavku NaCl sa rýchlosť rastu kultúry Fresco oproti 2 %-nému obsahu NaCl znížila v priemere až o 12,4 %. Okrem rastu baktérií sme sledovali aj dynamiku pH kultivačných médií s kultúrou Fresco, pričom rýchlosť poklesu hodnoty pH sa so zvyšujúcou teplotou zvyšovala. Taktiež sme zaznamenali aj vplyv NaCl na dĺžku lag fázy pH, pričom s rastom koncentrácie NaCl sa lag fáza pH predlžovala. Pri 3 %-nom obsahu NaCl bola lag fáza pH dlhšia v priemere o 28 % v porovnaní s 2 %-ným obsahom NaCl.

Postupné zvyšovanie obsahu NaCl v prípade izolátu *E. coli* nemalo až taký výrazný vplyv na spomalenie rastovej rýchlosti a priemerná hodnota rýchlosti rastu bola (0,129 ±0,031) log KTJ.ml^{-1}.h^{-1}. Najvýraznejšiu inhibíciu (o 37 %) sme zaznamenali pri porovnaní rastu *E. coli* pri 0 a 1 %-nom prídavku NaCl.

Záver

V našej práci sme sledovali dynamiku rastu baktérií mliečneho kysnutia a *Escherichia coli* pri teplotách 18, 21 a 25 °C v závislosti od prídavku 1, 2 a 3 % NaCl. Pomocou kultivačnej zrieďovacej metódy sme získali rastové údaje, ktoré sme vyhodnocovali pomocou Baranyiho D-modelu. Zvyšovaním obsahu NaCl v prípade komerčnej kultúry Fresco sa znižovala rýchlosť jej rastu. Taktiež bola pozorovaná výrazná zmena dynamiky hodnoty pH v závislosti od daných podmienok, kedy zvyšovaním koncentrácie NaCl sa predlžovala dĺžka lag fázy pH. V prípade *E. coli* sme zaznamenali výraznú inhibíciu jej rastu pri 1 %-nom prídavku NaCl, ale ďalším zvyšovaním koncentrácie soli už nedochádzalo k spomaľovaniu rastu *E. coli*.

Poďakovanie

Práca bola podporená grantom APVV-15-0006.

Literatúra

[1] Valík, Ľ.; Medveďová, A.; Liptáková, D.; Laboratórium z mikrobiológie potravín. 1. vyd. Bratislava: Slovenská technická univerzita. **2012**, 161 s. ISBN 978-80-227-3744-9.
[2] Liptáková, D.; Valík, Ľ.; Medveďová, B.; Hudecová, A.; Kvantitatívna analýza rastu *Escherichia coli* a *Lactococcus lactis* subsp. *lactis* pri súbežnej kultivácií v mlieku. Slovak J. Anim. Sci. **2008**, 2, 91–97.
[3] Görner, F.; Valík, Ľ.; Aplikovaná mikrobiológia požívatín. 1. vyd. Bratislava: Malé centrum. **2004**, 528 s. ISBN 80-967064-9-7.
[4] Baranyi, J.; Roberts, T. A.; A dynamic approach to predicting bacterial growth in food. Int. J. Food Microbiol. **1994**, 23, 277–294.

TERMOREZISTENCIA *STAPHYLOCOCCUS AUREUS*

Urgelová, K., Lehotová, V., Medveďová, A.

Oddelenie výživy a hodnotenia potravín, Fakulta chemickej a potravinárskej technológie, Slovenská technická univerzita v Bratislave, Radlinského 9, 812 37 Bratislava

karla.urgelova@gmail.com

Úvod

V práci sme venovali pozornosť sledovaniu termorezistencie jedného z najúspešnejších potencionálnych patogénov na celom svete, *Staphylococcus aureus*. *S. aureus* patrí medzi nepohyblivé, grampozitívne, fakultatívne anaeróbne, katalázopozitívne koky. Sú to mikroskopické baktérie, v priemere 0,5 – 1,5 μm veľké, ktoré sa zdržujú v dvojiciach, krátkych reťazcoch alebo (hroznovitých) strapcoch [1; 2; 3]. Čo sa týka antigénnej stavby *S. aureus*, jeho bunková stena obsahuje peptidoglykán, kyselinu teichoovú a proteín A. [4; 5]. *S. aureus* najlepšie rastie pri aeróbnych podmienkach. Jeho optimum rastu je pri teplotách 30 až 37 °C a pri pH hodnotách od 7 až 7,5 [1; 3; 6; 7]. Medzi časté ochorenia, ktoré *S. aureus* spôsobuje patria kožné infekcie ako vredy, vyrážky a epidermálna nekróza; infekcie vnútorných orgánov ako bakterémia alebo mastitída; a intoxikácie ako syndróm toxického šoku a alimentárne intoxikácie [2]. Z hľadiska potravín najväčšie riziko zo stafylokokového otrávenia predstavujú tie, kde normálna mikroflóra bola predtým porušená alebo inhibovaná [3; 7].

Experimentálna časť

Na základe poznatkov o baktérii *Staphylococcus aureus*, bolo hlavným cieľom práce definovať teplotné podmienky vedúce k inhibícii rastu potenciálne patogénneho druhu. Sledovali sme dynamiku odumierania buniek izolátu *S. aureus* 2064 v závislosti od zmeny inkubačnej teploty pri šiestich rôznych teplotách, a to 51, 53, 55, 57, 61 a 63 °C. Naočkované Petriho misky sa inkubovali obrátené hore dnom počas 24 hodín pri 37 °C za aeróbnych podmienok. Na základe odčítania kolónií boli zostrojené letalitné čiary *S. aureus* 2064 v GTK bujóne v závislosti od inkubačnej teploty. Na charakterizáciu priebehu odumierania sledovaného mikroorganizmu pri jednotlivých inkubačných teplotách v GTK bujóne bola vypočítaná *D*-hodnota a následne aj *z*-hodnota, ktorá charakterizuje odolnosť *S. aureus* voči teplotnému stresu. Táto vyjadruje zvýšenie teploty zahriatia, ktoré je potrebné na zníženie *D*-hodnoty na 1/10 (Görner a Valík, 2004).

Vzhľadom na rozdielny prestup tepla v závislosti od objemu živného média a hrúbky skla, boli pokusy uskutočňované v 300 ml GTK bujónu v kultivačných bankách a tiež v 20 μl GTK bujónu v sklenených kapilárach.

Výsledky a diskusia

Na základe dosiahnutých výsledkov možno konštatovať, že *S. aureus* 2064 pri teplote 51 °C odumieral rýchlosťou $G_{R,51}$ = -0,609 KTJ.h^{-1}.ml^{-1}, pri teplote 53 °C odumieral s rýchlosťou $G_{R,53}$ = -0,781 KTJ.h^{-1}.ml^{-1}, pri teplote 55 °C bola vypočítaná rýchlosť odumierania na $G_{R,55}$ = -0,028 KTJ.h^{-1}.ml^{-1}. Pri teplote 57 °C rýchlosť odumierania dosiahla hodnotu $G_{R,57}$ = -0,044 KTJ.h^{-1}.ml^{-1}, pri teplote 61 °C a 63 °C to bola rýchlosť odumierania $G_{R,61}$ = -0,113 KTJ.h^{-1}.ml^{-1} a $G_{R,63}$ = -0,109 KTJ.h^{-1}.ml^{-1}, v poradí. Na základe letalitných čiar boli vypočítané jednotlivé *D*-hodnoty pre *S. aureus* 2064 v GTK bujóne a to: D_{51} = 99,02 min, D_{53} = 73,08 min, D_{55} = 35,55 min, D_{57} = 18,78

min, D_{61} = 9,33 min a D_{63} = 9,19 min. Nakoniec bola definovaná aj *z*-hodnota, *z* = 10,73 °C. Z vykonaného experimentu možno usúdiť, že termorezistencia študovaného izolátu je prirodzene závislá od inkubačnej teploty. Pri porovnaní rýchlosti odumierania a *D*-hodnoty pri rôznych objemoch kultivačného média neboli zaznamenané štatisticky významné rozdiely.

Z porovnaní jednotlivých teplôt pôsobenia na sledovaný mikroorganizmus sa dokázal fakt, že čím vyššia teplota záhrevu je uplatnená, tým rýchlejšie sa získa minimálny, ideálne nulový, počet daných mikroorganizmov.

Záver

Na základe dosiahnutých výsledkov možno konštatovať, že je nevyhnutné dodržiavať pravidlá v potravinárskych technologických procesoch, medzi ktoré jednoznačne patrí tepelné opracovanie surovín, ktoré sú následne využité na výrobu potravín, tie sa dostávajú do obchodného reťazca a do rúk nič netušiacich konzumentov. Pri teplote 51 °C je inaktivácia *S. aureus* pomerne zdĺhavá, takmer až dve hodiny (99 minút). No pri postupnom zvyšovaní inkubačnej teploty sa totálna devitalizácia izolátu dosahovala čoraz rýchlejšie a pri teplote 63 °C bola doba usmrtenia všetkých buniek prirodzene najkratšia, len menej ako 10 minút. Pri každej teplote boli z letalitnej čiary definované príslušné *D*-hodnoty a následne aj *z*-hodnota, ktorá môže byť v praxi použitá pri sterilizačných procesoch surovín kontaminovaných *S. aureus*.

Literatúra

[1] Roginski, H.; Fuquay, J.W.; Fox, P.F.: *Staphylococcus aureus*. *Encyclopedia of Diary Science*, **2002**, p. 2563-2569, vol. 4.

[2] Baird-Parker, T.C.: *Staphylococcus aureus*. In LUND, B.M. - BAIRD-PARKER, T.C. - GOULD, G.W. *The Microbiological Safety and Quality of Food*. Gaitherburg: Aspen Publishers, Inc., **2000**, p. 1317-1330, vol. 1. ISBN 08342-1323-0.

[3] Bremer, P.J.; Fletcher, G. C.; Osborne, C.: *Staphylococcus aureus*. *Crop and Food Research*, **2004**, p. 6.

[4] Votava, M. a kol.: Lekářská mikrobiologie speciální. Vyd. Brno: Neptun, **2003**, s. 100-106, ISBN 80-902896-6-5.

[5] Kompaníková, J.; Nováková, E.; Neuschlová, M.: Mikrobiológia nielen pre medikov. Vyd. Bratislava: Portál Jesseniovej lekárskej fakulty Univerzity Komenského, **2013**, 201 s., ISSN, 1338-7396.

[6] Medveďová, A.; Valík, Ľ.: *Staphylococcus aureus:* Characterisation and Quantitative Growth Description in Milk and Artisanal Raw Milk Cheese Production. In: EISSA, A.A. (Ed.), Structure and Function of Food Engineering. InTech, Rijeka, **2012**, p. 71-102.

[7] Görner, F.; Valík, Ľ.: Aplikovaná mikrobiológia požívatín. 1. vyd. Bratislava: Malé Centrum, **2004**, 524 s., ISBN 80-967064-9-7.

Poďakovanie: Práca bola podporená grantom APVV-15-0006.

DYNAMIKA RASTU *ESCHERICHIA COLI* A *STAPHYLOCOCCUS AUREUS*

Györiová, R., Medveďová, A.

Oddelenie výživy a hodnotenia kvality potravín, Fakulta chemickej a potravinárskej technológie, Slovenská technická univerzita v Bratislave, Radlinského 9, 812 37 Bratislava

rgyoriova@gmail.com

Úvod

Staphylococcus aureus je gram-pozitívna fakultatívne anaeróbna nepohyblivá nespórotvorná baktéria. Kmene *S. aureus* sú jedny z najubikvitárnejších baktérií. Nachádzame ich ako nosičské kmene na pokožke a slizniciach, v nose, hltane, vo vlasoch, v gastrointestinálnom a urogenitálnom trakte ľudí, na koži, v prostredí, a sú tiež typickými zástupcami toxinogénnych baktérií v potravinách, keďže sú schopné produkovať rad termostabilných enterotoxínov. Kritické koncentrácie toxínov vyvolávajúce ochorenie sa obyčajne očakávajú pri počte buniek v konzumovanej potravine vyššom ako 10^6 KTJ/g [1]. Patria k najčastejším príčinám ľudských infekcií. Spektrum ochorení, ktoré kmene *S. aureus* môžu vyvolať, je veľmi široké. Sú príčinou drobných kožných zápalov, alimentárnych intoxikácií, až po život ohrozujúce pneumónie, osteomyelitídy, syndrómy toxického šoku, bakteriálne endokarditídy a septické stavy. Ich podiel na nozokomiálnych infekciách je vysoký. Stafylokoky dlhodobo prežívajú v suchu, prachu, v zaschnutom hnise vydržia i niekoľko týždňov. Väčšina kmeňov produkuje množstvo biologicky aktívnych toxínov a enzýmov, ktoré majú priamy význam pre vznik ochorenia. Je to hlavne vysoká virulencia stafylokokov, ich schopnosť abscedovania, tvorba typického hlienu a tým znížená dostupnosť a účinnosť antibiotík, ako aj prirodzených obranných mechanizmov organizmu [2].

Escherichia coli je gram-negatívna, čiastočne kokoidná paličkovitá baktéria, ktorá fermentuje glukózu i laktózu s tvorbou rôznych kyselín, najmä kyseliny mliečnej, octovej a plynov (CO_2 a H_2). Patrí do skupiny koliformných baktérií, je prirodzeným obyvateľom ľudského a zvieracieho tráviaceho traktu, kde je súčasťou črevnej mikrobioty. Sekundárne sa nachádza vo vonkajšom prostredí. *E. coli* prežíva, rastie a fermentuje vo väčšine požívatín. Je väčšinou saprofyt, ktorý spôsobuje kazenie potravín [1]. Hoci väčšina kmeňov *E. coli* je neškodná, niektoré môžu spôsobiť uroinfekcie, sepsy, meningitídy, infikovanie rán, ale aj hnačky, ktoré sa pri vážnejších prípadoch môžu končiť smrťou [3]. Nedodržaním správnej hygienickej a výrobnej praxe môžu invazívne sérovary *E. coli* spôsobiť ochorenia pri oslabení ľudského organizmu a poklese jeho prirodzenej odolnosti, ako aj u dojčiat a starých ľudí [4].

Nakoľko sa tieto mikroorganizmy bežne spoločne nachádzajú v mnohých potravinách a environmentálnych spoločenstvách, bolo cieľom tejto práce definovať vzájomné vzťahy medzi týmito potenciálne patogénnymi druhmi.

Experimentálna časť

V práci boli použité izoláty *S. aureus* 2064 a *E. coli* BR, ktorými boli inokulované 300 ml vopred vytemperované BHI bujóny (Merck, Darmstadt, Nemecko), pričom sa menila počiatočná koncentrácia daných mikroorganizmov a tiež inkubačná teplota (15 °C a 37 °C). Robili sa 3 rôzne pomery počiatočnej inokulácie *S. aureus* a *E. coli*. V prvom prevládal *S. aureus* (10^6 KTJ/ml) nad *E. coli* (10^3 KTJ/ml), v druhom prevládala *E. coli* (10^6 KTJ/ml) nad *S. aureus* (10^3 KTJ/ml)

a v treťom bolo rovnaké množstvo *S. aureus* aj *E. coli* (10^3 KTJ/ml). Pre zostrojenie rastovej čiary sa robil odber a vyočkovanie vzoriek v určitých časových intervaloch. *S. aureus* bol kultivovaný na selektívnom Baird-Parkerovom agare (Merck, Darmstadt, Nemecko) pri 37 °C po dobu 48 h a *E. coli* na chromogénnom agare (Chromocult Agar, Merck, Darmstadt, Nemecko) pri 37 °C po dobu 24 h. Po odčítaní kolónií z Petriho misiek bol vypočítaný počet KTJ/ml a zostrojené rastové čiary pre jednotlivé mikroorganizmy. Za účelom definovania rastových parametrov (rastová rýchlosť, lag fáza a iné) boli rastové čiary vyhodnotené pomocou Baranyiho D-modelu [5].

Výsledky a diskusia

V práci boli pozorované vzájomné vzťahy medzi *S. aureus* a *E. coli* pri rôznych pomeroch počiatočných počtov týchto mikroorganizmov a pri rôznych inkubačných teplotách. Vo všetkých prípadoch počas kultivácie klesá pH na hodnoty 6,2 - 6,3, čo je spôsobené tým, že *E. coli* produkuje organické kyseliny, čím zrejme čiastočne tiež inhibuje rast *S. aureus*. Oba mikroorganizmy mali vyššiu rastovú rýchlosť a tiež kratšie trvanie lag fázy pri 37 °C v porovnaní s 15 °C. Rastová rýchlosť *E. coli* pri 15 °C dosahovala hodnoty 0,096 – 0,139 log KTJ/ml.h^{-1}, naopak pri 37 °C to bolo o 10 - 17 % vyššie. Podobne aj rastová rýchlosť *S. aureus* bola pri 15 °C o 4 až 38-krát pomalšia, a pri 37 °C dosahovala hodnoty 0,152 – 0,651 log KTJ/ml.h^{-1}, v závislosti od počiatočnej koncentrácie *E. coli*. Dĺžka lag fázy *E. coli* pri 15 °C sa pohybovala od 5,2 do 6,6 h a pri 37 °C od 0,7 h do 1,5 h.

E. coli javí lepší rast v porovnaní so *S. aureus* vo všetkých prípadoch, či už je jej počiatočné množstvo vyššie alebo nižšie oproti *S. aureus*, vždy dosiahne svoje maximum 10^9 KTJ/ml. Môžeme teda predpokladať, že *S. aureus* nemá žiadny inhibičný vplyv na rast *E. coli*. Naopak *S. aureus* dosiahne maximálne počty 10^8 KTJ/ml až 10^9 KTJ/ml iba v prípade, že je jeho počiatočné množstvo rovnaké alebo vyššie ako *E. coli*. Pri nižšej počiatočnej koncentrácii *S. aureus*, teda 10^3 KTJ/ml, sme nezaznamenali jeho rast vôbec, alebo sa dokázal pomnožiť len o 1 log poriadok.

Záver

Na základe získaných rastových čiar možno tvrdiť, že *S. aureus* aj *E. coli* majú vyššiu rastovú rýchlosť pri 37 °C ako pri 15 °C. Je tiež zrejmé, že *E. coli* produkciou organických kyselín čiastočne inhibuje rast *S. aureus*. Bez ohľadu na ich počiatočné množstvá, *E. coli* vždy dosiahne svoje maximum 10^9 KTJ/ml, pričom *S. aureus* je schopný dosiahnuť takéto množstvo iba ak je jeho počiatočné množstvo rovnaké alebo vyššie ako *E. coli*.

Poďakovanie: Práca bola podporená grantom APVV-15-0006.

Literatúra

[1] Valík, Ľ.; Medveďová, A.; Liptáková, D.: Laboratórium z mikrobiológie potravín, ISBN 978-80-227-3744-9, **2012,** 59-104.

[2] Medveďová, A.; Valík, Ľ.: *Staphylococcus aureus:* Characterisation and Quantitative Growth Description in Milk and Artisanal Raw Milk Cheese Production. In: Eissa, A. A. (Ed.), Structure and Function of Food Engineering. InTech, Rijeka, **2012,** 71-102.

[3] Gičová, A.: Hodnotenie rizika expozície pre *E. coli* v potravinovom reťazci v SR. Bratislava: ÚVZ SR, **2012,** 23.

[4] Votava, M. a kol.: Lékařská mikrobiologie speciální, 1. vyd., Brno: Neptun, ISBN 80-902896-6-5, **2003,** 495.

[5] Baranyi, J.; Roberts, T. A.: A dynamic approach to predicting bacterial growth in food, Int. J. Food Microbiol. **1994,** 23, 277–294.

HODNOTENIE ÚČINNOSTI APLIKÁCIE ÚSTNYCH VÔD

Bc. Martin Kulan, prof. Ing. Ľubomír Valík, PhD.

Fakulta chemickej a potravinárskej technológie STU, Oddelenie výživy a hodnotenia kvality potravín, Radlinského 9, 812 37 Bratislava

martin.kulan@gmail.com

Úvod: Mikroflóra a hygiena ústnej dutiny sú navzájom úzko súvisiace činitele. Správne zastúpenie mikroorganizmov v ústnej dutine a pravidelná hygiena chránia naše zuby pred vznikom zubného kazu a sliznicu pred rôznymi ochoreniami. Pod pojmom hygiena ústnej dutiny sa rozumie predovšetkým odstraňovanie mikrobiálneho zubného povlaku a ochrana tvrdých a mäkkých tkanív ústnej dutiny [1]. Zubný povlak môžeme okrem klasického mechanického očistenia pomocou zubnej kefky, zubnej pasty a zubnej nite docieliť aj používaním ústnych vôd, ktoré znižujú počet mikroorganizmov v ústach. Mikroorganizmy sa počas svojej existencie rozmnožujú a tvoria rôzne metabolity, ktoré v ústach ovplyvňujú chemické zloženie. Z hľadiska tvorby zubného kazu zohráva najvýraznejšiu úlohu produkcia rôznych organických kyselín, ktoré sa následne podieľajú na demineralizácii zubnej skloviny, čo vedie k narušeniu jej štruktúry a pevnosti, čím sa stáva podstatne náchylnejšia na nepriaznivé vonkajšie vplyvy.

V súčasnosti existuje široká škála ústnych vôd v rôznych cenových reláciách. Mnohé z nich sú pretláčané do nášho povedomia prostredníctvom agresívneho marketingu a spotrebiteľ častokrát nevie posúdiť, či úspešnosť takto presadzovaných prípravkov je výsledkom obsahu, ktorý sa predáva alebo inými sprievodnými aktivitami výrobcu. Vzniká tu teda otázka, či sú účinné len drahšie ústne vody alebo či sa môžeme spoľahnúť aj na ich menej známe značky. Práve preto sme sa rozhodli otestovať účinnosť niektorých druhov ústnych vôd dostupných na našom trhu.

Experimentálna časť: V tejto práci sme experimentálne stanovili účinnosť dvoch druhov ústnych vôd a vodky pomocou jednoduchých kultivačných metód na zistenie poklesu počtu mikroorganizmov v slinách. Na stanovenie celkového počtu mikroorganizmov (CPM) sme použili zrieďovaciu kultivačnú metódu zalievaním s použitím desiatkového riedenia, pričom sa podľa normy STN EN ISO 4883 z roku 2004 ako živné médium používa neselektívny GTK agar [2]. Experimentu sme podrobili Listerine Cool Mint a Dentalux X-tra Mint a to pri štandardnej aplikácií odporúčanej výrobcom, t. j. 30s vyplachovaním ústnej dutiny 20 ml ústnej vody a ďalej sme postupne dobu vyplachovania predlžovali v 10s intervaloch na 60 s. Odber vzoriek slín prebiehal vo viacerých fázach, presnejšie pred výplachom ústnou vodou, ihneď po výplachu, 30, 60 a 90 min po výplachu. Naočkované Petriho misky (PM) s vhodnými riedeniami sme inkubovali počas 48 h pri teplote 37 °C za aeróbnych podmienok. Po inkubácii sme výsledky vyhodnotili ako tzv. počet kolóniu tvoriacich jednotiek (KTJ) v 1 g vzorky.

Výsledky a diskusia: Pri štandardnej aplikácii uvádzanej výrobcom dosiahla ústna voda Listerine podstatne nižšiu účinnosť oproti ústnej vode Dentalux, keďže po jej aplikácii došlo k zníženiu počtu mikroorganizmov o 0,89 log KTJ/g a pri Dentaluxe až o 2,35 log KTJ/g. Najlepšie výsledky pri ústnej vode Dentalux boli pozorovateľné pri dĺžke výplachu 40 s, kde došlo k zníženiu počtu mikroorganizmov takmer štvornásobne viac ako Listerine, pokiaľ sa týka vyhodnotenia CPM hneď po expozícii ústnej vody. Jej účinnosť percentuálne predstavovala hodnotu 99,9 %. Pri ústnej vode Listerine Cool Mint som najvyššiu jej účinnosť zo všetkých experimentov stanovil po 60s expozícii vo vzorkách slín odobratých tesne po výplachu, percentuálne došlo k zníženiu CPM

o 97,2 %. Pri takejto dĺžke výplachu sa aj ústna voda Dentalux javila ako najviac účinná z hľadiska dĺžky trvania jej antiseptického účinku.

Aplikácie ústnych vôd s rozdielnymi časmi sme využili jednak na overenie výrobcom odporúčanej doby vyplachovania, ale aj pre objektívnejšie porovnanie účinnosti dvoch prípravkov a výpočet tzv. D-hodnoty, teda času potrebného na desiatkové zníženie pôvodného počtu mikroorganizmov v slinách (o 1 log poriadok). Na základe získaných D-hodnôt oboch ústnych vôd môžeme ako účinnejšiu označiť ústnu vodu Dentalux X-tra Mint. Jej D-hodnota bola takmer trojnásobne nižšia ako u ústnej vody Listerine Cool Mint. Ďalej som zistil, že najvhodnejší čas na výplach ústnou vodou Listerine Cool Mint nebol 30 s, ako udáva výrobca v návode na použitie, ale skôr 40 s. Až pri takto dlhej expozícii bolo možné znížiť CPM v ústach na 10 % z pôvodného množstva. Ústnej vode Dentalux X-tra Mint na dosiahnutie rovnakého účinku postačoval výplach trvajúci 12 s.

Záver: Jedným z predpokladov tejto práce bola úvaha, či aj lacnejšie ústne vody dokážu byť účinné, čo sme nakoniec experimentálne aj potvrdili. Lacnejšia ústna voda Dentalux X-tra Mint bola na základe tohto meradla takmer trojnásobne účinnejšia po štandardnej aplikácii uvádzanej výrobcom ako drahší Listerine Cool Mint. Dokonca aj vodka sa oproti Listerinu ukázala ako účinnejšia, pokiaľ sa týka počtu mikroorganizmov zo vzoriek slín odobratých ihneď po výplachu. Z týchto poznatkov vyplýva, že sa pri rozhodovaní o kúpe nemusíme riadiť len cenou, pretože tá nemusí odrážať kvalitu daného produktu.

Ďalšou neznámou bol vplyv predlžovania dĺžky výplachu ústnymi vodami na ich účinnosť. Pri porovnaní výsledkov expozícií ústnych vôd od 30 do 60 s sme zistili, že dĺžka výplachu výraznou mierou napomáha účinnosti Listerinu. Pri Dentaluxe predlžovanie výplachu pôsobilo, až na malé odchýlky, skôr na dlhodobejší účinok, ako na pokles CPM po aplikácii prípravku. Tento dlhodobejší účinok bol zároveň aj poslednou neznámou, pretože sme sa snažili zistiť, po akom čase dôjde k obnove ústnej mikroflóry približne na rovnakú hodnotu ako pred výplachom. S týmto kritériom sa lepšie vyrovnala ústna voda Dentalux.

Je potrebné dodať, že našou prácou sme skúmali len účinnosť ústnych vôd na pokles celkového počtu mikroorganizmov. Ústne vody sa môžu vyznačovať aj inými priaznivými účinkami, napr. na zubnú sklovinu alebo môžu vykazovať antivirálnu aktivitu. Na komplexnejšie hodnotenie kvality ústnych vôd by bolo potrebné sledovať ich širšie spektrum vlastností.

Literatúra:

[1] MERGLOVÁ, V. 2011. Zásady hygieny chrupu u dětí. Praktické lékarenství. 2011; vol. 7(4), s. 182 – 186.

[2] VALÌK, Ľ.; MEDVEĎOVÁ, A.; LIPTÁKOVÁ, D. 2012. Laboratórium z mikrobiológie potravín. Skriptá na cvičenia. 1. vyd. Bratislava: Nakladateľstvo STU, 2012. 161 s. ISBN 978-80-227-3744-9.

HODNOTENIE ÚČINNOSTI APLIKÁCIE ÚSTNYCH VÔD

Bc. Veronika Antálková, prof. Ing. Ľubomír Valík, PhD.

Slovenská technická univerzita v Bratislave, Fakulta chemickej a potravinárskej technológie, Oddelenie výživy a hodnotenia kvality potravín, Radlinského 9, 812 37 Bratislava

antalkova@gmail.com

Ústna hygiena je preventívne opatrenie pred chorobami v ústnej dutine. Okrem zubných pást, kefiek, medzizubných kefiek, dentálnych nití, špáradiel môžeme používať tiež ústne vody. Ústne vody sú doplnkom ústnej hygieny. Majú za úlohu väčšinou preventívne pôsobiť proti zubnému povlaku, posilňovať zubnú sklovinu pre ochranu pred zubným kameňom, znižovať citlivosť zubov, chrániť pred zápalom ďasien alebo pomáhať pri prevencii paradontózy. Každý by sa najradšej vyhol týmto chorobám, no málokto im unikne.

Skutočnosť, že ústne vody v ústnej dutine zabíjajú mikroorganizmy, sme využili v našich experimentoch. Sledovali sme celkové počty mikroorganizmov v 1 g slín v piatich časových intervaloch: pred aplikáciou a po aplikácii ústnej vody a ďalej po 30, 60 a 90 minútach od aplikácie. Jedným z našich zámerov bolo zostaviť rebríček od najúčinnejšej po najmenej účinnú ústnu vody z hľadiska poklesu celkového počtu mikroorganizmov. Účinnosti ústnych vôd boli porovnávané aj s jednoduchým výplachom ústnej dutiny čistou vodou a umytím zubov zubnou pastou, a tiež s kombináciou zubnej pasty s ústnou vodou. Ďalej sme chceli zistiť po akom čase mikroflóra v slinách dosiahne rovnakú úroveň ako pred aplikáciou jednotlivých prípravkoch použitých v experimentoch. Aplikovali sme vždy 20 ml ústnej vody po dobu 30 sekúnd.

Analyzovali sme päť ústnych vôd: Colgate Triple Action, Dentalux X-TRA Mint, Listerine Cool Mint, Odol Classsic a Dentaplus Mint, u ktorých v takomto poradí klesala účinnosť. Zistili sme, že ústna voda Colgate Triple Action bola najúčinnejšia z hľadiska poklesu CPM a ústna voda Dentaplus Mint mala dokonca menšiu účinnosť ako slepé pokusy, teda výplach destilovanou vodou a umytie zubov zubnou pastou Sensodyne. Približne po 60 minútach po aplikácii všetkých prípravkoch použitých v experimentoch sa celkový počet mikroorganizmov dostal späť na úroveň, aká bola pred aplikáciami. Stanovili sme tiež D-hodnoty pre jednotlivé ústne vody, ktoré sa pohybovali v intervale od 11 až po 590 s.

Náš rebríček bol zostrojený len na základe poklesu celkového počtu mikroorganizmov. V ďalších výskumoch by mohli byť ústne vody pozorované z viacerých hľadísk, napr. hodnota pH, obsah fluoridov a u viacerých ľudí viackrát, čím by sa spresnili všetky výsledky.

Mikroorganizmy sú súčasťou nášho života. Okrem iného vytvárajú aj ústnu mikroflóru, ktorú k životu potrebujeme. Vďaka ústnym vodám sa snažíme len o zníženie počtu mikroorganizmov, aby sme preventívne pôsobili proti chorobám v ústnej dutine.

Literatúra

[1] Görner, F.; Valík, Ľ. Aplikovaná mikrobiológia požívatín. 1. vyd. Bratislava : MALÉ CENTRUM, 2004. 528 S. ISBN 80-967064-9-7.

[2] Kilian, J. a kol. 1999. Prevence ve stomatologii. 2. vyd. Praha : Galén, 1999. 239s. ISBN 80-7262-022-3.

[3] Valìk, Ľ.; Medveďová, A.; Liptáková, D. Laboratórium z mikrobiológie potravín. Skriptá na cvičenia. 1. vyd. Bratislava : Nakladateľstvo STU, 2012. 161 s. ISBN 978-80-227-3744-9.

Polygrafia a aplikovaná fotochémia

ŠTÚDIUM POVRCHOV FAREBNÝCH VRSTIEV V OBJEKTOCH DEDIČSTVA

Katarína Haberová, Danica Stojkovičová

Slovenská technická univerzita, Fakulta chemickej a potravinárskej technológie, Radlinského 9, 812 37 Bratislava, Slovensko

katarina.haberova@gmail.com

Úvod

Jedným z najcitlivejších procesov reštaurovania obrazov je čistenie farebnej vrstvy. Pred čistením je potrebné starostlivo zvážiť, ako postupovať, s ohľadom na všetky aspekty čistenia a jeho možné dôsledky. Jedným z hlavných problémov v tejto oblasti je definovanie hĺbky, do ktorej možno obraz očistiť bez toho, aby došlo k odstráneniu originálnej farebnej vrstvy a celkovej autenticity diela. Pri technike olejomaľby sa situácia komplikuje lazúrnymi vrstvami, ktoré sú súčasťou farebnej vrstvy, ale majú často rovnaké zloženie ako povrchová ochranná laková vrstva. Cieľom práce bolo štúdium lazúrnych vrstiev resp. lakových vrstiev a ich zložiek podľa historických receptúr a sledovanie zmien ich rozpustnosti vplyvom starnutia.

Experimentálna časť

Laboratórnemu experimentu predchádzalo štúdium zloženia lazúr v závislosti od obdobia a miesta používania a zhromaždenia historických receptúr lazúr z rôznych zdrojov. Podľa historických receptúr sa pripravilo 9 lazúr z ktorých sa vybralo 5 vhodných na ďalšie štúdium. Keďže sme chceli dosiahnuť film, s ktorým by sa dalo ďalej manipulovať, naliali sa lazúry do 15-tich silikónových foriem. Každá lazúra bola v troch formách. Vzorky sa vo formách nechali vytuhnúť 5 dní. Po piatich dňoch sa z každej lazúry jedna vzorka podrobila urýchlenému starnutiu.

Zmeny vplyvom starnutia sa vyhodnocovali sledovaním povrchu mikroskopicky a tiež pozorovaním hrúbky lazúry, ďalej sa vzorky analyzovali FTIR spektroskopiou. Posledné pozorovanie zmien bolo sledovaním rozpustnosti lazúr v 10 rozpúšťadlách vizuálne, gravimetricky a porovnávaním v Teasových diagramoch a sledovaním rozdielov extraktov v rozpúšťadlách pomocou UV/Vis spektroskopie.

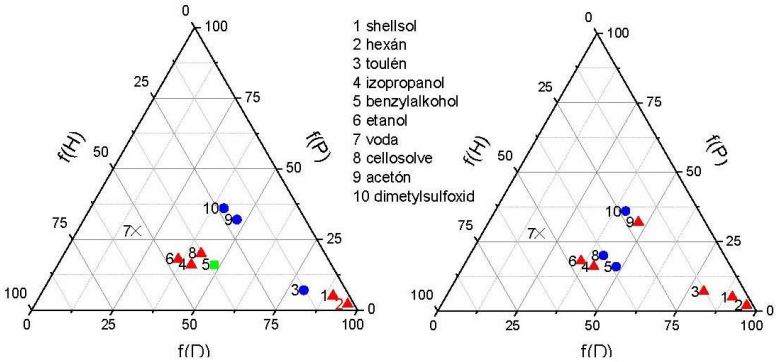
Výsledky a diskusia

Zmena povrchu lazúry sa vplyvom starnutia posudzovala mikroskopickým pozorovaním povrchov. Pod mikroskopom sa tiež stanovila hrúbka lazúr pred a po starnutí. Lazúry, ktoré schli odparovaním voľne viazanej vody, mali po starnutí menšiu hrúbku, ako tie, ktoré schli sieťovaním. Počas celkového času svetelno-tepelného starnutia sa menil vzhľad povrchu u 4 z 5 lazúr. Išlo najmä o popraskanie povrchu, zvýšenie krehkosti v celom objeme, stratu elasticity, prípadne zmenu farby. Hrúbka sa zmenšila tiež v 4 z 5 prípadov a to v rozsahu 3 – 31%.

FTIR spektroskopiou boli u troch lazúr preukázané hlavne zmeny v oblasti 3200 – 3600 cm^{-1}, kde sa nachádza pás valenčnej –OH skupiny. To mohlo spôsobiť odparenie voľne viazanej vody. Pri dvoch lazúrach nastali zmeny pomerov absorpčných pásov pri 1270 – 1150 cm^{-1}. Tieto zmeny spolu s nárastom absorpčného pásu pri 1700 cm^{-1} môžu naznačovať, že dochádza k oxidačnými reakciám a premene –C-O-H na -C=O.

Ďalej sa sledovala rozpustnosť vzoriek v 10 rozpúšťadlách vizuálne, kde sa určovali štyri štádia rozpustnosti: nerozpustená lazúra (červený trojuholník), napučaná lazúra (modrý krúžok), zmeny optických a štruktúrnych vlastností (zelený štvorec) a úplne rozpustená lazúra (krížik). Zistené

hodnoty sa zaznačili do Teasových diagramov (obr. 1) a porovnali sa oblasti rozpustnosti jednotlivých lazúr pred a po starnutí.



Obrázok 1 Teasov diagram pre vzorku L1, vľavo nestarnutá lazúra, vpravo lazúra po umelom starnutí

Metóda stanovenia hmotnostných úbytkov po rozpúšťaní v príslušných rozpúšťadlách spresnila zistenia z vizuálneho pozorovania a ukázala, že v niektorých prípadoch aj vzorky, ktoré sa javili ako nerozpustné, sa v malej miere rozpúšťali. Toto zistenie bolo potvrdené aj meraním UV/Vis spektier extraktov po rozpúšťaní, kedy aj u zdanlivo nerozpustných látok boli zaznamenané spektrá látok, ktoré čiastočne prešli do roztokov. Táto metóda dokázala aj skutočnosť, že v niektorých prípadoch, kedy sa po starnutí stupeň rozpustnosti nezmenil, došlo k zmene tvaru UV/Vis spektra extraktu, čo naznačuje, že došlo k chemickým zmenám počas starnutia.

Záver

V práci sa študovali lazúrne vrstvy podľa historických receptúr zo stredoeurópskeho regiónu. Príprava deviatich z nich bola experimentálne odskúšaná a na základe posúdenia technických aspektov experimentu vhodného pre prácu bolo vybraných päť lazúr, ktoré sa ďalej študovali.

Vplyvom starnutia bola pozorovaná zmena vzhľadu povrchu u 4 z 5 lazúr. Išlo najmä o popraskanie povrchu, zvýšenie krehkosti v celom objeme, stratu elasticity, prípadne zmenu farby. Hrúbka sa zmenšila tiež v 4 z 5 prípadov. Zmeny vo FTIR spektrách neboli významné.

Výsledky hodnotenia rozpustnosti boli usporiadané do Teasovych diagramov, ktoré vizuálne uľahčujú výber vhodného rozpúšťadla vzhľadom na priame posúdenie rozpustnosti, resp. zmeny rozpustnosti pre danú lazúru.

Zistené poznatky môžu mať využitie v reštaurátorskej praxi pri výbere rozpúšťadiel, ktoré sú vhodné na snímanie lakových vrstiev na báze študovaných materiálov alebo naopak, ktoré sú nevhodné pri čistení lazúrnych vrstiev, ako súčastí originálnej farebnej vrstvy a pri reštaurovaní nemajú byť porušené.

Literatúra

1. Slánský, B.: Technika v malířské tvorbě, Malířský a restaurátorský materiál. Praha : SNTL, 1976. ISBN 04-316-76.
2. Burke, J. Cool conservation online. Solubility parameters: Theory and application. [Online]: http://cool.conservationus.org/coolaic/sg/bpg/annual/v03/bp03-04.html [nájdené: 20. marec 2016.]

STANOVENIE PRAVOSTI DOKUMETNOV POMOCOU METÓDY GC–MS

Silvia Parciová, Aleš Ház, Milena Reháková

Fakulta chemickej a potravinárskej technológie STU v Bratislave
Oddelenie polygrafie a aplikovanej fotochémie
Ústav prírodných a syntetických polymérov
Radlinského 9, 812 37 Bratislava

silviaparciova@gmail.com

Úvod

Dokumenty vstúpili do bežného života spoločnosti pred mnohými storočiami, za prelomové obdobie ich hromadného využívania však môžeme považovať obdobie priemyselnej revolúcie. V súčasnosti sú na expertov vo forénznej praxi kladené otázky týkajúce sa stanovenia pravosti dokumentov, určenia zásahov pozmeňujúcich obsah dokumentov, stanovenia obdobia vzniku dokumentu. Chemická analýza atramentov písacích prostriedkov je jednou z možností, ktorá môže prispieť k zodpovedaniu podobných otázok. Je to možné na základe poznania materiálového zloženia písacích prostriedkov, interakcií s podložkou a skúmania procesov, ktoré v systémoch prebiehajú počas prirodzeného starnutia dokumentov.

Cieľom práce bolo preštudovanie metódy stanovenia 2-fenoxyetanolu (PHE) ako prchavého rozpúšťadla záznamových prostriedkov.

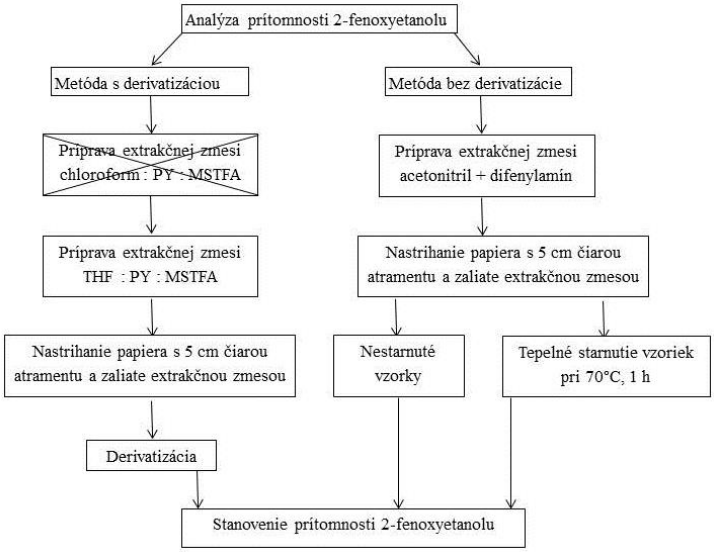
Experimentálna časť

Na základe vykonanej literárnej rešerše sme vyskúšali 2 metódy, vhodné na určovanie množstva 2-fenoxyetanolu zo záznamov písacích prostriedkov na papieri (Obr.1).

1. metóda: tepelne starnutá vzorka sa porovnávala s nestarnutou vzorkou. Pri prvej sérii vzoriek sme na papier sme narysovali 5 cm čiary, nastrihali na malé kúsky (1 mm) a zaliali extrakčnou zmesou acetonitrilu s difenylamínom. Pri druhej sérii vzoriek sme postupovali podobne ako pri prvej, no pred nastrihaním vzoriek a ich zaliatím extrakčnou zmesou sme vzorky podrobili tepelnému starnutiu po dobu 70 min pri teplote 70 °C ± 5 °C. [1]
2. metóda: extrakčná zmes obsahovala derivatizačné činidlo N-metyl-N-(trimetylsilyl)-trifluoroacetamid (MSTFA). Na papier sme narysovali 5 cm čiary a nastrihali sme ich na malé kúsky a zaliali 50 µl derivatizačnej zmesi spolu s interným štandardom. Derivatizačná zmes obsahovala chloroform, pyridín a MSTFA v pomere 5 : 1 : 1. Tento postup bol neúspešný, pretože chloroform a pyridín sa navzájom nemiešali a namiesto homogénneho roztoku vznikla dvojfázová emulzia. Po výmene chloroformu za tetrahydrofurán (THF) už vznikol homogénny roztok. Ako interný štandard sme použili nonadekán.[2]

Výsledky a diskusia

Jednotlivé metódy sme vyskúšali niekoľkokrát a postupovali sme presne podľa návodov v literatúre, no stanoviť PHE sa nám v našich podmienkach nepodarilo, aj keď z predchádzajúcej analýzy čistého atramentu sa prítomnosť PHE v daných písacích prostriedkoch potvrdila.



Obr. 1 Analýza prítomnosti 2-fenoxyetalonolu

Pôvodné nastavenie prístroja zjavne nepostačovalo na analýzu takých množstiev PHE, aké sa nachádzali v reálnych vzorkách. Pomocou UV/Vis spektroskopie sme dokázali, že koncentrácia PHE extrahovaného z písacieho prostriedku na papieri je menšia, ako detekčný limit PHE v dichlórmetáne, ktorý bol experimentálne stanovený pri nastavených podmienkach GC-MS analýzy. Následne sme začali experimentovať s možnosťami rôzneho nastavenia parametrov merania GC/MS. Zmenili sme mód nástreku vzorky a tiež typ použitého linera. Zmena predstavovala spôsob splyňovania, kedy sa využíval režim "splitless". Pri tejto modifikácii sme identifikovali PHE aj vo vzorkách, kde to pôvodne nebolo možné.

Záver

Na zisťovanie prítomnosti PHE v komerčných záznamových prostriedkoch pomocou metódy GC–MS sme použili dva spôsoby: metódu s derivatizáciou a bez derivatizácie. Až po zmenení módu nástreku vzorky bolo možné identifikovať PHE. Poznatky je možné využiť pri posudzovaní pravosti dokumentov v kriminalisticko-technickej praxi.

Poďakovanie

Výskum bol podporený európskym projektom Centrum excelentnosti bezpečnostného výskumu (Center of Excellence for Security Research), ITMS 26240120034.

Literatúra

[1] LUCZAK, R. et. al., Metodyka badań wieku dokumentów, 2002, *Problemy kryminalistyki* **236**, Warszawa.

[2] LOCICIRO, S. et al., Dynamic of the aging of ballpoint pen inks: quantification of PhE by GC-MS. Scientific and technical. Institut de Police Scientifique et de Criminologie. *Science & Justice* **44** (2004),165 – 171.

ČISTENIE POVRCHOV OBJEKTOV VÝTVARNÉHO UMENIA MODERNÝMI METÓDAMI

Dominika Lipová, Katarína Haberová

Fakulta chemickej a potravinárskej technológie, Slovenská technická univerzita v Bratislave, Oddelenie polygrafie a aplikovanej fotochémie

lipovadominika@gmail.com

Práca sa zaoberala sledovaním zmien v lazúrnych vrstvách, ktoré nastanú v reálnych umeleckých dielach po určitom čase, pôsobením svetla a tepla. Boli študované historické receptúry lazúr, podľa ktorých sa vybrali a pripravili štyri modelové vzorky. Pri výbere bol zohľadnený typ lazúry, rôznorodosť zloženia a rýchlosť vysychania.

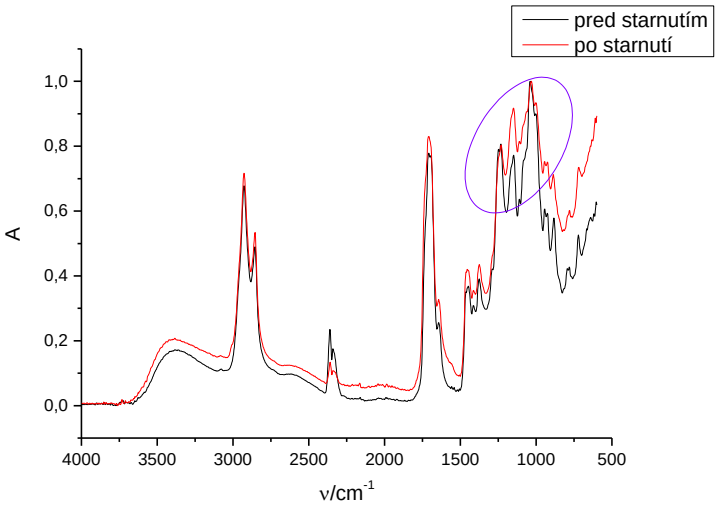
Vzorky boli vystavené urýchlenému svetelnému starnutiu. Pomocou optického mikroskopu sa vizuálne pozorovali zmeny, ktoré v lazúrach nastali. Vykonala sa ich analýza pomocou FTIR spektroskopie s cieľom zistiť chemické zmeny. Ďalej sa zisťovala rozpustnosť pripravených lazúr v rôznych rozpúšťadlách a zmena rozpustnosti pôsobením svetelného starnutia.

Zmeny v povrchovej štruktúre neboli významné. Väčšinou sa jednalo o popraskanie povrchu, v niektorých prípadoch o zmenu farebnosti, prípadne spriehľadnenie filmu.

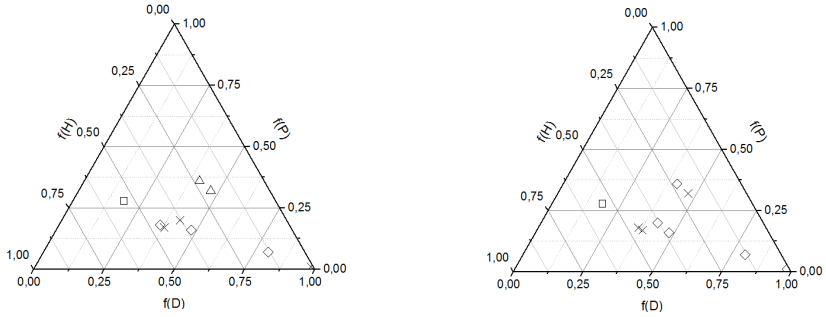
Metóda FTIR spektroskopie nie je ideálnou metódou, pretože u zmesných materiálov nemožno presne identifikovať všetky prítomné chemické zlúčeniny a preto malé zmeny v spektrách nepostrehnú možné chemické procesy. Pozorovali sa iba malé zmeny v FTIR spektrách u lazúr, ktoré obsahujú živicu (obr. 1) a tieto zmeny naznačujú prebiehajúce oxidačné procesy.

Zmeny v rozpustnosti boli vyhodnotené pomocou Teasových diagramov (obr. 2), ktoré ukazujú, že rozpustnosť lazúr sa starnutím menila, a to najmä v prípade lazúry č. 1, 2 a 4, menej v prípade lazúry č. 3. Sledovala sa rozpustnosť v 10 rozpúšťadlách o rôznej polarite. Rozpustnosť sa zaznamenávala pomocou štyroch stupňov, podľa rozsahu rozpustenia v danom rozpúšťadle. Symboly v Teasových diagramoch označujú tieto stupne rozpustnosti: úplné rozpustenie, napučanie, zmena optických vlastností a bez zmeny. Navyše bolo pridané označenie zafarbenia roztoku, ktoré sa vyskytlo v prípade bóraxovej lazúry a lazúry na striebornú fóliu V., pretože obsahovali farbivo v niektorých zložkách (šelak, gumiguta).

Z vykonaného experimentu vyplýva, že na posúdenie zmeny v chemickom zložení lazúr vplyvom starnutia nie je celkom vhodná metóda FTIR spektroskopie. Zmeny vo fyzikálnych vlastnostiach – štruktúre povrchu a rozpustnosti však boli dokázané a bolo možné tiež určiť rozpúšťadlo, ktoré najviac rozpúšťa jednotlivé lazúry, nestarnuté i starnuté. Tieto zistenia sú užitočné pre reštaurátora v procese čistenia povrchu obrazu, aby cielene vybral rozpúšťadlo, prípadne zmes rozpúšťadiel, ktoré by účinne očistili povrchovú vrstvu degradovaného laku, ale zároveň by nenarušili originálne lazúrne vrstvy, ktoré sú súčasťou maľby.



Obr. 1 FTIR spektrum lazúry s obsahom živice pred a po urýchlenom svetelnom starnutí



Obr. 2 Teasove diagramy rozpustnosti lazúry s arabskou gumou
pred starnutím (vľavo) a po starnutí (vpravo)

Literatúra

[1] Fialová Anna, Kotlík Petr, Teasovy diagramy – využití při odstraňování vybraných polymerů mikroemulzemi, Integrácia konzervačnej vedy a technológií do interdisciplinárnej ochrany materiálov a objektov dedičstva. Zborník z konferencie CSTI 2015 Conservation Science, Technology and Industry, Bratislava, 2016, s. 346-357

[2] HANSEN, C.M. 1967. [cit. 2016-07-05]. The three dimensional solubility parameter and solvent diffusion coefficient. Dostupné na internete: <http://hansen-solubility.com/contents/HSP1967-OCR.pdf>

[3] VANČO, Ľ.; KADLEČÍKOVÁ, M. 2011. [cit. 2016-07-05]. Vybrané spektroskopické metódy využívané v analýze historických maliarskych diel. Dostupné na internete: <http://www.materialing.com/archeometria>. ISSN 1337 – 8953

STABILIZÁCIA PAPIEROVEJ PODLOŽKY POŠKODENEJ KORÓZIOU ATRAMENTU POUŽITÍM CHELATAČNÉHO ČINIDLA

Izabela Vajová

Fakulta chemickej a potravinárskej technológie STU v Bratislave
Radlinského 9, 812 37 Bratislava
izabelavajova@gmail.com

Korózia železo-galových atramentov je spôsobená ich zložením a je sprevádzaná dvoma degradačnými procesmi. Silné kyseliny, predovšetkým kyselina sírová, ktoré sa pridávali k atramentom alebo vznikali v priebehu chemickej reakcie vzniku charakteristického farebného komplexu atramentu, degradujú papier už v malých koncentráciách. Druhým degradačným mechanizmom je oxidačné štiepenie celulózy, katalyzované železitými iónmi.[1]

Stabilizácia železo-galových atramentov preto musí pozostávať z procesu zníženia množstva kyselín, vymývaním alebo deacidifikáciou, rovnako ako aj stabilizácie oxidačnej degradácie papierovej podložky. To sa môže dosiahnuť čiastočným odstránením korozívnych prechodných kovov, alebo pridaním antioxidantov, ktoré interferujú s autooxidatívnou reťazovou reakciou.

K odstraňovaniu iónov kovov sa používajú chelatačné činidlá. Chelatačné činidlá sú látky, ktoré tvoria dve alebo viac koordinačných väzieb s centrálnym iónom kovu. Viaceré zlúčeniny sú schopné viazať ióny železa a prednostne vykazujú afinitu k Fe(II) alebo Fe(III) iónom. Avšak, chelatácia prechodných kovov má za následok zníženie katalytickej aktivity iónov, len ak sú splnené nasledujúce podmienky. [2]

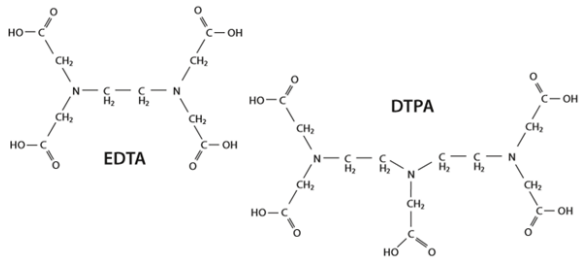
- Konštanta stability vyššieho oxidačného stavu musí byť vyššia ako konštanta stability nižšieho oxidačného stavu prechodného kovu
- Prechodný kov nesmie mať voľnú žiadnu koordinačnú polohu

Do teraz najpoužívanejší a najviac využívaný ligand je myo-inositol hexakisfosfát (fytát), ale taktiež sa používa EDTA (kyselina etylén-diamin-tetraoctová) a DTPA (kyselina dietylén-triamín-pentaoctová) (Obrázok 1).

Viacero výskumov v chémií spojených s reštaurátorskou praxou sa venovalo vplyvu ligandu EDTA na papierovú podložku. Z výskumov vyplynulo a poukazuje sa na to, že pri použití EDTA hrozí nebezpečenstvo vzniku hydroxylových radikálov. Hydroxylové radikály sú veľmi reaktívne a výsledkom je oxidácia a žltnutie celulózy. Ak sú na papierovej podložke prítomné ióny železa spolu so zvyškami EDTA, železitý katión môže byť redukovaný aldehydickou skupinou celulózy na železnatý katión a ten vytvorí komplex EDTA-Fe (II), ktorý spôsobuje tvorbu ďalších radikálov. Z tohto dôvodu sa odporúča použitie DTPA alebo fytátu, pretože sú účinné pri odstraňovaní iónov železa a nespôsobujú tvorbu radikálov. [3] Okrem toho, EDTA tvorí komplex len s iónmi železa zatiaľ čo iné ióny prechodných kovov (Cu, Mn) prítomné v železo-galovom atramente môžu ďalej katalyzovať degradáciu papierovej podložky v historických dokumentoch. [4] DTPA umožňuje extrakciu a vznik komplexov s Fe, Cu a Mn.

Experiment sa preto zameriava na aplikáciu DTPA podľa popísaného postupu. [4] Pričom cieľom experimentu je stanovenie efektivity liečby pri aplikácií tohto činidla na papierovú podložku, a porovnania procesu liečby z hľadiska aplikácie. V prvom prípade sa liečba vykoná aplikáciou roztoku DTPA priamo na papierovú podložku. Tento postup bude konfrontovaný s popísaným postupom, kde sa vzorka ponorí do roztoku DTPA. Následnou detekciou množstva iónov železa v roztoku vhodnou analytickou metódou sa stanoví efektivita liečby a porovnajú sa postupy aplikácie.

Z výsledkov tohto experimentu by bolo možné posúdiť vhodnosť liečby pre knižné väzby.



Obrázok 1. Chelatačné činidlá EDTA a DTPA

Literatúra

[1] B. Havlinová, J. Mináriková, J. Hanus, V. Jančovičová *The Conservation of Historical Documents Carrying Iron Gall Ink by Antioxidants*, Restaurator, **2007**, 112–128.
[2] J. Kolar, M. Sala, M. Strlic, V. S. Šelih *Stabilisation of Paper Containing Iron-Gall Ink with Current Aqueous Processes*, Restaurator, **2005**, 26, 181-189.
[3] E. Pasnak *Practical Application of an Old Method: Reduction of Foxing Spots through Chelating Agents and Reducing Bleaches,* Neevel, **2002**
[4] B. Wagner, E. Bulska, J. Anal. At. Spectrom., **2004**, 19, 1325-1329

SURFACE-ENHANCED INFRARED ABSORPTION SPECTROSCOPY (SEIRAS) TO BLACK INKJET PRINTS

Michal Oravec[a], Katsuya Miura[b]

a Institute of Natural and Synthetic Polymers, FCHPT, STU in Bratislava, Radlinskeho 9, 812 37 Bratislava, Slovak Republic
b Iwate University, 4-3-5 Ueda, Morioka, Iwate, Japan 020-855

michal.oravec@stuba.sk

Introduction

The only black inkjet prints were studied with regards to forensic examination of documents. The threshold of increasing effect of colloids on samples is to improve the resolution of the absorptive maximums from noise. For studying samples were used surface analyzing methods Surface Enhanced Infrared Absorption (SEIRA).

SEIRA was first seen by Hartstein et al in1980 [1]. The study was focused on experiments which Hartstein found out that the absorption signal of organic substances thin films on a silicon substrate can be significantly enhanced using evaporating Ag or Au method.

Experimental

We prepared silver colloid according to P. C. Lee and D. Meisel [2]. The chemical substances for this experiment were extra pure: Sodium Citrate ($C_6H_7NaO_7$, pharmaceutical secondary standard, Sigma-Aldrich), Silver nitrate ($AgNO_3$ 99.9999%, Sigma-Aldrich). Deionized – freshly boiled water was used for preparation of all aqueous solutions. Application of 0,1 μl of remind from centrifuged silver colloid on every sample was realized. To characterize shape, size and aggregation of prepared silver particles (SP's) were realized using UV–Vis (HR4000CG, DH-2000-BAL Ocean Optics) and Scanning Electron Microscope (SEM JEOL 7500F) adjusted with accelerating voltage of 15 kV and magnification in the range of 500 to 500 000 times.

The FT-IR ATR measurements were realized using Nexus 670 FT-IR device, in ATR mode with Smart Dura Scope accessories – diamond crystal, resolution 4 cm^{-1}, 32 points of scans in the range of 4000 to 700 cm^{-1}. All samples were measured and compared in the black area spots and black areas with silver drop.

The spectra were afterwards treated using Savitzky-Goly filter, baseline correction and normalized by 0-1 normalization.

Results and Discussion

The analysis was realized by measuring spectra of infrared range to gain signal of inkjet ink on office paper surface. We analyzed 10 samples of tree printer manufacturers from our database. Chemical compounds information used in inks were collected from available Material Safety Data Sheet (MSDS). Synthetised silver colloid was analyzed via SEM microscopy. Images of silver particles (Fig. 1. A) shows islet surface composed of sferical agregates size of 100 nanometers. Agregates are build of ten nanometers, various shapes particles.

The spectra of only printed areas spot and spectra of printed area terated by silver colloid were compared (Fig. 1. B). It was found out the changes in overal spectral renge of every pair of comapred samples. In numerous measurements was noticed relative improvement of the resolution of the

absorptive maximums from noise. On the other hand, black ink spectra with and without silver treatment were affected by the reason of paper base present. The correlation between FT-IR spectra changes and carbon black basis ink or another used colorant was not visually detected.

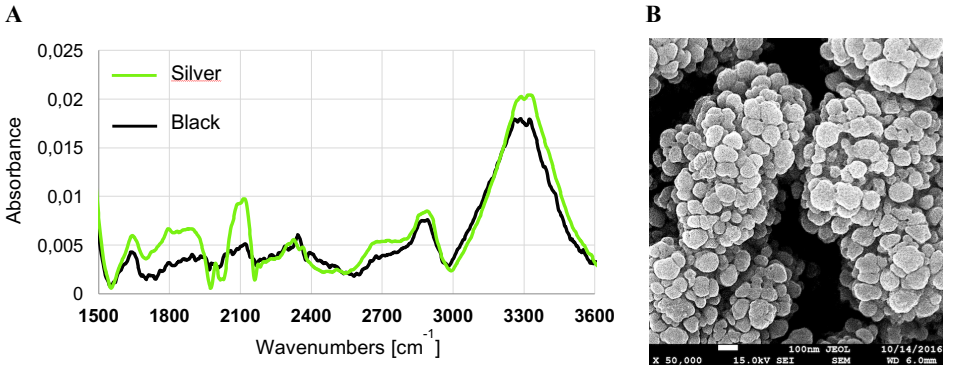


Fig. 1. A) FT-IR spectra comparison of only black print sample and with silver, B) SEM image of SP's.

Conclusion

The silver colloid for SEIRA to black inkjet prints was prepared. The important feature of this work is studying functionality of silver particles and their effect on FT-IR signal of analyzed printed paper samples. SEM analysis found spherical particles size of around 100 nm. These particles apparently affected FT-IR signal of office paper printed samples.

The character of collected SEIRA spectra shows suitability of processing and analyzing via multivariate data analysis. The outlook of the study could be useful to examination of documents authenticity for forensic criminology and technical analysis.

Acknowledgment

The authors would like to thank for financial contribution from the Tatra banka Foundation and the STU Grant scheme for Support of Young Researchers.

References

[1] Hastein, A. et al., in Phys. Rev. Lett., 1980, 45, 201 – 205.
[2] Lee, P. C. Meisel, D. Adsorption and Surface-Enhanced Raman of Dyes on Silver and Gold Sols, In J. Phys. Chem. 1982, 86, 3391 – 3395.

ŠTÚDIUM VPLYVU REŠTAURÁTORSKÉHO ZÁSAHU NA VZHĽAD VÝTVARNÉHO DIELA

Dominika Miklovičová, Danica Stojkovičová, Milena Reháková

Slovenská technická univerzita v Bratislave, Fakulta chemickej a potravinárskej technológie, Oddelenie polygrafie a aplikovanej fotochémie

miklovicova.dominika@gmail.com

Cieľom predkladanej práce bolo preštudovať a oboznámiť sa s metódami čistenia povrchových vrstiev obrazov používanými v reštaurátorskej praxi, a následne uplatniť nadobudnuté skúsenosti na reálnom objekte určenom na reštaurovanie. Hlavnou úlohou bol výber vhodného rozpúšťadla na odstránenie depozitu a lakovej vrstvy. Experiment sa realizoval v troch hlavných krokoch.

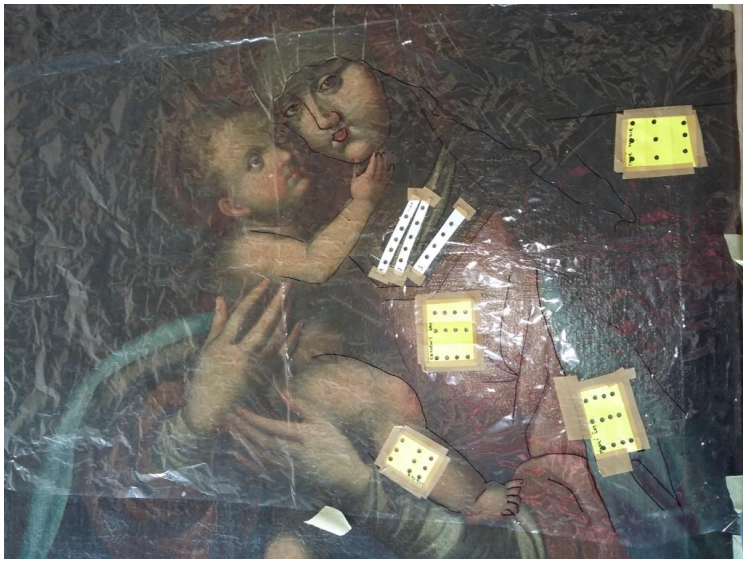
Obhliadkou sa zistilo, že rám, plátno aj samotná maľba sú poškodené, povrch pokrýva vrstva stmavnutého laku a depozitu, ktorý skresľuje pôvodný vzhľad diela. Rôzne farebné oblasti obrazu sa podľa šablón (obr. č. 1) pozorovali pod digitálnou lupou MiScope. Dostali sme tak lepší pohľad na krakeláž a depozitom a lakom pokrytú farebnú vrstvu. Na rovnakých miestach sme potom vykonali kolorimetrické merania. Tými sme získali súradnice L^*, a^*, b^* opisujúce farby farebnej vrstvy. Výsledky dosiahnuté v tomto kroku nám neskôr slúžili na porovnanie s výsledkami získanými po čistení.

V druhom kroku sme testovali čistiacu schopnosť čistej vody, slabého a silného roztoku tenzidu. Účinok čistenia sme vyhodnocovali na základe zmien pozorovaných optických vlastností pomocou MiScopu a kolorimetrických meraní. Použitie vody aj tenzidu, či už slabého alebo silného, na čistenie tohto konkrétneho diela sa ukázalo ako nevyhovujúce. Cieľom čistenia bolo odstrániť starú lakovú vrstvu a to ani jeden so spomínaných prostriedkov nezvládol. Všetky tri odstraňovali len povrchový depozit a lak zostal neporušený. Aj keď kolorimetrické merania odhalili pár výraznejších farebných odchýlok, stále prevažujúce nízke hodnoty potvrdili skutočnosť, že ani čistá voda, ani voda v spojení s detergentom neovplyvnia vzhľad farebnej vrstvy. Pod digitálnou lupou MiScope sa taktiež neodhalili iné zmeny, ako už spomínaný odstránený depozit – povrchové zašpinenie.

FTIR spektroskopiou sa zistila prítomnosť damary – prírodnej živice v lakovej vrstve. Na základe tejto informácie boli vybrané organické rozpúšťadlá, ktorých účinnosť sa testovala a hodnotila opäť pozorovaním pod digitálnou lupou a sledovaním zmien kolorimetrických vlastností. Prvým testovaným rozpúšťadlom bol etylacetát, ktorý spolu s depozitom čiastočne odstraňoval aj lakovú vrstvu, no čistenie išlo ťažko a pomaly a pôvodná farebná vrstva sa úplne neodkryla. Ďalej boli testované dve zmesi rozpúšťadiel – (izopropanol + etanol) a (izopropanol + toluén). Obe rozpúšťadlá odstraňovali depozit aj degradovaný lak pomerne rýchlo a ľahko. Odstránením starej lakovej vrstvy a tmavých povrchových nečistôt sa odhalili pôvodne jasné a sýte farby, čo bolo dobre pozorovateľné pod lupou, ale aj voľným okom. Rovnaké závery sa dajú vyvodiť aj z kolorimetrických meraní, vzhľadom na vysoké hodnoty celkových farebných odchýlok, ktoré poukazujú na výrazné zmeny vlastností farieb farebnej vrstvy.

Z experimentálnej časti predkladanej práce vyplýva, že čistenie organickými rozpúšťadlami bolo výrazne efektívnejšie než čistou vodou alebo roztokom tenzidu. Takýto výsledok sme očakávali, pretože damarový lak sa počas degradácie stáva ťažko rozpustný a na jeho odstránenie sú potrebné silné nepolárne rozpúšťadlá. Zároveň sme dokázali, že na odstraňovanie damarového laku sú účinnejšie zmesi rozpúšťadiel (izopropanol + etanol) a (izopropanol + toluén), ako samotný etylacetát. Obe testované zmesi preukázali približne rovnakú čistiacu silu, nevieme presne určiť,

ktorá zmes rozpúšťadiel je vhodnejšia. Keďže ani jedna nemá negatívny vplyv na pôvodnú farebnú vrstvu, reštaurátor sa môže rozhodnúť pre ktorúkoľvek z nich, respektíve pre obe. Porovnaním Teasových diagramov rozpustnosti čistej damary a odstraňovanej lakovej vrstvy sme sa oboznámili s rozdielmi v ich rozpustnosti. Zatiaľ čo damara by sa mala najlepšie rozpúšťať v nepolárnych rozpúšťadlách, odstraňovaná laková vrstva sa dobre čistila aj zmesou izopropanolu a etanolu, ktorý je polárny. Môže to byť spôsobené prítomnosťou iných látok v lakovej vrstve, a taktiež s jej starnutím a degradáciou, ktorá spôsobuje výrazné zmeny v rozpustnosti.



Obr. č. 1: Umiestnenie šablón na skúmanom obraze Madona s dieťaťom (neznámy autor, prelom 18. a 19. st., depozit Saleziánov v Košiciach).

Literatúra

[1] SMITH, R. Encyklopedie výtvarných technik a materiálu. Vyd. Slovart, s. r. o., 2006, ISBN 80-7209-758-X
[2] PANÁK, J. – ČEPPAN, M. – DVONKA, V. – KARPINSKÝ, Ľ. – KORDOŠ, P. – MIKULA, M. – JAKUCEWICZ, S. Polygrafické minimum. TypoSet. Bratislava, 2000. ISBN 80-967811-2-X, s.50 – 58

Štúdium spektrálnych vlastností inkjetových výtlačkov vo forenznej, kriminalisticko-technickej analýze grafických objektov

Bc. Petra Lefflerová, Ing. Lukáš Gál, PhD.

Oddelenie polygrafie a aplikovanej fotochémie, Fakulta chemickej a potravinárskej technológie STU v Bratislave, Radlinského 9, 812 37 Bratislava

petra.lefflerova@gmail.com

Úvod:

Falšovanie a pozmeňovanie dokumentov všetkých druhov predstavuje jeden z druhov závažnej trestnej činnosti. Rozvoj technológií tlače, najmä digitálnych tlačových techník, spolu s počítačovým programovým vybavením, ktoré umožňuje s relatívne malým úsilím pripraviť grafický návrh tlačových podkladov, a široká dostupnosť hardvéru aj softvéru ovplyvňujú kvantitatívny nárast aj zvyšovanie kvality trestných činov páchaných v tejto súvislosti. Podľa odhadov (1) sa v roku 2002 na celom svete predalo 74 miliónov tlačiarní, v Japonsku bolo v tomto období ohlásených 5000 prípadov falšovania dokumentov s použitím počítačových tlačiarní (2), v roku 2009 sa v 59 % prípadov falšovania v Poľsku použili počítačové tlačiarne (3).

Štúdium vlastností dokumentov a ich zložiek počas starnutia je najčastejšie zamerané na vypracovanie postupov umožňujúcich odhadnúť obdobie vzniku záznamu alebo dokumentu. Záznamy na dokumentoch sú vyhotovené na papieri v istej časovej postupnosti použitím rôznych prostriedkov a záznamových látok. Cieľom skúmania je identifikovať vzájomnú súvislosť a interakcie medzi týmito záznamami a pokiaľ to zistené skutočnosti umožňujú, určiť súslednosť vyhotovenia týchto záznamov. Starnutiu, zmene vlastností súčastí dokumentov a prípadne pokusom o návrh postupov datovania dokumentov vytvorených počítačovými tlačiarňami (inkjetové a laserové tlačiarne) sa venuje omnoho menšia pozornosť, ako písacím atramentom.

Experimentálna časť:

Prístroje a zariadenia: UV–Vis–NIR spektrofotometer Ocean Optics HR 4000 so zdrojom DH–2000–BAL (400 – 1100 nm), spektrofotometer SpectroDens Premium (Techkon), sušiareň Binder, uzatváracie fľaše na starnutie s tesnením Viton (DuPontDow)

Príprava vzoriek: Vytvoril sa modelový terč, ktorý pozostával z plných plôch, liniek zodpovedajúcich hrúbke o veľkosti písma 8, 10 a 12 bodov a znakov o veľkosti 8, 10 a 12 bodov. Pripravený súbor sa vytlačil na papier (štandardný kancelársky papier Xerox Performer, 80 g/m2) rôznymi typmi atramentových tlačiarní, s nastavením tlače iba čiernym atramentom. Vzorky sa podrobili urýchlenému starnutiu s časmi starnutia 2, 5, 7, 9, 12 a 14 dní.

Meranie a úprava nameraných spektier: Reflexné spektrá výtlačkov inkjetových tlačiarní sa merali na 27 miestach plných plôch modelového terča. Kalibrácia detektora sa vykonala na čistej podložke blízko meraného bodu. Takýmto spôsobom merania sa výrazne potlačil vplyv nehomogenity substrátu. Každé z výsledných spektier je priemerom 27 nameraných spektier upravených nasledovným postupom. V prvom kroku sa vykonala interpolácia všetkých spektier v rozsahu 400 – 1050 nm s krokom 3 nm. Následným krokom bolo vyhladenie spektier pomocou funkcie Savitzky-Golay (parametre vyhladenia: 17 bodov, stupeň polynómu 4).

Kolorimetrické merania: Kolorimetrické merania sa robili na 27 miestach plných plôch modelového terča. Pomocou spektrofotometra SpectroDens od firmy Techkon merali hodnoty L*, a* a b*. Nastavenie prístroja bolo nasledovné: osvetlenie D50, pozorovateľ 2°, polarizačný filter vypnutý.

Výsledky a diskusia:

Počas prvých piatich dní urýchleného starnutia v uzatvorených fľašiach sa prejavujú len minimálne zmeny a to pri oboch vzorkách. Pre obe vzorky atramentov je kritický siedmy deň urýchleného starnutia, kedy pri vzorke C4 k maximálnemu poklesu intenzity pásu v spektrálnej oblasti 438 nm a pri vzorke C5 dochádza práve po tomto čase k hypsochromnému posunu celého spektra. Po deviatich dňoch urýchleného starnutia dochádza u oboch vzoriek k vzniku nových absorpčných pásov, ktoré môžu zodpovedať vzniku degradačných produktov atramentov. Pri vzorke C4 pozorujeme po deviatich dňoch starnutia zmenu tvaru spektra spojenú s nárastom intenzity všetkých absorpčných pásov. Následne pozorujeme počas ďalšieho starnutia pokles intenzity celého spektra bez zmeny tvaru spektra. Rovnako pri vzorke C5 po deviatich dňoch starnutia dochádza k vzniku nových pásov a hypsochromnému posunu. Oproti vzorke C4 pozorujeme pri ďalšom starnutí nárast intenzity všetkých absorpčných pásov. Celková farbová odchýlka ΔE pre obe skúmané vzorky ukazuje, že počas starnutia nedochádza takmer k žiadnej zmene L* a* b*súradníc.

Záver:

Práca sa zaoberala problematikou degradácie inkjetových výtlačkov. Priebeh degradácie sa študoval na modelových vzorkách dvoch vybraných inkjetových atramentov označených C4 a C5. Vzorky sa sa podrobili urýchlenému starnutiu v uzavretých fľašiach. Pomocou optovláknového spektrofotometra sa odmerali Vis-NIR spektrá vybraných inkjetových atramentov v priebehu urýchleného starnutia. Taktiež sa sledovali zmeny L* a* b* hodnôt počas starnutia.

Literatúra:

[1] Calcerrada M., García-Ruiz C. Analysis of questioned documents: A review. Anal. Chim. Acta . 2015, 853, s. 143-66.

[2] C. Dazzi, L. Pedrabissi, . Graphology and personality: an empirical study on validity of handwriting analysis. Psychol. Rep. 2009, 105, s. 1255–1268.

[3] M. Szafarska, R. Wietecha-Posluszny, M. Wozniakiewicz, P. Koscielniak, . Examination of color ink-jet printing inks by capillary electrophoresis. Talanta . 2011, 84, s. 1234–1243.

FOTOELEKTROCHEMICKÁ OXIDACE VODNÝCH POLUTANTŮ

Bc. Martina Pachovská

Vysoké učení technické v Brně, Fakulta chemická, Purkyňova 464/118, 612 00

xcpachovska@fch.vutbr.cz

Úvod

V současné době je jedním z velkých problémů schopnost odbourávat toxické a často perzistentní organické polutanty při čištění vod. Klasickými mechanickými, chemickými nebo biologickými metodami ČOV se tyto látky nedají odstranit, a proto bylo třeba najít a zavést pokročilé degradační postupy, které by tyto látky spolehlivě odstranily a zároveň měly co nejmenší dopad na životní prostředí s co nejvyšší čisticí účinností. Cílem je převést veškeré těžko odbouratelné polutanty mineralizací na koncové oxidační produkty CO_2 a H_2O.

Jedním z možných směrů degradace těchto látek je použití účinných oxidačních procesů označovaných jako AOPs (Advanced oxidation processes) současně s kombinací s klasickými postupy čištění vod. Součástí těchto procesů jsou také fotochemické metody, v rámci kterých je jedním z nejvyužívanějších látek oxid titaničitý. TiO_2 je významný fotokatalyzátor, a to z hlediska využití energie UV oblasti slunečního záření. Má významné vlastnosti i z hlediska stability a inertnosti (nepodléhá korozi, netoxický a poměrně snadno dostupný), a proto je zkoumám pro aplikaci čištění odpadních i pitných vod.

Experimentální část

Tato práce byla zaměřena na využití fotoelektrochemických reakcí k odstraňování vodných polutantů, jako jsou organické kyseliny. Oxid titaničitý byl využit ve formě tenkovrstvého filmu tvořícího anodu elektrochemického článku. Pro hodnocení fotochemické oxidace byla jako modelový polutant využita kyselina benzoová, u které byla sledována snižující se koncentrace při degradaci pomocí UV-VIS spektrometrie. Zároveň byl sledován vznik oxidačních produktů pomocí měření fluorescence.

Dále byla prostudována stabilita a vlastnosti vodného roztoku modelového polutantu a elektrochemické vlastnosti použitých fotoelektrických článků. Cílem bylo stanovit vhodné reakční podmínky a omezující vlivy degradační reakce. Byl zkoumán vliv reakčních podmínek na degradační reakce (aplikace UV, napětí,…), vliv ozáření a vliv koncentrace použité kyseliny.

Závěr

Cílem bylo zjištění vlivu reakčních podmínek na rychlost degradace. Celkem bylo prostudováno pět typů měření: elektrofotokatalýza, elektrofotokatalýza s bubláním, fotokatalýza, fotolýza a temnostní kontrola. Jako nejvhodnější typ pro degradační měření lze označit elektrofotokatalýzu, která dosahovala nejvyššího stupně konverze použitého modelového roztoku polutantu.

Následně byl prostudován vliv počáteční koncentrace vstupního roztoku kyseliny benzoové. Bylo zkoumáno několik vstupních koncentrací roztoku kyseliny benzoové. Při degradačních reakcích docházelo k nejvyššímu stupni konverze u roztoků s koncentrací $1 \cdot 10^{-4}$ mol/dm^3 , u vyšších koncentrací postupně dochází k výraznému snížení stupni konverze až k velmi malým hodnotám.

Jako reálné roztoky polutantů určené k odbourávání pomocí fotoelektrochemických metod lze tedy doporučit roztoky o nižší koncentraci, aby k jejich degradaci došlo v reálném časovém úseku.

Při zkoumání vlivu ozáření bylo zjištěno, že s rostoucím ozářením reakční směsi dochází k vyšším degradacím modelového polutantu, avšak vliv ozáření není limitujícím faktorem a rychlost určujícím krokem reakce.

Literatura

[1] PACHOVSKÁ, M. *Fotoelektrochemická oxidace vodných polutantů.* Brno: Vysoké učení technické v Brně, Fakulta chemická, 2016. 52 s. Vedoucí bakalářské práce Ing. Petr Dzik, Ph.D.

HYBRIDNÉ PEROVSKITOVÉ SOLÁRNE ČLÁNKY

Barbora Krištofovičová, Milan Mikula

Fakulta chemickej a potravinárskej technológie STU, Ústav polymérnych materiálov, Radlinského 9, 812 37 Bratislava

kristofbarbo@gmail.com

Práca sa zaoberá problematikou hybridných solárnych článkov s mezoporéznymi oxidovými vrstvami s perovskitovým absorbérom a s využitím tlačových techník pri ich príprave.

Pokrok solárnej energetiky aj napriek výborným predpokladom je pomalý. Jej podiel na celkovej produkcii energie je stále veľmi malý. Komerčné solárne články 1. generácie, založené na báze polykryštalického, majú veľa nedostatkov. Hlavné z nich sú vysoké materiálové, energetické a produkčné náklady spolu s ekologickými dopadmi. 2. generácia (amorfný Si, CIGS, CdTe) a 3. generácia solárnych článkov (organické a hybridné články) ponúkajú zníženie nákladov využitím tenkých vrstiev, znížením spotreby materiálu, a využitím vysoko produktívnych kotúčových ovrstvovacívh metód, vrátene tlačových techník. Zatiaľ však predstavujú ekologickú záťaž (kovy, technológie najmä 2. generácie).

Perovskitové solárne články (PSC) sú jedny z článkov 3.generácie, ich účinnosť dosahuje 20% v laboratóriu. PSC sú založené na kryštalickej štruktúre perovskitu ABX_3, kde A je malý organický kation, B je kov zo skupiny 4.A tabuľky chemických prvkov (Pb,Sn..) a X je halogén (I,Br), napr. trijodid metylamonium olovnatý ($MAPbI_3$). Perovskit je polovodivé čierne farbivo, ktorého zakázaná zóna má hodnotu 1,55 eV, čo zodpovedá absorpčnej hrane s vlnovou dĺžkou pri 800 nm a čo robí z tohto materiálu dobrý absorbér svetla pracujúci v celej oblasti viditeľného spektra žiarenia. Preto perovskit pôsobí ako výborný absorbér svetla a vzhľadom na vysokú vodivosť elektrónov a dier aj ako ich transportér v mezoskopických vrstvách a v tuhých polykryštalických vrstvách.

Pri práci sme postupovali tak, že na sklenej podložke sme pripravili sieťotlačou viacvrstvové fotoaktívne systémy z nano-oxidových pást, obsahujúcich nanočastice TiO_2 a Al_2O_3 s rôznymi aditívami, ktoré boli po sintrovaní a vytvorení mezoporéznej štruktúry infiltrované perovskitom $CH_3NH_3PbI_3$ dvoj-krokovou metódou. Dvoj-kroková metóda pozostávala z nakvapnutím prekurzora PbI_2 na substrát a následne vnorenie substrátu do roztoku CH_3NH_3I v 2-propanole. Jednotlivé vrstvy sme charakterizovali mikroskopickými a spektroskopickými metódami. Použitím grafitovej protielektródy sme z nich finalizovali modelové solárne články, ktoré sme hodnotili meraním záťažových I-V kriviek a stanovením účinnosti solárneho článku, z hľadiska premeny slnečnej energie na elektrickú.

Poďakovanie

Tento príspevok vznikol s podporou VEGA MŠ SR projekt č. 1/0900/16. Touto cestou vyslovujem poďakovanie pánovi doc. RNDr. Milanovi Mikulovi, CSc. za pomoc, odborné vedenie, cenné rady a pripomienky pri vypracovaní mojej práce.

Literatúra

1. Krebs, F. C.: Polymer photovoltaics: A Practical Approach. *SPIE Press, Bellingham*. 2008, ISBN: 9780819467812.
2. Kojima, A.; Teshima, K.; Shirai, Y.; Miyasaka, T. *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, 131, 6050.
3. Lee, M., M.; Teuscher, J.; Miyasaka, T.; Murakami, T.N.; Snaith, H.J. *Science* **2012**, 338, 643.
4. Burschka, J.; Pellet, N.; Moon, S. J.; Humphry-Baker, R.; Gao, P.; Nazeeruddin, M., K.; Grätzel, M. *Nature* **2013**, 499, 316.
5. Shao, Y.; Xiao, Z.; Bi, C.; Yuan, Y.; Huang, J. *Nat. Commun.* **2014**, 5, 5784.
6. Malinkiewicz, O.; Yella, A.; Lee, Y. H.; Espallargas, G. M.; Graetzel, M.; Nazeeruddin M. K.; Bolink, H. J. *Nat. Photonics* **2014**, 8, 128.
7. Nazeeruddin, M. K.; Snaith, H. *Mrs Bulletin* **2015**, 40, 641-644.
8. Etgar, L. et al. *J. Am. Chem. Soc*. **2012**, 134, 17396–17399.
9. Mercier, N. *CrystEngComm* **2005**, 7, 429.
10. Ogomi, Y. et al. *J. Phys. Chem*. C **2014**, 10.1021/jp412627n.
11. Stoumpos, C. C.; Malliakas, C. D.; Kanatzidis, M. G. *Inorg. Chem*. **2013**, 52, 9019–9038.
12. Mei, A.; Li, X.; Liu, L.; Ku, Z.; Liu, T.; Rong, Y.; Xu, M.; Hu, M.; Chen, J.; Yang, Y.; Grätzel, M.; Han, H. *Research* **2014**, 345, 295-297.
13. Gemeiner, P. Tlačené farbivom senzibilizované solárne články s modifikovanými elektródami, dizertačná práca, Bratislava, STU 2014.

PRÍPRAVA SIEŤOTLAČENÝCH KATALYTICKÝCH VRSTIEV VODIVÉHO POLYMÉRU PEDOT:PSS PRE APLIKÁCIU V HYBRIDNÝCH SOLÁRNYCH ČLÁNKOCH

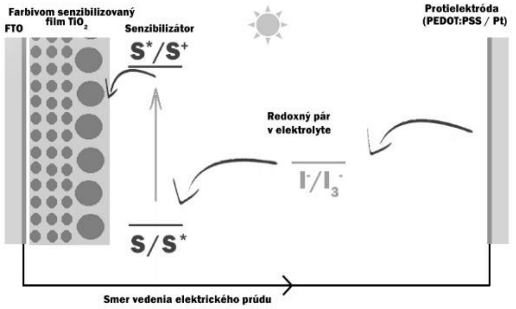
Patrik Blažek
Ing. Pavol Gemeiner, PhD.

Fakulta chemickej a potravinárskej technológie STU v Bratislave
Oddelenie polygrafie a aplikovanej fotochémie
Ústav prírodných a syntetických polymérov
Radlinského 9, 812 37 Bratislava

lazofoto@gmail.com

Tlačené vrstvy nachádzajú svoje uplatnenie aj v odvetví solárnych článkov. Výroba konvenčných kremíkových článkov je finančne aj energeticky veľmi náročná, čoho dôsledkom je snaha o vytvorenie nových typov solárnych článkov. Jednými z týchto článkov sú aj farbivom senzibilizované solárne články (DSSC). Sú to hybridné solárne články pozostávajúce štandardne z TiO_2 fotoanódy, senzibilizátora - farbiva, elektrolytu a platinovej protielektródy. Platina však pre svoju vysokú cenu nie je ideálnym materiálom pre výrobu protielektród. Jedným z možných riešení je použitie lacných a dostupných vodivých polymérov akým je napríklad PEDOT:PSS. Takto zostrojený článok funguje inak ako bežné kremíkové solárne články (obr.1). Dopadajúce slnečné žiarenie je absorbované molekulami senzibilizátora, ktoré následne po fotoexcitácii injektujú elektróny do polovodivej vrstvy oxidu kovu. Cez externý obvod a prípadnú záťaž sa elektróny dostávajú na protielektródu, odkiaľ sa pomocou redukcie redoxného páru v elektrolyte transportujú k oxidovanej molekule farbiva. Takto regenerované molekuly farbiva sú pripravené na opätovnú fotoexcitáciu. V našom článku boli ako komponenty použité sieťotlačená TiO_2 fotoanóda, ruténiove farbivo N719, elektrolyt s redoxným párom I^-/I_3^- a protielektróda so sieťotlačenými katalytickými vrstvami vodivého polyméru PEDOT:PSS, ktoré boli porovnané so štandardnou vrstvou platiny (obr. 1).

Pre sieťotlač sú dôležité reologické vlastnosti tlačenej disperzie. Predmetom tejto práce je štúdium vplyvu obsahu reologického činidla vo vzorkách PEDOT:PSS disperzii na účinnosť solárneho článku. Fotoanódy, ako aj protielektródy boli pripravené sieťotlačou na FTO sklíčka. Naše disperzie pre tlač protielektród sa skladali z komerčnej vzorky polovodivého polyméru PEDOT:PSS, etylénglykolu ako sekundárneho dopantu, reologického činidla Borchi L 75 N a izopropanolu.



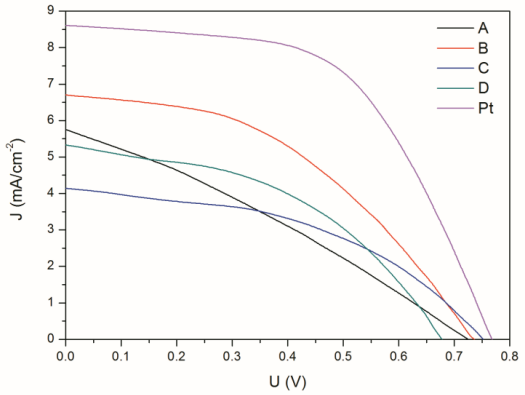
Obr.1: Zloženie článku a princíp fungovania

Protielektródy pripravené z takýchto disperzii boli sledované a porovnávané voči štandardnej platinovej protielektróde. Sledovaný bol vplyv obsahu reologického činidla na topografiu, homogenitu a transparentnosť protielektródy vo VIS oblasti spektra. Pomocou optickej mikroskopie bolo zistené, že zvyšujúci sa obsah reologického činidla spôsobuje nárast penenia natlačenej vrstvy. Z hodnotenia topografie pomocou AFM vyplynulo, že pridávaním reologického činidla znižujeme strednú kvadratickú drsnosť povrchu. Pri týchto parametroch sa neprejavil vplyv absencie či prítomnosti izopropanolu.

Podstatným faktorom je sledovanie transparentnosti protielektród vo VIS oblasti spektra. Najlepšiu transparentnosť podľa očakávania dosiahla Pt protielektróda (~80%), pričom všetky protielektródy s PEDOT:PSS dosiahli transparentnosť nad 50%, ktorá je využiteľná pre aplikáciu v obojstranne osvetliteľných DSSC. Medzi našimi protielektródami bol pozorovateľný nárast transmitancie s rastúcim obsahom reologického činidla a znížená transmitancia protielektród bez obsahu izopropylalkoholu.

Pri sledovaní reologických parametrov – dynamickej viskozity, šmykového napätia a tixotropie disperzií sme podľa očakávaní zistili, že nárast obsahu reologického činidla má za následok zlepšenie tlačových vlastností disperzií. Disperzie dosiahli požadované pseudoplastické a tixotropne vlastnosti.

Najdôležitejším sledovaným parametrom je účinnosť zostrojeného solárneho článku meraná pomocou volt-ampérovej charakteristiky. Bola skúmaná pri osvietení z oboch strán – zo strany protielektródy aj zo strany fotoanódy. Najvyššiu účinnosť dosiahla Pt protielektróda (4,18%, resp. 3,12 %). Spomedzi vzoriek dosiahla najlepšiu účinnosť vzorka B s 2 hm. % reologického činidla (2,46%, resp. 1,84%). V porovnaní so vzorkou PEDOT:PSS bez reologického činidla mala jeho prítomnosť vo vzorke za následok zvýšenie faktoru plnenia, štandardnejší tvar V-A krivky a vyššiu účinnosť. S nárastom hmotnostného prídavku reologického činidla došlo k znižovaniu fotovoltaických parametrov solárnych článkov (obr. 2).



Obr.2: Volt-ampérová charakteristika pre články zo strany fotoanódy (A – PEDOT:PSS + 0hm% RČ; B – PEDOT:PSS + 2hm% RČ; C – PEDOT:PSS + 5hm% RČ; D – PEDOT:PSS + 8hm% RČ)

RÖNTGENOŠTRUKTÚRNY VÝSKUM KRYŠTALICKÝCH LÁTOK

Bc. Miriam Laštúvková

Fakulta chemickej a potravinárskej technológie STU, Ústav polymérnych materiálov, Radlinského 9, 812 37 Bratislava

miriam.lastuvka@gmail.com

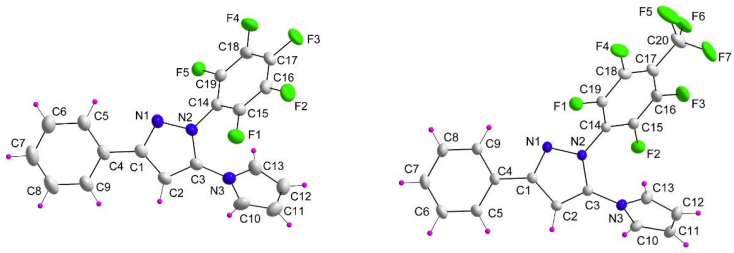
Cieľom tejto práce bolo vyriešiť kryštálovú štruktúru pomocou monokryštálovej röntgenovej štruktúrnej analýzy a tým si osvojiť základy tejto metódy. Objektom skúmania boli dve podobné organické zlúčeniny: 3-fenyl-5-(1H-pyrrol-1-yl)-1-(2,3,5,6-tetrafluoro-4-(trifluorometyl)fenyl)-1H-pyrazol a 1-(perfluorofenyl)-3-fenyl-5-(1H-pyrrol-1-yl)-1H-pyrazol, v ktorých vďaka naviazaným fluórom môže dochádzať k dramatickým zmenám v reaktivite oproti iným pyrazolom.

Význam monokryštálovej röntgenoštruktúrnej analýzy spočíva v tom, že štruktúru určuje priamo. Oproti iným metódam, ktoré zisťujú štruktúru látok sú výsledky tejto analýzy jednoznačné.

Praktickú časť tvorí príprava vhodných monokryštálov, získanie a vyhodnocovanie difrakčných dát, riešenie kryštálovej štruktúry a interpretácia výsledkov. Na získanie vhodných monokryštálov sme vykonali kryštalizáciu z nasýteného roztoku pri teplote varu rozpúšťadla, ktorým bol etanol. Následne sme pod mikroskopom vybrali najvhodnejšie kryštály, pri výbere ktorých sme sa riadili pravidlami výberu kryštálov vhodných na röntgenoštruktúrnu analýzu. Nasledovalo pripevnenie kryštálu na difraktometer. Na meranie sme použili difraktometer *Oxford Diffraction Gemini R* s *Ruby CCD* detektorom. Ako zdroj RTG žiarenia nám slúžila röntgenová lampa s molybdénovou antikatódou. Obe merania sa uskutočnili pri teplote 273 K.

Zmerané dáta sa zaznamenávali na disku počítača a následne bola vykonaná redukcia dát, ktorou sme dáta spracovali. Pre každú difrakciu boli zaznamenané potrebné parametre. Vyhasnuté difrakcie sa vylúčili a rovnaké alebo viackrát merané sa spriemerovali. Všetky úkony potrebné k spracovaniu sme vykonali pomocou programov *CrysAlisPRO a CrysAlisRED.* Dostali sme dva súbory. Jeden so základnými údajmi o kryštále a druhý s údajmi difkrakčných dát.

Na riešenie a spresňovanie kryštálových štruktúr nami skúmaných látok boli použité kryštalografické programy OLEX2 a SHELXL. Riešenie fázového problému prebiehalo pomocou priamych metód. Prvý model pre kryštálovú štruktúru bol získaný metódou "charge flippingu" v programe OLEX2. Potom sme postupne Fourierovou syntézou získali maximá elektrónovej hustoty, ktoré boli priradené ďalším atómom. Nasledoval výpočet štruktúrnych faktorov a priradenie ich fázy nameraným štruktúrnym faktorom. Ďalšími Fourierovými syntézami sa získali polohy všetkých nevodíkových atómov a pomocou metódy najmenších štvorcov sa zmenšovali odchýlky modelu od štruktúry. Vodíky sme pridávali pomocou hybridizácie po vyriešení hlavného skeletu. Nakoniec sme pomocou programu Diamond graficky zobrazili molekulovú štruktúru, ako i umiestnenie molekúl v základnej bunke pre obidve skúmané látky.



Obr.1: Molekulové štruktúry skúmaných látok

Výsledky boli porovnané navzájom a so zlúčeninou s podobnou štruktúrou z Cambridskej kryštálografickej databázy (Cambridge structural database). V našom prípade to bola látka v Cambridskej kryštalografickej databáze označovaná pod kódovým názvom HULPEK. Pri porovnávaní medziatómových vzdialeností a uhlov látok navzájom sme nespozorovali významné zmeny. Najvýznamnejšiu zmenu sme spozorovali iba na uhle medzi atómami C(18)-C(17)-C(16). Uhol sa z hodnoty 119.8(2)° zmenil v druhej látke na 117.44(15)°. Vzniknuté zmenšenie uhlu bolo pravdepodobne spôsobené väčšou elektrónovou hustotou na CF_3 skupine v porovnaní iba s naviazaným fluórom v para polohe.

Pri oboch látkach sme potvrdili predpokladanú kryštálovú štruktúru a zároveň vyriešenie kryštálových štruktúr obidvoch látok dosiahlo úroveň vhodnú na publikáciu v odbornom časopise a zaradenia do Cambridskej kryštalografickej databázy.

Literatúra

[1] http://www.xray.cz/krystalografie.
[2] Kuchta, Ľ.; Pavelčík, F.; Difrakčné metódy, Univerzita Komenského v Bratislave, ISBN 80-223-0892-7, **1995**.
[3] http://mineralogie.sci.muni.cz/ucebnice_strukt.htm.
[4] Šima, J.; Koman,M.; Anorganická chémia, Slovenská Technická Univerzita v Bratislave, ISBN 978-80-227-3370-0, **2010**.
[5] Fustero, S.; Chemical Revue, **2011**, 6984-7034.
[6] Wang, J.; Chemical Revue, **2014**, 2432-2506.
[7] Tanitamea, A; Bioorganic & Medicinal Chemistry, **2004**, 5515–5524.
[8] Bekhita, A. A.; Bioorganic & Medicinal Chemistry, **2004**, 1935–1945

Prírodné a syntetické polyméry

PRÍPRAVA VLÁKIEN Z BIODEGRADOVATEĽNÝCH POLYMÉROV

Terézia Stredanská

Fakulta chemickej a potravinárskej technológie STU, Radlinského 9, 81237 Bratislava

tereza.stredanska@gmail.com

V uplynulých rokoch je čoraz viac zaznamenávané globálne zvýšenie produkcie plastových odpadov, ktorých veľkú časť aj napriek pokrokovým technológiám zatiaľ nie je možné recyklovať a ani ďalej užitočne spracovať. Neschopnosť rozloženia sa tohto odpadu má za následok vznik skládok a teda znečistenie životného prostredia - povrchových a podzemných vôd, pôdy a ovzdušia. Problém spočíva v tom, že na rozdiel od organických materiálov trvá veľmi dlhý čas, pokým sa konvenčný odpad rozloží na netoxické zložky.

Práve táto skutočnosť odštartovala vývoj úplne nových typov polymérnych materiálov, ktorých ekologická recyklácia bude možná a zníži sa tým aj miera zaťaženia životného prostredia. Novú kapitolu vo vývoji predstavujú biodegradovateľné polyméry, ktoré majú širokú škálu využitia (obalový, farmaceutický, biomedicínsky priemysel, atď). Biodegradácia je všeobecne považovaná za efektívnu možnosť recyklácie. Najznámejšie polyméry patriace do tejto skupiny sú kyselina polymliečna (PLA), polybutylén sukcinát (PBS), polykaprolakton (PCL) a polyhydroxyalkanoáty (PHAs).

Práca je zameraná na prípravu vlákien z biodegradovateľných polymérov, konkrétne z kyseliny polymliečnej a jej zmesí so zmäkčovadlami TAC (10%) a ATBC (7,5%) a fluorescenčným pigmentom o zadaných hmotnostných koncentráciách (0%; 0,5%; 0,8%). Naväzením zložiek jednotlivých zmesí a ich mechanickým premiešaním boli pripravené zmesi, ktoré boli následne zvlákňované a neskôr dĺžené na maximálny dĺžiaci pomer λ_{max} na vlákna s finálnou štruktúrou. Pripravené vzorky boli následne podrobené mechanickým skúškam (pevnosť, ťažnosť, Youngov modul pružnosti). Vyhodnotením výsledkov bolo možné sledovať zmeny týchto vlastností v závislosti od obsahu jednotlivých zložiek v zmesiach.

Meraním pevnosti pri pretrhnutí jednotlivých vzoriek a vyhodnotením nameraných hodnôt bolo zistené, že rastúci obsah fluorescenčného pigmentu vo vzorkách má na hodnoty pevnosti negatívny vplyv. Vo vzorkách obsahujúcich oba typy zmäkčovadiel a aj pigment je tento trend ešte výraznejší. Pri meraní ťažnosti vykazovali jednotlivé vzorky kolísavé hodnoty. Experimentálne hodnoty Youngovho modulu pružnosti vykazujú kolísavý charakter. Plynulé zníženie hodnôt so zvyšujúcim sa podielom pigmentu v zmesi nastalo len vo vzorkách, ktoré obsahujú zmäkčovadlo TAC.

Literatúra

[1] Sin, L.T.; Rahmat, A.R.; Rahman, W.A. Polylactic Acid, PLA Biopolymer Technology and Applications. **2013**, 1, 13-35.

[2] Lunt, J. Large-scale production, properties and commercial. Polymer Degradation and Stability. **1998**, 59, 145-152.

PRÍPRAVA LÁTOK POMOCOU CHEMOBIOKATALÝZY

Lucia Trebuľová, Igor Dolejš, Martin Rebroš

Ústav biotechnológie, Fakulta chemickej a potravinárskej technológie, Radlinského 9, 811 07 Bratislava

lucka.trebulova@gmail.com, martin.rebros@stuba.sk

Chemobiokatalýza v sebe spája dve veľké oblasti a to chemickú katalýzu a biokatalýzu. Chemická katalýza je reakcia pri ktorej sa používa výlučne chemický katalyzátor a to prvok alebo zlúčenina, pričom pri biokatalýze sa využívajú enzýmy alebo živé bunky. Jedným z príkladov chemobiokatalýzy je tvorba 1,3-propándiolu z glycerolu, ktorý sa tvorí ako vedľajší produkt pri výrobe bionafty. V prvom kroku tejto chemobiokatalytickej reakcie reagujú triacylglyceroly s metanolom, ktoré sa následne transesterifikujú na bionaftu a glycerol. Keďže sa v posledných rokoch produkcia glycerolu výrazne zvýšila a je snahou ho spracovať, využíva sa biokatalytický spôsob za prítomnosti anaeróbnych baktérii *Clostridium butyricum* a *Clostridium diolis* v procese fermentácie. Počas fermentácie sú do média produkované rôzne metabolity, hlavný 1,3-propándiol a vedľajšie kyselina maslová, octová a mliečna. Na separáciu 1,3-propándiolu z média boli použité iónové kvapaliny. Známe sú dva spôsoby použitia iónových kvapalín. Prvý spôsob predstavuje extrakciu po ukončení procesu fermentácie a druhým spôsobom je zavedenie iónových kvapalín do média na začiatku, kde dochádza ku kontinuálnej extrakcií 1,3-propándiolu počas celého procesu. Tento typ procesu je z hľadiska výťažku výhodnejší preto sme ho aplikovali vo vykonaných experimentoch.

Táto práca bola zameraná na testovanie štyroch iónových kvapalín, kde sa sledoval ich vplyv na rast anaeróbnych mikroorganizmov a produkciu 1,3-propándiolu z glycerolového média počas fermentačného procesu v mikrotitračnej platničke. Vo vykonaných experimentoch bol sledovaný vplyv iónových kvapalín na rast a produkciu baktérií *Clostridium butyricum* a *Clostridium diolis*. V kontrolných vzorkách pre obidva bakteriálne druhy sa dosiahla úplná utilizácia substrátu a tvorba 1,3-propándiolu. Rastové podmienky boli priaznivé pre daný mikroorganizmus čo vyjadruje optická denzita, ktorej hodnota sa počas celého procesu zvyšovala.

Poďakovanie
Táto záverečná práca vznikla s podporou projektu GRAIL (Grant agreement no: 613667), ktorý je financovaný Európskou Komisiou v rámci 7. Rámcových projektov. Táto práca bola dofinancovaná Agentúrou na podporu výskumu a vývoja na základe zmluvy č. DO7RP-0045-12.

Literatúra
[1] Sotenko, V.M., Rebroš, M., Sans, V.S., Loponov, K.N., Davidson, M.G., Lapkin, A.A. (2012). *Journal of Biotechnology*, 162, 390-397.

IZOLÁCIA A IDENTIFIKÁCIA VLÁKNITÝCH HÚB A BAKTÉRIÍ IZOLOVANÝCH Z ARCHEOLOGICKÝCH NÁLEZÍSK

Zuzana Špacírová, Petra Olejníková

Ústav Biochémie a Mikrobiológie, Fakulta chemickej a potravinárskej technológie, Slovenská technická univerzita, Radlinského 9, 812 37 Bratislava

spacirova.zuzana@gmail.com

Úvod

Mikroorganizmy tvoria rozsiahlu skupinu organizmov, ktoré sa vyskytujú vo všetkých typoch prostredia. Pre metódy štúdia mikroorganizmov je dôležité poznať ich vlastnosti, správne ich identifikovať a klasifikovať. Vývoj mikrobiológie zaznamenal od svojich začiatkov veľké pokroky v identifikácií mikroorganizmov ako aj v ich použití pre praktické účely. Súčasné moderné technológie ponúkajú širokú škálu metód na detekciu mikroorganizmov ako aj na ich následné spracovanie. Podmienkou správnej klasifikácie je identifikácia mikroorganizmov, teda proces, pri ktorom sú jednotlivé mikroorganizmy na základe charakteristických vlastností priradené do taxonomických druhov.

Experimentálna časť

Bakalársky projekt bol zameraný na identifikáciu prokaryotických a eukaryotických mikroorganizmov izolovaných z archeologických nálezísk z okolia Nitrianskeho hradu a Čiernych Kľačian. Izolované mikroorganizmy boli identifikované pomocou fenotypových metód- pozorovaním makroskopických a mikroskopických znakov a s použitím molekulárnych metód. Jednotlivé znaky baktérií boli pozorované po ich farbení podľa Grama a po diagnostickom farbení endospór. Izoláty vláknitých húb sa identifikovali na základe fenotypových znakov ale aj pomocou molekulárnej metódy polymerázovej reťazovej reakcie.

Výsledky a diskusia

V práci sa posudzoval makrovzhľad všetkých získaných izolátov. V prípade prokaryotických organizmov boli sledované okraj, farba, lesk, profil a veľkosť izolátov a u eukaryotických mikroorganizmov bola pozornosť upriamená na farbu, výšku mycélia, konzistenciu a tvorbu pigmentu do média. Pri pozorovaní mikroskopických znakov baktérií sa posudzovala grampozitivita alebo gramnegativita bakteriálnych izolátov a taktiež aj ich tvar a sporogenitu. Identifikácia jednotlivých izolátov sa uskutočnila na základe fenotypových znakov ale aj s použitím biotypizácie pomocou MALDI-TOF a v prípade vláknitých húb bola využitá aj molekulárna metóda polymerázovej reťazovej reakcie, pomocou ktorej boli identifikované dva z izolátov.

Záver

Z oboch nálezísk sa podarilo izolovať 17 fenotypovo rozdielnych izolátov baktérií a 5 izolátov vláknitých húb. Z oblasti Nitrianskeho hradu medzi 7 izolátmi baktérií prevažoval *Bacillus sp*. ale taktiež bol izolovaný aj zástupcov *Paenibacillus sp., Micrococcus sp*. a *Arthrobacter sp*. Zo 4 izolátov vláknitých húb boli izolovaní zástupcovia *Mortierella sp*. a *Aspergillus sp*. Ďalší izolát nebol jednoznačne identifikovaný ale najväčšiu podobnosť vykazoval s *Doratomyces sp*. a *Trichus sp.* Tak ako pri izolátoch v oblasti Nitrianskeho hradu, aj v oblasti Čiernych Kľačian bol izolovaný

z 10 izolátov prevažne *Bacillus sp*. ale aj zástupcovia *Micrococcus sp*. a *Arthrobacter sp*. Z eukaryotických mikroorganizmov bol izolovaný *Penicillium sp*.

Literatúra

[1] Hudecová, D.; Šimkovič, M. Mikrobiológia. STU: Bratislava, **2009**; 190. ISBN 978-80-227-3194-2

[2] Olejníková, P.; Birošová, L.; Vihonská, Z. Laboratórne cvičenia z mikrobiológie (Návody na cvičenia). STU: Bratislava, **2014**; 136-142.

SPEKTROSKOPICKÉ SKÚMANIE DOKUMENTOV PRE KRIMINALISTICKÉ ÚČELY

Simona Vašíčková

Oddelenie dreva, celulózy a papiera, Fakulta chemickej a potravinárskej technológie STU, Radlinského 9, 812 37 Bratislava

simoneta224@gmail.com

Overenie pravosti a identifikácia pôvodu, či už písaných alebo tlačených dokumentov je dôležitým prvkom v oblasti forenzného vyšetrovania. Informácie možno zaznamenávať v rôznych formách, pričom najčastejšie sa ako nosič informácií využíva kancelársky papier. V prípade vloženia jednej alebo viacerých falošných strán do viacstranového dokumentu sa tieto podrobujú kriminalistickému skúmaniu.

Dnes na trhu existuje veľké množstvo rôznych druhov kancelárskeho papiera, ktoré na prvý pohľad nemožno od seba rozoznať, v dôsledku ich uniformnosti. Napriek tomu, každý typ papiera spĺňa určité normy a štandardy, vďaka ktorým vykazuje svoje charakteristické vlastnosti. Skúmaním jeho fyzikálnych, chemických či optických vlastností a následným porovnaní výsledkov, možno určiť, či sa jedná o originál alebo naopak falzifikát.

Keďže predmetom kriminalistického skúmania dokumentov sú najmä originálne úradné dokumenty, je dôležité zvoliť nedeštruktívne analytické metódy, resp. metódy s minimálnym deštrukčným charakterom.

V súčasnosti sa vyvíjajú a zdokonaľujú najmä spektroskopické metódy: WAXD (1), LIBS (2), ED – XRF, LA-ICP-MS (3). Žiadna z nich však nedisponuje takým potenciálom, aby sme ju mohli označiť za charakteristickú v procese kriminalistického skúmania dokumentov. Preto sa odporúča vhodne skombinovať niektoré z nich, pre dosiahnutie čo najpresnejších informácií o skúmanom hárku papiera. Na získanie spoľahlivých údajov meraného hárku je taktiež nutné vykonať veľké množstvo meraní, nakoľko papier disponuje heterogénnou štruktúrou. Následne je potrebné namerané údaje spracovať pomocou vhodných štatistických metód.

Experimentom sme sa snažili zistiť prípadné zmeny v technológii výroby papiera a vplyv prirodzeného starnutia v rámci štyroch rokov. Analýzou PCA štatistickej metódy sme si overili pravdivosť údajov, ktoré nám tieto FTIR spektrá poskytli. Taktiež sme určili dvojstrannosť papiera a uviedli závery, ktoré zo získaných poznatkov vyplývajú.

FTIR spektrálnou analýzou sme porovnali tri druhy kancelárskeho papiera od jedného výrobcu; Mondi SCP, a.s. Ružomberok, vyrobené v roku 2012 a 2016.

Papier uskladnený pri bežných laboratórnych podmienkach, bez kontaktu so slnečným žiarením a v časovom úseku štyroch rokov, svoje vlastnosti nezmenil. Na jednej strane to umožňuje identifikáciu sporného hárku v dokumente porovnávaním s databázou spektier, no na druhej strane však týmto spôsobom nemožno zistiť, či sú všetky hárky rovnakého druhu papiera v dokumente rovnako staré, ak ide o tak krátky čas prirodzeného starnutia.

Porovnaním spektier rovnakého druhu papiera, avšak vyrobeného v odlišnom čase (na začiatku a konci 4-ročného intervalu) sme zistili, že technológia výroby papiera sa za uplynulý čas výrazne nezmenila. Pozorovali sme iba nepatrné odchýlky, zodpovedajúce prítomnému plnivu v papieri, čo môže byť spôsobené tým, že výrobca sa snaží ešte viac zdokonaliť technológiu výroby a vlastnosti papiera za účelom vyššej spokojnosti spotrebiteľa.

Aplikovanie štatistickej metódy PCA na namerané spektrálne dáta, potvrdilo vyhodnotenie FTIR spektier a zároveň ukázalo, že malé zmeny medzi papiermi vyrobenými v roku 2012 a 2016 nevplývajú na možnosť ich identifikácie a priradenia k danému druhu touto metódou.

Súčasne sme dokázali, že nie všetky druhy papierov vykazujú dvojstrannosť, čo môže napomáhať pri analýze sporných dokumentov. Ak by ostatné papiere, okrem sporného, či už vykazovali, alebo práve naopak nevykazovali dvojstrannosť, dá sa považovať za falzifikát a nie je potrebné ďalej vykonávať iné náročnejšie metódy identifikácie.

Z uvedených poznatkov vyplýva, že pri kriminalistickom skúmaní dokumentov v časovom horizonte štyroch rokov nemá vplyv na identifikáciu, ani prirodzené starnutie, ani zmeny v technológii výroby toho istého druhu papiera.

Poďakovanie
Tento príspevok vznikol s podporou projektu APVV-0324-10 MASPEKRI (2010-2014).

Literarúra
[1] Causin, V.; Marega, C.; Marigo, A.; Casamassima, R.; Peluso, G.; Ripani, L. Forensic. Sci. **2010**.
[2] Lennard, Ch.; El-Deftar, M.; Robertson, J. Forensic Sci. **2015**.
[3] Van Es, A.; de Koeijer, J.; van der Peijl, G.Sci. Justice. **2009**.

PRÍPRAVA BIOPALÍV KATALYTICKOU KONVERZIOU LIGNÍNOV

Anton Lisý

Fakulta chemickej a potravinárskej technológie STU, Ústav polymérnych materiálov, Oddelenie Dreva, celulózy a papiera
Radlinského 9, 812 37 Bratislava

tono.lisy@gmail.com

Táto práca sa venuje príprave biopalív z lignínov za využitia katalyzátora. Lignín využitý v tejto práci je dostupná a zaujímavá surovina schopná poskytovať množstvo produktov. Jeho hlavným zdrojom z priemyslu sú podniky produkujúce buničinu, kde je považovaný za odpad alebo vedľajší produkt určený na energetické využitie. Vďaka tomu bude relatívne lacnou surovinou na prípravu chemikálii, materiálov alebo palív, ktoré by boli ďalej využiteľné.

Dôležitá je voľba vhodného katalyzátora, z hľadiska dostupnosti, ceny a obnoviteľnosti za súčasného poskytovania využiteľných produktov v zvolených podmienkach. Cieľom je produkcia bio-palív, v snahe nájsť potenciálny zdroj obnoviteľných palív, ktoré by sa dali použiť ako substitúcia za fosílne palivá. Do úvahy prichádza aj využitie časti produktov katalýzy ako chemikálii a materiálov, v prípade, že by vznikali v dostatočnom množstve a boli by ľahko odseparovateľné.

Lignín použitý v tejto práci bol izolovaný z čiernych výluhov dodaných firmou OP Papírna, s.r.o. (Olešany, Česká republika), ktorá ho pripravila bezsírnym postupom z jednoročných rastlín. Lignín sa izoloval z čierneho výluhu za dodania kyseliny sírovej a niekoľkonásobného premývania deionizovanou vodou. Nasledovalo sušenie v lyofilizátore a uskladnenie v prachovnici.

Metódou konverzie bol zvolený termicko-tlakový reaktor so zabudovaným miešadlom, kvôli homogenizácii vzorky. Prípod plynu bol zabezpečený cez sériu ventilov, teplota a miešanie boli regulované riadiacou jednotkou.

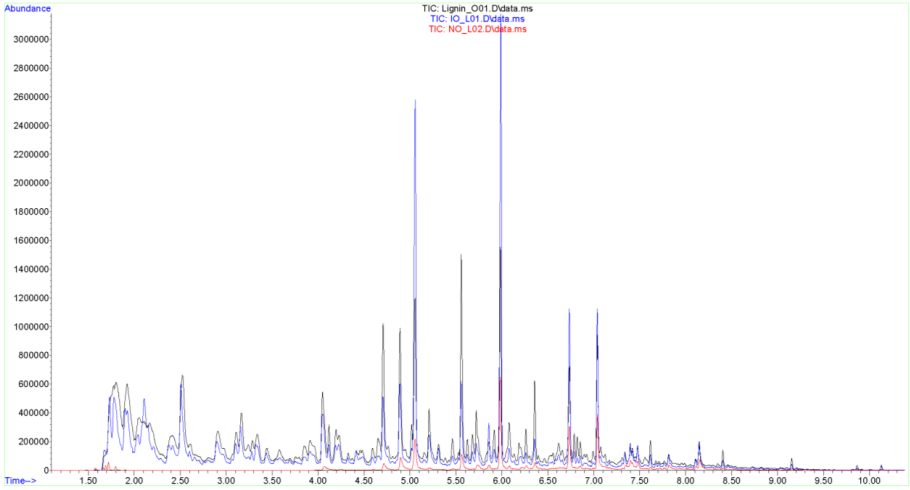
Pre produkty sme stanovovali spalné telo na kalorimetrickej bombe. Na identifikáciu zložiek vzniknutých produktov sa použil plynový chromatorgraf GC 7890A s hmotnostným detektorom 5975C. Na separáciu bola využívaná kolóna HP-5MS a na identifikáciu zlúčenín z nameraných hmotnostných spektier boli použité elektronické databázy Wiley a NIST. Na určenie vhodnej reakčnej teploty bol použitý terogravimetrický analyzér Mettler Toledo TGA/DSC 1.

Za pomoci termogravimetrickej analýzy bola zvolená teplota 300C pri ktorej začínal pripravený lignín degradovať. Ako katalyzátor bola vybraná platina na uhlíku a kyselina šťaveľová vo vodnom prostredí, pričom tlak a reakčná atmosféra boli zabezpečené prívodom vodíka. Zvolené boli dve rôzne koncentrácie pre katalyzátor a dve rôzne koncentrácie pre kyselinu šťaveľovú a reakčný čas bol dve hodiny. Produktom boli tri fázy, ktoré sme od seba oddelili a ďalej vyhodnocovali.

Popolová fáza (tuhá zložka) sa oddelila na filtry, premyla sa dichlórmetánom a stanovoval sa pre ňu obsah popola. Vodná fáza bola oddelená v oddeľovacom lieviku od olejovej fázy. Tá pre nás predstavovala produkt. Zisťovali sme pre ňu spalné teplo a stanovovali obsah jednotlivých zložiek za pomoci hmotnostnej chromatografie s hmotnostnou spektrometriou.

Vo vzniknutom oleji boli ďalej pomocou GC/MS analýzy identifikované fenoly a ich deriváty (hlavne guiaiacol a 4-etylguiaiacol), ďalej kyselina a etyl homovalínu, deriváty kyseliny ftálovej a zanedbateľné množstvá iných látok. Všetky látky však vznikali v rozsiahlych spektrách, čo bude komplikovať ich separáciu.

Spalné teplo produktu sa pohybovalo okolo hodnoty 30 až 33 MJ/kg. Hodnota spalného tepla pôvodného lignínu bola 23,6 MJ/kg.



Obr. 01 Prekrytie pyrogramov čistého lignínu a lignínu s katalyzátormi

Práca ďalej obsahuje porovnanie katalytického účinku v "suchom" procese pyrolýzy. Táto časť experimentu sa uskutočnila za prítomnosti 3 katalyzátorov (oxidu železnatého, oxidu niklu, zeolitu v Y-sit H+ forme) v podmienkach anayltického pyrolyzéra spojeného s plynovým chromatografom s hmotnosným spektrometrom. Výstupom bol pyrogram hmotnostných spektier, ktorý sme identifikovali za pomoci databázy Wiley a NIST. Získané výsledky prinášajú informácie o účinku atalyzátorov na tvorbu jednotlivých produktov rozkladu.

Tieto výsledky dokazujú že z lignínu je možné pripraviť biopalivo, alebo zaujímavé skupiny látok so širokým spektrom využitia. Otázkou zostáva energetická efektivita tohto procesu a veľkosť dosiahnutého výťažku.

Poďakovanie

Práca bola realizovaná aj vďaka podpore Agentúry na podporu výskumu a vývoja na základe zmlúv č. APVV 0850-11, APVV 0393-14 a APVV-15-0460 a Grantovej schéme STU na podporu excelentných tímov mladých výskumníkom zmluvy č-1663, 1601.

Literatúra

[1] Jablonský,M; Kočiš, J.; Šima, J.; Ház, A.; Cellul. Chem. Technol. **2015**, 49, 267-274

[2] Ház A et al., Int J Recent Sci Res. **2016**, 7(6), 11547-11551

[3] Ház, A.; Jablonský, M.; Dubínyová, L.; Sládková, A. ; Šurina, I., Wood Res. **2015**, 60 , 375-384

[4] Zhang M. et al.; Fuel **2014**, 166, 358-369

[5] Šurina, I.; Jablonský, M.; Ház, A.; Sládková, A.; Briškárová, A.; Kačík, F.; Šima, J.; Bioresources **2015**, 10, 1408-1423

[6] Azadi P. et al.; Renewable Sustainable Energy Rev. **2013**, 21, 506-523

PROCESOVÉ A NEPROCESOVÉ PRVKY V SYSTÉME CELULÓZKY – IDENTIFIKÁCIA ZDROJOV A ICH VPLYV NA VÝROBU A ZARIADENIA

Sabína Skalová, Milan Vrška

Slovenská Technická Univerzita v Bratislave, Fakulta chemickej a potravinárskej technológie, Ústav polymérnych materiálov, Oddelenie chemickej technológie dreva celulózy a papiera, Radlinského 9, 812 37 Bratislava

sabina.skalova@gmail.com

Úvod

V procese výroby buničiny sa nachádzajú prvky zúčastňujúce sa chemických reakcií pri delignifikácii lignocelulózových surovín. Ako vo všetkých dejoch aj v tomto sa nachádzajú látky s negatívnymi vplyvmi. Týmito látkami sú neprocesové prvky. Sú nežiaduce pre samotný výrobný proces, ale súčasne aj pre zariadenia používané v technológii. Tieto prvky môžu spôsobovať tvorbu rôznych nánosov, lepkavých, ale aj tuhých inkrustov. Prítomnosť neprocesových prvkov môže viesť k upchávaniu potrubí alebo ku korózii kovových častí. Napriek tomu, že problematika neprocesových prvkov je celosvetovo známa, neustále sa hľadajú riešenia,a skúmajú sa spôsoby akými by mohli byť tieto prvky zo systému odstránené. Cieľom je hľadať a overovať postupy pre cieľový stav technológie výroby buničín „máloodpadovou technológiou“. Vtejto práci sa autor zameral na získanie novších literárnych informácií o stave riešenia problematiky neprocesových prvkov a pre účely laboratórií ODCP sa overila možnosť stanovenia chloridov fotometrickým postupom na prístroji HI 96753 chlorine.

Experimentálna časť

Na stanovenie celkového obsahu chloridov vo vzorkách čierneho lúhu boli požité dve metódy. Titračné stanovenie chloridov a fotometrické stanovenie chloridov. Vzorka čierneho lúhu pochádza z podniku Mondi SCP, a.s. Ružomberok. Volhardova (titračná) metóda je založená na spätnej titrácii. Chloridy boli stanovené vo vzorke vopred pripraveného popolu čierneho lúhu, ktorý sa pripravil spaľovaním v muflovej peci pri teplote 575 ±25℃ . Rozpustené chloridy sa zrážali určeným objemom štandardného roztoku $AgNO_3$. Dochádzalo ku vzniku málorozpustného AgCl. Po povarení sa zrazenina premývala zriedenou HNO_3. Nezreagovaný dusičnan sa retitroval odmerným roztokom pseudohalogenidu NH_4SCN na indikátor $Fe(NH_4)(SO_4)_2.12\ H_2O$, kým jednou kvapkou titračného roztoku nevzniklo slaboružové sfarbenie, ktoré pretrvávalo. Druhou metódou, pomocou fotometra HI96753 sa stanovil obsah chloridov v 6 roztokoch KCl s presnou koncentráciou.

Výsledky a diskusia

Z literárnej rešerše vyplynuli nasledovné poznatky. Zloženie buničiny závisí od druhu dreva. Typ zvolenej metódy odstránenia cudzorodých látok zabezpečí prípravu buničiny spožadovanými

vlastnosťami. Zdroje procesových prvkov nachádzajúcich sa v systéme celulózky sú drevo a voda a odpadovákyselina. Neprocesové prvky vstupujú do systému, kde majú rôzne negatívne účinky na samotný proces, ale aj na zariadenia. S drevom a technickou vodou sa zo systému zanáša takmer každý neprocesový prvok od Cl, Ca, Mg, Mn, Si, K, Al. Chlór sa za neprocesový prvok dá považovať v časti delignifikácie, prania a v regeneračnom okruhu. Ako procesový prvok je významný a vystupuje v oblasti v procese bielenia. Do procesu sa dostáva aj s bieliacimi chemikáliami. Hlavné množstvo zlúčenín chlóru odchádza zo satému odpadovými vodami. Pri hodnotení vlastností (hustota, sušina, popol) a stanovenia Cl- titračným spôsobom sa určila koncentrácia Cl- vo vzorke čierneho lúhy pri prvej titrácií 0,3248 % hm a následne pri druhej titrácií 0,3308 % hm. Pri fotometrickom stanovení sa overil prístroj anamerali sa hodnoty obsahu chloridových iónov všiestich vzorkách pripravených zo štandardného roztoku KCl s koncentráciou 0,02g/L. Z výsledku vidieť, že uvedený prístroj poskytuje dôveryhodné výsledky a je vhodný na použitie pri určovaní Cl- vo vzorkách kvapalín alebo pevných látok z technológie výroby buničiny (R^2 = 0,9949).

Záver

Hlavným cieľom v teoretickej časti bolo oboznámiť sa s problematikou procesových a neprocesových prvkov vo výrobnom procese celulózky. Tejto problematike sa venovala už značná pozornosť. Už známe informácie nie sú platné pre všetky typy celulóziek, ale z hľadiska vplyvu na chemické reakcie a pôsobenia na rozklad chemikálií a poškodzovania zariadení je nutné hľadať riešenia, ako neprocesové prvky vylúčiť zo systému. Hlavnými zdrojmi týchto prvkov sú surovina, voda, vápno a pridané chemikálie. Z environmentálneho hľadiska je snahou výrobcov buničiny, čo najmenej zaťažovať životné prostredie. Z tohto dôvodu sa využíva regenerácia chemikálií a zaokruhovanie kvapalných médií v technológii. To vedie k akumulácii neprocesových prvkov v systéme. Tie môžu vytvárať zhluky, rôzne inkrusty a nánosy, čo vedie k zmenám v procese delignifikácie abielenia a poškodzovaniu samotného zariadenia. Tieto nánosy sa môžu v ďalšom procese výroby buničiny a papiera vylúčiť a znehodnotiť výsledný produkt.Pri hodnotení vlastností čierneho lúhu (hustota, sušina, popol) a stanovenia Cl- titračným spôsobom sa určila koncentrácia Cl-. Výsledok obsahu chloridov v čiernom lúhu poukazuje na pomerne nízke koncentrácie, čo sa dá vysvetliť tým, že čierny lúh bol odobratý v mieste, kde sa chloridy z bielenia ešte nemôžu dostať do roztoku.

Poďakovanie

Táto práca bola realizovaná aj vďaka podpore pre projekt Národné centrum pre výskum a aplikácie obnoviteľných zrdojov energie (ITMS: 26240120016), pre projekt Dobudovanie Národného centra pre výskum a aplikácie obnoviteľných zdrojov energie (ITMS: 26240120028), pre projekt Kompetenčné centrum pre nové materiály, pokročilé technológie a energetiku (ITMS: 26240220073) a pre projekt Univerzitný vedecký park STU Bratislava (ITMS: 26240220084) spolufinancovaných zo zdrojov Európského fondu regionálneho rozvoja. Riešenie tejto práce bolo realizované aj vďaka podpore v rámci riešenia projektu APVV 0850-11 a projektu APVV 0393-14, financovaných Agentúrou na podporu výskumu a vývoja (APVV), Slovensko a projektu Vega 1/0775/13.

Použitá literatúra

1. ŠUTÝ, L. Výroba a vlastnosti buničí,. Alfa: Bratislava, **1982**; 20, 148.
2. Kymäläinen, M.; Forssén, M.; Hupa, M. Osud dusíka v procese systéme chemickej obnovy v sulfátovej celulózke. Časť I: všeobecný pohľad. Journal výroby papiera a celulózy

Science, Bratislava, **1993**, 25 (1999) 12, 410-417.
3. BLAŽEJ, A. a kol. Chémia dreva. Raw Material for Chemistry and Biotechnology, Alfa: Bratislava, **1975**.

VPLYV ZLOŽENIA NA VLASTNOSTI TAVENÍN ZMESÍ PLA/PHB

Martin Veselý, Ján Bočkaj

Oddelenie plastov, kaučuku a vlákien, Fakulta chemickej a potravinárskej technológie STU, Radlinského 9, 812 37 Bratislava

vesely.mato@gmail.com

Úvod

V súčasnosti sú najperspektívnejšími biodegradovateľnými polymérmi kyselina polymliečna a polyhydroxyalkanoáty. Kyselina polymliečna je biodegradovateľný polyester a jej monomérom je kyselina mliečna, ktorá sa získava z obnoviteľných zdrojov. Môže byť produkovaná pomocou chemickej syntézy alebo fermentáciou sacharidov ako sú cukor alebo škrob. Má veľmi rozmanitý potenciál použitia v medicíne, textilnom a obalovom priemysle.

Polyhydroxyalkanoáty sú biologické polyestery, ktoré sú syntetizované baktériami. V prípade nedostatku živín sa tieto polyméry hromadia vo vnútri bunky a dosahujú až 90 % jej suchej hmotnosti. Ich najznámejší predstaviteľ je polyhydroxybutyrát, ktorý bol prvýkrát objavený v baktériách v roku 1925 a jeho základnou jednotkou je kyselina 3-hydroxybutánová. Vďaka jeho vynikajúcim fyzikálnym vlastnostiam má využitie v obalovom priemysle a kvôli biokompatibilite a hydrofobicite aj v medicíne.

Experimentálna časť

Cieľom práce bolo vyhodnotiť vplyv PHB v zmesi PLA/PHB na reologické a termické vlastnosti zmesí, ako aj mechanické vlastnosti taveniny. Na prípravu zmesí PLA/PHB s rôznym hmotnostným pomerom daných zložiek sa použilo dvojzávitovkové vytláčacie zariadenie od firmy Labtech. Reologické vlastnosti sa merali pomocou oscilačného reometra RPA 2000 od firmy Alpha Technologies, pričom boli použité dva rôzne testy. Degradačný test pri konštantnej frekvencii, pričom sa menil uhol oscilácie a vyhodnocovala sa komplexná viskozita (η^*) v závislosti od šmykovej rýchlosti a časový test, kde sa merala komplexná viskozita v závislosti od času pri konštantnej šmykovej rýchlosti. Pre meranie termických vlastností sa využila metóda DSC a pre meranie mechanických vlastností taveniny sa využil reometer od firmy Gottfert.

Výsledky a diskusia

Z meraní spracovateľskej stability zmesí sme zistili, že PHB podlieha termickej degradácií podstatne viac ako PLA, a to tým výraznejšie, čím je teplota testu vyššia. Podľa tohto zistenia by ale mala viskozita zmesi v dôsledku degradácie PHB s jeho rastúcim obsahom výrazne klesať, čo sa však nepozorovalo. Vzájomné zmesi týchto polymérov, najmä pri teplotách do 170°C, dosahovali podstatne vyššie viskozity ako by zodpovedalo aditívnemu pravidlu, a dokonca v niektorých prípadoch vyššie hodnoty ako je viskozita PLA.

Pomocou meraní DSC sme ďalej zistili, že samotné PHB v zmesiach PLA/PHB sa topí nad 170°C, a teda výrazný nárast viskozity zmesi s rastúcim obsahom PHB, ak teplota taveniny nepresiahne 170°C, súvisí zrejme s tým, že neroztavené kryštalické podiely PHB pôsobia v tavenine PLA ako tuhé časticové plnivo zvyšujúce viskozitu zmesi. Tento predpoklad sa nám potvrdil aj pri

vyhodnotení ťažnosti a pevnosti taveniny, kde sa zistilo, že taveniny do teploty 170°C majú podstatne nižšiu ťažnosť a podstatne vyššiu pevnosť taveniny ako zmesi nad 170°C, čo opäť zodpovedá tomu, že tavenina PLA obsahuje tuhé častice PHB.

Záver

Z uvedených výsledkov pre technológiu spracovania zmesí na báze PLA/PHB vyplýva, že pre výroby, kde sa vyžaduje vysoká ťažnosť taveniny bude potrebné nastaviť spracovateľské teploty nad 170°C (napr. vyfukované fólie alebo vlákna). Naopak technológie, kde sa bude vyžadovať vysoká pevnosť taveniny z titulu tvarovej stability výrobku pred ochladením (napríklad výroba vytláčaných profilov), bude vhodnejšie spracovávať zmesi pri teplotách do 170°C.

Riadenie procesov

NÁVRH RIADENIA CHEMICKO-TECHNOLOGICKÝCH PROCESOV V PROSTREDÍ UNISIM DESIGN

Bc. Petra Artzová

Ústav informatizácie, automatizácie a matematiky, Fakulta chemickej a potravinárskej technológie, Slovenská technická univerzita v Bratislave, Radlinského 9, 812 37 Bratislava

artzova@hotmail.com

Táto práca sa zaoberá modelovaním a návrhom spätnoväzbového riadenia pre chemicko-technologické procesy v prostredí UniSim Design od spoločnosti Honeywell. Uvažovanými procesmi sú propánový chladiaci okruh, separácia zemného plynu, skvapalňovanie zemného plynu, dvojstupňová kompresia, chladenie zemného plynu, produkcia LPG zo zemného plynu, výroba metanolu, výroba syntetického plynu, výmenník tepla a rektifikačná kolóna.

Pre vybraný chemicko-technologický proces, výmenník tepla, bol identifikovaný matematický model a bolo navrhnuté spätnoväzbové riadenie. Výmenník tepla bol riadený pomocou jednoduchého uzavretého regulačného obvodu a pomocou kaskádovej regulácie. Kvalita riadenia bola vyhodnotená pomocou viacerých kritérií kvality. Následne sa v práci navrhlo riadenie pre štyri rôzne konfigurácie rektifikačnej kolóny. Pre každú konfiguráciu boli navrhnuté dva riadiace obvody. Regulátory sa ladili s ohľadom na viaceré kritéria kvality. Pre komplexný model rektifikačnej kolóny bolo navrhnuté pokročilé riadenie procesu (angl.: *advanced plant control*, APC), založené na optimalizovaní akčných zásahov v každom riadiacom kroku. Kvalita riadenia bola vyhodnotená s ohľadom na viaceré ukazovatele kvality.

Literatúra

[1] Honeywell. *Unisim design.* [on-line] 2016 Dostupné na internete: <www.honeywellprocess.com>.

[2] Artzová, P. (2016). *Modelovanie chemicko-technologických procesov a návrh riadenia v prostredí UniSim Design.*

[3] Kamenický, A. (2016). *Riadenie rektifikačnej kolóny systémom Honeywell*

NÁVRH POKROČILÉHO RIADENIA PRE LABORATÓRNY CHEMICKÝ REAKTOR

Bc. Linda Hanulová

Ústav informatizácie, automatizácie a matematiky, Fakulta chemickej a potravinárskej technológie, Slovenská technická univerzita v Bratislave, Radlinského 9, 812 37 Bratislava

hanulova.linda@gmail.com

Chemické reaktory patria k najrozšírenejším procesom chemického, potravinárskeho, petrochemického a farmaceutického priemyslu. V chemickom reaktore dochádza k zmene surovín, reaktantov, na produkt pomocou chemickej reakcie. Každá chemická reakcia je spojená s uvoľňovaním alebo so spotrebovaním energie z okolia a preto sa jedná o riadenie komplikovaných zariadení s potenciálnymi bezpečnostnými rizikami. Ďalšími nezanedbateľnými aspektami sú celková efektivita riadenia, kvalita produkcie, spotreba energetických zdrojov, ako aj minimalizácia negatívnych dopadov na životné prostredie. Preto má veľký význam študovať možnosti riadenia chemických reaktorov. Cieľom tejto práce bola experimentálna identifikácia matematického modelu laboratórneho chemického reaktora pre proces neutralizácie pomocou nameraných prechodových charakteristík. Ďalším cieľom práce bolo na základe identifikovaného modelu navrhnúť spätnoväzbové riadenie reaktora.

Aby sa dosiahla čo najvyššia presnosť nameraných údajov, pri práci s chemickým reaktorom bolo potrebné pred každým meraním vykonať kalibráciu akčných a meracích členov. Matematický model chemického reaktora bol identifikovaný experimentálne pomocou Strejcovej metódy identifikácie na základe série nameraných prechodových charakteristík. Získal sa tak model v tvare prenosovej funkcie, ktorý slúžil ako východisko pri návrhu a ladení PID regulátora.
Riadenou veličinou je pH roztoku na výstupe z reaktora a riadiacou veličinou je prietok zásady na vstupe do reaktora. Postupne boli naladené P, PI, PID a PD regulátory s ohľadom na nefiltrovaný a filtrovaný meraný signál. Kvalita riadenia bola vyhodnotená na základe viacerých kritérií kvality. Pre PID regulátor, ktorý zabezpečil najvyššiu kvalitu regulácie bola analyzovaná kvalita riadenia pre sériu skokových zmien žiadanej veličiny. Následne sa na riadenie chemického reaktora aplikovalo pokročilé robustné prediktívne riadenie, ktoré je schopné pri návrhu optimálneho akčného zásahu zo neurčitosti procesu. Kvalita riadenia sa vyhodnotila graficky, pomocou priebehov riadenia, a analyticky, pomocou viacerých ukazovateľov kvality.

Literatúra

[1] D. Valigura, T. Gracza, A. Lásiková, Chemické tabuľky, STU v Bratislave, 2011.
[2] M. Bakošová, M. Fikar, Riadenie procesov, STU v Bratislave, 2008.
[3] M. Bakošová, M. Fikar, Ľ. Čirka, Základy automatizácie, STU v Bratislave, 2003.
[4] J. Mikleš, M. Fikar, Process Modelling, Identification, and Control, Springer, 2008.
[5] Extracts from instruction manual PCT40. Armfield, 2005.

FUZZY RIADENIE DESTILAČNEJ KOLÓNY

Horňák Milan

Fakulta chemickej a potravinárskej technológie STU, Radlinského 9, 812 37 Bratislava.

hornak.sk@gmail.com

Úvod

Programy, obsahujúce aspoň základné prvky umelej inteligencie, predstavujú v súčasnosti zaujímavú výzvu pre oblasť automatizácie, zaoberajúcu sa riadením systémov. Vlastnosť systému rozhodnúť sa v určitej situácií na základe definovaných pravidiel správania sa, okrem minimalizácie zásahov človeka do jeho činnosti, uľahčenia a zjednodušenia práce človeka, má prínos aj pri hospodárení s materiálmi, surovinami a energiami.

Činnosť riadenia operátorom môžeme charakterizovať ako stereotypnú činnosť, činnosť založenú na určitých pravidlách a na podrobnom poznaní fungovania systému. Stereotypná činnosť prebieha u operátora úplne automaticky, neuvažuje nad zásahmi do systému, lebo presne pozná jeho správanie. Nižší stupeň automatizácie je riadenie na základe pravidiel. Prediktívne riadenie a modelový prístup je vyšším stupňom, lebo vyžaduje rozhodovanie na základe aktuálne vzniknutej situácie a výber čo najpriaznivejšej možnosti. Čím je vyšší stupeň realizovaného riadenia, tým je používaná vyššia úroveň inteligencie v systéme.

Možnosť presne popísať zásahy operátora v systéme do univerzálnej formy, pochopiteľnej pre všetky riadiace prvky, znižuje potrebu presných informácií na základe ktorých systém pracuje. V niektorých situáciách sú dokonca zadané informácie pre systém zbytočne presné. Ľudský mozog zvláda rôzne formy neurčitosti. Či už rozmýšľanie alebo vyjadrovanie sa človeka bežne zaobíde bez presných údajov.

Nahradením klasických ostrých množín s presne definovanými pevnými hranicami, množinami s nepresnými, neostrými hranicami, získame užitočný nástroj pre opis konania a rozhodovania sa ľudského mozgu - fuzzy logiku. Dôvod pre použitie fuzzy logiky v riadení procesov vychádza z ich vlastnosti vysporiadať sa s neurčitosťami v úplnom poznaní a správaní sa systému. Definovaním premenných systému ako jazykových premenných a stanovením pravidiel na základe týchto premenných, možno získať spôsob riadenia systému.

V našej práci využívame princípy a metódy fuzzy logiky s cieľom riadiť teplotu na hlave laboratórnej destilačnej kolóny zmenou množstva refluxného toku, čím budeme schopní dosiahnuť želané zloženie východiskového produktu procesu - destilátu. Uvedieme porovnanie klasických množín s fuzzy množinami, opis požadovaných vlastností želaného regulátora, rôzne metódy návrhu fuzzy regulátorov, ktorých funkčnosť a presnosť riadenia následne overíme v simulačnom softvéri s modelom destilačnej kolóny, ako aj na reálnom zariadení. V závere práce zhrnieme výsledky a porovnáme navrhnuté fuzzy regulátory. Táto práca by mala obsahovať základné poznatky z oblasti syntézy fuzzy regulátorov. Hlavným motívom práce je automatizácia riadenia teploty na hlave destilačnej kolóny s použitím regulátora, využívajúceho fuzzy logiku.

Záver

V úvode práce opisujeme princípy procesu destilácie a teóriu fuzzy množín. Ďalej je uvedený opis nami používanej destilačnej kolóny, ako aj popis fázy uvedenia zariadenia do činnosti, nábeh, manuálne i automaticky.

Fuzzy logika je založená na spôsobe myslenia, ktorý možno použiť na riadenie rôznych druhov systémov, od tých najjednoduchších až po veľmi zložité. Metóda sa vyznačuje používaním a formulovaním pravidiel typu ak-potom, aplikovaných na opisy neurčitých veličín, ako je "trochu", "príliš", "chladný". Vykonávanie tohto spôsobu uvažovania vyžaduje prítomnosť vágnych veličín.

Účelom práce bolo predstaviť kroky potrebné na implementáciu fuzzy regulátorov, ich začlenenie do systémov, ktoré spracovávajú presné hodnoty, a požadovaný preklad do fuzzy vstupov a z fuzzy výstupov pre riadenie teploty na hlave destilačnej kolóny. Potrebná pre návrh takéhoto regulátora je trojstupňová štruktúra: fuzzifikácia, nástroje logického jadra a defuzzifikácia.

Vytvorili sme fuzzy regulátor podľa Mamdaniho a porovnali sme jeho funkcionalitu, vlastnosti a spôsob riadenia s bežne používaným proporcionálne-integračne-derivačným regulátorom.

Experimentálna časť obsahuje simulácie priebehov riadenia systému destilačnej kolóny nami vytvorenými regulátormi a porovnanie ukazovateľov kvality riadenia. Na modeli sme parametre regulátorov zoptimalizovali a vykonali sme riadenie reálneho zariadenia destilačnej kolóny. Simulácie i samotné riadenie boli prevádzané v programe Matlab simulink s využitím fuzzy toolbox-u na implementáciu fuzzy logiky.

Pre každú realizovanú simuláciu i riadenie práca obsahuje aj grafické závislosti priebehov riadiacej i riadenej veličiny. Jedným z hlavných cieľov práce bolo nielen vytvoriť funkčný riadiaci systém s použitím fuzzy rozhodovania, ale zároveň proces jeho tvorby čo najpresnejšie a najzrozumiteľnejšie popísať.

RIADENIE MIMO CHEMICKO-TECHNOLOGICKÉHO PROCESU POMOCOU LQ A PID REGULÁTOROV

Bc. Juraj Kukla

Fakulta chemickej a potravinárskej technológie STU v Bratislave, Radlinského 9, 812 37 Bratislava

juro.kukla@gmail.com

Cieľom práce bolo navrhnúť riadenie na chemicko-technologický proces, ktorý má dve riadiace veličiny a dve riadené veličiny. Našou prvou úlohou bolo odvodiť matematický model zariadenia. Následne sme navrhli LQ riadenie nelineárneho modelu reprezentované LQ regulátormi, ktorých cieľom bolo zabezpečiť minimalizáciu kvadratického kritéria, zabezpečenie stability spätnoväzbového systému a sledovať žiadanú (referenčnú) veličinu. Ďalej sme navrhli autonómne riadenie na náš nelineárny model, ktoré je reprezentované PID regulátormi, ktorých úlohou bolo zabezpečiť požiadavku, aby jeden regulátor ovplyvňoval iba jeden výstup. Prácu sme rozšírili o návrh LQ regulátorov na nelineárny model s predkompenzačnou maticou, ktorý bol základom pre vytvorenie autonómneho riadenia. Návrh LQ regulátorov ako aj PID regulátorov sme simulačne overili a obe metódy návrhu navzájom porovnali a kvalitatívne vyhodnotili pomocou príslušných kvalitatívnych ukazovateľov.

Literatúra

[1] M. Bakošová and M. Fikar. Riadenie Procesov. STU Press, 2008.

[2] J. Mikleš and M. Fikar. Process Modelling, Identification, and Control I. STU Press, Bratislava Slovakia, 2000. 192 pp.

[3] S. Skogestad and I. Postlethwaite. Multivariable Feedback Control: Analysis And Design. John Wiley, 2005.

[4] E. Hendricks, O Jannerup, and P. H. Sorenson. Linear Systems Control: Deterministic and Stochastic Methods. Springer-Verlag, 2008.

[5] J. Mikleš and M. Fikar. Process Modelling, Identification, and Control II. STU Press, Bratislava, Slovakia, 2004. 257 pp.

[6] B.D.O. Anderson and J.B. Moore. Optimal control: linear quadratic methods. Dover Publications, 2007.

[7] K.J. Åström and T. Hägglund. Advanced PID Control. ISA-The Instrumentation, Systems, and Automation Society, 2006.

[8] M.A. Johnson and M.H. Moradi. PID Control: New Identification and Design Methods. Probability and its applications. Springer, 2006.

NÁVRH PID REGULÁTOROV METÓDOU NÁSOBNÉHO DOMINANTNÉHO PÓLU

Rudolf Hronec

Fakulta chemickej a potravinárskej technológie

hronecster@gmail.com

Obsahom bakalárskej práce je návrh PID regulátorov metódou násobného dominantného pólu pre rôzne typy riadených sústav. Práca je rozdelená do štyroch kapitol. V prvej kapitole sú opísané niektoré základné pojmy ako sú regulovaný systém a regulátor. V ďalšej časti je podrobnejšie rozoberaná problematika PID regulátora, sú porovnávané výhody a nevýhody rôznych typov regulátorov a detailne je opísaná vybraná metóda návrhu regulátora. Obsahom tretej kapitoly je opis vytvoreného grafického užívateľského rozhrania. V štvrtej časti, ktorá tvorí záverečnú časť práce autor opisuje laboratórny model magnetickej levitácie. Uvádza sa fyzikálno-matematický opis systému, návrh parametrov regulátora a výsledky riadenia navrhnutým PID regulátorom.

Literatúra

[1] AT&P journal 4/2005. Dobré myšlienky pre poctivých ľudí´[on line], ISSN 1336-233X , [cit. 2005-04-17]. Dostupné na: http://www.atpjournal.sk/buxus/docs/atp-2005-04-17.pdf

[2] DOŇAR, B.-ZAPLATÍLEK, K. 2004. MATLAB-tvorba uživatelských aplikací, Praha. BEN, 2004 ISBN 80-7300-133-0

[3] HRONEC, R. Riadenie procesov v reálnom čase – Magnetická levitácia. Semestrálna práca. Bratislava: FCHPT STU v Bratislave.

[4] Kalúz M., Klaučo M., Kvasnica M. Real-Time Implementation of a Reference Governor on the Arduino Microcontroller. [on line], Dostupné na: https://www.kirp.chtf.stuba.sk/~klauco/files/presentations/pc15_levitation.pdf

[5] M. Bakošová, M. Fikar, Riadenie procesov: Nakladateľstvo STU, Bratislava, 2012. – ISBN 978-80-227-3763-0

[6] M. Boršč, F. Hurta, A. Vitko, Systémy automatického riadenia: LUDOPRINT, a.s., Trenčín, 2001. – ISBN 80-88914-48-5, s. 100 – 102.

[7] Vítečková M., Víteček A., 2010, Metoda násobného dominantního pólu pro regulátory se dvěma stupni volnosti a proporcionální soustavy s dopravním zpožděním [on line], Vyšná Boca, 2010 [cit. 2010-02-10]. Dostupné na: http://www.nt.ntnu.no/users/skoge/prost/proceedings/slovak_control_conference_2010/pdf/30_Viteckova_Vitecek.pdf

MATEMATICKÉ MODELOVANIE MEMBRÁNOVÝCH PROCESOV

Bc. Oliver Čizmazia

Slovenská Technická Univerzita v Bratislave
Fakulta Chemickej a Potravinárskej Technológie
Radlinského 9, 812 37 Bratislava

o.cizmazia@gmail.com

V bakalárskej práci sa rozoberá téma membránovej separácie. Jej cieľom je v úvode oboznámiť čitateľa so základnými pojmami membránových technológií a stručne predostrieť túto problematiku, jej výhody a nevýhody, ako aj základy dynamickej optimalizácie a jej termínov a prístupov. Ďalšia časť práce je sústredená na membránovú separáciu, ktorej hnacia sila je zvýšený tlak. Opisujú sa tu štyri základné typy a ich praktické využitie. Nasleduje matematické modelovanie paralelne zapojených membrán, ktorého výsledkom je matematický model slúžiaci na simuláciu takéhoto procesu. Počet zapojených membrán je potom zredukovaný na jednu membránu a pre túto situáciu je taktiež odvodený matematický model. Pomocou tohto modelu a modelu limitujúceho prúdu je vyriešený príklad, kedy sa separuje roztok s dvoma rôzne veľkými zložkami. V tomto príklade je použitý dvojstupňový štandardný prístup. Práca pokračuje druhým príkladom, ktorý kopíruje prvé zadanie, avšak chceme sa na daný problém pozrieť z optimálneho hľadiska a zminimalizovať čas procesu separácie. Na tento problém sme použili metódu parametrizácie vektora riadenia. Zistili sme, že daný proces sa touto metódou urýchli oproti štandardnému prístupu viac ako trojnásobne. Práca slúži ako úvod do problematiky dynamickej optimalizácie v membránovej separácií.

TVORBA VZDIALENÉHO HMI V SCADA SYSTÉME PROMOTIC

Bc. Miroslav Boloz

SLOVENSKÁ TECHNICKÁ UNIVERZITA V BRATISLAVE
FAKULTA CHEMICKEJ A POTRAVINÁRSKEJ TECHNOLÓGIE
Radlinského, 812 37 Bratislava

miroslavboloz@gmail.com

Táto práca sa venuje vytvoreniu HMI v SCADA systéme PROMOTIC od spoločnosti MICROSYS. Jej úlohou je vzdialená komunikácia pomocou priemyselného VPN smerovača eWON s procesom, ktorý riadi DC motor cez internet. Ďalej táto aplikácia umožňuje vytvorenie Web servera, vďaka čomu užívateľ dokáže spustiť túto aplikáciu v ľubovoľnom internetovom prehliadači s prístupom na internet, ak má prihlasovacie údaje. V prvej a druhej časti sa pozornosť venuje informáciám o systéme PROMOTIC a priemyselných VPN routeroch, ich vývojovom prostredí a potrebným nastaveniam, pre správne fungovanie aplikácie. Aby operátor vedel s týmto programom pracovať, je v užívateľskej príručke popísané ako sa s ním pracuje a z akých hardwarových častí sa proces skladá, rovnako aj opísané jednotlivé typy riadenia.

Poďakovanie
Týmto spôsobom by som chcel poďakovať školiteľovi práce Ing. Richardovi Valovi, PhD. a konzultantovi práce Ing. Mariánovi Lábajovi za ich čas, ochotný prístup a pomoc pri riešení a pochopení odborných problémov.

INVERZNÉ KYVADLO

Bc. Peter Bakaráč

Fakulta chemickej a potravinárskej technológie STU v Bratislave
Radlinského 9, 812 37 Bratislava, Slovenská republika

peter.bakarac@gmail.com

Pojem kyvadlo je pomerne známy a každý si vie predstaviť ako vyzerá napríklad kyvadlo v starých hodinách. Inverzné kyvadlo je vo svojej podstate to isté, ale otočené opačne. Tým, že je otočené opačne vzniká prirodzene nestabilný systém, pretože môže spadnúť na jednu alebo druhú stranu. Ak sa však pod kyvadlo umiestni pohyblivá časť, ktorá bude môcť s kyvadlom balancovať, tak ho je možné udržať v rovnovážnej nestabilnej polohe. Práve kvôli tejto nestabilite je tento proces zaujímavý z pohľadu riadenia procesov, pretože vyžaduje riadenie v reálnom čase a s prísnejšími požiadavkami na kvalitu riadenia. Cieľom tohto projektu je zostrojenie reálneho zariadenia inverzného kyvadla, identifikácia systému a návrh riadenia na stabilizáciu kyvadla vo vertikálnej polohe s ťažiskom nad osou otáčania.

Ropa, palivá a petrochémia

KOMERČNÉ HLINKY – POTENCIÁLNY KATALYZÁTOR PRE ALKYLÁCIE AROMÁTOV

Bc. Henrieta Trubianska, Ing. Michal Horňáček, PhD.

Fakulta chemickej a potravinárskej technológie, Slovenská technická univerzita, Radlinského 9, 812 37 Bratislava

henrietatrubianska@gmail.com

Úvod

Hlinky sú materiály pochádzajúce z prírody, majú ílovitý charakter, nachádzajú sa všade okolo nás. Vyskytujú sa v pôde aj vo vzduchu vo forme prachu. Ich história sa datuje už 25 000 rokov, kedy sa používali na výrobu predmetov v domácnosti aj na výrobu dekorácií [1]. V minulom storočí patrili medzi najvyhľadávanejšie suroviny. V priemysle ani neexistuje odvetvie, kde by nemali svoje využitie. Ich využitie je široké; v potravinárstve ako bieliace činidlá, vo farmaceutickom priemysle, v hutníctve, v ropných vrtoch, v chemickom priemysle ako katalyzátory, zložky katalyzátorov, nosiče katalyzátorov; v závislosti od ich fyzikálno-chemických vlastností.

Prírodné, neupravené hlinky nie je možné využívať ako katalyzátory v chemickom priemysle, vzhľadom na ich nevhodnú termickú a hydrotermálnu stabilitu a nízku celkovú kyslosť. Preto je potrebné hlinky upravovať. Využíva sa hlavne aktivácia minerálnymi kyselinami s rôznou koncentráciou, teplotou a dobou aktivácie, ale aj pilierovanie s veľkými polynukleárnymi anorganickými katiónmi, ktoré zabezpečujú výstavbu tzv. pilierov v medzivrstvovom priestore hlinky [2].

Alkylácia aromatických uhľovodíkov je dôležitou priemyselnou reakciou a využíva sa v širokej škále chemického priemyslu. Tradične je alkylácia katalyzovaná Brønstedovými kyselinami ako H_2SO_4, HF, prípadne Lewisovými kyselinami ako $AlCl_3$, BF_3. Keďže tieto zlúčeniny sú toxické, tvoria značné množstvo odpadných produktov a spôsobujú koróziu, je nevyhnutné hľadať alternatívu za tieto katalyzátory [3]. Ako potenciálne vhodné katalyzátory sa javia práve kyslé hlinky [4], mezopórové materiály [5], prípadne zeolity [6], ktoré poskytujú vysoké konverzie, selektivity a výťažky žiadaných produktov.

Experimentálna časť

V tejto práci boli použité komerčné hlinky, získané zo spoločnosti VUCHT a.s. Použité hlinky majú základ v montmorillonite, kaolinite a bentonite. Vlastnosti katalyzátorov boli charakterizované dostupnými fyzikálno-chemickými metódami. Textúrne vlastnosti boli merané pomocou fyzikálnej adsorpcie dusíka pri jeho teplote varu -197°C. Stanovil sa merný povrch S_{BET}, merný povrch mezopórov S_t, celkový objem pórov V_p a objem mikropórov V_{mikro}. Celková kyslosť bola stanovená teplotne programovanou desorpciou amoniaku v teplotnom rozsahu 220 – 600°C. Množstvo Brønstedových a Lewisových kyslých centier bolo určené pomocou FTIR spektier desorbovaného pyridínu pri teplote 150°C.

Alkylačná reakcia bola realizovaná v 100 ml vsádzkovom miešanom reaktore pri teplote 120°C a pod tlakom dusíka 0,5 MPa. Pred samotnou reakciou boli hlinky kalcinované pri teplote 150°C po dobu 3 hodín. Na reakciu sa použilo 80 g reakčnej zmesi v pomere benzén:1-dodecén = 8,6:1 a 2 g aktivovaného katalyzátora. Na analýzu suroviny a reakčných produktov bola použitá plynová chromatografia s FID detektorom. Štruktúry zlúčenín boli potvrdené pomocou GC-MS.

Výsledky a diskusia

Pred testovaním katalytickej aktivity hliniek v alkylácii bol najprv zisťovaný vplyv kalcinačnej teploty na aktivitu hliniek. Ako katalyzátor pre tento pokus bola vybraná hlinka A-21, vzhľadom na jej veľké množstvo, ktoré bolo dostupné. Hlinka bola kalcinovaná pri teplote 150°C – 550°C. Najvyššia konverzia 1-dodecénu 72 % bola dosiahnutá pri najnižšej kalcinačnej teplote 150°C. Aktivita hlinky v 90 minúte reakčného času klesala s rastúcou kalcinačnou teplotou. Obsah dimérov v reakčnej zmesi s rastúcou kalcinačnou teplotou prudko stúpal a naopak, obsah dialkylbenzénov s rastúcou kalcinačnou teplotou mierne klesal, podobne ako aktivita hlinky. Pri kalcinačnej teplote 450°C bol obsah dimérov viac ako 13 hmotn.%. Hlinka A-21 obsahovala prevažne Lewisove kyslé centrá, pričom kalcinačná teplota pri meraní FTIR spektier adsorbovaného pyridínu bola tiež 450°C. Keďže obsah dimérov je závislý od množstva Lewisových kyslých centier, predpokladáme, že s rastúcou teplotou kalcinácia dochádza v hlinkách k tvorbe Lewisových kyslých centier.

Najvyššia konverzia 1-dodecénu viac ako 90% z vybraných hliniek bola dosiahnutá na hlinke A-10, ktorá je montmorillonitového typu a bola opracovaná roztokom kyseliny sírovej o neznámej koncentrácii. Táto hlinka mala najvyšší merný povrch S_{BET} 225 m^2/g a zároveň aj najvyššiu celkovú kyslosť 0,22 mmol/g zo všetkých testovaných hliniek. Naopak, na hlinke Nobelin bola dosiahnutá najnižšia konverzia 1-dodecénu 42 % v 240. minúte reakčného času. Táto hlinka mala najnižšiu celkovú kyslosť zo všetkých testovaných. Konverzia 1-dodecénu rástla so zvyšujúcou sa celkovou kyslosťou meranou pomocou TPD amoniaku.

Tabuľka: Fyzikálno-chemické vlastnosti hliniek, konverzia a selektivita v 240. minúte r. času

Hlinka	S_{BET} (m^2/g)	S_t (m^2/g)	V_p (cm^3/g)	V_{mikro} (cm^3/g)	Brønsted/ Lewis	Kyslosť (mmol/g)	Konv. (%)	Selekt. (%)
A-10	225	10	0,398	0,202	0,03	0,22	90,9	30,0
A-20	140	13	0,319	0,114	0,11	0,19	79,4	31,1
Fulcat	190	15	0,327	0,159	0,05	0,16	77,1	30,0
A-21	192	9	0,456	0,171	0,05	0,15	71,8	32,4
Nobelin	161	8	0,295	0,143	0,02	0,13	42,4	33,9

Záver

Optimálna kalcinačná teplota pre kyselinou aktivované hlinky v alkylácii aromátov je 150°C, pričom predpokladáme, že s rastom kalcinačnej teploty dochádza k tvorbe Lewisových kyslých centier. Najvyššia aktivita z testovaných hliniek bola dosiahnutá na hlinke A-10, ktorá je montmorillonitového typu a opracovaná kyselinou sírovou s neznámou koncentráciou. Táto hlinka mala najvyšší merný povrch a aj celkovú kyslosť. Predpokladáme teda, že pri hlinkách sú dôležité nielen textúrne ale aj kyslé vlastnosti. V porovnaní hliniek so zeolitom Y a mordenitom majú zeolity vyššiu aktivitu v alkylácii aromátov. Avšak, zeolity sú výrazne drahšie ako hlinky, pričom aktivita hliniek môže dosahovať ešte vyššie hodnoty konverzie 1-alkénov po vhodne zvolenej úprave ako je pilierovanie a iónová výmena s niektorými kovmi.

Literatúra

[1] J.T. Kloprogge, J. Por. Mater. **5** (1998) 5.
[2] A. Corma, H. Garria, Chem. Rev. **103** (2003) 4307.
[3] H.M. Yuan, L. Zhonghui, M. Enze, Catal. Today **2** (1988) 321.
[4] C. Hu, Y. Zhang, L. Xu, G. Peng, Appl. Catal. A: Gen. **177** (1999) 237.
[5] X. Hu, M.L. Foo, G.K. Chuah, S. Jaenicke, J. Catal. **195** (2000) 41.
[6] Y. Cao, R. Kessas, C. Naccacha, Y.B. Taarit, Appl. Catal. A: Gen.**184** (1999) 231.

ZMĚNY OBJEMU PŘI PŘÍPRAVĚ BINÁRNÍCH ROPNÝCH SMĚSÍ

Tarig Hussein, Daniel Maxa

Vysoká škola chemicko-technologická v Praze, Technická 5, Praha 6

husseint@vscht.cz, daniel.maxa@vscht.cz

Úvod

V průmyslové praxi dochází v mnoha případech ke směšování různých druhů rop. Po těžbě se často mísí ropy z různých vrtů či ložisek v dané oblasti, které tvoří typickou směs („blend“), jež je následně předmětem obchodu. Při transportu ropovody se ropy mísí s cílem zlepšení přepravních vlastností, před zpracováním v rafineriích pak s cílem dosažení žádaných výtěžků primárních produktů. V jiných případech je mísení nevyhnutelným důsledkem operací při přepravě a skladování. Množství a průtoky se v případě ropy stanovují na objemové bázi, což způsobuje nutnost korekce výsledků nejen na základě teplotní závislosti, ale také je nutno zohlednit objemové změny, tedy kontrakce či dilatace, ke kterým dochází při mísení rop, za účelem minimalizace nepřesností nežádoucích jak z technologického, tak ekonomického hlediska.

Cílem této práce bylo stanovit dodatkový objem (V^E) vybraných binárních ropných směsí pro různé poměry směšovaných rop při teplotě 15 °C se zaměřením na opakovatelnost stanovení související s optimalizací podmínek měření pro zachování konstantního složení vzorků. K měření bylo využito přístroje s oscilační U-trubicí. Na základě získaných experimentálních dat byla ověřena možnost aproximace, případně predikce, závislosti dodatkové hustoty (ρ^E), resp. objemu (V^E), na zastoupení jednotlivých rop ve směsi.

Experimentální část

Použité vzorky rop pocházely z dávek přepravovaných do ČR ropovodem IKL, a byly poskytnuty společností MERO ČR, a.s. Konkrétně se jednalo o druhy CPC Blend (Kazachstán), Tengiz (Kazachstán) a Azeri Light (Ázerbájdžán).

K měření hustoty byl využit kombinovaný přístroj pro stanovení hustoty oscilační U-trubicí a rychlosti šíření zvuku DSA 5000 (Anton Paar). Temperace měřící části přístroje byla zajišťována Peltierovým článkem s přesností na 0,001 °C. Všechna měření byla provedena při teplotě 15 °C.

Směsi rop byly připravovány mísením podílů složek postupně navážených do stříkačky o objemu 10 ml s přesností $1 \cdot 10^{-4}$ g. Vzorky rop byly pro omezení ztrát odparem převedeny z vychlazených kanystrů do vzorkovnic se speciálně upraveným uzávěrem umožňujícím odběr vzorku hermeticky připojenou stříkačkou. Vzorkovnice byly v průběhu měření uchovávány v tepelně izolovaných kontejnerech a před každým odběrem vzorku promíchány protřepáním. Opakovatelnost měřené hustoty vzorků touto metodou byla vyhodnocena sérií pěti měření a porovnána s případem použití vzorkovnic bez úpravy uzávěru za jinak stejných podmínek.

Závislosti V^E a ρ^E směsí na složení byly aproximovány s použitím Redlich-Kisterova polynomu druhého a třetího řádu. Zároveň byly vypočteny hustoty směsí podle metodiky API [1] a dvou empirických rovnic závislosti hustoty směsi (respektive logaritmu hustoty směsi) na lineární kombinaci hmotnostních zlomků směšovaných rop a jejich hustoty (respektive logaritmu hustoty). Na základě uvedených výpočtů byly vyhodnoceny ρ^E, resp. V^E, směsí a porovnány s experimentálními hodnotami.

Výsledky a diskuze

Vhodnost využití vzorkovnic s utěsněným uzávěrem v souvislosti s opakovatelností experimentů byla ověřena opakovaným měřením hustoty ropy Azeri Light. Při porovnání výsledků s hodnotami pro neutěsněnou vzorkovnici došlo ke zmenšení směrodatné odchylky souboru opakovaných měření o cca 65,9 % indikující vhodnost zvolené metody manipulace se vzorky.

Směs rop Azeri Light a CPC Blend vykazovala kladnou hodnotu ρ^E a tedy objemovou kontrakci, což je chování obvyklé u směsí látek podobné struktury, ale různých molekulových hmotností, stejně jako u směsí rop o různých hustotách. Průběh ρ^E byl poměrně pravidelný a nevykazoval žádné extrémní výchylky z dané závislosti, kterou dobře aproximoval Redlich-Kisterův polynom druhého řádu. Empirická rovnice prosté lineární kombinace hmotnostních zlomků a hustoty výchozích složek předpovídala objemovou kontrakci, ale její hodnoty byly v porovnání s experimentem spíše orientační. Postup podle metodiky API pro predikci relativní kontrakce se v případě směsi rop Azeri Light a CPC Blend ukázal být jako poměrně úspěšný, stejně jako predikce empirickou rovnicí lineární kombinace v logaritmickém tvaru.

U směsi Azeri Light - Tengiz vykazoval V^E pro většinu směšovacích poměrů kladné odchylky, u směsí s méně než cca 10 % hm. ropy Tengiz byla odchylka záporná. Pro úspěšnou aproximaci V^E, resp. ρ^E, které se v závislosti na koncentraci pohybují v kladných i záporných hodnotách, bylo třeba použít polynom třetího nebo vyššího řádu. Empirické výpočty, ani metoda API neposkytly dobrou předpověď ρ^E, resp. V^E dané směsi. Postup podle API nedokáže popsat komplikované chování s přechodem mezi kladnými a zápornými hodnotami V^E, neboť z principu pracuje výhradně se zápornými výsledky V^E (resp. kladnými hodnotami ρ^E), a tedy a priori s předpokladem objemové kontrakce.

Závěr

Směšování ropy, ke kterému dochází při transportu, skladování a zpracování ropy, může být provázeno objemovými změnami směsí s potenciálně významnými ekonomickými důsledky. Při stanovení hustoty pro účely hodnocení těchto změn si složení a chování rop, především pak významný podíl těkavých složek a rozpuštěných plynů, vynucuje zavedení laboratorních postupů eliminujících změny složení vzorku.

Směs rop CPC Blend – Azeri Light vykazovala záporné dodatkové hustoty a tedy objemovou kontrakci ve všech poměrech mísení. Naproti tomu u směsi rop CPC Blend a Tengiz se průběh dodatkové hustoty v závislosti na poměru mísení měnil, takže uvedená dvojice rop vykazovala objemovou kontrakci i dilataci v závislosti na složení. Při hmotnostním podílu CPC Blend nižším než 80 % byla dodatková hustota záporná, při podílu vyšším než 88 % nabývala kladných hodnot.

Pro aproximaci závislosti dodatkových objemů a hustot v závislosti na složení se v obou případech osvědčil Redlich-Kisterův polynom; pro stále kladné/záporné odchylky druhého stupně, pro směs vykazující přechod mezi kladnými a zápornými odchylkami pak třetího stupně. Postup výpočtu hustoty, resp. dodatkových veličin založený na metodice API, stejně tak jako zjednodušený postup výpočtu založený na lineární kombinaci hustoty (resp. logaritmu hustoty) a hmotnostního zlomku byly použitelné pouze v případě směsi vykazující objemovou kontrakci, ale neposkytovaly přesné výsledky. U směsi vykazující složité chování zahrnující v určitém koncentračním rozmezí objemovou dilataci pak tyto postupy selhávají úplně.

Literatura

[1] Manual of petroleum measurement standards. In *Chapter 12 - Calculation of Petroleum Quantities, Section 3 -Volumetric Shrinkage Resulting From Blending Light Hydrocarbons With Crude Oils*, American Petroleum Institute: Washington, 1996

RECYKLÁCIA ODPADOVÝCH PLASTOV ZO STARÝCH VOZIDIEL V PRÍTOMNOSTI PRÍRODNÝCH ZEOLITOV

Petra Benžová, Elena Hájeková

Fakulta chemickej a potravinárskej technológie STU v Bratislave, Radlinského 9, Oddelenie organickej technológie, katalýzy a ropy

e-mail: p.benzova@gmail.com

Úvod

Život v modernej spoločnosti je takmer nepredstaviteľný bez plastov a plastových výrobkov. S touto surovinou sa stretávame neustále a človek ju využíva v rôznych podobách a formách. Spotreba plastov výrazne narástla v posledných desaťročiach v dôsledku ich výhodných vlastností, ako ľahká tvarovateľnosť, nízka hmotnosť a nekorozívne správanie. Obrovská spotreba tejto suroviny spôsobila zvýšenie množstva plastového odpadu, ktoré vedie k celosvetovým ekologickým problémom. Skladovanie tohto typu odpadu nie je vhodným riešením, vzhľadom na pomalý rozklad plastov a spaľovaním sa uvoľňujú do ovzdušia ďalšie znečisťujúce látky, čo tiež nie je vhodné [1].

Jedným zo zdrojov odpadových plastov sú aj autovraky. V Európe končí ako šrot približne 15 miliónov áut ročne [2]. Na základe legislatívy, ktorá je v platnosti od 1. januára 2015 je povinná hranica recyklovať až 95% z hmotnosti vozidla. Polypropylén je najviac využívaný plast na zhotovenie automobilových dielov, ako sú nárazníky, palubné dosky a vnútorné obloženie. Preto cieľom tejto práce bolo stanoviť možnosť využitia a účinnosť rôznych typov prírodných zeolitov ako katalyzátorov na pyrolýzu odpadového plastu zo starých automobilov a nájsť optimálne reakčné podmienky.

Experimentálna časť

Surovinou s ktorou sme pracovali boli plastové časti automobilov – palubné dosky a vnútorné obloženia áut. Všetky kusy boli označené typom plastu PP. Následne sme plasty rozsekali a pomleli na veľkosť približne 4x4 mm. Ako katalyzátory sme využili vzorky prírodných zeolitov zo slovenských nálezísk, ktoré boli v prírodnej forme a po modifikácií.

Termický a katalytický rozklad odpadového plastu sa realizoval na aparatúre, ktorej najdôležitejšou časťou je vsádzkový reaktor z nerezovej ocele. Digitálne regulovateľná pec s elektrickým odporovým ohrevom sa využívala na ohrev reaktora. Vznikajúca zmes sa odvádzala do separátora plynnej a kvapalnej fázy. Kvapalina sa zachytávala v spodnej časti v nádržke a vypúšťala sa pomocou ventilu. Horná časť separátora ústila do Liebigovho chladiča, ktorý ochladzoval kvapalné podiely, ktoré následne kondenzovali. Vznikajúci plyn sa odvádzal cez bublinkový prietokomer do atmosféry alebo do vzorkovnice na plyny. Plynné aj kvapalné vzorky sme analyzovali chromatograficky.

Výsledky a diskusia

Výsledky získané v tejto práci nám umožnili porovnať účinnosť rôznych typov prírodných zeolitov ako katalyzátorov pri pyrolýze odpadového plastu zo starých automobilov vzhľadom na čisto termický rozklad.

Pri experimentoch s prírodnými mordenitmi sme pracovali s jedným neupraveným a dvoma upravenými. Pri teplote približne 384°C sme pozorovali tvorbu produktu. Vzniklo nám do 23% plynov, do 71% kvapaliny a do 17% tuhého zvyšku. V plynným produktoch vznikali prevažne pentán, pentén, propán, 2-metyl-1-butén a 1-pentén. Pri použití NPM-10 vzniklo viac pentánu a pri

použití NPM-10/A a NPM-11 viac rozvetvených uhľovodíkov, čo svedčí o väčšej izomerizačnej aktivite týchto dvoch katalyzátorov. V prípade NPM-10 a NPM-11 vznikla prevažne benzínová frakcia. S použitím NPM-10/A je množstvo naftovej frakcie o niečo vyššie ako benzínovej.

Prírodné klinoptilolity sme použili ako katalyzátory v ďalších troch experimentoch. Mali sme k dispozícií dva s rôznym zrnením a jeden upravený s HCl. Vzniklo do 19% plynu, 71% kvapaliny a 17% tuhého zvyšku v reaktore. Plyny boli zložené prevažne z propénu, propánu, pentánu a 2-metyl-2-buténu. V prípade klinoptilolitu s menším zrnením sa tvorilo väčšie množstvo pentánu ako v druhých dvoch, v ktorých sa tvorilo viac rozvetvených uhľovodíkov. Vo všetkých troch prípadoch boli hlavnou časťou kvapaliny ľahšie uhľovodíky a prevažnú časť teda tvorila benzínová frakcia. Taktiež sme zistili, že klinoptilolit upravený s HCl si najdlhšie udržal aktivitu na štiepenie a vzniklo tak až 45% benzínovej frakcie.

Keď porovnáme výťažky frakcií z experimentov s rôznymi katalyzátormi vidíme, že mordenity prírodné aj modifikované poskytujú väčšie výťažky plynných produktov na úkor výťažkov benzínovej frakcie, ktorej väčšie množstvo vznikalo pri experimentoch s klinoptilolitmi ako prírodnými, tak aj modifikovaným.

Porovnaním termického a katalytického rozkladu sme zistili, že pri termickom rozklade sa tvorí najmenšie množstvo plynov a veľké množstvo kvapalných produktov, čo je porovnateľné s NPM-10 a klinoptilolitom 0 - 0,05mm. Množstvo tuhého zvyšku je v prípade katalytického rozkladu nižšie v porovnaní s termickým rozkladom, čo svedčí o pozitívnom vplyve katalyzátorov na rozštiepenie makromolekúl odpadového plastu. Na priebehu tvorby kvapalných produktov pozorujeme vo všetkých prípadoch rovnaký trend, kde sa na začiatku rozkladu plastu tvoria prevažne ľahšie uhľovodíky a s dobou experimentu, teda aj s opotrebovaním katalyzátora prevažuje tvorba ťažších uhľovodíkov.

Záver

V posledných rokoch sa stále viac upriamuje pozornosť na recykláciu a spracovanie odpadových plastov. Ich opätovné použitie môže pomôcť pri riešení problému so znečistením. Riešením problému odpadových plastov sa zaoberajú vedci po celom svete a snažia sa nájsť ekologicky, ekonomicky a technologicky vhodný spôsob. Naše výsledky ukázali, že prírodné zeolity majú pozitívny vplyv na pyrolýzu polypropylénu, čo je jeden zo spôsobov spracovania tohto typu odpadu.

Poďakovanie

Táto práca vznikla s podporou APVV pre projekt č. APVV 15-0449.

Literatúra

[1] SYAMSIRO, M. Fuel Oil Production from Municipal Plastic Wastes in Sequential Pyrolysis and Catalytic reforming Reactors. In Energy Procedia, ISSN 1876-6102, 2014, 47, 180-188.

[2] PROCHÁZKA, O. Autovraky sú významným zdrojom druhotných surovín. In Odpadové fórum, ISSN 1212-7779, 2014, 15, 27.

FARBIVOM SENZIBILIZOVANÉ SOLÁRNE ČLÁNKY NA BÁZE VODIVÝCH POLYMÉROV PEDOT:PSS A POLYPYROLU

Matúš Bodnár

SLOVENSKÁ TECHNICKÁ UNIVERZITA V BRATISLAVE
FAKULTA CHEMICKEJ A POTRAVINÁRSKEJ TECHNOLÓGIE
xbodnarm@stuba.sk

Solárna energia sa vyrába pomocou solárnych článkov. Na trhu majú hlavné zastúpenie anorganické články na báze kremíka, ktoré sú náročné na výrobu, majú nízku ekonomickú návratnosť a niektoré sú dokonca toxické pre životné prostredie. Farbivom senzibilizované solárne články (DSSC) tieto problémy nemajú, lebo môžu byť vyrobené z ekologicky prijateľných materiálov pomocou tlačových techník.

Pomocou sieťotlače sme pripravili sme funkčné farbivom senzibilizované solárne články s tlačenými protielektródami na báze kompozitov vodivých polymérov a uhlíkových nanorúrok PEDOT:PSS a PPy/MWCNT.

Zistili sme, že aj prídavok malého množstva PPy/MWCNT kompozitu a DMSO dokáže vo veľkej miere ovplyvniť vlastnosti protielektródy a tým aj DSSC. Výsledky všetkých meraní ukazujú, že vlastnosti protielektródy nie sú priamo úmerné koncentrácii nanočastíc.

Najlepší výsledok z hľadiska účinnosti a FF sme dosiahli pri vzorke s prídavkom DMSO a 0,1% PPy/MWCNT kompozitu, kde nastalo zlepšenie účinnosti oproti elektróde s čistým PEDOTom o takmer 8%. Odlišnosť tejto vzorky sa potvrdila aj pri meraní transmitancie, kde vzorka prepúšťala oveľa menej žiarenia v celej šírke spektra. Pomocou obrazovej analýzy sme zistili, že vzorka je aj oveľa homogénnejšia ako ostatné a AFM dokázala, že prídavkom kompozitu sa výrazne mení drsnosť vzorky.

Na zlepšenie vlastností mohli mať vplyv hlavne vlastnosti nanomateriálu t.j. lepší zber elektrónov, vyššia drsnosť a z toho vyplývajúca väčsia plocha styku s elektrolytom a lepšia regenerácia elektrolytu. Lepšia distribúcia nanočastíc ešte viac zvýšila styčnú plochu.

Na druhej strane prídavok nanomateriálov zhoršil transmitanciu protielektródy a tým aj účinnosť pri reverznom osvetlení. To znamená, že takéto články sú menej vhodné na použitie pri osvetlení zo strany protielektródy.

Literatúra

[1.] MH SR, Návrh energetickej politiky SR 2014 [cit. 2015.5.18] dostupné na internete <http://www.rokovania.sk/File.aspx/ViewDocumentHtml/Mater-Dokum-168597?prefixFile=m_>

[2.] NAZEERUDIN, M. – BARANOFF, E. – GRÄTZEL, M. Dye-sensitized solar cells: A brief overview, Solar Energy, 2011, vol. 85, s. 1172-1178.

[3.] WEI, D. Dye Sensitized Solar Cells, Int. J. Mol. Sci., 2010, vol. 11, s. 1103-1113

[4.] BU, C. – TAI, Q. – LIU, Y. – GUO, S. – ZHAO, X. Journal of Power Sources, 2011, vol. 211, s. 78-83.

[5.] CHIANG, C. – WU, C. High-efficient dye-sensitized solar cell based on highly conducting and thermally stable PEDOT:PSS/glass counter electrode, Organic Electronics, 2013, vol. 14, s. 1769-1776.

[6.] LEE, S. – SOHN, J. – KULKARNI, S. – PATIL, U. – JUN ,S. – KIM, J. Modified physico–chemical properties and supercapacitive performance via DMSO inducement to PEDOT:PSS active layer, Organic electronics, 2014, vol.15, s. 3423-3430.

[7.] LEE,S. – CHOI, W. – HONG, B., A comparative study of dye-sensitized solar cells added carbon nanotubes to electrolyte and counterelectrodes, Solar Energy Materials & Solar Cells, 2010, vol. 94, s. 680-685.

[8.] HE, B. – TANG, Q. – LUO, J. – LI, Q. – CHEN, X. –H. CAI, Rapid charge-transfer in polypyrroleesingle wall carbon nanotube complex counter electrodes: Improved photovoltaic performances of dye-sensitized solar cells 2014, Journal of Power Sources vol. 256, s. 170-177.

[9.] GEMEINER, P. Tlačené farbivom senzibilizované solárne články s modifikovanými elektródami: Dizertačná práca. Bratislava: STU, 2014

ODSTRAŇOVANIE CHLÓROVANÝCH UHĽOVODÍKOV PRI PYROLÝZE PLASTOV

Bc. Klaudia Andrejkovicsová, Ing.András Peller,PhD, doc.Ing.Elena Hájeková,PhD

Fakulta chemickej a potravinárskej technológie STU v Bratislava, Radlinského 9, Oddelenie organickej technológie, katalýzy a ropy

e-mail : andrejkovicsova.klaudia @gmail.com

Úvod

Plasty predstavujú významnú surovinu, ktoré majú nezastupiteľné miesto v našom každodennom živote. S nárastom svetového obyvateľstva v posledných desaťročiach súvisí rýchly nárast spotreby plastov. Sú ľahko tvarovateľné a používame ich pri výrobe obalových materiálov, súčiastok automobilového a elektrotechnického priemyslu, textilných výrobkov, ako aj v mnohých iných oblastiach. V poslednej dobe vo svete vzniká viac ako 160 miliónov ton tuhého komunálneho odpadu. Takmer 10 % z celkového objemu odpadov sú plasty [1].

Prítomnosť organických látok v plastoch sa považuje za dôležitý zdroj energie. Odpadové polyalkény sú kvalitné suroviny na prípravu kvapalných uhľovodíkov. Ich ďalšiemu chemickému využitiu často bráni zvýšený obsah chlórovaných zlúčenín, ktoré môžu spôsobovať kontamináciu všetkých produktov s chlórovanými organickými latkami, ako aj korózie zariadení. Väčšina týchto plastov obsahuje polyvinylchlorid (PVC), ktorý je jedným z najrozšírenejších polymérov s polárnym charakterom, a sa môže kombinovať s väčším množstvom prísad ako akýkoľvek iný polymér, čím sa získava široký výber plastových hmôt s veľmi odlišnými vlastnosťami [2]. Nevýhodou je, že pri spaľovaní PVC vznikajú karcinogénne produkty, ako kyselina chlorovodíková a chlór, čo spôsobuje problémy v oblasti recyklácie [3].

Experimentálna časť

Práca bola zameraná na hľadanie vhodných reakčných podmienok a adsorbentov pre dechloráciu modelovej zmesi polypropylénu a polyvinylchloridu pri pyrolýze. Uskutočnili sa experimenty bez a v prítomnosti troch rôznych dechloračných činidiel ($CaCO_3$, CaO, Fe_2O_3) pri dvoch rôznych teplotných programoch použitých na ohrev polymérov pri pyrolýze. Stanovilo sa množstvo chlorovodíka odchádzajúceho v pyrolýznych plynoch, ako aj množstvo chlóru v pyrokvapaline pre jednotlivé experimenty. Pomocou plynovej chromatografie sa stanovilo zloženie vznikajúcich plynov a kvapalín.

Počas experimentu sme zaznamenávali hmotnosť vzniknutých kvapalných produktov, teplotu v reaktore a v peci. Odobrali sme tri vzorky plynných produktov po zachytení plynnej HCl od objavenia prvej kvapky kvapalnej frakcie. Na konci experimentu s diferenčným vážením reaktora sme zistili hmotnosť tuhého zvyšku pyrolýzy.

Výsledky a diskusia

Z vypočítaných hodnôt výťažkov produktov pyrolýzy sme zistili, že najviac vzniká pyrokvapalina (nad 80%), významné množstvo pyrolýzneho plynu (okolo 15%) a malé množstvo

tuhého zvyšku (pod 5%).

Dechloračnú účinnosť troch použitých adsorbentov ($CaCO_3$, CaO, Fe_2O_3) sme hodnotili na základe obsahu chlóru vo vzniknutom pyrolýznom plyne a v kvapalných produktoch pyrolýzy v porovnaní s experimentami pri rovnakých podmienkach ale bez použitia dechloračného činidla. Z získaných hodnôt sme videli, že v porovnaní s experimentom bez dechloračného činidla, zníženie obsahu chlóru v pyroplyne sa dosiahlo v prípade každého dechloračného činidla a pri obidvoch teplotných režimoch.

Obsah chlóru v uhľovodíkových kvapalinách z pyrolýzy plastov je limitujúcim faktorom pri ich ďalšom využití v rafinériách, kedy spracovatelia vyžadujú obsah Cl menej ako 100 mg / kg. V prípade rýchleho režimu pripravená uhľovodíková kvapalina už spĺňa limit na obsah chlóru pre spracovanie v rafinérii pri použití $CaCO_3$ a CaO.

Výsledky výťažkov pri jednotlivých počtoch uhlíkov lineárnych alkánov sa dajú prepočítať na tri podiely pyrokvapaliny, ktoré by odpovedali svojim zložením hlavným produktom z destilácie ropy. Všeobecne platí, že najväčšie zastúpenie v kvapalných produktoch má benzínová frakcia (nad 47 %hm), druhá najvýdatnejšia je naftová frakcia (34 %hm) a v rozmedzí 9 až 18 %hm je zvyšok.

V plynných produktoch z pyrolýzy prevládali propén (okolo 40 %hm), pentán (nad 15 %hm), cis-2-butén (nad 6 %hm) a ľahké alkány (metán, etán a propán).

Záver

Zistili sme, že zníženie obsahu chlóru v pyroplyne sa dosiahlo v prípade každého dechloračného činidla a pri obidvoch teplotných režimoch. Najmenšiu hmotnosť Cl sme zaznamenali v prípade $CaCO_3$ pre pomalý teplotný režim. V prípade rýchleho teplotného režimu najmenšiu hmotnosť Cl dosahuje adsorbent CaO. S výnimkou Fe_2O_3 pri rýchlom teplotnom režime, pri ktorom sa hmotnosť chlóru v kvapaline významne zvýšila, sledujeme kladný dechloračný efekt v kvapalnej fáze u každého adsorbentu.

Z porovnania pomalého a rýchleho teplotného režimu vyplýva, že pri pomalom teplotnom režime hodnota dechloračnej účinnosti je hlavne daná lepším odstránením HCl z plynov. Efekt teplotného režimu na obsah chlóru v kvapalných produktoch je opačný ako u plynných produktov v prípade použitia $CaCO_3$ a CaO. Obsah chlóru v kvapaline bol väčší pri pomalom teplotnom režime.

Literatúra

[1] Chen L. – Wang S. – Meng H. – Zhao J. – Wu Z. : Experimental study on pyrolysis and combustion characteristic of PVC and PP, In Advanced Materials Research Vols, 781-784 (2013) pp. 2017-2021.

[2] Lopez-Urionabarrenechea A. –de Marco I. – Caballero B.M. – Laresgoiti M.F. – Adradod A.:Catalytic stepwise pyrolysis of packaging plastic waste , In Journal of Analytical and Applied Pyrolysis 96 (2012) 54-62.

[3] Zhou Q. – Tang CH. – Wang YU-Z. – Zheng L. : Catalytic degradation and dechlorination of PVC-containing mixed plastics via Al-Mg composite oxid catalysts : In Fuels 83(2004) pp.1727-1732.

VÝVOJ LABORATÓRNEHO REAKTORA NA SLEDOVANIE TVORBY KOKSU PRI PYROLÝZE UHĽOVODÍKOV

Ing. Boris Jambor, Doc. Ing. Elena Hájeková, PhD.

Fakulta chemickej a potravinárskej technológie STU v Bratislave, Radlinského 9, 812 37 Bratislava

boris.jambor@stuba.sk

Úvod

Strednoteplotná pyrolýza uhľovodíkov v prítomnosti vodnej pary je najvýznamnejším priemyselným procesom prípravy nízkomolekulových alkénov. Výskum procesu pyrolýzy prebieha v oblasti využitia alternatívnych uhľovodíkových surovín [1] , matematického modelovania [2] alebo inhibície tvorby koksu [3,4].

Tvorba a ukladanie koksu na vnútorných stenách pyrolýznych rúrok negatívne ovplyvňuje ekonomiku celej pyrolýznej jednotky. Koks vznikajúci pri pyrolýze spôsobuje tlakové straty, zhoršuje prestup tepla, vznik horúcich miest a koróziu nauhličovaním [5].

Na zníženie tvorby koksu je v prvom rade potrebné pochopiť mechanizmus tvorby koksu, popísať hlavné prekurzory a inhibítory. Jednou z možností ako inhibovať tvorbu koksu je pridávanie adtív. Ako aditíva sa používajú tiozlúčeniny [6] a zlúčeniny fosforu [7]. V súčasnosti sa priemyselne najviac využíva ako inhibítor tvorby koksu a inhibítor tvorby CO dimetyl disulfid.

Na tvorbu koksu má katalytický účinok aj kovový povrch reaktora. Na zníženie tejto katalytickej aktivity sa môžu použiť povrchové úpravy ako leštenie povrchu, alonizácia povrchu a povlak oxidu kremičitého [8]. Na konštrukcie reaktora sa v minulosti používala nehrdzavejúca oceľ. Postupne sa obohacovala rôznymi kovmi na znižovanie tvorby koksu. V súčasnosti sa na konštrukciu využívajú zliatiny s nízkym obsahom uhlíka ako HP 40, HK 45, Incoloy 600 a Incoloy 800HT a zvyšujú sa prídavky niklu a chrómu a malé množstvá nióbu a titánu [3].

V práci sú prezentované úspechy a neúspechy pri vývoji nového reaktora, vytváranie inertného povrchu nanášaním povlaku z oxidu kremičitého, optimalizácia pracovných podmienok, ako aj presnosť meraní tvorby koksu na platničkách z rôznych zliatin.

Experimentálna časť

Štúdium tvorby koksu sa uskutočnilo v oceľovom valcovom reaktore umiestnenom v peci CLASIC CZ s.r.o.. Tento reaktor bol skonštruovaný tak, aby sa v ňom dala sledovať tvorba koksu na rôznych zliatinách pri dvoch rôznych teplotách (800 °C a 500 °C až 550 °C) pri použití rôznych surovín.

Ako surovina bol použitý neodsírený benzín (lineárne alkány 27,8 % m/m; rozvetvené alkány 27,9 % m/m; cykloalkány 32,6 % m/m; aromáty 7,9 % m/m; obsah síry 0,207 % m/m).

Ako testovane zliatiny boli použité 16Mo3 (používaná na konštrukciu TLE) a Incoloy 800HT a GX45NiCrSiNbTi35-25 (používané na konštrukciu pyrolýznych peci).

Výsledky a diskusia

Na presné sledovanie rýchlosti tvorby koksu a jeho morfológie na vzorkách zliatin bolo potrebné zabezpečiť minimálny vplyv stien reaktora. Kremenný povlak na stenách reaktora by minimalizoval tvorbu koksu mimo vzoriek zliatin.

Vrstvu oxidu kremičitého sme nanášali dvoma spôsobmi. Podľa patentu [9] a pomocou metódy sól-gél.

Princíp nanášania podľa patentu [9] je tepelný rozklad alkoxysilánu pri kontakte s povrchom substrátu (reaktora), na ktorý má byť vrstva nanesená. Pre zvýšenie efektívnosti tohto procesu sa k

alkoxysilánu pridáva plyn ako oxid uhličitý, vodná para, oxidy dusíka alebo síry, ktoré vytvárajú mierne oxidačnú atmosféru pri rozklade. Týmto postupom sa nám podarilo naniesť výraznejšiu vrstvu oxidu kremičitého len na dno reaktora a na výstup z reaktora. Na bočných stenách reaktora sa vytvorila len nesúvislá tenká vrstvička z jemných častíc, ktoré sa dali oterom odstrániť.

Nanášaním oxidu kremičitého metódou sól-gél vznikol na vnútornom povrchu reaktora súvislejší jemný film, ktorý bol ale popraskaný hneď po príprave, napriek pomalému vyhrievaniu a chladeniu počas vypaľovania vrstvy v muflovej peci, pravdepodobne v dôsledku rozdielnej tepelnej rozťažnosti kovu a SiO_2.

Po neúspešnom nanášaní vrstvy SiO_2 sme sa rozhodli otestovať presnosť merania tvorby koksu na platničkách v reaktore bez ochrannej vrstvy a rozhodli sme sa aktívne častice kovov na povrchu reaktora dezaktivovať predkoksovaním prázdneho reaktora.

Zavedením procesu predkoksovania reaktora sa nám podarilo znížiť relatívnu chybu merania zo 70 % pri prvých 120 minútach na 29 % pri GX45 a 18 % pre Incoloy 800HT. Počas nasledujúcich 240 minút mala táto relatívna chyba hodnotu 17% pre obe zliatiny. Z nameraných hodnôt hmotnosti koksu vyplýva, že najviac koksu sa tvorilo na zliatine Incoloy 800HT, čo umožnilo dosiahnuť aj najlepšiu presnosť pri meraní. Pri malých hmotnostiach relatívna chyba rástla. Získané hodnoty relatívnych chýb sú uspokojivé a porovnateľné s výsledkami Gandarillasa a kol. [10] , ktoré boli merané s relatívnymi chybami 1 % až 30 %. Takto po použití predkoksovania stien a optimalizácii reakčných podmienok, umožňuje nový laboratórny reaktor merať tvorbu koksu pri pyrolýze rôznych uhľovodíkových surovín s vyhovujúcou presnosťou.

Záver

Práca sa zaoberá vývojom a testovaním nového laboratórneho reaktora umožňujúceho sledovanie tvorbu koksu a jeho morfológiu pri strednoteplotnej pyrolýze. Zariadenie umožňuje merať ukladanie koksu na platničkách z rôznych materiálov zavesených v oceľovom reaktore pre rôzne kvapalné aj plynné uhľovodíkové suroviny. V práci sa overovalo vytvorenie inertnej vrstvy z SiO_2 na vnútornej stene reaktora pomocou nanášania z pár a sól-gél metódou. V prvom prípade sa vytvorila nerovnomerná prášková porézna vrstva, na rozdiel od šupiniek pri sól-gél metóde. Vzhľadom na postupné opadávanie vrstvy z SiO_2 sa využilo nauhlíčeniu stien reaktora pred začiatkom každej sady experimentov, ktoré potlačilo katalytický vplyv stien reaktora na priebeh reakcií pri pyrolýze. Presnosť meraní tvorby koksu bola overená pri pyrolýze benzínu na platničkách z troch rôznych materiálov, používaných pri výrobe rúr etylénových pecí a vysokoteplotných výmenníkov

Literatúra

[1] Petrů J., Zámostný P.: Chem. Listy **2016**, 110, 239-2248
[2] Zámostný P., Karaba A., Olahová N., Petrů J., Patera J., Hájeková E., Bajus M., Bělohlav Z.: J. Anal. Appl. Pyrolysis **2014**, 109, 159-167.
[3] Crynes L. L., Crynes B. L.: Ind. Eng. Chem. Res. **1987,** 26, 2139–2144.
[4] Wang J., Reyniers M. F., Van Geem K. M., Marin G. B.: Ind. Eng. Chem. Res. **2008**, 47, 1468–1482.
[5] Bělohlav Z., Vobrátilová V.: Chem. Prum. **1994**, *5*, 140-149.
[6] Wang J., Reyniers M. F., Marin G. B.: Ind. Eng. Chem. Res. **2007**, *46*, 4134–4148.
[7] Wang J,. Reyniers M. F., Marin G. B.: J. Anal. Appl. Pyrolysis **2006** *77*, 133-148.
[8] Wang D., Bierwagen G. P., Prog. Org. Coat. **2009**, *64*, 327-338
[9] Brown D. E., Clark J. T. K., USPTO 4 099 990 **1978**.
[10] Gandarillas A. E. M., Van Geem K. M., Reyniers M. F., Marin G. B.: Ind. Eng. Chem. Res. **2014**, 53, 13644.

TVORBA KOKSU PRI PYROLÝZE UHĽOVODÍKOVÝCH SUROVÍN

Pastorek Roman, Boris Jambor, Elena Hájeková

Slovenská technická univerzita, Fakulta chemickej a potravinárskej technológie, Radlinského 9, 812 37 Bratislava

pastorek.roman@gmail.com

Úvod

Pyrolýza v prítomnosti vodnej pary patrí medzi najdôležitejšie procesy v petrochemickom priemysle na produkciu ľahkých alkénov. Ako surovina sa požívajú rôzne uhľovodíky, od etánu až po zmesi ľahkých a ťažkých benzínov. Prebieha v rúrkových reaktoroch uložených vo výhrevných peciach, pri vysokých teplotách, nízkom tlaku a veľmi krátkej zdržnej dobe. Je vždy sprevádzaná nežiadúcou tvorbou usadenín koksu na vnútornej strane pyrolýznych trubiek a vysokoteplotnom výmenníku.

Experimentálna časť

Surovina bol umiestnený v uzavretej oplášťovanej zásobnej nádobe, v ktorej sa pomocou vody z termostatu udržiaval pri teplote 20°C, kvôli presnému meraniu prietoku suroviny. Z tejto nádoby sa dávkoval do reaktora vytláčaním vody z ociachovanej zásobnej byrety tvaru U a s trojcestným ventilom pomocou čerpadla.

Surovina prechádzala cez predohrev, kde sa ohriala na 480°C. Za predohrevom sa zmiešavala s inertným plynom (dusík), ktorý zabezpečoval priechodnosť aparatúry. Dusík taktiež zabezpečoval inertnú atmosféru počas zahrievania a chladenia reaktora. Počas vypaľovania sa namiesto dusíka použil vzduch.

Zmiešaná surovina s dusíkom prúdila do reaktora, ktorý bol navrhnutý na to, aby sa v ňom dali testovať rôzne typy zliatin v dvoch polohách. Spodná poloha simulovala podmienky pri priemyselnej pyrolýze, vrchná simulovala podmienky vo vysokoteplotnom výmeníku. Teplotu v reaktore sme sledovali pomocou termočlánku umiestneného vo vnútri reaktora. Jeho postupným povyťahovaním vždy o 1 cm sme zmerali taktiež teplotný profil reaktora.

Produkty pyrolýzy prechádzali spojovacím kolienkom do kovového chladiča typu rúrka v rúrke a skleneným vertikálnym guličkovým chladičom, ktorý bol nad separátorom pyrokvapaliny. Úplne skondenzovanie pyroplynu zabezpečovali kondenzátor so zväčšeným povrchom a vymrazovačka. Potom nasledoval ventil, ktorým sa odobral pyroplyn vzorkovnice naplnenej soľankou, druhá vetva smerovala do bublinkového prietokomera, ktorým sa počas experimentu meral prietok pyroplynu.

Používali sme štyri platničky, vyrobené z troch rôznych zliatiny. Dve vyrobené z 16Mo3, jednu z Incoloy 800 HT a poslednú z Centralloy® G 4852 Micro R. Pred každým meraním sme odvážili celý reaktor spolu s hlavou reaktora a platničkami. Následne sme zvlášť odvážili aj samotné platničky. Platničky sme potom naspäť zavesili do reaktora. Dve platničky vyrobené z 16Mo3 do hornej časti a planičky vyrobené z Incoloy 800 HT a Centralloy® G 4852 Micro R do spodnej časti reaktora. Uzavretý reaktor sme vložili do pece. Zapli sme ohrev a predohrev na peci a nastavili sme ich na požadovanú teplotu.

Teplotu v reaktore sme merali termočlánkom, umiestneným vo vnútri reaktora. Termočlánok bol napojený na digitálny snímač. Počas celého experimentu bol spolu so surovinou do reaktora vháňaný dusík, inertný plyn, ktorý znižoval parciálny tlak suroviny a zabraňoval naoxidovaniu stien reaktora.

Taktiež slúžil ako hnacie a miešacie médium. Hmotnostný prietok suroviny bol 25 g/h a dusíka vzhľadom na surovinu bol 0,7 : 1. Čo zodpovedá prietoku 15,13 dm3/h.

Celé meranie pozostávalo z dvoch 2 hodinových a troch 4 hodinových experimentov. Počas experimentu sme niekoľkokrát zmerali prietok suroviny vstupujúcej do reaktora a pyroplynu prúdiaceho cez aparatúru. Odber vzorky pyroplynu sa uskutočňoval v prvej štvrtine a v tretej štvrtine doby experimentu. Pri dvojhodinovom experimente sme robili odber v časoch 30 min a 90 min a pri štvorhodinovom experimente v časoch 60 min a 180 min. Prvú vzorku sme analyzovali hneď po jej odobratí, aby sme mohli zásobnú nádobu pripraviť na druhý odber pyroplynu. Medzi odbermi sme realizovali meranie teplotného profilu reaktora. Po uplynutí doby experimentu sme odstavili čerpadlo s termostatom a vypli ohrev pece. Po ochladení reaktora na manipulačnú teplotu sme ho zvážili. Následne sme ho otvorili a zvážili sme každú platničku samostatne. Všetky hmotnosti sme zapisovali do laboratórneho denníka. Vzorku pyroplynu, po odobraní, sme analyzovali na chromatografe HP 6890 metódou OPTIM66.

Výsledky a diskusia

Práca bola zameraná na sledovanie sklonu ku tvorbe koksu pre ľahký benzín v závislosti od doby experimentu v novom laboratórnom reaktore. Vyhodnotila sa rýchlosť tvorby koksu na rôznych kovových materiáloch používaných na zhotovenie pyrolýznych rúr a rúr výmenníkov tepla. Stanovila sa materiálová bilancia a zloženie pyrolýznych plynov pre jednotlivé experimenty. Zistili sme, že na platničke, vyrobenej zo zliatiny Centralloy® G 4852 Micro R, sa pri našich laboratórnych podmienkach vytváralo najmenšie množstvo koksu. Na platničke, zo zliatiny Incolloy 800 HT, sa vytváralo o 15% koksu viacej. V reaktore boli tieto platničky uložené v spodnej časti reaktora kde sa dosahovala teplota 800°C. Pri týchto platničkách sme sledovali pokles rýchlosti koksovania s dobou experimentu. Podľa nameraných údajov môžeme povedať, že zliatina Incoloy 800 HT je o niečo menej odolná oproti zliatine Centralloy® G 4852 Micro R. Ale, na druhú stranu je lacnejšia. Preto pri výstavbe pyrolýznej jednotky je veľmi dôležité vedieť akým podmienkam budú materiály v pyrolýznej peci vystavované, aby sa podľa toho mohol vybrať správny materiál. Materiál 16Mo3 má dobrú odolnosť voči teplotám do 530°C. V našich podmienkach sme však túto teplotu nevedeli docieliť kvôli geometrii reaktora. V mieste uloženia týchto platničiek teplota dosahovala hodnoty 560°C, čo je o 30°C viac ako zliatina 16Mo3 znesie. Aj kvôli tomu bol koks vytvorený na týchto platničkách v nadmernom množstve. Preto sme platničky podrobili len štvorhodinovému experimentu. Predĺžením experimentu by ďalej vytvorený koks mohol začať opadávať a to by mohlo spôsobiť nežiaducu chybu merania. Zliatina 16Mo3 je v priemysle využívaná na konštrukciu vysokoteplotných výmenníkov. Celkovo sa potvrdilo, že koks vytvorený na začiatku experimentu sa tvoril katalytickým mechanizmom, vzhľadom na jeho najväčšie množstvo v prvom experimente. Tento koks bol vláknitý, čo nám potvrdili zábery zo skenovacieho elektrónového mikroskopu. Ďalej sa koks tvoril radikálovým mechanizmom. V tejto fáze sa vláknitý koks začína obaľovať ďalšími vrstvami koksu a vzniká tak globulárny koks, čím sa rýchlosť tvorby koksu znižuje a jeho množstvo už závisí len od použitej suroviny a reakčných podmienok.

PREMENA RASTLINNÝCH OLEJOV NA PALIVÁ V PROCESE FLUIDNÉHO KATALYTICKÉHO KRAKOVANIA

Bc. Ján Vlk, Doc. Ing. Pavol Hudec, CSc.

Oddelenie organickej technológie, katalýzy a ropy, Fakulta chemickej a potravinárskej technológie, Slovenská technická univerzita, Radlinského 9, 812 37 Bratislava

jan.vlk1704@gmail.com

Úlohou predkladanej práce bolo skúmanie priebehu katalytického krakovania repkového oleja za podmienok mikroaktivitného testu, za účelom získania automobilového benzínu a petrochemických plynov. Za týmto účelom boli testované tri typy katalyzátorov: rovnovážny FCC katalyzátor, FCC katalyzátor s obsahom zeolitu ZSM-5 a ich zmes s 10 hmotn.% FCC ZSM-5 katalyzátora.

Zo získaných výsledkov môžeme usúdiť, že repkový olej je možné aplikovať ako potenciálnu surovinu do procesu fluidného katalytického krakovania. Najvyšší výťažok benzínovej frakcie bol získaný použitím zmesného katalyzátora a najvyšší výťažok petrochemických plynov bol získaný za použitia čistého FCC katalyzátora spolu so zmesným katalyzátorom FCC s ZSM-5.

Syntetická organická chémia

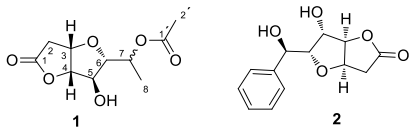
TOTÁLNA SYNTÉZA PROTULAKTÓNU A

Bc. Tomáš Čarný

Slovenská technická univerzita, Fakulta chemickej a potravinárskej technológie, Radlinského 9, 812 37 Bratislava, Slovensko

e-mail: tomas.carny7@gmail.com

Prírodná látka protulaktón A **1** bola izolovaná v roku 2006[1] a je štrukturálne podobná s prírodnou, biologicky aktívnou látkou goniofufurón **2**[2] (Obrázok 1). Absolútna a relatívna konfigurácia protulaktónu A **1** nebola doposiaľ určená. Preto sme sa rozhodli uskutočniť totálnu syntézu protulaktónu A **1** a jeho C7 epiméru, určiť ich absolútne konfigurácie a otestovať ich cytotoxickú aktivitu.



Obrázok 1: Protulaktón A **1** a goniofufurón **2**

Na prípravu protulaktónu A **1** sme navrhli dve syntetické cesty (Schéma 1). V syntetickej ceste **A** vychádzame z komerčne dostupného D-manitolu **3**, ktorý sa dá previesť známymi postupmi na nenasýtený tetrol **4**.[3] Ten sme Pd^{II}-katalyzovanou oxykarbonyláciou[4] transformovali na bicyklický laktón **5**. Kľúčový intermediát **5** je možné pripraviť v jednom kroku reakciou kyseliny meldrumovej s D-arabinózou **6** (cesta **B**). Následne sa nám laktón **5** podarilo transformovať na protulaktón A **1** 6-krokovou sekvenciou, ktorá zahŕňa protekčné a deprotekčné kroky, oxidáciu Dess-Martinovým reagentom a zavedenie metylovej skupiny (Schéma 1).

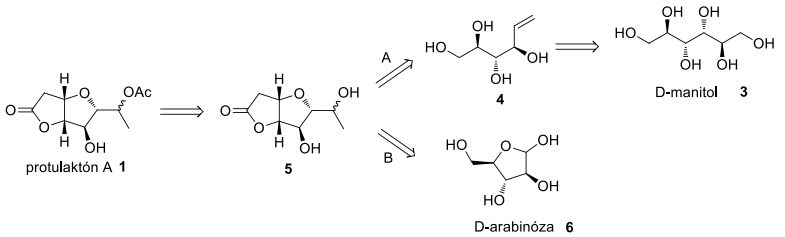


Schéma 1: Retrosyntetická analýza protulaktónu A

[1] Sohn, J. H.; Oh, H. *Bull. Korean Chem. Soc.* **2010**, *31*, 1695.
[2] Kapitán, P.; Gracza, T. *Tetrahedron*, **2008**, *19*, 38 – 44.
[3] Gracza, T.; Hasenöhrl, T.; Stahl, U.; Jäger, V. Synthesis, 1991, 1114.
[4] Tamaru, Y. *Tetrahedron Lett.* **1985**, *26*, 3207-3210

STUDIUM PŘEMOSTĚNÍ HORNÍHO OKRAJE THIACALIX[4]ARENŮ

Bc. Victoria Tarus, Ing. Petr Slavík, prof. Ing. Pavel Lhoták, CSc.

Fakulta chemické technologie VŠCHT Praha, Technická 5, 166 28 Praha 6 - Dejvice

tarusv@vscht.cz

Calixareny[1] a jejich sirná analoga thiacalixareny[2] jsou makrocyklickými sloučeninami, které patří do oboru makromolekulární chemie. Velká popularita thiacalixarenů je především daná jejích výbornými komplexačními vlastnostmi vůči aniontům, kationtům i neutrálním látkám.

V průběhu mé bakalářské práce jsem se zabývala přípravou derivátů thiacalix[4]arenů, jejichž molekula je dodatečně zpevněna dalším intramolekulárním mostem. Momentálně jsou popsané přemostěné deriváty calix[4]arenů[3], avšak přemostění thiacalix[4]arenů nebylo dosud zkoumáno. K tomuto účelu bylo připraveno několik derivátů thiacalix[4]arenů v *konické* konformaci (**2, 3**), nesoucích funkční skupinu v *meta*- a v *para*-poloze na horním okraji molekuly. V průběhu tohoto výzkumu byla objevena neobvyklá *ortho*-lithiační reakce, která umožnila jednokrokovou syntézu derivátů v *meta*-poloze. K získání požadovaných látek bylo vyzkoušeno několik možnosti cyklizace. Pomocí Eatonova činidla se podařilo připravit přemostěné deriváty na horním okraji se zafixovaným rigidním skeletem. Ukázalo se, že přemostění u thiacalix[4]arenů probíhá mnohem obtížněji, než u klasických calix[4]arenů, což je pravděpodobně dáno větší vzdáleností mezi fenolickými jádry, způsobené přítomností sirných můstků.

Připravené přemostěné deriváty (**4, 5**) představují zcela nový substituční typ thiacalix[4]arenů se zafixovaným rigidním skeletem, který dosud nebyl v literatuře popsán. Takto získané přemostěné thiacalixareny by mohly být využity pro následnou přípravu složitějších receptorů.

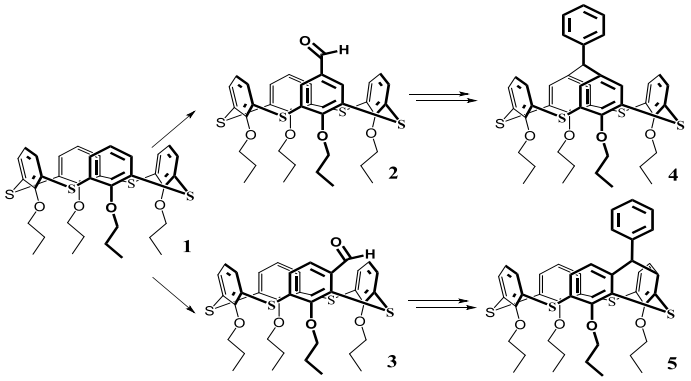


Schéma 1: Příprava přemostěných derivátů thiacalix[4]arenů

Poděkování
Tento příspěvek vznikl s podporou Grantové agentury České Republiky pro projekt 16-13869S.

Literatura

[1] Gutsche, C. D. *Calixarenes*, 2nd ed.; The Royal Society of Chemistry: Cambridge, **2008**.
[2] Sone, T.; Ohba, Y.; Moriya, K.; Kumada, H.; Ito, K. *Tetrahedron* **1997,** *53*, 10689-10698.
[3] Slavík P.; Eigner V.; Lhoták P. *Organic Letters* **2015** *17*, 2788-2791.

VPLYV OCHRANNÝCH SKUPÍN NA DUSÍKU 2,3-DIHYDROIZOXAZOLOV NA PRÍPRAVU A REAKTIVITU IZOXAZOLIDÍNOVÝCH OXIRÁNOV

Bc. Radka Štadániová

Ústav organickej chémie, katalýzy a petrochémie, FCHPT STU v Bratislave
Oddelenie organickej chémie
Radlinského 9, Bratislava, 812 37

radka.stadaniova@gmail.com

Izoxazolidíny sú 5-článkové heterocyklické zlúčeniny s *N*,*O*-väzbou vo svojej štruktúre, ktoré zohrávajú dôležitú úlohu v organickej chémii. Sú súčasťou biologicky aktívnych látok (napr. analógy nukleozidov s protirakovinovou a/alebo antivírusovou aktivitou) a taktiež sú cenné ako intermediáty v mnohých syntézach.[1] Jednou z charakteristík izoxazolidínov je labilná *N*-*O* väzba, ktorá môže byť v miernych redukčných podmienkach rozštiepená za vzniku 1,3-aminoalkoholov, ktoré predstavujú zaujímavé stavebné bloky aj vo farmaceutickom priemysle.[2] Často slúžia ako prekurzory liečiv (Pentamycín, Myriocín) alebo sa priamo nachádzajú v prírodných látkach (riboflavín).[3]

V literatúre bola popísaná metóda prípravy nezvyčajne stabilných izoxazolidínových oxiránov **2** z príslušných 2,3-dihydroizoxazolov **1**. Predpokladá sa, že príčinou ich odolnosti voči niektorým nukleofilným činidlám je prítomnosť elektrón-akceptornej alkoxykarbonylovej skupiny (Boc, Cbz) na dusíku izoxazolidínového kruhu (Schéma 1).[4]

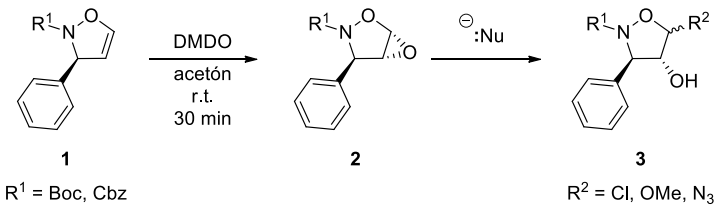


Schéma 1

Cieľom našej práce je pripraviť nové typy *N*-substituovaných izoxazolidín-5-olov **4** z príslušných hydroxylamínov, uskutočniť na nich eliminačné reakcie a takto pripravené 2,3-dihydroizoxazoly **5** použiť ako východiskové substráty na prípravu izoxazolidínových oxiránov **6**

(Schéma 2). Predpokladáme, že zmena elektrón-akceptornej skupiny na dusíku izoxazolidínového kruhu, by mohla pozitívne ovplyvniť reaktivitu týchto systémov voči niektorým C-nukleofilom, ktoré sa v prípade Boc- a Cbz-skupín ukázali ako nereaktívne.

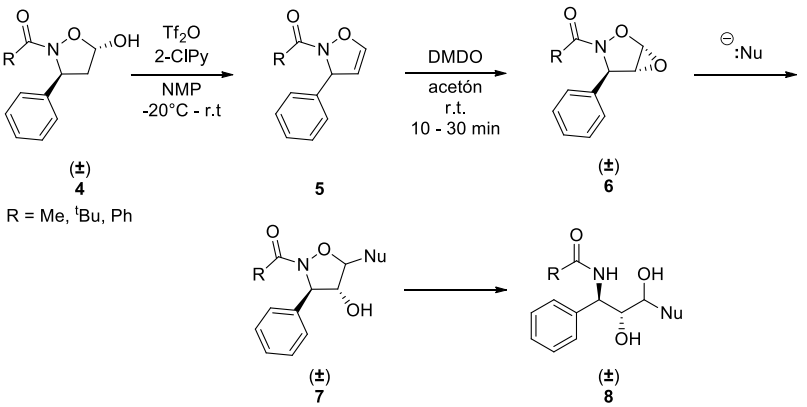


Schéma 2

V rámci prednášky bude prezentovaná príprava a využitie stabilných *N*-karbamoylsubstituovaných izoxazolidínových oxiránov a priebežné výsledky prípravy *N*-karbonylových izoxazolidínov.

Poďakovanie

Táto práca vznikla za podpory grantových agentúr APVV (projekt APVV-14-0147), VEGA (projekt 1/0488/14) a ASFEU (projekty 26240120001, 26240120025).

Literatúra

[1] Chiacchio, M. A.; Giofrè, S. V.; Romeo, R.; Chiacchio, U. Curr. Org. Synth. **2016**, 13, 726-749.

[2] Nguyen, T. B.; Beauseigneur, A.; Martel, A.; Dhal, R.; Laurent, M.; Dujardin, G. J. Org. Chem. **2010**, 75, 611-620.

[3] Luo, L.; Yamamoto, H. Org. Biomol. Chem. **2015**, 13, 10466-10470.

[4] Záborský, O.; Malatinský, T.; Marek, J.; Moncoľ, J.; Fischer, R. Eur. J. Org. Chem. **2016**, 3993-4002.

VYUŽITIE ACETOXYIZOXAZOLIDÍNOV V SYNTÉZE POLYSUBSTITUOVANÝCH PIPERIDÍNOVÝCH DERIVÁTOV

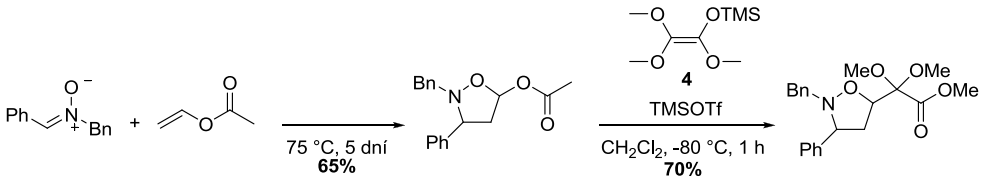
Bc. Lívia Dikošová

Ústav organickej chémie, katalýzy a petrochémie, FCHPT STU v Bratislave
Oddelenie organickej chémie
Radlinského 9, 812 37 Bratislava

liv.dikos@gmail.com

Stereoselektívna syntéza polysubstituovaných derivátov piperidínu je vďaka ich rozsiahlej biologickej aktivite a využitiu vo farmaceutickom priemysle náplňou bádania mnohých výskumných skupín vo svete.[1-3] Syntéza takýchto štruktúr patrí už po dlhé roky medzi najaktívnejšie oblasti organickej syntézy a v minulosti bolo popísaných mnoho metód ich prípravy,[4-6] avšak nové, hlavne stereoselektívne postupy predstavujú stále atraktívnu výzvu pre organického chemika. Jednou z takýchto možností je derivatizácia piperidínového skeletu alkylovými resp. arylovými substituentami vďaka prítomnosti karbonylovej a hydroxyskupiny v štruktúre 4-hydroxypiperidín-3-ónu.

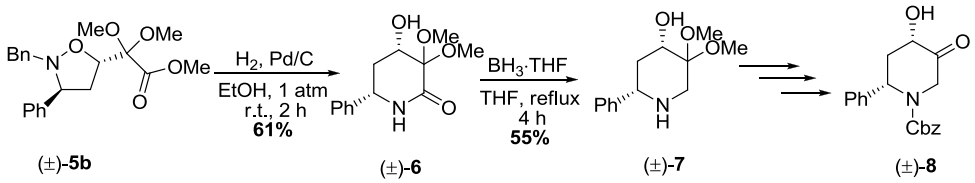
Príprava modelového 4,6-*cis*-4-hydroxy-6-fenylpiperidín-3-ónu vychádza z 1,3-dipolárnej cykloadície nitrónu **1** s vinylacetátom (**2**), v ktorej vznikajú dva diastereomérne izoxazolidíny **3a** a **3b** vo vzájomnom pomere **3a**:**3b**=80:20 (Schéma 1).[7] Ich následná nukleofilná substitúcia so silylketénacetálom **4** v prítomnosti Lewisovej kyseliny prebieha s vysokou stereoselektivitou S_N1 mechanizmom a umožňuje pripraviť želaný 3,5-*trans*-izoxazolidín **5b** s vysokou čistotou a v dobrom výťažku. Stereoselektívny priebeh reakcie je kontrolovaný objemnosťou silylketénacetálu.



1 **2** (±)-**3a,b** 3,5-*cis*:3,5-*trans*=80:20 (±)-**5a,b** 3,5-*cis*:3,5-*trans*=10:90

Schéma 1

Kľúčovým krokom celej syntézy je redukcia N-O väzby izoxazolidínu **5b** pomocou katalytickej hydrogenácie s následnou samovoľnou cyklizáciou "in situ" vzniknutého aminoalkoholu na laktám **6** (Schéma 2). Redukciou karbonylovej skupiny s BH_3·THF vzniká piperidínový derivát **7**, ktorého postupná derivatizácia umožňuje pripraviť 4-hydroxypiperidín-3-ón **8**, vhodný východiskový substrát na štúdium inzercie arylových a alkylových substituentov. Jeho príprava, ale aj možnosti ďalšieho využitia budú predmetom mojej prezentácie.



(±)-**5b** (±)-**6** (±)-**7** (±)-**8**

Schéma 2

Poďakovanie
Táto práca vznikla za podpory grantových agentúr APVV (projekt, APVV-14-0147), VEGA (projekt, 1/0488/14) a ASFEU (projekty 26240120001, 26240120025).

Literatúra

[1] Hanessian, S.; Chattopadhyay, A. K. Org. Lett. **2014**, 16, 232-235.

[2] Pansare, S. V.; Dyapa, R. Org. Biomol. Chem. **2012**, 10, 6776-6784.

[3] Furneaux, R. H.; Gainsford, G. J.; Mason, J. M.; Tyler, P. C. Tetrahedron **1994**, 50, 2131-2160.

[4] Simal, C.; Lebl, T.; Slawin, A. M. Z.; Smith, A. W. Angew. Chem. Int. Ed. **2012**, 51, 3653-3657.

[5] Chang, Ch.; Li, Ch.; Tsai, Ch.; Chuang, T. Org. Lett. **2016**, 18, 638-641.

[6] Seel, S.; Thaler, T.; Takatsu, K.; Zhang, C.; Zipse, H.; Straub, B. F.; Mayer, P.; Knochel, P. J. Am. Chem. Soc. **2011**, 133, 4774-4777.

[7] Keirs, D.; Moffat, D.; Overton, K.; Tomanek, R. J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1, **1991**, 1041-1051.

ŠTÚDIUM STEREOSELEKTIVITY 1,3-DIPOLÁRNYCH CYKLOADÍCIÍ NITRÓNOV ODVODENÝCH Z HEXÓZ

Bc. Zsófia Puhová

Ústav organickej chémie, katalýzy a petrochémie, FCHPT STU v Bratislave
Oddelenie organickej chémie
Radlinského 9, Bratislava, 812 37

zsofia.puhova@gmail.com

V nedávnej minulosti bola v našej skupine vypracovaná nová metóda prípravy polyhydroxylovaných pyrolizidínových derivátov s využitím regio- a stereoselektívnej 1,3-dipolárnej cykloadície päťčlánkového cyklického nitrónu odvodeného z hexózy.[1]

Išlo o jediný doteraz popísaný cyklický nitrón **1** s D-*talo*-konfiguráciou, pripravený z D-manózy,[2] ktorý reakciou s vinylacetátom (**2**) poskytol neočakávane izoxazolidín **3b** s 2,3a-*trans*-3a,4-*syn*-usporiadaním, ako výsledok priebehu reakcie cez *exo*-*syn* tranzitný stav, čo je v rozpore s doterajšími výsledkami cykloadícií podobných nitrónov pripravených z pentóz.[3] Dominantná *exo*-*syn* selektivita nitrónu **1** bola potvrdená cykloadíciou s vinylénkarbonátom (**4**), kedy vznikol iba jediný izoxazolidín **5** vo vynikajúcom 90% výťažku (Schéma 1).[4]

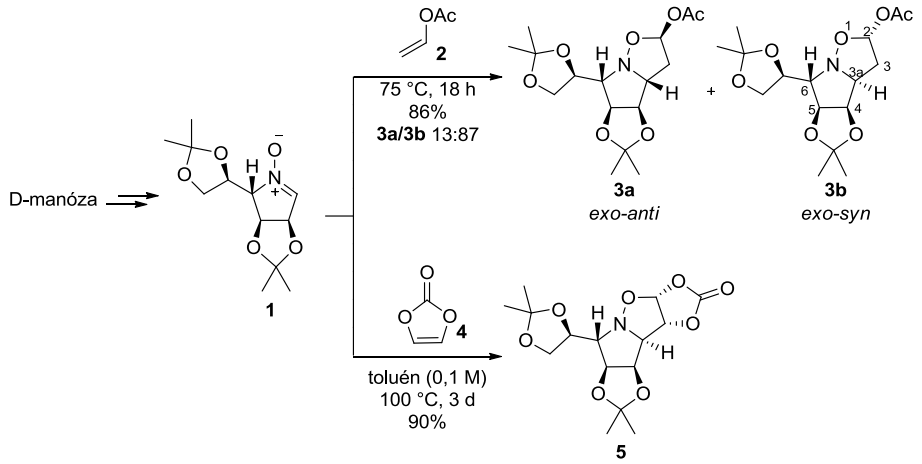


Schéma 1

Na základe tohto pozorovania sme pripravili nový nitrón **6** s D-*allo*-konfiguráciou, pričom sme vychádzali z D-glukózy. Na naše prekvapenie, jeho 1,3-dipolárna cykloadícia s vinylénkarbonátom (**4**) poskytla ako majoritný produkt opačný 2,3a-*trans*-3a,4-*anti*-izoxazolidín **7** (Schéma 2).

Z analýzy priebehu cykloadícií oboch nitrónov **1** a **6** predpokladáme, že kľúčovým faktorom ovplyvňujúcim ich stereoselektivitu je usporiadanie na C-6 uhlíku nitrónu. S cieľom potvrdiť toto tvrdenie, pripravili sme dva ďalšie nové nitróny **8** a **9** s rôznym charakterom C-5 substituenta. Ich príprava, ako aj 1,3-dipolárne cykloadície s vinylénkarbonátom budú predmetom mojej prezentácie.

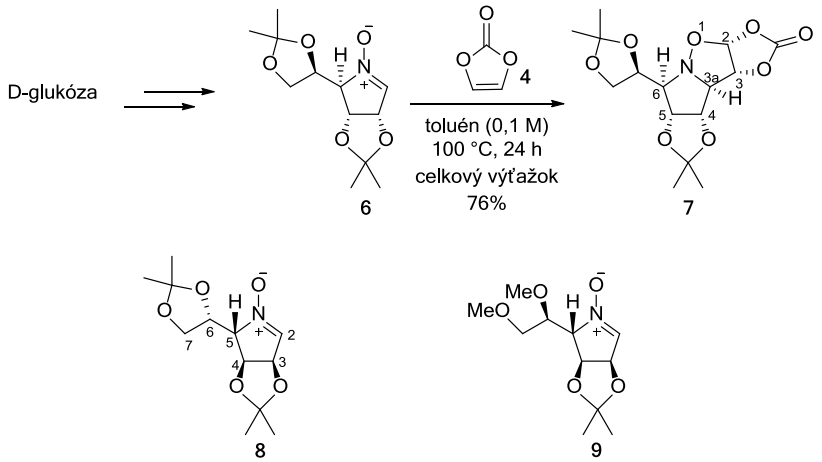


Schéma 2

Literatúra
[1] Beňadiková, D.; Medvecký, M.; Filipová, A.; Moncoľ, J.; Gembický, M.; Prónayová, N.; Fischer, R. Synlett **2014**, 25, 1616-1620.
[2] Tamura, O.; Toyao, A.; Ishibashi, H. Synlett **2002**, 1344-1346.
[3] Martella, D.; D'Adamio, G.; Parmeggiani, C.; Cardona, F.; Moreno-Clavijo, E.; Robina, I.; Goti, A. Eur. J. Org. Chem. **2016**, 1588-1598.
[4] Malatinský, T.; Spišáková, M.; Babjak, M.; Doháňošová, J.; Marek, J.; Moncol, J.; Fischer, R. Eur. J. Org. Chem. **2016**, zaslaný rukopis.

Poďakovanie
Táto práca vznikla za podpory grantových agentúr APVV (projekt, APVV-14-0147), VEGA (projekt 1/0488/14) a ASFEU (projekty 262 401 20001, 262 401 20025).

PYROLIDÍNOVÉ ANALÓGY ARYLCERAMIDU HPA-12

Marián Zeman, Jozef Markus, Dušan Berkeš

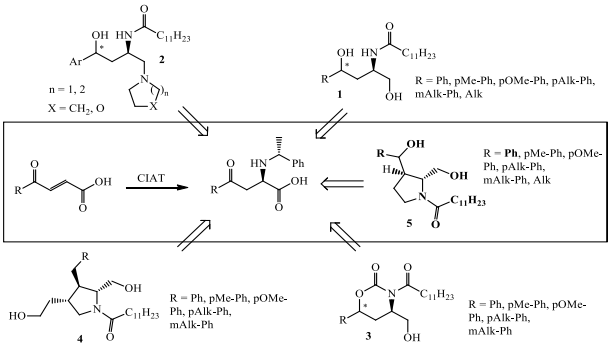
Fakulta chemickej a potravinárskej technológie STU v Bratislave

Radlinského 9, 812 37 Bratislava, Slovenská republika

marianzeman.majob@gmail.com

Úvod

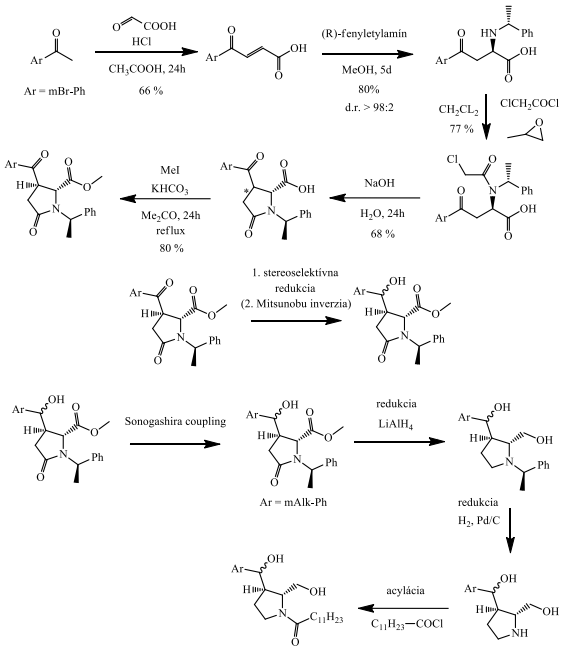
Ceramidy sú významné signálne molekuly, ktoré riadia také dôležité životné funkcie v bunke ako je delenie, apoptóza či autofágia. Tvoria sa v endoplazmatickom retikule (ER) a sú základom glykosfingolipidov a fosfolipidov, ktorých syntéza prebieha v Golgiho aparáte (GA). Transport takýchto ceramidov z ER do GA zabezpečuje CERT proteín.[1] V roku 2001 bol objavený arylsubstituovaný analóg ceramidu – HPA-12 (**1**, R= Ph) ako prvý špecifický inhibítor vnútrobunkového transportu ceramidov prostredníctvom proteínu CERT.[2] Jeho štruktúra bola opravená našpou výskumnou skupinou v roku 2011.[3] Analógy HPA-12 umožňujú regulovať pomer glykosfingolipidov a ceramidov v bunke.[4] V mojej práci sa zaoberám prípravou analógu HPA-12 s konformačne obmedzenou štruktúrou **5** obsahujúcou pyrolidínový cyklus. Analógy ceramidov doteraz pripravené pripravené v našom laboratóriu sú znázornené v nasledujúcej schéme. Patria sem homológy HPA-12 **1** a PDMP **2** syntetizované Ing. Andrejom Ďurišom PhD.[5] Taktiež tu môžeme zaradiť konformačne obmedzené analógy ceramidov **3** a **4** syntetizované Ing. Danielou Moravčíkovou PhD.[6]



Výsledky a diskusia

Syntetická cesta k cieľovej štruktúre je znázornená na nasledujúcej schéme. Východisková benzoylakrylová kyselina bola pripravená kondenzáciou 3-brómacetofenónu s glyoxylovou kyselinou. Kľúčovým krokom syntézy, ktorý generoval prvé stereogénne centrum bola *aza*-Michaelova adícia chirálneho 1-fenyletylamínu v tandeme s CIAT-om.[7] Substituovanú oxoamino kyselinu sme následne chlóroacetylovali v prítomnosti propylénoxidu[8] a následne použitím bázy cyklizovali na enantio- a diastereomérne čistý polysubstituovaný derivát oxoprolínu. Pripravený cyklizát sa ďalej esterifikoval pomocou jódmetánu. Na naše prekvapenie výmena syntetických stupňov v tejto sekvencii - analogická cyklizácia metylesteru

príslušnej oxoaminokyseliny nebola úspešná. Naznačeným sledom reakcií sme pripravili čistý stereoizomér v diastereomérnej čistote viac ako 99:1. V prezentácii bude diskutovaná možnosť prípravy druhého diastereoméru, podľa predbežných výsledkov biologických testov , pravdepodobne účinnejšieho derivátu.



Literatúra

[1] Hanada, K.; Kumagai, K.; Yasuda, S.; Miura, Y.; Kawano, M.; Fukasawa, M.; Nishijima, M. *Nature* **2003**, *426*, 803-809.

[2] Yasuda, S.; Kitagawa, H.; Ueno, M.; Ishitani, H.; Fukasawa, M.; Nishijima, M.; Kobayashi, S.; Hanada, K. *J. Biol. Chem.* **2001**, *276*, 43994-44002.

[3] Ďuriš, A.; Wiesenganger, T.; Moravčíková, D.; Baran, P.; Kožíšek J.; Daich, A.; Berkeš, D. *Org. Lett.* **2011**, *13*, 1642-1645.

[4] Berkeš, D.; Daïch, A.; Santos, C.; Ballereau, S.; Génisson, Y. *Chem. Eur. J.* **2016**., doi: 10.1002/chem.201602947.

[5] Ďuriš, A.; *Dizertačná práca FCHPT-19989-22979*, **2012**.

[6] Moravčiková, D.; *Dizertačná práca FCHPT-19989-16212*, **2013**.

[7] Berkeš, D.; Kolarovič, A.; Manduch, R.; Baran, P.; Považanec, F. *Tetrahedron: Asymmetry* **2005**, *16*, 1927-1934.

[8] Gerona-Navarro, G.; Bonache, M. A.; Herranz, R.; García-López, M. T.; González-Muñiz, R. *J. Org. Chem.* **2001**, *66*, 3538-3547.

VPLYV β-HYDROXYLOVEJ SKUPINY ALKENOLOV NA STEREOSELEKTIVITU Pd(II)-KATALYZOVANÝCH CYKLIZÁCIÍ

Bc. Mária Štiblariková

Slovenská technická univerzita, Fakulta chemickej a potravinárskej technológie, Radlinského 9, 812 37 Bratislava

E-mail: maria.stiblarikova@gmail.com

Medzi perspektívne spôsoby prípravy prírodných látok patria aj paládiom katalyzované cyklizácie nenasýtených alkoholov, vhodné na prípravu rôzne substituovaných heterocyklických zlúčenín, ktoré sú súčasťou mnohých biologicky aktívnych látok.[1] Práca sa zaoberá syntézou polyhydroxylovaných substrátov, ich štúdiom v Pd(II)-katalyzovaných cyklizáciách a sledovaním vplyvu voľnej OH skupiny v β-polohe alkenolu na diastereoselektivitu, výťažok a priebeh reakcie.

Diastereoselektivita Pd(II)-katalyzovaných cyklizácií (poly)hydroxylovaných substrátov je v prospech *cis*-izoméru,[2] zatiaľ čo v prípade aryl/alkyl-substituovaných pent-4-enolov vznikajú *trans*-izoméry vo výraznej prevahe.[3] Pravdepodobným vysvetlením tohto pozorovania je dualita reakčnej cesty (**Schéma 1**). Prítomnosť heteroatómu v alylovej polohe napomáha nukleofilnej adícii v rámci molekuly, ktorú iniciuje Pd(II) elektrofil, čo umožňuje vznik *cis*-2,3-disubstituovaných tetrahydrofuránových produktov. V prípade hydroxylovej funkčnej skupiny v α-polohe je elektrofilná aktivácia alkénu paládiom favorizovaná pre konformér „OH-v rovine" zo strany *syn* k vodíku prislúchajúcemu alylovej skupine.[4] Naopak, v prípade alkylového substituenta v α-polohe je proces inzercie nenasýteného konca molekuly do Pd-O väzby rozhodujúcim krokom pre vznik *trans*-izoméru a vylučuje vznik *cis*-produktu.

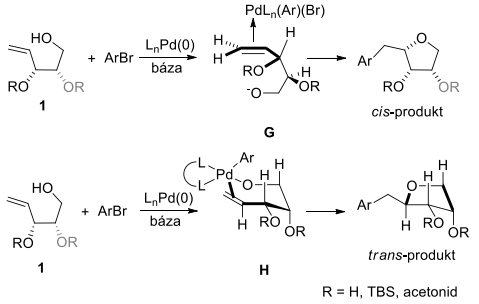


Schéma 1: *Porovnanie reakčných mechanizmov.*

Nasledovnými syntetickými cestami (**Schéma 2**) boli pripravené nové enantiomérne čisté ochránené zlúčeniny s voľnou hydroxyskupinou na β-uhlíku, ako potenciálne vhodné substráty pre Pd-katalyzované cyklizácie a štúdium diastereoselektivity vznikajúcich tetrahydrofuránových produktov **5a-d**.

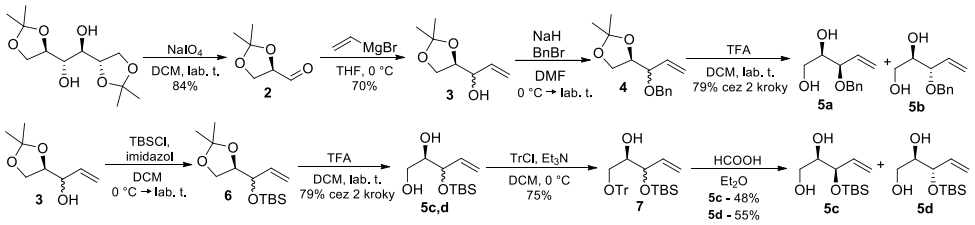
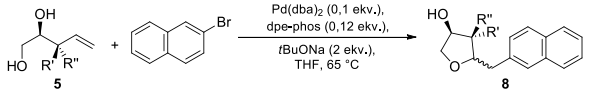


Schéma 2: *Syntéza substrátov pre štúdium Pd-katalyzovaných cyklizácií.*

Zosyntetizované enantiomérne čisté polyhydroxylované alkény **5a-d** boli podrobené Pd(II)-katalyzovaným cyklizáciám v bázických podmienkach[3] (**Schéma 3**):



5a R' = OBn; R'' = H
5b R' = H; R'' = OBn
5c R' = OTBS; R'' = H
5d R' = H; R'' = OTBS

8a R' = OBn; R'' = H
8b R' = H; R'' = OBn
8c R' = OTBS; R'' = H
8d R' = H; R'' = OTBS

Schéma 3: *Pd-katalyzovaná cyklizácia s modelovými substrátmi.*

V tejto štúdii sme sledovali vplyv hydroxylovej skupiny v β-polohe polyhydroxylovaného alkenolu, ktorý na rozdiel od hydroxylovej skupiny v α-polohe nemusí byť ochránený, aby reakcia prebiehala smerom k žiadaným tetrahydrofuránovým produktom. Zároveň sa neochránená hydroxylová skupina môže zapájať do komplexácie s Pd v pravdepodobnom σ-alkyl paládnatom intermediáte, a tým ovplyvňovať diastereoselektivitu danej cyklizácie. Pre ochranu hydroxylovej skupiny v alylickej polohe sme zvolili dve ochranné skupiny, TBS a benzylovú ochrannú skupinu. *terc*-Butyldimetylsilylová ochranná skupina pre štúdium Pd(II)-katalyzovaných cyklizácií v bázických podmienkach sa ukázala ako nevhodná vzhľadom na jej objemnosť a schopnosť migrovať v bázických reakčných podmienkach. Žiadané produkty vznikali v nízkom výťažku a v pomere 3:1 v prospech 2,3-*cis*-izoméru **8d**. Benzylová ochranná skupina sa ukázala byť vhodnejšou pre štúdium týchto reakcií, nedochádzalo k jej migrácii a dávala vyššie výťažky žiadaných produktov (~60%), takisto v diastereomérnom pomere 3:1 a v prospech 2,3-*cis*-diastereoméru **8a**.

Literatúra

[1] Palík, M.; Kožíšek, J.; Kóš, P.; Gracza, T. Beilstein J. Org. Chem. **2014**, 10, 2077-2086.

[2] Lásiková, A.; Doháňošová, J.; Hlavínová, L.; Toffano, M.; Vo-Thanh, G.; Kožíšek, J.; Gracza, T. Tetrahedron: Asymmetry **2012**, 23, 818-827.

[3] Hay, M. B.; Hardin, A. R.; Wolfe, J. P. J. Org. Chem. **2005**, 70, 3099-3107.

[4] Chamberlin, A. R.; Mulholland, R. L.; Kahn, S. D.; Hehre, W. J. J. Am. Chem. Soc. **1987**, 109, 672-677.

Technológia organických látok

VYUŽITIE BIOGLYCEROLU AKO SUROVINY PRE PRÍPRAVU KYSELINY MLIEČNEJ CHEMICKOU A MIKROBIOLOGICKOU CESTOU

Alžbeta Tušeková, Alexander Kaszonyi, Magdaléna Štolcová

Oddelenie organickej technológie, katalýzy a ropy, Fakulta chemickej a potravinárskej technológie, Slovenská technická univerzita, Radlinského 9, 812 37 Bratislava

b.tusekova@gmail.com

Úvod

Glycerol tvorí vedľajší produkt transesterifikačnej produkcie bionafty. Zároveň patrí medzi zlúčeniny bohato zastúpené v prírode, čo umožňuje jeho využitie ako zdroja uhlíka a energie pre viaceré mikroorganizmy. Utilizáciou glycerolu prostredníctvom mikroorganizmov dochádza k syntéze viacerých produktov, medzi nimi aj kyseliny mliečnej.[1]

Kyselina mliečna je chemickou zlúčeninou so širokým uplatnením najmä v potravinárskom, ale aj v chemickom či farmaceutickom priemysle. Veľkú pozornosť zohráva aj polymerizácia kyseliny mliečnej na kyselinu poly(mliečnu), ktorá predstavuje biodegradovateľný polymér s rozsiahlym využitím. Kyselina mliečna je produkovaná najmä fermentáciou sacharidových a škrobových substrátov, no v súčasnosti sa skúmajú aj rôzne odpadové substráty s cieľom zníženia nákladov a ochrany životného prostredia.[2]

Syntéza kyseliny mliečnej z glycerolu sa uskutočňuje chemickou cestou prostredníctvom katalyzátorov, kedy dochádza k vzniku racemickej zmesi kyseliny mliečnej, alebo fermentáciou glycerolu prostredníctvom mikroorganizmov. V súčasnosti je väčšina kyseliny mliečnej produkovaná fermentačne, čo zabezpečuje produkciu opticky aktívnej L(+)/D(-) - kyseliny mliečnej pri miernejších reakčných podmienkach.[3]

Experimentálna časť

Cieľom experimentálnej časti bola kvalitatívna analýza zložiek G-fázy z výroby bionafty (FAME), ktoré obmedzujú tvorbu žiadaných chemických látok pri fermentácii resp. pri katalyzovanej chemickej transformácii glycerolu na kyselinu mliečnu a preskúmanie možností odstraňovania týchto zložiek z G-fázy.

Výsledky a diskusia

V prvej časti bola uskutočnená kvalitatívna analýza G-fázy, ktorá prebehla po neutralizácii kyselinou sírovou a extrakcii dichlórmetánom. V prípade prvej vzorky boli v chromatografickom zázname na základe porovnania MS k jednotlivým píkom priradené príslušné látky, čím bola potvrdená prítomnosť alkénov, alkoholov, mastných kyselín a metylesterov mastných kyselín. Počas extrakcie druhej vzorky však došlo k opätovnému vytvoreniu mikroemulzie nepolárnych zložiek v polárnom roztoku glycerolu, čo spôsobilo neschopnosť detekcie prítomných zložiek. Aby sa prítomné nepolárne látky dali extrahovať a následne extrakt analyzovať, bolo nutné mikroemulziu deemulgovať, t.j. fázové rozhranie tvorené mydlami mastných kyselín narušiť prídavkom organickej kyseliny (s krátkym uhľovodíkovým reťazcom) a katiónaktívnej povrchovoaktívanej látky. Preto bola do roztoku pridaná kyselina propiónová a kvartérna amóniova

soľ cetylamínu. Tieto látky zabezpečili rozbitie mikroemulzie a umožnili tak vyextrahovanie mastných kyselín, metylesterov mastných kyselín a iných zložiek NEL. Metódou GCMS boli identifikované alkoholy (metanol, 1-dodekanol, 1-hexadekanol), alkény (1-hexadecén, 1-tetradecén), skvalan, karboxylové kyseliny (kyselina oktánová, nonánová, dekánová), metylestery mastných kyselín (metylester kyseliny 9,12-oktadekadiénovej, metylester kyseliny 10-oktadecénovej), mastné kyseliny (kyselina palmitová, olejová) a iné.

V literatúre sa nachádza len málo informácií o účinku jednotlivých alkoholov a mastných kyselín na proces fermentácie, pričom ich podstata spočíva vo zvyšovaní permeability bunkovej membrány a negatívnom vplyve na difúziu zásobných látok. [4] Efekt alkoholov a mastných kyselín na katalyzovanú chemickú transformáciu glycerolu spočíva v negatívnom pôsobení na aktivitu katalyzátora. Málo prchavé zlúčeniny (napr. vyššie mastné kyseliny) môžu povrch katalyzátora pokryť nepriepustnou vrstvou pre glycerol aj oxidačné činidlo.

Druhá časť práce sa venovala skúmaniu možností odstraňovania tých zložiek G-fázy z výroby bionafty, ktoré ovplyvňujú alebo inhibujú transformáciu glycerolu na kyselinu mliečnu. Na purifikáciu G-fázy bolo kvôli vysokým adsorpčným schopnostiam použité aktívne uhlie. Filtrácia cez vrstvu aktívneho uhlia umožnila naviazanie organických zložiek (MONG) na jeho pórovitý povrch, čo potvrdila aj analýza na plynovom chromatografe. Metanol sa pre prchavosť dobre odstraňuje znížením tlaku a miernym zvýšením teploty po odstránení ostatných zložiek MONG.

Záver

Kvalitatívnou analýzou G-fázy z výroby bionafty bola zistená prítomnosť alkénov, alkoholov, karboxylových kyselín a metylesterov mastných kyselín. Ako prostriedok na purifikáciu G-fázy sa použilo aktívne uhlie, ktoré preukázalo výborné adsorpčné vlastnosti.

Literatúra

[1] Chatzifragkou, A.; Papanikolaou, S. Effect of impurities in biodesel-derived waste glycerol on the performance and feasibility of biotechnological process. *Applied Microbiology and Biotechnology*, **2012**, 95, 13-27

[2] Datta, R.; Henry, M. Lactic acid: recent advances in products, processes and technologies – a review. *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*, **2006**, 81, 1119-1129

[3] Ghaffar, T.; Irshad, M.; Anwar, Z.; Aqil, T.; Zulifqar, Z.; Tariq, A.; Kamran, M.; Ehsan, N.; Mehmood, S. Recent trends in lactic acid biotechnology: A brief review on production to purification. *Journal of Radiation Research and Applied Sciences*, **2014**, 7, 222-229

[4] Samul, D.; Leja, K.; Grajek, W. Impurities of grude glycerol and their effect on metabolite production. *Annals of Microbiology*, **2014**, 64, 891-898

KATALYTICKÁ OXIDÁCIA ALYLCHLORIDU V PLYNNEJ FÁZE

Andrea Kyselicová, Blažej Horváth

Fakulta Chemickej a Potravinárskej Technológie, STU, Radlinského 9, 812 37, Bratislava

kyselicova.andrea@gmail.com

Halogénderiváty, alebo uhľovodíky viazané s prvkami VII.A skupiny, zahŕňajú širokú škálu látok. Prevažne ide o toxické, korozívne látky, ktoré sú zdraviu škodlivé pre človeka i životné prostredie. Vzhľadom na to, že v prírode sa netvoria ani nenachádzajú, sú ťažko biodegratovateľné a tvoria toxický a karcinogénny odpad nebezpečný prevažne z ekologického hľadiska. [1] Vlastnosti halogénderivátov sú však vyhľadávané v celosvetovom priemysle. Ich stálosť a odolnosť voči prevažnej väčšine chemických reakcií je žiadaná vlastnosť napríklad pri výrobe plastov a polymérov. Známym príkladom je polyvinylchlorid alebo teflón. [2]

Študovaný alylchlorid, ktorý je o jeden uhlík v reťazci dlhší ako vinylchlorid, je horľavá látka s nepríjemným zápachom, ktorá sa z veľkej časti priemyselne využíva na produkciu epichlórhydrínu, ako suroviny na ďalšie spracovanie. [3]

V tejto práci sa študuje termická stabilita alychloridu, výber nosiča na priebeh katalyzovanej reakcie, vplyv zvoleného typu nosiča a vplyv kovu ako katalyticky aktívnej zložky, za účelom nájdenia vhodných podmienok na zreagovanie alylchloridu na priemyselne používané látky. Alylchlorid má v molekule dve reakčné centrá, čím sa predpokladá vznik rôznych druhov produktov.

Ako oxidačné činidlo bol použitý vzduch z kompresora, ktorý sa privádzal prietokom 70mL.h^{-1}, kvapalný reaktant sa privádzal do reaktora prietokom 6-6,4mL.h^{-1}. Po prejdení zahriatym reaktorom sa zberali kvapalné produkty a zanalyzovali sa hmotnostnou GC/MS spektrometriou. [4]

Pri reakcií s prázdnym reaktorom nevznikli žiadané produkty, preto je nutné použiť vhodný katalyzátor. Optimálna teplota na priebeh reakcie bola zvolená 400°C, pretože sa nepozorovalo intenzívne horenie reaktantu ako pri 500°C a taktiež bol vznik žiadaných produktov výraznejší ako pri 300°C.

Najvhodnejšie typy nosiča sa ukázali neutrálne nosiče SiO_2 a TiO_2 zlepené inertným pojivom KCl. Ukázali sa ako inertné, nepodporujúce nežiadané reakcie. Kyslý nosič H-ZSM5 a bázický nosič MgO svojimi vlastnosťami narúšajú molekulu alylchloridu počas reakcie a tým podporujú jeho horenie už pri nižších teplotách (400°C) ako neutrálny typ nosiča.

Vplyv nosiča bol testovaný na aktívnom kove medi, kde sa skúmali nosiče SiO_2/KCl, TiO_2/KCl a $CaCuP_2O_7$. Oxid kremičitý poskytoval najširšiu škálu produktov. Podporoval vznik chlórovaných a oxygenovaných látok, alebo kombináciu oboch. V najväčšom množstve vznikali rôzne C3 a C6 produkty. Dôležité je spomenúť, že okrem týchto očakávaných produktov vznikli i štvor- (4-chlór-butyryl chlorid) a sedemuhlíkaté (3-chlórheptén) produkty, čo naznačuje existenciu C1 (alebo C2) radikálu počas priebehu reakcie. Najpočetnejšie produkty pre meďnatý katalyzátor boli trojuhlíkaté deriváty, kde sa na alylchlorid viazal 1 alebo 2 vzniknuté radikály chlóru. SiO_2/KCl sa rozmanitosťou produktov zvolil ako vhodný nosič na ďalšie pokusy.

Zmes Bi-Mo poskytovala prevažne C6 produkty. Vo väčšom množstve spojením dvoch alylových radikálov vzniká bicyklopropyl a priemyselne významný 1,5-hexadién. V malom množstve pozorujeme vznik neočakávaného C4 bis-(2-chlóretyl) éteru. Na vznik dvojuhlíkatého zvyšku sa predpokladá mechanizmus so štiepením C=C väzby a následnou adíciou kyslíka.

Mangán podporoval vznik C3 produktov, v malom množstve vznikal i 1,5-hexadién. Jediný kyslíkatý produkt bol 1,1-dimetoxyprop-2-én. Ten mohol vznikať reakciou rozpúšťadla metanol s akroleínom, čím by sa akroleín označil ako jediný oxygenovaný produkt.

Nikel neprejavoval pri zvolených podmienkach takmer žiadnu katalytickú aktivitu, preto sa považuje za nevhodný pre študovanú reakciu.

Oxid vanadičný, V_2O_5, je známy svojou tendenciou silne aktivovať kyslík a tým byť silným oxidačným činidlom. Pri analýze produktov sme pozorovali vznik najväčšieho množstva oxygenovaných produktov. Vznikali prevažne C3 produkty. Taktiež pozorujeme vznik istého množstva epichlórhydrínu. Tento produkt je známy nielen z priemyselného hľadiska, ale aj z hľadiska väzbových energií, keďže sa reaktívnejšia C-Cl väzba zachovala a menej reaktívna dvojitá väzba sa roztrhla a prijala kyslík.

Literatúra

[1]
http://www.sskp.sk/edu/images/files/och/31%20%20HALOG%C3%89NDERIV%C3%81TY.pdf

[2] http://link.springer.com/article/10.1007%2Fs11705-011-1114-z#/page-1

[3] http://www.chemicalland21.com/industrialchem/organic/ALLYL%20CHLORIDE.htm

[4] Kyselicová, A. Bc., Katalytická oxidácia alylchloridu v plynnej fáze, Bakalárska práca, 2016, 49,59, FCHPT-13569-74873

KATALYTICKÁ OXIDÁCIA CELULÓZY NA ORGANICKÉ KYSELINY

Veronika Andrušková, Tomáš Soták

Oddelenie organickej technológie, katalýzy a ropy, Fakulta chemickej a potravinárskej technológie STU, Radlinského 9, 812 37 Bratislava

veronika.andruskova@gmail.com

Úvod

Priama konverzia materiálov z biomasy je veľmi dôležitá ako z ekologického, tak aj z ekonomického hľadiska.[1] Produkty bežne pripravené z fosílnych palív sa dajú vyrobiť s použitím biomasy. Tieto bioprodukty sú nielenže vyrobené z obnoviteľných zdrojov, ale ich produkcia často vyžaduje menšie množstvo energie.[2] Výskumná činnosť sa zaoberala stanovením účinnosti katalyzátorov pri katalytickej premene celulózy na priemyselne významné organické kyseliny, kyselinu mravčiu a kyselinu octovú. Pre tento proces sa ako najvhodnejšie ukázali katalyzátory obsahujúce atóm vanádu.

Experimentálna časť

Katalytická oxidácia celulózy prebiehala v nerezových vsádzkových reaktoroch s teflonovou vložkou. Reaktory sa vyhrievali na teplotu 200°C v ohrevných blokoch, po dobu 5 hodín pri tlaku kyslíka 1,0 MPa. Miešanie sa uskutočňovalo pomocou magnetických miešadiel a teplotná regulácia pomocou PID regulátora. Kvapalné produkty sa analyzovali GC chromatografiou. Analýza plynného CO_2 sa vykonávala gravimetricky.

Výsledky a diskusia

Sledoval sa vplyv množstva vanádu v heteropolykyselinách, vplyv mólového pomeru P/V v katalyzátore na báze fosforu a vanádu, vplyv množstva V_2O_5 na SiO_2 nosiči. Ďalej sa sledoval vplyv rôznych typov SiO_2 nosičov pri katalyzátoroch s obsahom 30% V_2O_5 fázy na nosiči ako aj vplyv množstva MoO_3 v katalyzátore 30% V_2O_5/SiO_2. Spomedzi heteropolykyselín substituovaných rôznym množstvom atómov vanádu sa ako najvhodnejšie ukázali mono-substituované polyoxometaláty, kde sa dosiahol výťažok kyseliny mravčej 68,9 hm. %. Najvhodnejším mólovým pomerom P/V je 0,5, pričom dosiahnutý výťažok bol 51,4 hm. %. Pri sledovaní vplyvu množstva V_2O_5 na silikovom nosiči sa dosiahol najlepší výťažok žiadaného produktu pri 30% V_2O_5 a to 55,4 hm. %. Následne sa pri tomto množstve testovali rôzne typy SiO_2 nosičov, z ktorých najlepšie výsledky vykazoval Silobloc 46.

Záver

Kyselina mravčia a kyselina octová sú obe veľmi dôležité komoditné chemikálie, po ktorých je najväčší dopyt v chemickom a farmaceutickom priemysle, ako aj v poľnohospodárstve. Po tom, ako boli vyvinuté nové procesy na uskladnenie a produkovanie vodíka s použitím kyseliny mravčej ako nosiča, získala táto kyselina značný vedecký záujem. Rozvoj alternatívnych ciest pre ich priamu produkciu je nevyhnutný ako z ekonomického, tak aj z ekologického hľadiska.

Poďakovanie

Ďakujem Ing. Tomášovi Sotákovi, PhD. za rady, trpezlivý a priateľský prístup pri vykonávaní experimentálnych meraní.

Literatúra

[1] Zhang, J.; Sun, M.; Liu X.; Han, Y. Catal. Today **2014**, 233, 77-82.

[2] Dostupné na internete: http://www.renewableenergyworld.com/bioenergy/tech/bioproducts.html

KATALYTICKÉ REFORMOVANIE POLYALKOHOLOV

Michaela Addová, Tomáš Soták

Oddelenie organickej technológie, katalýzy a ropy, Fakulta chemickej a potravinárskej technológie STU, Radlinského 9, 812 37 Bratislava

michaela.addova@gmail.com

Úvod

Veľká pozornosť vedeckého sveta sa v súčasnosti sústreďuje na otázku náhrady fosílnych palív. Vychádajúc z faktu, že zásoby ropy budú vyčerpané v najbližších 40-tich rokoch, je viac ako žiaduce hľadať alternatívny zdroj, pričom jedným z najperspektívnejších je biomasa. O jej výbere rozhoduje predovšetkým fakt, že je obnoviteľná a nezaťažuje životné prostredie. Podľa spôsobu spracovania, dokážeme z biomasy dostať rad zaujímavých produktov- elektrickú energiu, vysoko výhrevný olej, bioetanol, biopalivá a chemikálie.

Z biomasy zároveň vieme získať jednu z najdôležitejších chemikálii petrochemického priemyslu a tou je vodík. Vodík je hlavným produktom pri katalytickom reformovaní derivátov biomasy vo vodnom prostredí. Reformovanie vo vodnej fáze, známe pod skratkou APR („aqueous phase reforming“), je proces, kde uhľovodíky a oxidy sú rozpustené vo vode a reagujú s molekulami vody vo vodnej fáze, pri nízkej teplote a vysokom tlaku, za tvorby vodíka a uhľovodíkov. Vodík možno vyrábať APR procesom z rozličných kyslíkatých uhľovodíkov získaných z biomasy ako etanol, etylénglykol, polyoly (glycerol, sorbitol a glukóza), celulóza a drevná biomasa [1].

Vodík, ktorý sa vyrába reformovaním vo vodnej fáze má oproti iným existujúcim metódam niekoľko výhod. Pri procese sa produkuje menej CO, kvôli posunu water - gas shift reakcie ($CO + H_2O \rightleftharpoons H_2 + CO_2$). Tento proces prebieha pri teplote okolo 225 °C v porovnaní s parným reformovaním metánu, ktorý prebieha pri 620 °C. Vďaka nižšej teplote sa redukuje rozklad uhľovodíkov, ktoré by inak pri vysokých teplotách podliehali rozkladu [2].

Experimentálna časť

Experimenty sa uskutočňovali vo vsádzkových nerezových reaktoroch, ktoré boli skonštruované tak, aby odolávali vysokým tlakom a teplotám. Vnútorný priemer reaktorov bol 20 mm a objem 10 ml. Do reaktorov sa navažovalo vždy rovnaké množstvo násady - 0,1 g polyalkoholu, 0,05 g katalyzátora a 5 ml destilovanej vody. Reaktory sa pevne uzavreli, prepláchli dusíkom, aby sa odstránil prebytočný vzduch a vložili sa do vopred vyhriateho ohrevného bloku. Ohrevný blok bol umiestnený na kývacom zariadení, ktoré premiešavalo reakčnú zmes počas celého priebehu reakcie. Reakčné podmienky experimentov boli 2 hodiny a teplota 260 °C. Po skončení sa reaktory nechali ochladiť.

Na konci každého reaktora bol pripevnený ventil, cez ktorý sa nadávkoval odplyn, vzniknutý reakciou do byrety s vodou a odčítal sa objem odplynu. Na analýzu reakčných produktov – H_2, CO_2, CO a CH_4 sa používal GC chromatograf s TCD detektorom.

Experimenty sa zamerali na nosičové aj nenosičové volfrámové katalyzátory, pri ktorých sa sledovala ich aktivita, vhodný nosič, hrúbka W na nosiči a schopnosť udržať si aktivitu pri recyklácii. Výskum bol zameraný aj na štúdium vplyvu rôznych polyalkoholov v procese ich reformovania vo vodnej fáze.

Diskusia a záver

Ako prvé sa pri reformovaní celulózy vo vodnej fáze študovali volfrámové katalyzátory bez nosiča. Pri experimentoch sa použili α-W, β-W, WO_3, W_2C, W bronz a WP. Selektivita tvorby vodíka použitím spomenutých katalyzátorov rastie nasledovne: β-W < W_2C < W bronz < WO_3 < α-W < WP.

Ďalšia séria experimentov sa zamerala na nosičové volfrámové katalyzátory. Ako nosič sa použila alumina, aktívne uhlie a silika. Tieto katalyzátory boli redukované metódou CHR v prúde vodíka pri teplote 700 °C. Štvrtým skúmaným nosičovým katalyzátorom bol W-MS(200), ktorý bol pripravený v SAV magnetrónovým naprašovaním. Obsahuje vrstvu 200 nm volfrámu na Si/SiO_2 platničke. Z uvedených katalyzátorov sa najvyšší výťažok vodíka dosiahol použitím W-MS(200) a to 2,26 mmol/g_{CEL}.

Kedže sa katalyzátor W-MS ukázal ako najvýhodnejší v procese reformovania, výskum sa ďalej zameral na to, aká je vhodná vrstva volfrámu na silikovej platničke. Hrúbka volfrámu pri katalyzátoroch bola od 100 do 400 nm. Ukázalo sa, že na produkciu vodíka je výhodná hrúbka vrstvy volfrámu 185 nm a 200 nm.

Ďalším skúmaným parametrom pri reformovaní polyalkoholov bola schopnosť katalyzátora udržať si svoju aktivitu pri recyklovaní. Zistilo sa, že katalyzátor W-MS (200) si udržal svoju katalytickú aktivitu aj po viacnásobnej recyklácii.

Posledná séria experimentov sa sústredila na reformovanie rôznych typov polyalkoholov - glukózy, celobiózy a celulózy, ktorých vzájomný vzťah je monomér, dimér a polymér. Ako katalyzátor sa použil W-MS(200). Reakciou celulózy sa dosiahol najvyšší výťažok vodíka 2,26 mmol/gCEL.

Literatúra

[1] Huber, G.W.; Cortright, R.D.; Dumesic, J.A. Angew. Chem. Int. Ed. **2004**, 43, 1549–1551.

[2] Cortright R.D.; Davda, R.R.; Dumesic, J.A. Nature **2002**, 418, 964-967.

KATALYTICKÁ PREMENA FURFURALU

Martina Hreusová, Tomáš Soták

Oddelenie organickej technológie, katalýzy a ropy, Fakulta chemickej a potravinárskej technológie STU, Radlinského 9, 812 37 Bratislava

hreusovam@gmail.com

Úvod

Súčasné trendy poukazujú na dôležitosť vývoja nových technológií na využívanie biomasy s cieľom získavania chemických látok.

V práci sa používa furfural ako surovina z obnoviteľných zdrojov. Je charakteristický univerzálnym použitím pri syntézach rozličných látok ako sú napríklad lineárne alkány, kyselina furoová, maleínová, furán, 2-metylfurán, 2-metyl-tetrahydrofurán, tetrahydrofurfuryl alkohol a hlavne furfuryl alkohol [1]. Okrem toho má široké uplatnenie, či už ako výberové extrakčné činidlo, rozpúšťadlo, vulkanizačné činidlo, fungicíd, ochucovadlo jedál a pív ale aj ako zložka do herbicídov, insekticídov, pesticídov a podobne. Uplatnenie nájde aj vo výrobe farmaceutických produktov, kozmetiky, vôní, čistiacich prostriedkov a detergentov [2].

Experimentálna časť

Predmetom štúdia je oxidácia furfuralu v kvapalnej fáze na kyselinu maleínovú použitím heterogénnych katalyzátorov. Cieľom práce je výskum aktivity rôznych vanádových katalyzátorov. Ako katalyzátory sa používajú vanadyl acetylacetonát, vanadyl pyrofosfát, oxid vanadičný. Reakcie prebiehajú pri teplote 115°C a tlaku 0,8 MPa s reakčným časom 18 hodín.

Výsledky a diskusia

Vedecká činnosť sa zaoberá porovnaním vplyvov vanádových katalyzátorov na tvorbu kyseliny maleínovej oxidáciou furfuralu (2-FA) v kvapalnej fáze. Porovnávajú sa hodnoty konverzie 2-FA, výťažok a selektivita tvorby kyseliny maleínovej (MA).

Najskôr sa porovnali rôzne typy vanádových katalyzátorov, a to vanadyl acetylacetonát, vanadyl pyrofosfát a nenosičový V_2O_5. Najlepšie výsledky dosiahol VPO katalyzátor s mólovým pomerom P/V = 1,5. Pri mólových pomeroch P/V = 0,5 a 1,0 sa získali nižšie výťažky požadovanej kyseliny maleínovej. Pri použití nenosičového V_2O_5 katalyzátora sa získal pomerne nízky výťažok.

Pri testovaní katalyzátorov s rôznym obsahom V_2O_5 fázy na katalytickom nosiči sa najlepší výťažok kyseliny maleínovej dosiahol použitím katalyzátora s obsahom 30 hm.% V_2O_5 na SiO_2 nosiči.

Ďalej sa študovali vanádové katalyzátory pripravené na rôznych SiO_2 a Al_2O_3 nosičoch s obsahom 30 hm.% V_2O_5 na nosiči. Ak sa na oxidáciu furfuralu použili katalyzátory pripravené na SiO_2 nosičoch, výťažky MA sa pohybovali v rozsahu 43,1 až 67,1 hm.%. Z tejto série katalyzátorov sa najlepšie výsledky dosiahli použitím katalyzátora pripraveného na nosiči Sylobloc 46, kde sa pri najnižšej konverzii 2-FA získal najvyšší výťažok MA (67,1 hm.%). Pri reakciách, kde sa používali katalyzátory pripravené na Al_2O_3 nosičoch, výťažky MA sa pohybovali v rozsahu od 45,8 do 60,3 hm.%. Najlepší výťažok (60,3 hm.% MA) a najvyššia konverzia 2-FA sa získali pri použití nosiča Puralox TH 150/200.

Záver

Nakoľko nastáva vyčerpávanie zásob fosílnych surovín, tak sa kladie dôraz na hľadanie a vytváranie alternatívnych spôsobov výrob a mechanizmov. Rovnako aj táto práca sa zameriavala na štúdium alternatívneho spôsobu výroby kyseliny maleínovej, ktorá sa doteraz vyrába z benzénu, a neskôr z n-butánu, ktoré pochádzajú z fosílnych zdrojov. Práca sa zamerala na štúdium výroby kyseliny maleínovej z furfuralu, teda z látky pripravenej z hemicelulózy, čo sa považuje za jednu z hlavných zložiek biomasy. Oxidácia furfuralu v kvapalnej fáze prebiehala v prítomnosti heterogénnych katalyzátorov na báze vanádu. Experimentmi sme dokázali, že na výsledky reakčných produktov má vplyv použitie rôznych druhov katalyzátorov, nosičov,. Najlepšie výsledky v procese oxidácie furfuralu na kyselinu maleínovú sa získali použitím katalyzátora 30 hm.% V_2O_5 / SiO_2 pripravenom na nosiči Sylobloc 46. Výťažok kyseliny maleínovej použitím tohto katalyzátora dosiahol 67,1 hm.% so selektivitou tvorby požadovaného produktu 77,2 hm.%.

Literatúra

[1] Jiménez, G.; Ménez, G.; Cecilia, J.A.; Durán, M.D.; Moreno, T.R.; Gonzáles, J.; Mérida Robles, J.; Mariscal, R.; Maireles, T.P. Journal of Catalysis **2016**, 107-115.

[2] Peleteiro, S.; Rivas, S.; Alonso, J.L.; Santos, V.; Parajó, J.C. Bioresource Technology **2016**, 181-191.

KATALYTICKÁ OXIDÁCIA XYLÁNU A XYLÓZY

Ladislav Kučera, Milan Hronec, Tomáš Soták

Oddelenie organickej technológie, katalýzy a ropy, Fakulta chemickej a potravinárskej technológie STU, Radlinského 9, 812 37 Bratislava

kuceralaci@gmail.com

Úvod

Lignocelulózová biomasa predstavuje obnoviteľný, veľmi rozšírený a tiež lacný zdroj polysacharidov, ktorý nachádza uplatnenie ako surovina pre výrobu rôznych chemikálií. Hlavným komponentom hemicelulóz získavaných z tvrdého dreva sú xylány – polysacharidy, ktoré sú zložené z monomérnych jednotiek xylózy [1]. Xylóza je monosacharid, ktorý sa pripravuje hydrolýzou hemicelulózy a má využitie pri fermentačných výrobách etanolu, xylitolu, kyseliny mliečnej a ďalších produktov [2]. Dehydratáciou xylózy vzniká furfural, ktorý je jednou z kľúčových chemických látok získavaných z biomasy a zároveň je surovinou pre výrobu rôznych chemikálií, rozpúšťadiel, plastov a živíc.

Experimentálna časť

Cieľom práce je stanovenie produktov oxidácie xylánu a xylózy v prítomnosti katalyzátora. Ako katalyzátor sa použil pyrofosfát medi $Cu_2P_2O_7$. Experimentálne testy sa robili vo vsádzkovom nerezovom reaktore s objemom 10 ml, kde reakčná zmes sa nachádzala v sklenenej vložke reaktora a bola miešaná magnetickým miešadlom. Reakcia prebiehala vo vodnom prostredí pri tlaku kyslíka 0,8 MPa a teplote reakčného prostredia 125°C po dobu 18 hodín.

Výsledky a diskusia

Východiskom pre túto prácu bola oxidácia furfuralu na kyselinu maleínovú[3]. Keďže furfural sa vyrába dehydratáciou xylózy, bol predpoklad, že použitím xylózy ako suroviny by sa mohla tiež pripraviť kyselina maleínová. Analýzou produktov sa však zistilo, že kyselina maleínová vzniká len vo veľmi malom množstve cca 5% hmotnostných výťažku, okrem kyseliny maleínovej sa stanovovalo množstvo furfuralu vzniknutého touto reakciou, čo predstavuje asi 1-2% hmotnostné výťažku. Ďalšími produktmi reakcie, ktoré boli kvalitatívne stanovené sú kyselina mravčia a kyselina octová, avšak hlavným produktom oxidácie xylánu a xylózy za uvedených podmienok bola kyselina šťaveľová.

Záver

Predpokladaný mechanizmus priebehu oxidácie xylózy sa nepotvrdil a teda z uvedených faktov vyplýva, že xylóza za daných podmienok podlieha pravdepodobne štiepnym procesom, ktorých výsledkom sú nižšie karboxylové kyseliny, predovšetkým kyselina šťaveľová.

Literatúra

[1] Sixta, H. (ed.). Handbook of Pulp. Wiley-VCH, Weinheim, **2006**.

[2] Menon, V.; Prakash, G.; Rao, M. Global Journal of Biochemistry. **2010**, 1, 36-67.

[3] Evin, M. Selektívne katalyzátory pre oxidáciu furfuralu v kvapalnej fáze. Diplomová práca, STU, Bratislava, **2015**.

KATALYZOVANÁ OXIDÁCIA PROPÉNU V PLYNNEJ FÁZE

Priska Tormová, Blažej Horváth

SLOVENSKÁ TECHNICKÁ UNIVERZITA V BRATISLAVE
FAKULTA CHEMICKEJ A POTRAVINÁRSKEJ TECHNOLÓGIE
Radlinského 9, 812 37 Bratislava 1

xtormovap@gmail.com

Úvod

V chemickom priemysle patria oxidácie organických látok medzi najrozšírenejšie reakcie. Pri výrobe žiadaných produktov sú dôležité selektívne oxidačné reakcie, pri ktorých je oxidačným činidlom vzduch alebo kyslík. Z ekologického hľadiska a kvôli vysokej cene je použitie iných oxidačných činidiel menej rozšírené. Najväčšie uplatnenie selektívnych oxidačných reakcií sa nachádza v procesoch oxidácie alkánov, alkénov, aromatických a cyklických uhľovodíkov. Tieto oxidačné reakcie prebiehajú v plynnej aj v kvapalnej fáze, a sú katalyzované homogénnymi a heterogénnymi katalyzátormi [1].

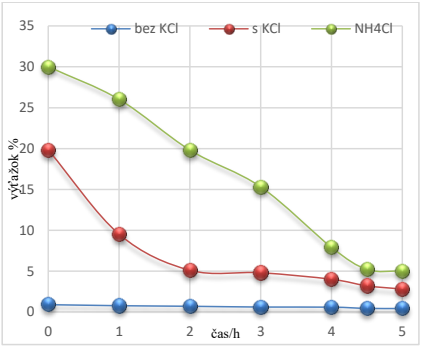
V tejto práci som sa zamerala na selektívnu oxidáciu propylénu na propylénoxid, ktorý má celosvetové uplatnenie na výrobu mnoho užitočných produktov ako polyéter – polyoly, propylénglykol, propylénglykolétery a iné. Výhodou oxidácie propylénu v plynnej fáze v porovnaní s oxidáciou v kvapalnej fáze je odstránenie rozpúšťadla, vďaka čomu nenastávajú problémy s udržaním prevádzkových podmienok a zníži sa ekologický vplyv. Veľký vplyv na ekonomiku má aj jednoduchšia separácia vznikajúcich produktov [2].

Experimentálna časť

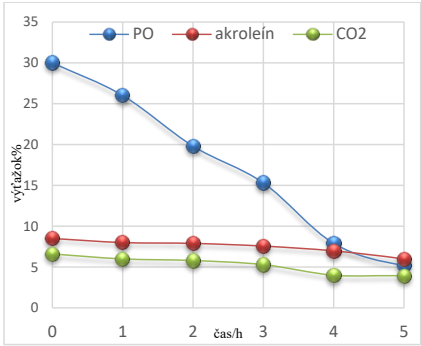
Snahou bolo, aby ako hlavný produkt reakcie vznikol propylénoxid. Študovali sa pripravené katalyzátory s rôznymi typmi nosiča, rôznymi pórovitosťami nosiča, rôznym obsahom a typom naneseného prekurzora železa a rôznym typom a množstvom promótorov. Sledoval sa aj vplyv teploty a času na výťažok propylénoxidu. Aktivita daných katalyzátorov sa sledovala v sklenenom reaktore v tvare U – trubice s pevne uloženým lôžkom katalyzátora pri atmosférickom tlaku a rôznych teplotách katalytického lôžka. Ako oxidačné činidlá boli použité vzduch a N_2O.

Výsledky a diskusia

Pri skúmaní vplyvu pridaného promótora sa porovnávali katalyzátory, ktoré boli pripravené s rovnakým množstvom železa. Pri teplote 320°C boli testované katalyzátory bez promótora, s KCl ako promótorom, resp. KCl a NH_4Cl ako promótory. Oxidačné činidlo bolo N_2O. Najvyšší výťažok propylénoxidu (31%) sa dosiahol na katalyzátore s obsahom KCl aj NH_4Cl. Katalyzátor iba s KCl ako promótorom poskytoval nižšie výťažky PO (20%), pričom katalyzátor bez promótora bol prakticky neaktívny.



Graf č. 1: Časová závislosť výťažku PO na katalyzátoroch s naneseným promótorom KCl, NH_4Cl a bez pridaného promótora



Graf č. 2: Časová závislosť výťažku PO, akroleínu a CO_2 na katalyzátore s promótorom KCl, NH_4Cl, pri 320 °C s N_2O

Záver

Vo viacerých prípadoch sme použili pri skúmanej oxidácii propylénu na katalyzátoroch nosič SiO_2. Pri testovaní katalyzátorov sa používali ako oxidačné činidlo najmä N_2O. Ukázalo sa, že sa katalyzátory s naneseným promótorom dosiahli vyššie výťažky propylénoxidu ako v prípade katalyzátorov bez promótora. Ukázal sa synergický efekt medzi dvomi promótormi KCl a NH_4Cl.

Literatúra

[1] AL-ANANZEH, N.M. Oxidation Processes: Experimental Study and Theoretical Investigations. Dizertačná práca. Worcester Polytechnic Institute, 2004.

[2] HORVÁTH, B. – HRONEC, M. Iron-catalyzed gas-phase epoxidation of propylene by N_2O via halide-assisted oxygen transfer. In Applied Catalysis A: General. ISSN: 0926-860X, 2008, vol. 347, iss. 1, p. 72-80.

OXIDÁCIA CYKLOPENTANÓNU

Kristína Aulitisová, Denisa Valocková, Dana Gašparovičová

Oddelenie organickej technológie, katalýzy a ropy, Fakulta chemickej a potravinárskej technológie STU v Bratislave, Radlinského 9, 812 37 Bratislava, Slovenská republika

kristina.aulitisova@gmail.com

Úvod

Kyselina adipová a kyselina glutárová patria medzi významné dikarboxylové kyseliny, ktoré sa vo veľkej miere využívajú ako medziprodukty pri výrobe polyamidov. Oxidácia cyklohexánu respektíve cyklopentánu molekulovým kyslíkom za vzniku príslušného ketónu a alkoholu a následná oxidácia zmesi kyselinou dusičnou je najpoužívanejším postupom výroby spomenutých kyselín. Tento postup je v súčasnosti nahrádzaný, respektíve modifikovaný procesmi „zelenej" chémie [1 - 4].

Cieľom práce bola príprava heterogénnych katalyzátorov na báze aktívneho uhlia a uhlíkovej černe a ich testovanie v procese oxidácie cyklopentanónu na kyselinu glutárovú molekulovým kyslíkom v systéme bez rozpúšťadla.

Experimentálna časť

Aktívne uhlie a uhlíková čerň boli modifikované oxidáciou s kyselinou dusičnou, impregnáciou s 1M a 2M močovinou a aktiváciou v dusíku pri 600 °C. Testovanými katalyzátormi boli C-Vulcan sušený; C-Vulcan aktivovaný v N_2 pri 600°C; C-Norit aktivovaný v N_2 pri 600°C, C-Vulcan modifikovaný 1M močovinou, aktivovaný v N_2 pri 600°C; C-Vulcan aktivovaný pri 800°C v prúde dusíka prebublávanom cez vodný roztok amoniaku (N_2-NH_4OH); C-Vulcan oxidovaný s kyselinou dusičnou, modifikovaný 1M alebo 2M močovinou, aktivovaný v N_2 pri 600°C. Hmotnosť katalyzátora v experimente bola 150 mg. Reakcie prebiehali v sklenom reaktore, ktorý bol vložený v kovovom puzdre. Experimenty prebiehali pri teplote 90°C a tlaku 0,35 MPa. Pripravené vzorky sa analyzovali metódou plynovej chromatografie na plynovom chromatografe Shimadzu – GC 17A.

Diskusia a záver

V experimente s katalyzátorom C-Vulcan sušený sa dosiahla konverzia cyklopentanónu 15%, výťažok kyseliny glutárovej bol 3% a výťažok kyseliny jantárovej bol 1%. Pri testovaní katalyzátora C-Norit aktivovaný v dusíku pri 600°C sa zaznamenala nižšia konverzia cyklopentanónu, ako aj nižší výťažok kyseliny glutárovej ako v reakcii s katalyzátorom C-Vulcan pripraveným rovnakou metódou. Katalyzátory s nanesenými dusíkatými funkčnými skupinami vykazovali v porovnaní s katalyzátorom C-Vulcan sušený vyššiu aktivitu. Modifikáciou katalyzátora C-vulcan v 1M močovine a aktiváciou v dusíku pri 600°C sa pripravil katalyzátor, s ktorým sa dosiahli porovnateľné výsledky ako s katalyzátorom C-Vulcan aktivovaný v N_2-NH_4OH pri 800°C. Najvyššia selektivita na tvorbu kyseliny glutárovej (42%) sa v katalytickej oxidácii cyklopentanónu zaznamenala v experimente s katalyzátorom C-Vulcan oxidovaný s kyselinou dusičnou, modifikovaný v 2M močovine,

aktivovaný v dusíku pri 600°C, v prítomnosti ktorého bol pri konverzii cyklopentanónu 24% výťažok kyseliny glutárovej 10%.

Literatúra

[1] Kirk–Othmer; Encyclopedia of Chemical Technology, 4th edition, Wiley, New York, **1992**.
[2] Schuchardt, U.; Cardoso, D.; Sercheli, R.; Pereira, R.; Cruz, R. S.; Guerreiro, M. C.; Mandelli, D.; Spinacé, E. V.; Pires E. L. Appl. Catal., A **2001**, 211, 1-17.
[3] Weissermel, K.; Arpe, H. J. Industrial Organic Chemistry, 2nd edition, VCH, Weinheim, **1993**.
[4] Cavani, F. Catal. Today **2010**, 157, 8-15.

KATALYZÁTORY NA BÁZE MODIFIKOVANÉHO UHLIA PRE OXIDÁCIU CYKLOHEXANÓNU

Veronika Siváková, Veronika Kupkovičová, Dana Gašparovičová

Oddelenie organickej technológie, katalýzy a ropy, Fakulta chemickej a potravinárskej technológie, Slovenská technická univerzita v Bratislave, Radlinského 9, 812 37 Bratislava, Slovenská republika

sivakova.ver@gmail.com

Úvod

Uhlíková čerň, ako aj aktívne uhlie, sú často používanými nosičmi na prípravu heterogénnych katalyzátorov. Vďaka svojím vlastnostiam však nachádzajú uplatnenie aj ako samostatné katalyzátory. Modifikáciou povrchu uhlia dochádza k zmene jeho vlastností, koncentrácie a typu povrchových funkčných skupín. Často používanou metódou modifikácie je oxidácia. Použitie roztokov oxidačným činidiel ako HNO_3, H_2O_2, H_2SO_4, spôsobí zvýšenie koncentrácie kyslíkatých funkčných skupín na povrchu uhlia. Bázický charakter uhlia sa získa po úprave s roztokmi činidiel ako močovina, NH_3, melamín. Použitím spomenutých činidiel sa zavádzajú na povrch uhlia funkčné skupiny obsahujúce dusík [1,2].

Experimentálna časť

Katalyzátory na báze uhlíkovej černe C-Vulcan sme pripravili aktiváciou s N_2 pri teplote 600 °C; nitrogenáciou s 1M močovinou a aktiváciou s N_2 pri teplote 600 °C; oxidáciou s HNO_3, následnou modifikáciou s 1M a 2M močovinou a aktiváciou v prúde N_2. Vybrané katalyzátory sme charakterizovali metódou stanovenia kyslíkatých povrchových funkčných skupín – Boehmovou titráciou. Pripravené katalyzátory sme testovali v procese oxidácie cyklohexanónu molekulovým kyslíkom. Reakcie prebiehali pri teplote 90 °C a tlaku 0,35 MPa, reakčný čas bol 210 min. V oxidačnom procese sme použili 150 mg katalyzátora. Výsledné zloženie produktov sme stanovili plynovou chromatografiou na plynnom chromatografe Shimadzu GC-17A.

Diskusia a záver

Najnižší obsah kyslých skupín sme Boehmovou titráciou stanovili pre nemodifikovaný C-Vulcan sušený. Aktivácia uhlia v prúde N_2 pri 600°C viedla k zvýšeniu množstva kyslých kyslíkatých skupín. Výrazný nárast sme zaznamenali najmä v prípade karboxylových funkčných skupín. Naopak, obsah bázických funkčných skupín poklesol. Najväčší obsah kyslých kyslíkatých skupín, 0,17 mmol/g, sme stanovili pre uhlíkovú čerň modifikovanú 1M roztokom močoviny a následnou aktiváciou s N_2 pri 600°C. Najväčšie zastúpenie mali laktónové skupiny. Obsah bázických skupín bol porovnateľný s C-Vulcanom sušeným. V experimente s katalyzátorom C-Vulcan aktivovaný v prúde N_2 sa v porovnaní s katalyzátorom C- Vulcan sušený dosiahla vyššia konverzia cyklohexanónu. V uvedenej reakcii sme však stanovili nižší výťažok kyseliny adipovej. V porovnaní s C-Vulcanom sušeným a C-Vulcanom aktivovaným v prúde N_2, sa v reakcii s uhlím modifikovaným s 1M roztokom močoviny a následnou aktiváciou s N_2, dosiahla vyššia konverzia cyklohexanónu aj selektivita na tvorbu kyseliny adipovej. Výsledky katalytických testov ukázali, že oxidácia s HNO_3 pred modifikáciou s 1 M močovinou a aktiváciou v N_2 pri 600 °C má pozitívny vplyv na rýchlosť oxidácie cyklohexanónu a tvorbu kyseliny adipovej. Tiež sa zaznamenala tvorba

vedľajších dikarboxylových kyselín. V študovanej oxidačnej reakcii sme najlepší výsledok dosiahli pri použití katalyzátora C-Vulcan oxidovaný s HNO_3, modifikovaný s 2 M močovinou s následnou aktiváciou v N_2 pri 600 °C. Pri 46 % konverzii cyklohexanónu bol výťažok kyseliny adipovej 19 % so 41 % selektivitou na tvorbu kyseliny adipovej.

Literatúra

[1] Boehm, H.P. Carbon, **1994**, 32, 759–769.
[2] Budaeva, A. D.; Zoltoev, E.V. Fuel, **2010**, 89, 2623–2627.

NANOČASTICE Au-Pd AKO KATALYZÁTORY PRE OXIDÁCIU 1,2-PROPÁNDIOLU NA KYSELINU MLIEČNU MOLEKULOVÝM KYSLÍKOM

Petra Šokyová a Magdaléna Štolcová

Slovenská technická univerzita v Bratislave, Fakulta chemickej a potravinárskej technológie, Radlinského 9, 81237 Bratislava

xsokyova@stuba.sk

Úvod

Vedecký výskum sa v poslednej dobe intenzívne sústreďuje na rozvoj v oblasti nanotechnológií pre všestranné využitie v technológiách. Jednou z týchto oblastí je štúdium nanokatalyzátorov pre rôzne typy oxidačných reakcií. Nanomateriály môžu vykazovať vyššiu katalytickú aktivitu a ich vlastnosti môžu využívať výhody homogénnych a heterogénnych katalyzátorov.

Kyselina mliečna, 2-hydroxypropánová, je atraktívnym produktom, surovinou a medziproduktom v potravinárskom, farmaceutickom, kozmetickom priemysle a iných odvetviach. Najväčší potenciál má vo výrobe biodegradovateľných plastov, ktoré nezaťažujú životné prostredie a nahradzujú výrobky pochádzajúce z petrochemického priemyslu. Kyselina mliečna je intermediátom pre produkciu alkyl laktátu, propylénglykolu, kyseliny pyrohroznovej a kyseliny akrylovej pochádzajúce z obnoviteľných surovín.

Priemyselná výroba kyselina mliečnej v súčasnej dobe prebieha dvomi spôsobmi: mikrobiálnou fermentáciou a chemickou syntézou. Tradičná metóda syntetickej výroby kyseliny mliečnej je založená na hydrolýze laktonitrilu vzniknutého reakciou acetaldehydu a HCN. Týmto chemickým procesom je možné vyrobiť iba racemickú zmes kyseliny mliečnej. Ďalšie nevýhody tohto procesu sú suroviny pochádzajú z petrochemického priemyslu (acetaldehyd) a v neposlednom rade vzniká veľké množstvo odpadu (amónne soli). V súčasnosti sa prevažné množstvo kyseliny mliečnej vyrába fermentačným procesom z rôznych sacharidov ako je glukóza, sacharóza alebo laktóza. Na rozdiel od syntetického procesu fermentačným procesom je možné získať opticky čistú kyselinu mliečnu, ktorá má širšie využitie a je žiadaným produktom na trhu. Hlavnou nevýhodou tohto procesu výroby kyseliny mliečnej je jeho nízka produktivita a vysoká energetická náročnosť.

V snahe obísť ekologickú a energetickú náročnosť súčasnej produkcie kyseliny mliečnej sa výskum zameriava na selektívnu oxidáciu 1,2-propándiolu pochádzajúceho z obnoviteľných surovín [1,2]. Oxidácia sa uskutočňuje molekulovým kyslíkom v násadovom reaktore v prítomnosti katalyzátorov Pd/C, Au/C a Au-Pd/C. Griffin a kol. [1] zistili, že účinnosť takýchto katalyzátorov významne závisí od reakčných podmienok, veľkosti a tvaru nanočastíc. Dimitraros a kol. [2] sa venovali spôsobu prípravy Au-Pd/C katalyzátorov pre transformáciu 1,2-propándiolu na kyselinu mliečnu. Pridaním paládia na zlato sa výrazne zvyšuje aktivita katalyzátora a v prítomnosti kyslíka je možné dosiahnuť až 96% selektivitu vzniku laktátu pri 94% konverzií 1,2-propándiolu. Štúdie v literatúre naznačujú možnú alternatívu prípravy kyseliny mliečnej, avšak postupy majú pomerne nízku produktivitu a nedostatočnú životnosť katalyzátorov, preto zatiaľ nie sú vhodné na priemyselné využitie.

Cieľom predkladanej práce bolo pripraviť katalyzátor na báze zlata a paládia, kde kovy sú stabilizované v polymérnom nosiči a katalyzátor otestovať na oxidáciu 1,2-propándiolu na kyselinu mliečnu s molekulovým kyslíkom v prietokovom reaktore za miernych podmienok.

Experimentálna časť

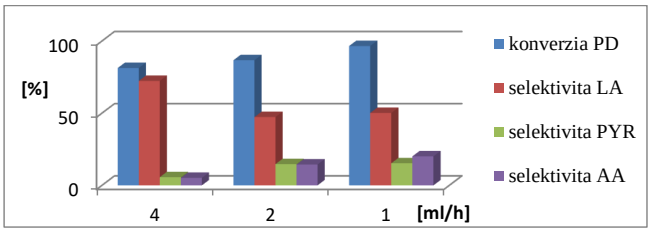
Oxidačná reakcia 1,2-propándiolu sa študovala v prietokovom reaktore pri teplote 50°C. Surovina sa dávkovala dávkovačom NE-1000 a plyny (O_2 a N_2) sa regulovali regulátorom 306 KA/RA. Reakčná zmes sa zachytávala v zbernej banke za chladičom zo spodku reaktora.

Reakčná zmes sa analyzovala na vysokoúčinnom kvapalinovom chromatografe od firmy Shimadzu. Látky sa separovali na kolóne HPX-87H. Ako mobilná fáza sa použil vodný roztok H_2SO_4. Obsah nezreagovaného 1,2-propándiolu, vznikajúcej kyseliny mliečnej, kyseliny pyrohroznovej a kyseliny octovej sa stanovili metódou priamej kalibrácie.

Výsledky a diskusia

Pripravil sa bimetalický katalyzátor s obsahom 1 hmot. % Au a 3 hmot. % Pd na polymérnom nosiči. Nosič je komerčne dostupná ionomeničová živica gélového typu, ktorého základný skelet tvorí kopolymér styrénu a divinylbenzénu s kvartérnymi trimetylamóniovými funkčnými skupinami v chloridovej forme. Prekurzor katalyzátora sa pripravil jednoduchou iónovou výmenou chloridových iónov za tetrachloropaládnatý a tetrachlorozlatitý ión.

Aktivita katalyzátora sa študovala na oxidačnú premenu 1,2-propándiolu (PD) na kyselinu mliečnu (LA) v prietokovom reaktore. Pozornosť sa zamerala na zistenie vplyvu prietoku PD na jeho konverziu a produkciu žiadaného produktu LA. Monitorovala sa aj selektivita vzniku vedľajších produktov kyseliny pyrohroznovej (PYR) a kyseliny octovej (AA). Dosiahnuté výsledky sú znázornené na obr.1.



Obr.1. Aktivita katalyzátora a selektivita tvorby produktov pri rôznych nástrekoch

Zistilo sa, že so znižujúcim sa nástrekom PD z 4 ml/h na 1 ml/h narastá konverzia PD, avšak klesá selektivita vzniku cieľového produktu.

Záver

Najvhodnejší nástrek 1,2-propándiolu za študovaných podmienok sa ukazuje 4 ml/h, kedy priemerné hodnoty konverzie 1,2-propándiolu boli 81,3% pri 72,3% selektivite kyseliny mliečnej počas druhej až štvrtej hodiny reakcie. Priemerná selektivita vzniku kyseliny pyrohroznovej a kyseliny octovej dosahovali len 5,7% a 5,2 %.

Literatúra

[1] Grifin B.N., et. al.: The selective oxidation of ethylene glycol and 1,2-propanediol on Au,Pd and Au-Pd bimetallic catalysts, In Journal of Catalysis, **2013**, 307, p.111-120.
[2] Dimitratos N., et. al.: Selective formation of lactate by oxidation of 1,2-propanediol using gold palladium alloy supported nanocrystals, In: Green chemistry, **2009** ,11, p.1209-1219.

Technológie ochrany životného prostredia a environmentalistika

STANOVENÍ PLATINOVÝCH KOVŮ VE VELKÝCH MĚSTSKÝCH AGLOMERACÍCH

Stanislav Ježek, Renata Komendová
Vysoké učení technické v Brně, Purkyňova 464/118, Brno 612 00

xcjezek@fch.vutbr.cz

Platina a palladium jsou kovy široce využívané v různých typech průmyslu. Nejvýznamnějším zdrojem emisí platiny a palladia do životního prostředí jsou autokatalyzátory. Zde jsou kovy využívány ke snižování emisí. Ovšem vzhledem k amortizaci autokatalyzátorů, dochází ke snižování účinnosti a také k vyššímu uvolňování platinových kovů [1].
Od 60-tých let minulého století se zvýšil počet automobilů až na současných 1120 miliónu aut. Zároveň většina moderních aut obsahuje autokatalyzátory a to znamená zvýšené emise platinových kovů. Tudíž dochází také ke zvýšení biologické dostupnosti a vzniká tak příjem do biosféry [2].

Diplomová práce byla zaměřená na monitoring uvolněného množství platiny a palladia do složek životního prostředí, především pak vlivem automobilové dopravy.

V diplomové práci byly porovnány dvě vybrané matrice (travní vegetace a půdní matrice) z městské části Brno. V tomto případě se jeví jako vhodnější matrice pro studium půdní matrice.

Byly také porovnány dvě města v závislosti na počtu obyvatel a tudíž i počtu automobilů. Prvním městem, jak už bylo zmíněno, je Brno s necelými 400 000 obyvateli [3]. Druhé, v tomto případě již velkoměsto, je Moskva s několika miliony obyvatel.

Místa k monitoringu byla vybírána tak, aby charakterizovala místa s nejvyšší akumulací dopravy. Jedná se především o rušné křižovatky, frekventované silniční úseky, silniční obchvaty a dálnice.

V Brně bylo vybráno devět odběrových míst k charakterizaci města. V Moskvě bylo vybráno celkově 18 odběrových míst – 11 míst charakterizuje centrum města a zbytek velký městský okruh.

Pro obyvatelé měst je velkým problémem polétavý prach z automobilů (emise) obsahující platinu a palladium. Tento poletavý prach se může usazovat v dýchacích cestách obyvatel, ale i zvířat žijících ve městech.

Nejvyšší koncentrace těchto kovů byly nalezeny v blízkosti silnic. Zde se kumulují a při srážkách nebo oplachu silnic se dostávají do podzemních vod nebo do městské stokové sítě. Následně mohou být akumulovány v sedimentech a zde se mohou transformovat vlivem jiných složek obsažených v sedimentech na toxičtější formy.

Koncentrace kovů z centra Moskvy byly přibližně 3x vyšší než z centra Brna. Hodnoty z odběrových míst MKAD (Moskovskaja kolcevaja avtomobilnaja doroga) byly až 10x větší než hodnoty z Brna. Důsledek takto vysoké koncentrace platiny a palladia je extrémní frekvence automobilové dopravy a neustále se tvořící kolony, které jedou stylem „start – stop“. Pozaďové hodnoty v Moskvě (Dovrets pionerov 1,2) obsahovaly i přes vzdálenost 100 metrů od vozovky vysoké hodnoty koncentrace platiny a palladia. Tyto vysoké koncentrace mohou být způsobeny právě polétavým silničním prachem.

Kovy se mohou dostat přes vodní faunu a flóru do potravního řetězce a způsobovat tak zdravotní potíže. Vzhledem k tomu, že se platina a palladium uvolňují do životního prostředí nejvíce pomocí automobilových katalyzátorů, a vzhledem ke vzrůstajícímu počtu aut, bude proveden další monitoring těchto kovů. Bude se nadále studovat osud těchto kovů v životním prostředí [4].

Analýza byla provedena dvěma metodami. V Brně byla využita metoda SPE extrakce s detekcí na ET-AAS [5]. V Moskvě bylo použito sloupcové iontoměničové chromatografie za použití ICP-AES detekce.

Poďakovanie
Tato práce vznikla za podpory Ministerstva školství, mládeže a tělovýchovy ČR ze specifického výzkumuč.FCh-S-16-3364. .

Literatúra

[1] SIKOROVÁ LUCIE, ROMAN LIČBINSKÝ A VLADIMÍR ADAMEC. PLATINOVÉ KOVY Z AUTOMOBILOVÝCH KATALYZÁTORŮ V ŽIVOTNÍM PROSTŘEDÍ. Chemické listy. 2011, (105): 361–366. Dostupné z: http://www.chemickelisty.cz/docs/full/2010 05 361-366.pdf

[2] TICHÝ, Miloň. Toxikologie pro chemiky: toxikologie obecná, speciální, analyická a legislativa. 2. vyd. Praha: Karolinum, 2003, 119 s. Učební texty Univerzity Karlovy v Praze. ISBN 80-246-0566-X.

[3] KIELHORN, Janet, Christine RAVINDRA, Detlef KELLER a Inge MANGELSDORF. Palladium – A review of exposure and effects to human health: Environmental Pollution and Health Effects. International Journal of Hygiene and Environmental Health[online]. Elsevier, 2002, 205(6): 417-432 [cit. 2015-06-29]. DOI:10.1078/1438- 4639-00180. ISBN 9780444522726. ISSN 14384639. Dostupné z: http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S1438463904701741

[4] RAVINDRA, Khaiwal, László BENCS a René VAN GRIEKEN. Platinum group elements in the environment and their health risk. Science of The Total Environment. 2004, 318(1-3), 1-43. DOI: 10.1016/S0048-9697(03)00372-3. ISSN 00489697. Available also on: http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0048969703003723

[5] KOMENDOVÁ-VLAŠÁNKOVÁ, Renata a Lumír SOMMER. Separation and Preconcentration of Platinum Group Metals and Gold on Modified Silica and XAD Sorbents in the Presence of cationic Surfactants for Their Determination by ICP-AES. Collection of Czechoslovak Chemical Communication. 2002, roč. 67, č. 4, s. 454–470.

STANOVENÍ MAKROLIDŮ V ODPADNÍCH VODÁCH V PRŮBĚHU TECHNOLOGIÍ APLIKOVANÝCH NA ČISTÍRNÁCH ODPADNÍCH VOD

Ing. Pavlína Landová, prof. RNDr. Milada Vávrová, CSc.

Vysoké učení technické v Brně, Fakulta chemická, Purkyňova 464/118, 610 00 Brno

xclandova@fch.vutbr.cz

Úvod

Antibiotika jsou léčiva používaná k léčbě onemocnění způsobených mikroorganismy. Jsou aplikována jak v humánní tak i ve veterinární medicíně. Ve veterinární medicíně mohou navíc sloužit i jako promotory růstu hospodářských zvířat. Po podání jsou farmaka vylučována z organismu ve formě metabolitů nebo v nezměněné podobě. Následně se dostávají do odpadních vod a poté na čistírny odpadních vod (ČOV), kde současné technologické postupy nejsou schopny tyto látky z vody zcela odstranit. Antibiotika navíc mohou negativně ovlivňovat biologický stupeň čištění, kde působí toxicky na přirozeně se zde vyskytující mikroorganismy, nezbytné ke správné funkci čisticího procesu. ČOV se tak stávají významnými bodovými zdroji těchto kontaminantů. Vznik bakteriální rezistence představuje v současnosti nemalý problém, jelikož životní cyklus bakterií je relativně krátký a proto i vývoj mutací, které mají za následek odolnost bakterie proti konkrétnímu antibiotiku, je procesem rychlým. Na druhou stranu vývoj nových antibiotik je záležitostí několika let nebo celých desetiletí. Z těchto důvodů je přítomnost antibiotik v životním prostředí nežádoucí [1; 2; 3].

Experimentální část

Na základě vypracované literární rešerše byly ze skupiny makrolidových antibiotik vybrány ke sledování čtyři zástupci, a to azithromycin, erythromycin, klarithromycin a roxithromycin, které patří v České republice k nejvíce předepisovaným léčivům této skupiny. K určení míry kontaminace životního prostředí antibiotiky je nezbytný také vývoj vhodných analytických metod. Nízké koncentrace těchto látek v životním prostředí způsobují, že jejich identifikace a kvantifikace nelze provést přímo. Proto musela být před samotnou analytickou koncovku zařazena extrakce tuhou fází (SPE). Pro tyto účely byly použity kolonky Supel Select HLB 200 mg/6 ml; příslušná metoda izolace analytů z matrice byla optimalizována a účinnosti extrakce se u všech analytů pohybovaly okolo 90 %. Pro identifikaci a kvantifikaci byla zvolena metoda vysokoúčinné kapalinové chromatografie s hmotnostně spektrometrickou detekcí, a to za použití elektrospreje jako ionizační techniky a sférické iontové pasti jako analyzátoru (HPLC/ESI-MS). Separace probíhala na koloně Ascentis Express HILIC o délce 150 mm, šířce 2,1 mm a velikosti částic stacionární fáze 2,7 μm. Stanovené limity detekce se pohybovaly pro všechny analyty v řádech desetin ng/ml, limity kvantifikace pak v řádech jednotek ng/ml.

Optimalizovaná metoda byla použita pro analýzu reálných vzorků vod odebraných z různých ČOV, které se od sebe liší jak kapacitně, tak i v použité čisticí technologii. Společným znakem technologií je zařazení biologického stupně čištění za použití aktivace. ČOV Mikulov má navíc zařazený terciární stupeň čištění pomocí bubnového mikrofiltru, ČOV Veterinární a farmaceutické univerzity (VFU) Brno má zařazenou chloraci s použitím volného chloru jako chloračního činidla.

Výsledky a diskuze

Bylo provedeno desetidenní zjišťování koncentrace výše specifikovaných analytů na přítoku a na odtoku na ČOV Brno-Modřice, dvoudenní a jednodenní sledování přítoku a odtoku na ČOV Mikulov, respektive na ČOV Veterinární a farmaceutické univerzity Brno. Sledované analyty byly detekovány ve všech vzorcích odebraných na přítocích na ČOV a také, a to s výjimkou jednoho analytu v jednom vzorku, ve všech vzorcích z odtoků z ČOV. Nejvyšší koncentrace byly zjištěny u azithromycinu a klarithromycinu, erythromycin s roxithromycinem byly zastoupeny minoritně. Koncentrace se pohybovaly na hladinách jednotek ng/l až jednotek µg/l.

Z naměřených dat byly vypočteny účinnosti jednotlivých ČOV ve smyslu odstraňování vybraných makrolidových antibiotik z odpadní vody. Pro ČOV Brno-Modřice byla zjištěna průměrná účinnost v rozsahu 16–38 %, pro ČOV Mikulov 47–76 % a pro ČOV VFU Brno 50–100 %. Je proto pravděpodobné, že proces chlorace působí pozitivně při odstraňování těchto látek z vody. Otázkou však zůstává problematika produktů chlorace, které mohou nebo nemusí mít toxické účinky; odpadní voda (i voda po sekundárním čištění) je komplexní matricí, která obsahuje stále velké množství látek, a proto i identifikace všech možných produktů chlorace může být téměř nerealizovatelná. Z hlediska hrozícího vývoje bakteriální rezistence je však jednoznačně přínosné odstranění těchto aktivních látek z vody chlorací. Velice pozitivně se projevila také technologie zavedená na ČOV Mikulov. Technologický postup, zavedený na ČOV Brno-Modřice, poskytuje z hlediska eliminace makrolidových antibiotik z odpadní vody nejnižší účinnost.

Závěr

Na základě provedených experimentů bylo zjištěno, že účinnosti odstranění makrolidových antibiotik konvenčními způsoby čištění odpadní vody jsou nízké. Vyšších účinností je dosahováno při použití oxidačních činidel, jako je například chlor.

Směr, kam by se měla posunout další práce, je jednoznačně zjištění, který z technologických procesů čištění odpadní vody má za následek nejvyšší snížení koncentrace těchto látek, možnosti optimalizace procesu, vývoj, ověření a zavedení nových pokročilých technologií čištění a jejich zařazení do provozu. Ke komplexnějšímu posouzení účinnosti čistícího procesu by mělo být ještě provedeno stanovení koncentrace vybraných makrolidů v čistírenském kalu.

Poděkování
Práce vznikla za finančního přispění projektu specifického výzkumu MŠMT, č. FCH-S-16-3364 „Kontaminace životního prostředí kontaminanty na bázi anorganických a organických sloučenin.“

Literatura

[1] HAMPL, František, Stanislav RÁDL a Jaroslav PALEČEK. *Farmakochemie*. 2., rozš. vyd. Praha: Vydavatelství VŠCHT, 2007. ISBN 978-80-7080-639-5.

[2] HAUSER, Alan R. *Antibiotic basics for clinicians: the ABCs of choosing the right antibacterial agent*. Second edition. Philadelphia, Pa: Lippincott Williams, 2013. ISBN 978-145-1112-214.

[3] DEO, Randhir a Rolf HALDEN. Pharmaceuticals in the Built and Natural Water Environment of the United States. *Water*. 2013, 5(3), 1346-1365. DOI: 10.3390/w5031346. ISSN 2073-4441. Dostupné také z: http://www.mdpi.com/2073-4441/5/3/1346/

INTERAKCIA HUMÍNOVÝCH KYSELÍN S NANOČASTICAMI OXIDU ZINOČNATÉHO

Martin Šebesta[a], Martin Urík[a], Gabriela Kratošová[b], Ivo Vávra[c], Andrej Vojtko[d]

[a]Univerzita Komenského v Bratislave, Prírodovedecká fakulta, Inštitút laboratórneho výskumu geomateriálov, Mlynská dolina, Ilkovičova 6, 842 15 Bratislava, Slovakia, e-mail: sebestam@fns.uniba.sk, ugeol@fns.uniba.sk
[b]Centrum nanotechnologií, VŠB – Technická univerzita Ostrava, 17.listopadu 15/2172, Ostrava, Czech Republic, e-mail: Gabriela.Kratosova@vsb.cz
[c]Elektrotechnický ústav, Slovenská akadémia vied, Dúbravská Cesta 9, 841 03 Bratislava, Slovakia, e-mail: Ivo.Vavra@savba.sk
[d]Fyzikálny ústav, Slovenská akadémia vied, Dúbravská cesta 9, 845 11 Bratislava, Slovakia, e-mail: andrej.vojtko@savba.sk, eva.majkova@savba.sk

sebestam@fns.uniba.sk

Komerčné produkty a rôznorodé technologické aplikácie v čoraz väčšej miere využívajú syntetické nanočastice. Ako sa produkcia syntetických nanočastíc neustále zvyšuje, narastá potreba produkovať ich jednoduchým spôsobom, ktorý nezaťažuje životné prostredie. Nanočastice oxidu zinočnatého (ZnO NP) používané v mnohých odvetviach vrátane poľnohospodárstva, kde môžu byť použité ako účinnejšia forma nanohnojiva pre mikronutrient zinok.

V tejto práci sa ZnO NP vytvorili jednoduchou sol-gélovou metódou[1] za prítomnosti (HK-ZnO NP) a neprítomnosti humínových kyselín (b-ZnO NP), ako látky, ktorá má pozmeniť povrchové vlastnosti nanočastíc ako aj ich veľkosť vytvorením obalu. Kryštálová štruktúra a veľkosť nanočastíc boli zistené práškovou röntgenovou difrakciou (XRD). Veľkosť vypočítaná s výsledkov XRD Scherrerovou rovnicou bola porovnaná s údajmi nameranými transmisnou a skenovacou elektrónovou mikroskopiou (TEM a SEM). UV-vis spektrofotometriou bola pozorovaná interakcia medzi humínovými kyselinami a b-ZnO NP vo vodnom roztoku a taktiež sedimentácia b-ZnO NP a HK-ZnO NP.

b-ZnO NP a HK-ZnO NP majú obe podľa práškovej XRD wurzitovú hexagonálnu kryštálovú štruktúru, sú nanokryštálmi zinkitu. Priemerná veľkosť primárnych kryštalitov určených podľa Scherrerovej rovnice na rovine (100) bola u HK-ZnO NP menšia ako pri b-ZnO NP. Veľkosť kryštalitov b-ZnO NP bola porovnaná s meraniami SEM a TEM. Veľkosť b-ZnO NP určená pri týchto meraniach bola okolo 100 nm, čo bolo viac ako pri meraniach primárnych kryštalitov pomocou práškovej XRD, kde priemerná veľkosť bola 35 nm. Pozorovanie pod TEM ukázalo, že b-ZnO NP majú dva tvary, menšie približne sférické nanočastice a väčšie nanočastice trojuholníkovitého tvaru. Interakcia b-ZnO bola pozorovaná pri pH 5 až 9. Pri kyslých pH sa b-ZnO NP rozpúšťajú a rozpustené formy zinku vytvárajú väzby medzi humínovými kyselinami, ktoré potom sedimentujú z roztoku. Vytváranie týchto väzieb rastie až k neutrálnemu pH a najvyššia sedimentácia je pri pH 7. Sorpcia humínových kyselín na ZnO NP v pásme ich stability (pH > 7,5) a vypadávanie humínových kyselín z roztoku s nanočasticami je nižšie. Sedimentácia HK-ZnO NP ukázala nečakaný trend starnutia nanočastíc po ich syntéze. Ich sedimentácia sa menila počas prvých 20 dní od syntézy. Sedimentácia bola spočiatku rýchlejšia ako pri b-ZnO NP, ale v 20 deň už HK-ZnO NP sedimentovali pomalšie.

HK-ZnO NP majú rozdielne vlastnosti od b-ZnO NP, ktoré môžu byť potenciálne výhodné pre ich využitie v určitých oblastiach, napr. poľnohospodárstve.

Poďakovanie
Tento príspevok vznikol s podporou Grantu pre doktorandov a mladých vedeckých pracovníkov UK pre projekt UK/139/2016.

Literatúra
[1] Gnanasangeetha, D., SaralaThambavani, D. Res. J. Material Sci. **2013**, 1, 1-8.

SROVNÁNÍ ÚČINNOSTI KONVENČNÍCH A ALTERNATIVNÍCH METOD PRO ODSTRAŇOVÁNÍ KLOFIBROVÉ KYSELINY Z VOD

Bc. Lada Nováková, doc. Ing. Tomáš Weidlich, Ph. D.

Univerzita Pardubice, Studentská 95, 532 10 Pardubice 2

ladaN13@seznam.cz

Úvod

Používaná léčiva a produkty osobní péče, neboli PPCs (Pharmaceuticals and Personal Care Products), spadají do skupiny látek, které se dostávají do odpadních vod a mohou významně ovlivnit jejich kvalitu. Především léčiva a jejich metabolity jsou často biologicky špatně odbouratelné a proto se i po biologickém čištění dále dostávají do vodního recipientu [1,2].

Námi studovaná klofibrová kyselina je hlavním metabolitem skupiny léčiv používaných pro snižování cholesterolu v plazmě označovaných jako fibráty. Navíc se klofibrová kyselina a její soli používají jako herbicidy (Mecoprop) [3,4].

Hlavním cílem této práce bylo experimentálně ověřit možnosti aplikovatelnosti konvenčně používaných metod pro odstraňování biologicky špatně odbouratelných organických sloučenin z vod pro eliminaci klofibrové kyseliny z vodných roztoků. Za tímto účelem byly používány adsorpce na aktivní uhlí, iontová výměna s využitím iontové kapaliny (Aliquat 336) a chemická oxidace a redukce. Sledovaným parametrem, který vypovídal o účinnosti jednotlivých metod byl parametr AOX a $CHSK_{Cr}$.

Experimentální část

Zásobní roztok klofibrové kyseliny (ZR) byl připraven rozpuštěním 2 mmol klofibrové kyseliny v 10 mM vodném roztoku KOH. U připraveného ZR byly změřeny AOX a $CHSK_{Cr}$ (viz. Tab. 1, experiment č. 0).

Sorpce na aktivní uhlí: Do kulaté baňky opatřené elektromagnetickým mícháním bylo předloženo 100 ml ZR a k tomu přidány 2 g granulovaného aktivního uhlí. Po 40 minutách při 250 otáčkách byla provedena filtrace přes Büchnerovu nálevku, ve filtrátech byly stanoveny AOX a $CHSK_{Cr}$ (viz. Tab. 1, experiment č. 1).

Chemická oxidace $KMnO_4$: Do kulaté baňky opatřené elektromagnetickým mícháním bylo předloženo 25 ml ZR a k tomu přidáno 25 ml 0,1 M $KMnO_4$. Vzniklý fialový roztok byl míchán 40 minut při 500 otáčkách, poté byla reakční směs temperována na 90^0 C po dobu 40 minut. Následně bylo k reakční směsi přidáno 0,27 g práškového hliníku pro redukci přebytečného manganistanu, směs byla míchána po dobu 120 minut a následně zfiltrována. Naměřené AOX a $CHSK_{Cr}$ jsou uvedeny v Tab. 1, experiment č. 2.

***Aplikace iontové kapaliny Aliquat 336*:** Do 3hrdlé baňky opatřené dělící nálevkou a míchadélkem bylo předloženo 0,53 g Aliquatu a 50 ml ZR. Reakční roztok byl míchán 60 minut při 500 otáčkách, následně byl převeden do dělící nálevky, kde byla oddělena vodná fáze (viz. Tab. 1, experiment 3).

Aplikace iontové kapaliny Aliquat 336 sorbované na nosiči: K 0,53 g Aliquatu a 50 ml ZR byly navíc přidány 2 g křemeliny (viz. Tab. 1, experiment 4), respektive 2 g silikagelu (viz. Tab. 1, experiment 5). Reakční roztok byl míchán 60 minut při 500 otáčkách, a následně byla provedena filtrace vzniklé suspenze a filtráty byly analyzovány.

Dehalogenace s použitím kovových slitin na bázi hliníku: Do míchaných baněk opatřených míchadélkem bylo předloženo 25 ml ZR, 0,15 g Raneyovy Al-Ni slitiny (viz. Tab. 1, experiment 6) nebo 0,8 g Devardovy Al-Cu-Zn slitiny (viz. Tab. 1, experiment 7), dále 1 g šupinkového KOH a obsah baňky byl doplněn destilovanou vodou na objem 100 ml. Roztoky byly míchány 70 minut při 500 otáčkách, během reakční doby došlo k vytvoření suspenzí, které byly zfiltrovány přes skládané filtry a ve filtrátech byla provedena analýza AOX a $CHSK_{Cr}$.

Výsledky

Tab. 1: Výsledné hodnoty měřených parametrů $CHSK_{Cr}$ a AOX

Číslo experimentu	Vzorek	$CHSK_{Cr}$ [mg O_2/l]	AOX [mg/l]
0	zásobní roztok klofibrové kys.	715	61,6
1	klofibrová kys. + aktivní uhlí	204	18,6
2	klofibrová kys. + $KMnO_4$	3019	41,9
3	klofibrová kys. + Aliquat 336	1613	0,92
4	klofibrová kys. + křemelina + aliquat	848	**0,549**
5	klofibrová kys. + silikagel + aliquat	351	1,48
6	klofibrová kys. + Raneyova Al-Ni slitina + KOH	-	6,46
7	klofibrová kys. + Devardova Al-Cu-Zn slitina + KOH	-	18,2

Závěr a diskuze

Porovnáním obsahu organicky vázaného chloru v získaných filtrátech bylo experimentálně prokázáno, že nejúčinnější způsob odstranění klofibrové kyseliny z vodného roztoku využívá iontovou výměnu s použitím Aliquatu 336, přičemž nejlepšího výsledku bylo dosaženo sorpcí iontové kapaliny na křemelině. Chemickou redukcí s použitím slitiny Al-Ni lze snížit obsah AOX o cca. 90 %. Mnohem méně účinná je adsorpce na aktivní uhlí a vůbec se neosvědčila oxidace s použitím $KMnO_4$.

Poděkování

Tento příspěvek vznikl díky projektu SVOČ a za pomoci doc. Ing. Tomáše Weidlicha, Ph. D.

Literatura

[1] Svoboda. J., Fuksa. K. J., Matoušová. L., Schönbauerová. L., Svobodová. A., Váňa. M., Šťastný. V.: VTEI **2009**, 51, 9-12.

[2] Lu. X., Shao. Y., Gao. N., Chen. J., Zhang. Y., Wang. Q., Lu. Y.: Chemosphere **2016**, 161, 400-411.

[3] http://www.ebi.ac.uk/chebi/chebiOntology.do?chebiId=CHEBI: 34648, staženo 10. 10. 2016.

[4] Mestre. S. A., Nabico. A., Figueiredo. L. P., Pinto. L. M.,Santos. CS S.M., Fonseca. M. I.: Chem. Eng. Journal **2016**, 286, 538-548.

Použitie čistého kyslíka na rozklad liečiv v čistiarni odpadových vôd

Petra Szabová, Lucia Ivanová, Igor Bodík

Oddelenie environmentálneho inžinierstva FCHPT STU Bratislava, Radlinského 9, 812 37 Bratislava

xszabovap@stuba.sk

Úvod

Liečivá sú veľká a rôznorodá skupina prírodných a syntetických zlúčenín, ktoré sa denne využívajú vo vysokej miere po celom svete. Alarmujúcim dôsledkom ich zvýšeného používania sú metabolizované alebo nemetabolizované produkty, ktoré sa vylučujú a zhromažďujú v odpadovej vode [1].

Niekoľko štúdií v posledných dvoch desaťročiach ukázalo, že veľa organických mikropolutantov vrátane legálnych aj nelegálnych drog nie je celkom odstrániteľné v mestských čistiarňach odpadových vôd a látky tak vstupujú do ekosystému cez čistiareň odpadovej vody [2].

Konvenčné zariadenia na čistenie odpadových vôd nikdy neboli navrhnuté tak, aby sa vedeli vysporiadať s farmaceutickými zlúčeninami. Bohužiaľ, nedostatok údajov týkajúcich sa biologických čistiacich procesov neumožňuje porovnávať medzi rôznymi vykonanými štúdiami, a existuje len málo štúdií, ktoré komplexne a systematicky skúmajú prevádzkové podmienky biologického čistenia [3]. V čistiarni odpadových vôd sa môžu na odstraňovanie liečiv využívať oxidačné procesy ako Fentonova reakcia, ozonizácia ale tiež i čistý kyslík.

Cieľom tohto príspevku je zistiť vplyv použitia čistého kyslíka na odstraňovanie liečiv v kaloch.

Experimentálna časť

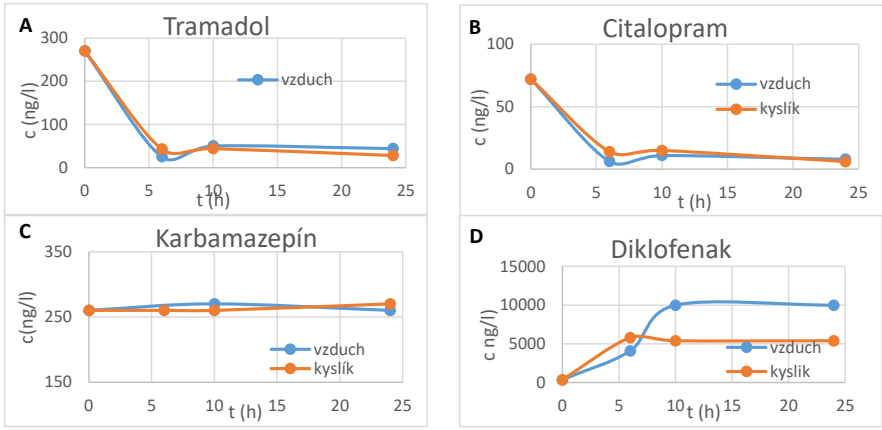
Kal z ČOV Devínska Nová Ves bol rozdelený do dvoch valcov, kde jeden bol prevzdušňovaný vzduchom a druhý čistým kyslíkom. Následne boli odobraté vzorky v čase 0h (priamo z privezeného kalu), 6h, 10h a posledná po 24h prevzdušňovania.

Výsledky a diskusia

Z prijatých výsledkov sme zistili, že kal obsahoval 91 liečiv, drog a ich metabolitov. Ich koncentrácia sa pohybovala v rozmedzí od 0,13 ng/l až po 10 000ng/l. Tieto látky vieme rozdeliť podľa trendu stúpania/klesania ich koncentrácie po prevzdušňovaní. Medzi typický trend klesania koncentrácie môžeme zaradiť liečivo Tramadol ale aj látky ako: citalopram, irbesartan, memantín, verapamil.

Pri látkach ako diklofenak, kofeín, cetirizín a valsartan bol pozorovaný trend stúpania koncentrácie.

Karbamazepín a jeho deriváty koncentráciu počas testu nemenili, držali sa v jednej línii.



Graf A, B, C, D: Látky reprezentujúce trend stúpania/klesania v časovom rozmedzí 24h

Záver

Dôvodom uskutočnenia tejto práce bolo zistiť, či je možné pomocou čistého kyslíka odstrániť lieky, drogy a ich metabolity z kalov. Vo vzorke kalu z ČOV Devínska Nová Ves bolo zistených 91 látok. Z výsledkov vyplýva, že žiadna z látok nie je úplne odstrániteľná v biologickom stupni pri podmienkach prevzdušňovania kyslíkom a taktiež, že perspektívne využitie čistého kyslíka na ČOV pravdepodobne nebude úspešné.

Použitá literatúra:

[1] Jelic, A., Gros, M., Ginebreda, A. et al. Occurrence, partition and removal of pharmaceuticals in sewage water and sludge during wastewater treatment, Water research **2011** 45, 1165-1176.

[2] Hapeshi, E.; Gros, M.; Lopez – Serna, R. et al. Clean – Soil, Air, Water **2015**, 43, 1272–1278.

[3] Michael, I., Rizzo, L., McArdell, C. S. et al. Urban wastewater treatment plants as hotspots for the release of antibiotics in the environment: a review, Water research **2013**, 47, 957-995.

DISTRIBUCE LÉČIV V ČISTÍRNÁCH ODPADNÍCH VOD

Bc. Lenka Šilhánková, prof. RNDr. Milada Vávrová, CSc.

Vysoké učení technické v Brně, Fakulta chemická, Purkyňova 464/118, 610 00 Brno

xcsilhankova@fch.vut.cz

Úvod

Problematika související s průnikem léčiv do složek životního prostředí je stále aktuální. Vliv na to má především stále vyšší spotřeba farmak i mnoho nových poznatků z této oblasti, zejména údaje o možné bioakumulaci v organismech a případných ekotoxikologických dopadech. Jakmile se dostanou rezidua léčiv nebo jejich metabolitů do splaškové vody, jejich cesta vede obvykle dále do čistíren odpadních vod (ČOV). ČOV tak hrají důležitou roli při eliminaci těchto látek z vody, protože mohou zamezit jejich dalšímu šíření do životního prostředí. Je však již známo, že mnoho farmak vykazuje perzistentní charakter a proto není jednoduché je z vody odstranit. Klíčovou roli zde hraje biologický stupeň čištění, kde se látky mohou sorbovat na aktivovaný kal. Nicméně, jak bylo doloženo jednou studií publikovanou v literatuře [3], ne vždy je účinnost ČOV z hlediska eliminace léčiv optimální. V poslední době se proto začíná klást důraz na možnosti využití dalších vhodných technologií, především zařazení terciárního dočištění. V jiné publikaci [4] bylo prezentováno, že nejefektivnější eliminace atenololu byla docílena instalací pískových filtrů do ČOV [1, 2, 3, 4].

Experimentální část

Ke sledování přítomnosti reziduí léčiv v odpadních vodách byla vybrána farmaka ze skupiny beta-blokátorů (atenolol, acebutolol a bisoprolol), jakožto substancí hojně předepisovaných v ČR pacientům s kardiovaskulárními chorobami. Dalším kritériem volby byla snaha vybrat taková léčiva, která se liší ve svých farmakokinetických vlastnostech.

Jelikož se koncentrace léčiv v komunálních odpadních vodách odebraných na přítoku pohybují řádově v koncentracích 10^{-3}–10^{2} $\mu g \cdot l^{-1}$, je téměř nutností tyto analyty z matrice izolovat a následně zakoncentrovat. Pro tyto účely byla použita extrakce tuhou fází (SPE) na kolonkách Oasis® HLB (Waters, USA) o objemu 3 ml a s náplní sorbentu 60 mg.

Vzhledem k povaze analytů bylo stanovení prováděno metodou ultra-vysokoúčinné kapalinové chromatografie (UHPLC), a to s detekcí UV/VIS-DAD (detektor s využitím diodového pole) na přístroji Agilent 1290 Infinity LC system (Agilent, USA). Pro tuto analýzu byla použita jako vhodná kolona ZORBAX SB-C18, která se vyznačovala těmito parametry: délka 100 mm, průměr 2,1 mm a velikost částic 1,8 μm. Byla aplikována gradientová eluce s mobilní fází o složení A: 10 mM roztok pufru KH_2PO_4, B: acetonitril. Roztok pufru byl okyselen na hodnotu pH 3 kyselinou chlorovodíkovou.

Reálné vzorky byly odebírány ze tří ČOV s různým počtem ekvivalentních obyvatel a s různou technologií; konkrétně ČOV Brno-Modřice, ČOV v areálu Veterinární a farmaceutické univerzity Brno a ČOV Mikulov, která je navíc vybavena bubnovým mikrofiltrem sloužícím jako terciární stupeň čištění. V odpadní vodě odebrané z těchto ČOV byla optimalizovanou metodou zjišťována koncentrace vybraných beta-blokátorů na přítoku a odtoku.

Výsledky a diskuze

Důležitou část práce představovala optimalizace metody vhodné k analýze beta-blokátorů. Bylo zjištěno, že hodnota pH pufru mobilní fáze má vliv na odezvu koncentrací analytů odpovídajících

výšce píků na chromatogramu. Další pozornost byla věnována výběru SPE kolonky; hlavním požadavkem byla izolace maximálního množství analytu. Výtěžnost byla posuzována u pěti druhů kolonek s rozdílnými parametry (použitý sorbent a jeho množství, případně odlišnosti v sorbentech dodaných různými výrobci). Ačkoliv náplň kolonek Supel^{TM}-Select HLB by měla být podobná kolonkám Oasis® HLB, u první kolonky nepřekročila výtěžnost hranici 10 % pro atenolol, u druhé kolonky se výtěžnost pohybovala okolo 90 %. Následně byly vypočítány limity detekce, které se pohybovaly v rozmezí 10^{1}–10^{2} ng·ml^{-1} a limity kvantifikace, které byly v rozmezí 10^{-1}–10^{0} μg·ml^{-1}.

U reálných vzorků byly koncentrace sledovaných analytů vesměs pod mezí detekce, případně pod mezí kvantifikace. Kvantifikovatelné koncentrace byly prokázány pouze ojediněle, a to u acebutololu. Na základě provedených analýz nebylo proto možné zhodnotit účinnost eliminace beta-blokátorů z odpadních vod z jednotlivých ČOV. Můžeme se pouze domnívat, že i přes nízké koncentrace nemusí být odstranění kardiovaskulárních léčiv z této matrice úspěšné.

Závěr

Námi zjištěné experimentální údaje nepředstavují vypovídající informaci o kvalitě procesu čištění odpadních vod. Pouze v jednom případě bylo stanoveno detekovatelné množství i na odtoku z ČOV, z čehož lze usuzovat, že k dokonalému odstranění nedochází. Proto bude v následující práci využita vhodnější přístrojová technika, např. LC/MS. Musela by však být provedena nová optimalizace celé metody, protože použitý fosforečnanový pufr, aplikovaný v této práci, není vhodný pro hmotnostní detekci, a to z důvodu pravděpodobného vysrážení na koloně.

Přestože tento experiment neposkytl vhodná hodnotitelná data, měla by se výskytu kardiovaskulárních farmak věnovat pozornost i nadále. Vzhledem k již prokázaným kontaminacím reziduí léčiv v životním prostředí měly by být diskutovány také aplikace vhodných technologií terciárního čištění v ČOV. Otázkou také zůstává, zda by se touto problematikou neměla zabývat také příslušná legislativa.

Poděkování
Práce vznikla za finančního přispění projektu specifického výzkumu MŠMT, č. FCH-S-16-3364 „Kontaminace životního prostředí kontaminanty na bázi anorganických a organických sloučenin.“

Literatura

[1] ŠÍDLOVÁ, Petra, Radka PODLIPNÁ a Tomáš VANĚK. Cytostatická léčiva v životním prostředí. *Chemické listy*. 2011, **105**(1).

[2] ARNOLD, K. E., A. R. BROWN, G. T. ANKLEY a J. P. SUMPTER. Medicating the environment: assessing risks of pharmaceuticals to wildlife and ecosystems. Philosophical Transactions of the Royal Society B: Biological Sciences [online]. 2014, **369**(1656), 20130569-20130569 [cit. 2016-10-19]. DOI: 10.1098/rstb.2013.0569. ISSN 0962-8436.

[3] VERLICCHI, P., M. AL AUKIDY a E. ZAMBELLO. Occurrence of pharmaceutical compounds in urban wastewater: Removal, mass load and environmental risk after a secondary treatment – A review. Science of The Total Environment. 2012, **429**, 123-155. DOI: 10.1016/j.scitotenv.2012.04.028. ISSN 00489697.

[4] ALDER, Alfredo C., Christian SCHAFFNER, Marius MAJEWSKY, Jörg KLASMEIER a Kathrin FENNER. Fate of β-blocker human pharmaceuticals in surface water: Comparison of measured and simulated concentrations in the Glatt Valley Watershed, Switzerland. Water Research [online]. 2010, **44**(3), 936-948 [cit. 2016-10-19]. DOI: 10.1016/j.watres.2009.10.002. ISSN 00431354.

NOVÉ METÓDY ODSTRAŇOVANIA LIEČIV Z VODNÉHO EKOSYSTÉMU

Bc. Ivana Horáková, Bc. Dušan Žabka

STU- Fakulta chemickej a potravinárskej technológie,
Ústav chemického a enviromentálneho inžinierstva
Radlinského 9, 81107 Bratislava

horakova.iv@gmail.com, zaba191994@gmail.com

Úvod

Liečivá a iné mikropolutanty sú novým závažným problémom vo vodnom prostredí. Tieto látky sa dostávajú do odpadových vôd z nemocníc, domovov dôchodcov a iných zdravotníckych zariadení ale nezanedbateľným zdrojom sú aj domácnosti a to hlavne v prípade väčších mestských celkov. Jedným z problémov na ktoré sme sa zamerali sú röntgen-kontrastné látky používané v sonografickej diagnostike. Tieto látky vzhľadom k ich použitiu sa musia z tela rapídne vylučovať v nezmenenej forme a navyše musia byť odolné proti mnohým vplyvom prostredia [1].

Mikropolutanty sa na čistiarňach odpadových vôd odstraňujú len čiastočne alebo vôbec a tak odchádzajú ďalej do životného prostredia. Tieto látky boli navrhnuté tak aby vykazovali biologickú aktivitu a preto spôsobujú množstvo závažných problémov a to aj s ohľadom na ich nízke koncentrácie [2,3]. Mnohé z týchto látok sú schopné bioakumulácie. Hromadia sa teda v tukových tkanivách vodných organizmov a môžu sa takto dostať aj mimo vodný ekosystém. Ďalším závažným problémom je aj vznik rezistencie baktérii na antimikrobiálne prípravky.

Riešenie problémov súvisiacich s mikropolutantami je komplikované pretože ich vypúšťanie do životného prostredia nie je zákonom limitované [3]. Existuje viacero výskumov, ktoré sa zaoberajú metódami odstraňovania mikropolutantov z povrchových vôd avšak stále nie sú optimalizované pre širšie využite [4,5]. Mnohé tieto metódy, hlavne biodegradačné, vykazujú nedostatočnú účinnosť odstraňovania mikropolutantov. Účinnejšie metódy sú tzv. AOPs (advanced oxidation processes), ktoré spočívajú v produkcii hydroxylových radikálov[6,7]. Tieto sú však väčšinou neúmerne finančne náročné. Možnosťou do budúcnosti je aj kombinácia viacerých metód.

V našej štúdii sme sa zamerali na dve metódy – bórom dopované diamantové (BDD) elektródy ako na jednu AOPs metód a na biodegradáciu pomocou vodných rastlín.

Experimentálna časť

V experimentálnej časti sme sa zaoberali možnosťami odstraňovania vybraných liečiv z odpadových vôd. V prvej časti sme sa zamerali na odstraňovanie a degradáciu RTG-kontrastnej látky pomocou BDD elektród a pomocou vodných rastlín - *Iris pseudakorus, Hygrophyla siamensis* a *Pistia stratiotes*. V druhej časti experimentov sme aplikovali elektródy a vodné rastliny - *Cabomba caroliniana* a *Egéria najas* na vzorky reálnych odpadových vôd.

Výsledky a diskusia

Degradácia iohexolu:

Zistile sme, že iohexol sa v roztokoch s rastlinami *Iris psedacorus*, *Pistia stratiotes* a *Hygrophila siamensis* nenachádzal už v 4. deň experimentu. V roztoku sa nachádzali iba fotodegradačné produkty iohexolu a to aj v posledný deň experimentu. Z hľadiska úbytku tohoto degradačného produktu z roztoku, možeme usudzovať, že najviac bol absorbovaný rastlinou *Iris*

pseudacorus. O niečo pomalšie rastlinou *Pistia stratiotes* a najmenej rastlinou *Hygrophila siamensis*.

Pri použití BDD elektród degradácia iohexolu prebiehala rýchlejšie. Vzhľadom k trvaniu experimentu sme sledovali priamo úbytok koncentrácie iohexolu. Účinnosť degradácie sa líšila v závislosti od podmienok experimentu, najvyššia dosiahnutá účinnosť bola 56%. Nesledovali sme degradačné produkty avšak výsledky našej štúdie naznačujú, že tieto produkty by sa dali odstrániť z vodného prostredia pomocou vodných rastlín.

Degradácia polutantov z reálnej vzorky:

Výsledky analýzy reálnej vzorky odpadovej vody takisto potvrdzujú, že vybrané rastliny, sú schopné degradovať liečivá. Značné zníženie koncentrácie sme sledovali pri zlúčeninách metamfetamín, venlafaxín, citalopram, tramadol a metadón.

Pri použití BDD elektród ako katódy aj anódy bola degradácia najúčinnejšia pre venlafaxín (nad 50%). Pri použití uhlíkovej elektródy ako katódy bola dosiahnutá vyššia účinnosť pre venlafaxín (88%).

Záver

V práci sme sa snažili nie len o porovnanie účinnosti dvoch vybraných metód degradácie liečiv a iných polutantov. Snažili sme sa predovšetkým o návrh vhodného riešenia a to z hľadiska environmentálneho aj ekonomického. Najväčšiu perspektívu vidíme v kombinácii viacerých degradačných metód. V prípade iohexolu a podobných stabilných látok sa ponúka možnosť čiastočnej elektrochemickej degradácie a následnej biodegradácie rozkladných produktov. Iným východiskom je použitie BDD elektród (alebo inej účinnej AOPs metódy) na dočistenie zbytkových koncentrácii látok a ich metabolitov, ktoré biologický stupeň nedokázal spracovať. Tu je výhodná schopnosť BDD elektród rozkladať organické látky až na oxid uhličitý a vodu.

Poďakovanie

Príspevok vznikol s podporou projektu v rámci OP Výskum a vývoj pre projekt: Centrum excelentnosti integrovanej protipovodňovej ochrany územia, ITMS:2624012000 spolufinancovaného zo zdrojov Európskeho fondu regionálneho rozvoja a za podpory grantovej schémy na podporu excelentných tímov mladých výskumníkov v podmienkach STU v Bratislave: Výskyt liečiv, drog a rezistentných typov baktérií v odpadových vodách zo zdravotných zariadení na Slovensku a ich možné odstránenie pomocou progresívnych procesov.

Literatúra

[1] Evgenidou, E. N.; Konstantinou, K. I.; Lambropoulou, D. A. Sci. Total Environ. **2015**, 505, 905-926

[2] Luo, Y.; Guo, W.; et al. ScienceoftheTotalEnviron. **2014** 473–474

[3] Mendoza, A.; Acena, J.; Pérez, S.; Lopéz de Alda, M.; Barceló, D.; Gil, A.; Environ. Res. **2015**, 140, 225-241.

[4] Mackuľak, T.; Mosný, M.; Grabic, R.; Golovko, O.; Koba, O.; Birošová, L.; Environ. Toxicol. Farmacol. **2015**, 39, 483-486

[5] Brizila, C.I.; Pacheco, M.J.; Ciríaco, L.; Ciobanu, R.C.; Lopéz A. Chem. Engin. J. **2012,** 209, 54-61

[6] Alfaro, A. M. Q.; Ferro, S.; Martínez-Huitle, C. A.; Vong, Y. M. J. Braz. Chem. Soc. **2006,** 17, 227-236

[7] Martínez-Huitle, C. A.; Brillas, E. Angew. Chem. Int. Ed. **2008,** 47, 2-10

MODIFIKOVANÉ NANOČASTICE – MOŽNÝ SPÔSOB INHIBÍCIE RASTU NÁDOROVÝCH BUNIEK

Anna Grenčíková, Paula Brandeburová, Tomáš Mackuľak

Oddelenie environmentálneho inžinierstva FCHPT STU Bratislava, Radlinského 9, 812 37 Bratislava

xgrencikova@stuba.sk

Úvod

Singletový kyslík, energeticky bohatá forma molekulárneho kyslíka, si od svojho objavenia, v roku 1924, získava stále väčšiu pozornosť v kruhoch vedcov rôznych odvetví. Jedným z významných spôsobov generovania tejto extrémne reaktívnej častice je fotosenzibilizácia pomocou organických farbív, ako napríklad bengálskej červenej či metylénovej modrej. Uvádzané farbivá vykazujú absorbčné maximá už v oblasti viditeľného svetla, čím sa ich aplikácia stáva širokospektrálne atraktívnou [1].

Praktické použitie, či už v oblasti čistenia odpadových vôd, chemických syntéz alebo medicíny, však býva veľa krát limitované vlastnosťami voľných molekúl fotosenzibilizátorov. Častou príčinou je ich citlivosť na chemickú a fotochemickú degradáciu. Ďalšou nevýhodou je tvorba agregátov, ktoré dovoľujú vzájomnú interakciu chromofórov čo môže viesť k zmene sfarbenia a zastaveniu fotoluminiscencie [2]. Stále viac skúmaná fotodynamická terapia liečby rakoviny je pri použití niektorých fotosenzibilizátorov obmedzovaná ich slabou akumuláciou v cieľových bunkách a rovnako nízkou biologickou stabilitou ich voľných foriem [3].

Praktickú aplikáciu fotosenzibilizátorov na generovanie singletového kyslíka rieši ich imobilizácia na vhodný nosič. Odlúčenie reaktantov od produktov fotochemickej reakcie sa stáva jednoduchším a navyše heterogénne zavedenie fotosenzibilizátora umožňuje flexibilnú voľbu rozpúšťadla v chemických syntézach. Fotostabilita imobilizovaného farbiva je podstatne vyššia, čo dovoľuje jeho viacnásobné použitie bez pozorovateľnej straty aktivity.
Uvedené skutočnosti vyvažujú redukovaný kvantový výťažok, ktorý vykazuje imobilizovaná forma fotosenzibilizátora v porovnaní v jeho voľnou formou [1].

Vhodným nosičom fotosenzibilizátorov sú nanomateriály, vyznačujúce sa veľkým špecifickým povrchom. Interakcia fotosenzibilizátor – nanočastica je špecifická v závislosti od povahy a vzájomnej kompatibility oboch entít. Vo všeobecnosti sa jedná o kovalentné alebo nekovalentné interakcie [4].

Experimentálna časť

Ako modelové nanomatice boli použité syntetické amorfné silikáty Sylobloc 46, Sylobloc S700, zeolit ZSM-5 a redukovaný grafénoxid r-GO vo forme predpripraveného roztoku s koncentráciou 8,6 mg/ml.

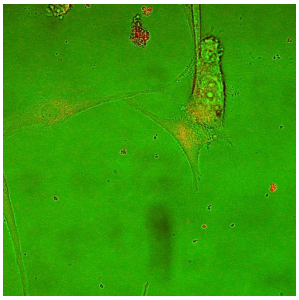
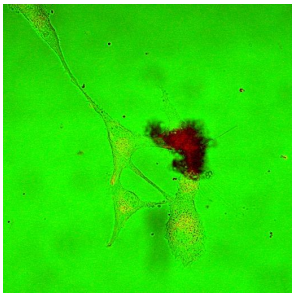
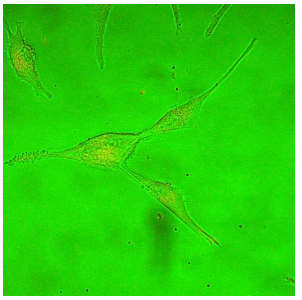
Do 100 ml deionizovanej vody bolo pridaných 100 mg organického farbiva, metylénovej modrej, a 5 g nanomateriálu (v prípade r-GO 10 ml základného roztoku). Zmes sa miešala za použitia magnetického miešadla pri izbovej teplote po dobu minimálne 6h. Následne bola prefiltrovaná a premývaná až do získania bezfarebného filtrátu. Po dôkladnom premytí bola zmes vysušená a odoslaná na FTIR, XPS a DLS analýzu.

In vitro fototoxicita modifikovaných nanočastíc bola testovaná na tumorových bunkách U87MG, ktoré boli vystavené vodnému roztoku častíc s koncentráciou 1 mg/ml po dobu 30 min. Odozva buniek bola mikroskopicky sledovaná.

Výsledky a diskusia

Spektrálne metódy potvrdili inkorporáciu metylénovej modrej, ako generátora ROS častíc. Biologický účinok skúmaného nanokomplexu zobrazuje tabuľka 1, v ktorej je možné pozorovať morfologickú zmenu buniek U87MG v priebehu fotochemickej reakcie.

Tabuľka 1: Sledovanie biologického účinku MB-ZSM5

0 min	15 min	30 min
		

Záver

V súčasnosti sa čoraz viac pozornosti v odborných kruhoch venuje aplikácii nanotechnológií a nanomaterialov v medicíne, alebo aj technológiách zaoberajúcich sa čistením vôd. Výsledky dosiahnuté v našej štúdii naznačujú, že je možné účinne modifikovať povrch vybraných nanočastíc, najmä metylénovou modrou, a tak ich aktivovať aj vo viditeľnej oblasti svetla. Túto skutočnosť sme využili pri inhibícii rastu vybraných tumorových buniek mozgu U87MG.

Poďakovanie

Tento článok vznikol s podporou OP Výskum a vývoj pre projekt Centrum excelentnosti integrovanej protipovodňovej ochrany územia, ITMS 26240120004 spolufinancovaného zo zdrojov Európskeho fondu regionálneho rozvoja a grantovej schéme na podporu excelentných tímov mladých výskumníkov v podmienkach STU v Bratislave „Výskyt liečiv, drog a rezistentných typov baktérií v odpadových vodách zo zdravotných zariadení na Slovensku a ich možné odstránenie pomocou progresívnych procesov“.

Literatúra

[1] DeRosa, M. C., Crutchley, R. J. (2002). Photosensitized singlet oxygen and its applications, Coordination Chemistry Reviews, 233-234, 351-357.
[2] Arunkumar E., Forbes, Ch. C., Smith, B. D. (2005). Improving the Properties of Organic Dyes by Molecular Encapsulation, European Journal of Organic Chemistry,4051-4059.
[3] Lee, Y., Cho, H., Choi, M., Park, H., Bang, J., Lee, S., Kwon, I. Ch., Kim, S. (2015). Directed molecular assembly into a biocompatible photosensitizing nanocomplex for locoregional photodynamic therapy, Journal of Controlled Release, 12-19.
[4] Auger, A., Samuel, J., Poncelet, O., Raccurt, O. (2011). A comparative study of noncovalent encapsulation methods for organic dyes into silica nanoparticles, Nanoscale Research Letrs, 6:328.

HYDROXYLOVANÉ METABOLITY POLYCYKLICKÝCH AROMATICKÝCH UHLOVODÍKŮ V MOČI – MARKERY ENVIRONMENTÁLNÍ ZÁTĚŽE POPULACE

Kateřina Báčová, Kateřina Urbancová, Darina Lanková, Jana Hajšlová, Jana Pulkrabová

Ústav analýzy potravin a výživy, VŠCHT Praha, Technická 5, 166 28, Praha 6, Česká republika

k.bacova01@gmail.com

Úvod

Polycyklické aromatické uhlovodíky (PAU) patří mezi všudypřítomné kontaminanty vznikající pyrolýzou organické hmoty. K expozici člověka dochází zejména inhalací znečištěného vzduchu, dietou nebo kouřením [1,2]. V organismu jsou tyto látky poměrně rychle metabolizovány a následně vyloučeny především močí. Potenciální riziko pak představují vzniklé metabolity, které se mohou nevratně vázat na DNA a proteiny a tím zapříčinit mutagenní a karcinogenní potenciál PAU. K hodnocení expozice člověka PAU se využívá nejčastěji sledování hladin monohydroxylovaných metabolitů PAU (OH-PAU) v moči [3]. Hlavní výhodou této matrice je její snadný a neinvazivní odběr a možnost vzorek získat v podstatě v neomezeném množství. Naopak nevýhodou je variabilita koncentrace moči v závislosti na době odběru vzorku a hydrataci organismu. Z toho důvodu se využívá korekce na obsah kreatininu v moči [4]. Cílem této práce bylo stanovit hladiny 11 OH-PAU v moči vybrané skupiny populace ostravského regionu a zhodnotit vliv kontaminace ovzduší PAU na hladiny jejich metabolitů v moči.

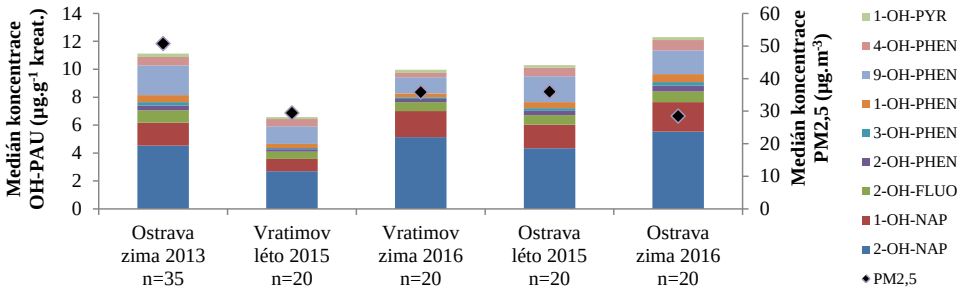
Experimentální část

V rámci projektu CITI-SENSE zabývajícím se monitorováním kvality ovzduší a životního prostředí bylo analýze podrobeno 115 vzorků moči odebraných od dobrovolníků z Vratimova (léto 2015 a zima 2016) a z Ostravy – Radvanic a Bartovic (zima 2013, léto 2015 a zima 2016). Obě tyto oblasti se nachází v těsné blízkosti průmyslových zón. Všechny vzorky moči byly vyšetřeny na přítomnost celkem 11 OH-PAU. Analytický postup zahrnoval enzymovou hydrolýzu enzymem β-glukuronidasou, následnou extrakci do ethylacetátu a přečištění disperzní extrakcí tuhou fází se sorbentem Z-Sep. K identifikaci a kvantifikaci analytů byla použita ultra-účinná kapalinová chromatografie s tandemovou hmotnostní spektrometrií (UHPLC–MS/MS) [5].

Výsledky a diskuze

Analýzou 11 OH-PAU v moči bylo zjištěno, že vzorky moči dobrovolníků z Vratimova z léta 2015 (medián ∑OH-PAU 6,6 $\mu g.g^{-1}$ kreatininu) obsahovaly 1,5× nižší hladiny ∑OH-PAU než vzorky odebrané ve stejné lokalitě v zimě 2016 (medián ∑OH-PAU 10,0 $\mu g.g^{-1}$ kreatininu). To je pravděpodobně odrazem vyšších emisí souvisejících s častějším topením v zimním období a tím vyššími koncentracemi PAU ve vzduchu, nemusí jít pouze o kontaminaci v důsledku místního těžkého průmyslu. Dále bylo zjištěno, že vzorky moči obyvatel Vratimova odebrané v létě 2015 (medián ∑OH-PAU 6,6 $\mu g.g^{-1}$ kreatininu) byly méně kontaminované, hladiny ∑OH-PAU byly cca 1,6× nižší než ve vzorcích z Ostravy (medián ∑OH-PAU 10,3 $\mu g.g^{-1}$ kreatininu). Koncentrace ∑OH-PAU u ostatních skupin vzorků byly srovnatelné (medián ∑OH-PAU v rozsahu 10,0 – 12,3

$\mu g.g^{-1}$ kreatininu). Výsledky získané analýzou OH-PAU v moči jsou znázorněny v Grafu 1 spolu s hladinami PM2,5 v ovzduší ve všech testovaných lokalitách a obdobích. Ze získané závislosti není možné potvrdit ani vyvrátit korelaci mezi koncentrací OH-PAU v moči a PAU v ovzduší, to může být ale způsobeno nedostatečným počtem vzorků. Nelze zanedbat ani další důležité zdroje expozice obyvatel PAU, jako je dieta (až 90 % z celkového příjmu PAU). U všech analyzovaných vzorků moči byl dominantním metabolitem naftalen-2-ol. Naopak v žádném vzorku nebyl nalezen chrysen-6-ol, ani benzo(a)pyren-3-ol. Ve srovnání s nálezy ve světových studiích jsou nálezy z této práce srovnatelné se vzorky moči italských žen (Nilsson a kol., 2013) a německých pracovníků přicházejících do styku s asfaltem a dehtem (Pesch a kol., 2011), v obou případech se jednalo o nekuřáky [6,7].



Graf 1: Nálezy OH-PAU v moči a PM2,5 v ovzduší

Závěr

Na přítomnost 11 OH-PAU bylo vyšetřeno celkem 115 vzorků moči z Vratimova a Ostravy – Radvanic a Bartovic. Nejvyšší koncentrace ∑OH-PAU z analyzovaných souborů vzorků byly zjištěny ve vzorcích z Ostravy – Radvanic a Bartovic z období zima 2016. Na nejvyšších hladinách byl nalezen naftalen-2-ol, tento metabolit byl detekován ve všech vzorcích. Srovnáním hladin OH-PAU v moči a hodnot PM2,5, resp. množství PAU v ovzduší v sledovaných lokalitách, se nepodařilo potvrdit přímou závislost mezi hladinami mateřských PAU ve vzduchu a jejich metabolitů OH-PAU v moči a je tedy nutné hodnotit i další cesty expozice populace, například dietární.

Poděkování

Tato studie vznikla v rámci projektu CITI-SENSE ve spolupráci s MUDr. Radimem Šrámem.

Literatura

[1] Yamamoto, Y.; Ishizaki, A.; Kataoka, H. J. Chromatogr. B: Anal. Technol. Biomed. Life Sci. **2015**, 1000, 187-191.

[2] Ma, Y.; Harrad, S. Environ. Int. **2015**, 84, 7-16.

[3] Onyemauwa, F.; Rappaport, S. M.; Sobus, J. R.; et al. Chromatogr. B: Biomed. Sci. Appl. **2009**, 877, 1117-1125.

[4] Esteban, M.; Castano, A. Environ. Int. **2009**, 35, 438-449.

[5] Lankova, D.; Urbancova, K.; Sram, R. J.; et al. Anal. Bioanal. Chem. **2016**, 408, 2515-2525.

[6] Nilsson, R.; Antic, R.; Berni, A.; et al. Biomarkers. **2013**, 18, 165-173.

[7] Pesch, B.; Spickenheuer, A.; Kendzia, B.; et al. Arch. Toxicol. **2011**, 85, 29-39.

Výživové aspekty potravín a hodnotenie rizika

IZOLÁCIA A IDENTIFIKÁCIA RODODENDROLU A MALINOVÉHO KETÓNU Z BREZOVEJ KÔRY A STANOVENIE ICH ANTIOXIDAČNÝCH ÚČINKOV

Karol Červenčík[a], Silvia Mošovská[a], Kvetoslava Vranková[b]

[a]*Oddelenie výživy a hodnotenia kvality potravín, Fakulta chemickej a potravinárskej technológie, Radlinského 9, 812 37 Bratislava*

[b]*Axxence Slovakia s.r.o., Radlinského 9, 812 37 Bratislava*

Jedným z hlavných odberateľov prírodných látok je potravinárstvo. Výrobcovia potravín, sú motivovaní zvyšujúcim sa dopytom zo strany spotrebiteľa k substitúciám syntetických potravinárskych aditív za aditíva prírodné. Je to spôsobené hlavne skutočnosťou, že syntetické látky majú horšiu povesť nakoľko sa v histórii už viac krát popísali ich toxické, karcinogénne a mnohé ďalšie nepriaznivé účinky na ľudský organizmus. Na druhej strane sa preukázalo, že niektoré prírodné látky majú priaznivý biologický potenciál v porovnaní s ich syntetickými náhradami. Avšak jedným z negatívov použitia prírodných látok je ich vyššia cena. Tá je spôsobená vysokými nákladmi na izoláciu, pri ktorej sa často krát nedosahujú ekvivalentné výťažky. Cieľom predkladanej práce je izolácia a identifikácia rododendrolu (4-(4-hydroxyfenyl)-2-butanol) a malinového ketónu (4-(4-hydroxyfenyl)-2-butanón) získaných z prírodného materiálu. Ako prírodný zdroj na izoláciu uvedených látok slúžila kôra stromu brezy (čeľaď brezovité *Betulacea).* Zvoleným extrakčným postupom pomocou GC/MS a NMR analýz sa potvrdila prítomnosť sledovaných látok. Ďalším bodom práce bolo sledovanie schopnosti syntetického rododendrolu a malinového ketónu zhášať stabilný ABTS katión radikál. Ich antioxidačná aktivita vyjadrená hodnotou IC_{50} ($IC50_{rododendrol}$ 60,22 µg/ml ± 0,919; $IC50_{malinový\ ketón}$ 115,91 µg/ml ± 1,973) bola porovnaná so známymi antioxidantami (BHT, kyselina askorbová, kvercetín).

Poďakovanie

Práca bola podporená grantom VEGA č. 1/0980/15 a EU ITMS 26240220040. Za poskytnutie vzoriek autori ďakujú firme Axxence Slovakia s.r.o.

VÝSKYT BAKTÉRIÍ MLIEČNEHO KYSNUTIA V PARENÝCH SYROCH

Jurinová, I.*, Mančušková T., Medveďová A.

Ústav potravinárstva a výživy, Oddelenie výživy a hodnotenia kvality potravín, Fakulta chemickej a potravinárskej technológie, Slovenská technická univerzita v Bratislave

ivka.jurinova@gmail.com

Úvod

Mlieko je pre svoj vysoký obsah nutrične a zdravotne významných zložiek dôležitou zložkou ľudskej potravy. V súčasnosti však jeho konzumácia celosvetovo klesá a vzhľadom na príjemnejšie organoleptické vlastnosti a lepšiu stráviteľnosť v porovnaní s mliekom samotným, konzumenti preferujú viac kyslomliečne výrobky, špeciálne syry. Na našom území siaha syrárska tradícia až do stredoveku, pričom najtypickejšími slovenskými syrmi sú popri bryndzi, najmä parené syry. Kvalita syrov je vo veľkej miere ovplyvnená mikrobiotou surového mlieka, ktoré predstavuje vhodné podmienky pre rast širokej škály mikroorganizmov.

Popri patogénnych, potenciálne patogénnych a ďalších technologicky a zdravotne nežiaducich mikroorganizmoch, sa v surovom mlieku vyskytujú aj mikroorganizmy, ktorých vplyv na kvalitu konečného produktu je hodnotený ako pozitívny. V syroch a ďalších kyslomliečnych výrobkoch ide najmä o skupinu bakteriálnych rodov a druhov označovaných súhrnne baktérie mliečneho kysnutia. Produkty metabolizmu baktérií mliečneho kysnutia sú zodpovedné za lahodnú chuť zrelého syrového výrobku, ako aj za vôňu kyslomliečnych výrobkov. Významná je aj ich antimikrobiálna aktivita, namierená proti patogénnym a technologicky nežiaducim mikroorganizmom spôsobujúcim kazenie potravín. Niektoré rody baktérií mliečneho kysnutia majú dokonca pozitívny vplyv na zdravie konzumenta, pretože môžu priaznivo ovplyvniť črevnú mikrobiotu a tiež pozitívne ovplyvňujú imunitný systém. K najvýznamnejším zástupcom baktérií mliečneho kysnutia patria rody *Lactococcus, Lactobacillus* a *Streptococcus*, ktoré majú veľký význam v potravinárskych technológiách (Šuškovič a kol., 2010; Lahtinen a kol., 2011).

Cieľ práce

Vzhľadom na to, že technologický postup výroby parených syrov zahŕňa aj kroky s významným zastúpením mikrobiálnej populácie v konečnom produkte, cieľom práce bolo stanovenie obsahu mliečnych kokov a paličiek vo vzorkách parených syrov, analýza získaných údajov a vyhodnotenie vplyvu technologických operácií na kvalitatívne a kvantitatívne zastúpenie baktérií mliečneho kysnutia v konečnom produkte.

Materiály a metódy

Na stanovenie mliečnych kokov sa používal M17 agar s prídavkom azidu sodného. Kultivácia prebiehala pri teplote 30 °C a aeróbnych podmienkach po dobu 2 - 3 dní. Na stanovenie počtu mliečnych paličiek sa používal Vegitone agar. Kultivácia prebiehala pri teplote 37 °C v prítomnosti 5 % CO_2, 3 dni. Analyzovaných bolo 9 vzoriek parených syrov rôznych druhov, ktoré pochádzali z rôznych oblastí Slovenska a boli vyrobené rôznymi spôsobmi. Súbor vzoriek obsahoval syry

vyrobené ručne, strojovou výrobou, z kravského aj z ovčieho mlieka, z mlieka pasterizovaného aj z nepasterizovaného a niektoré vzorky boli podrobené procesu údenia.

Výsledky a diskusia

V práci sme sledovali vplyvy technologických procesov použitých pri výrobe parených syrov na počet mliečnych kokov a mliečnych paličiek v konečnom produkte. Priemerný počet mliečnych kokov vo vzorkách parených syrov sa pohyboval na úrovni 5,86 ±1,77 log KTJ.g^{-1}. Maximálna hodnota celkových mliečnych kokov bola 8,23 log KTJ.g^{-1} a minimálny počet mliečnych kokov bol nižší ako 3,67 log KTJ.g^{-1}. Mliečne paličky sa vo vzorkách parených syrov vyskytovali v menšom počte. Ich priemerná koncentrácia dosahovala hodnotu 4,53 ±1,41 log KTJ.g^{-1} a pohybovala sa v intervale 2,47 log KTJ.g^{-1} až 7,03 log KTJ.g^{-1}.

Pasterizácia je najbežnejším spôsobom ošetrenia mlieka, pričom jej cieľom je devitalizácia mikroorganizmov. Preto sme sledovali vplyv tepelného ošetrenia mlieka na počty kyslomliečnych baktérií. Z dosiahnutých výsledkov je zrejmé, že pasterizáciou sa redukovali počty kokov a paličiek o 2,44 log KTJ.g^{-1} a 1,72 log KTJ.g^{-1}, v poradí, v porovnaní so syrmi zo surového mlieka.

Tiež sme sledovali vplyv pôvodu mlieka (kravské a ovčie mlieko) na mikrobiálne zastúpenie. Na základe výsledkov možno konštatovať, že rozdiely v počtoch mliečnych kokov ($\Delta N_{O\text{-}K}$ = 0,09 log KTJ.g^{-1}) a mliečnych paličiek ($\Delta N_{O\text{-}K}$ = 0,69 log KTJ.g^{-1}) boli minimálne a pôvod mlieka, ktoré slúži na výrobu syrov, nemá na množstvo baktérií mliečneho kysnutia jednoznačný vplyv.

Spočiatku sa syry vyrábali ručne a hoci sa ručná manipulácia stále uplatňuje, vo väčších syrárskych závodoch ju postupne nahrádza strojová výroba. Hoci nemožno predpokladať, že kyslomliečne baktérie sa do syrov prenášajú z pokožky rúk pracovníkov, počty oboch sledovaných skupín mikroorganizmov boli vyššie pri vzorkách syrov vyrobených ručne. Tento rozdiel činil 0,28 log KTJ.g^{-1} pri mliečnych paličkách a 1,54 log KTJ.g^{-1} pri mliečnych kokoch, v prospech syrov vyrábaných ručne.

Pri výrobe syrov je s obľubou využívaný proces údenia, ktorý dodáva výrobkom charakteristickú vôňu a arómu. Predpokladom pri analýze údených vzoriek bolo, že počty sledovaných mikroorganizmov budú nižšie, nakoľko údenie vplýva nielen na organoleptické vlastnosti produktu, ale má tiež antimikrobiálny účinok. Z výsledkov experimentu vyplýva, že zatiaľ čo počet mliečnych kokov vo vzorkách údených syrov bol nižší o 1,42 log KTJ.g^{-1}, ako vo vzorkách neúdených syrov, v prípade mliečnych paličiek bol rozdiel 1,18 log KTJ.g^{-1} v prospech neúdených syrov.

Záver

Výsledky mikrobiologických analýz parených syrov naznačujú, že spomedzi hodnotených technologických operácií má najväčší vplyv na množstvo baktérií mliečneho kysnutia v konečnom produkte pasterizácia, ktorá ich obsah zásadne znižuje. V porovnaní s tepelným ošetrením mlieka mali pôvod mlieka, spôsob manipulácie a údenie na množstvo mliečnych kokov a paličiek minoritný efekt.

Použitá literatúra

LAHTINEN S.; OUWEHAND A.; SALMINEN S.; VRIGHT A.; CRC Press: New York, **2011**, ISBN 978-1-4398-3677-4.

ŠUŠKOVIČ, J.; KOS B.; PAVUNC A.; HABJANIČ K., MATOŠIC C.; FOOD TECHNOL **2010**, 48, 296-307.

Poďakovanie: Práca bola podporená grantom APVV-15-0006.

VÝSKYT STAFYLOKOKOV A ENTEROKOKOV V PARENÝCH SYROCH

Vrábová, L.*, Mančušková T., Medveďová A.

Ústav potravinárstva a výživy, Oddelenie výživy a hodnotenia kvality potravín, Fakulta chemickej a potravinárskej technológie, Slovenská technická univerzita v Bratislave

e-mail: lvrabova@gmail.com

Úvod

Parené syry majú na Slovensku dlhodobú tradíciu a možno ich považovať za naše syrárske špeciality. Popri modernej výrobe v syrárňach, sa na salašoch aj v súčasnosti zachovávajú prvky tradičnej výroby reprezentované najmä využitím surového kravského alebo ovčieho mlieka a ručným tvarovaním syrov do výslednej podoby. Tieto postupy však môžu predstavovať nebezpečenstvo kontaminácie nežiaducimi mikroorganizmami a môžu byť rizikové z hľadiska hygienickej bezpečnosti konečného produktu. Medzi najbežnejšie mikroorganizmy, ktoré sa v syroch môžu vyskytovať, patria tiež patogénne a potenciálne patogénne baktérie z rodov *Staphyloccocus* a *Enterococcus*.

Zástupcom rodu *Staphylococcus* sa pozornosť venuje najmä z dôvodu, že sú schopní produkovať termostabilné enterotoxíny, a tak sú častými pôvodcami stafylokokovej enterotoxikózy. Bežne sa vyskytujú v mlieku, z ktorého sa následne pripravujú aj parené syry. Ku kontaminácii parených syrov stafylokokmi môže dôjsť aj pri ručnej výrobe syrov, keďže sa prevažne vyskytujú na pokožke a slizniciach ľudí a zvierat (Bhatia a Zahoor, 2007).

Enterokoky sú baktérie vyskytujúce sa v mliečnych výrobkoch ako dôsledok nehygienických podmienok počas spracovania a výroby. Do mlieka sa môžu dostať priamo z výkalov zvierat alebo nepriamo z kontaminovaných vodných zdrojov, dojacieho zariadenia, nástrojov, prostredia, rúk dojičov a ďalších zdrojov. Konzumáciou produktov kontaminovaných enterokokmi môžu vznikať rôzne infekčné ochorenia. Vzhľadom na ich tepelnú odolnosť, dokážu prežiť proces pasterizácie, a pre ich prispôsobivosť rôznym substrátom a široké rastové podmienky sú súčasťou mikrobioty surového aj pasterizovaného mlieka a výrobkov z nich (McAuley a kol., 2012; Giraffa, 2003).

Experimentálna časť

V súvislosti so zabezpečením výroby hygienicky bezchybných a zdravotne neškodných tradičných slovenských syrov bolo predmetom práce analyzovať kvantitatívne a kvalitatívne zastúpenie vybranej hygienicky nežiaducej mikrobioty v parených syroch. Cieľom bolo vyhodnotiť vplyv technologického postupu použitého pri výrobe parených syrov na kvalitatívne a kvantitatívne zastúpenie stafylokokov a enterokokov v analyzovaných vzorkách.

Analyzovaných bolo 11 vzoriek údených a neúdených parených syrov v období od 5.1.2015 do 17.3.2016 pomocou zrieďovacej kultivačnej metódy podľa príslušných STN EN ISO noriem.

Na sledovanie prítomnosti a počtu životaschopných buniek zástupcov rodu *Staphylococcus* a selektívne stanovenie druhu *Staphylococcus aureus* vo vzorkách parených syrov podľa STN EN ISO 6888-1 bol použitý agar podľa Baird-Parkera. Na sledovanie prítomnosti a počtu životaschopných buniek zástupcov buniek rodu *Enterococcus* vo vzorkách parených syrov podľa STN 56 0100 bol použitý agar podľa Stanetz-Bartleyho. Inkubácia prebiehala pri 37 °C, 24-48 h, za

aeróbnych podmienok. Následne sa stanovila denzita sledovaných mikroorganizmov v daných vzorkách.

Výsledky a diskusia

V analyzovaných vzorkách parených syrov bola zistená priemerná hodnota celkových stafylokokov na úrovni 3,46 ±1,09 log KTJ.g^{-1} (v_k = 31,5 %). Maximálna hodnota celkových stafylokokov bola 4,71 log KTJ.g^{-1} a minimálna stanovená hodnota celkových stafylokokov bola menej ako 1,69 log KTJ.g^{-1}. Vo vzorkách parených syrov vyrobených zo surového mlieka boli počty celkových stafylokokov výrazne vyššie (3,75 ±0,96 log KTJ.g^{-1}; v_k = 25,6 %), ako v syroch z pasterizovaného mlieka (2,14 ±0,64 log KTJ.g^{-1}, v_k = 29,9 %).

Priemerná hodnota *S. aureus* dosahovala hodnoty 3,13 ±1,02 log KTJ.g^{-1} (v_k = 32,6 %). Maximálna hodnota *S. aureus* dosahovala hodnotu 4,65 log KTJ.g^{-1}. Minimálna stanovená hodnota *S. aureus* bola opäť menej ako 1,69 KTJ.g^{-1}. V syroch vyrobených z kravského mlieka dosahovali priemerné počty *S.* aureus úroveň 2,68 ±0,70 log KTJ.g^{-1} (v_k = 26,1 %), zatiaľ čo v syroch z ovčieho mlieka bol priemerný počet mierne vyšší, 3,93 ±1,09 log KTJ.g^{-1} (v_k = 27,7 %). Rozdiel priemerných hodnôt *S. aureus* v syroch vyrobených ručne a strojovo bol iba 0,06 log KTJ.g^{-1}. Pri porovnaní syrov, u ktorých bola ďalšia technológia výroby zhodná (pôvod mlieka, tepelné ošetrenie mlieka, údenie), nebol zistený výrazný rozdiel.

Počty enterokokov vo vzorkách syrov sa pohybovali na úrovni 4,62 ±1,16 log KTJ.g^{-1} (v_k = 25,1 %). Ich maximálna koncentrácia bola 5,80 KTJ.g^{-1} a minimálna stanovená hodnota enterokokov bola menej ako 2,97 KTJ.g^{-1}. V údených syroch boli priemerné počty enterokokov 4,49 ±1,43 log KTJ.g^{-1} (v_k = 31,9 %), čo predstavuje len mierne nižší počet ako v syroch, ktoré sa na konci výrobného procesu nepodrobili údeniu 4,66 ±1,15 log KTJ.g^{-1} (v_k = 24,68 %).

Záver

Na základe získaných výsledkov možno skonštatovať, že najdôležitejší vplyv na kvantitatívne zastúpenie stafylokokov, *S. aureus* a enterokokov spomedzi technologických postupov má tepelné ošetrenie mlieka. Pasterizáciou sa zabezpečila ich devitalizácia a znížilo sa tak riziko vzniku alimentárnych ochorení, ktorých pôvodcami sú uvedené mikroorganizmy.

Zoznam použitej literatúry

[1] Bhatia, A.; Zahoor, S. J. Clin. Diagn. Res. **2007**, 3, 188-197.

[2] Giraffa, G. Int. J. Food Microbiol. **2003**, 88, 215-222.

[3] McAuley, C. M.; Gobius K. S.; Britz M. L.; Craven H. M. Int. J. Food Microbiol. **2012**, 154, 162-168.

Poďakovanie: Práca bola podporená grantom APVV-15-0006.

IDENTIFIKÁCIA A CHARAKTERITZÁCIA VYBRANÝCH BAKTERIÁLNYCH KMEŇOV IZOLOVANÝCH Z ČREVNEJ MIKROBIOTY REZISTENTNÝCH VOČI ANTIBIOTIKÁM

Kristína Karlíková, Ing. Kristína Lépesová, doc. Ing. Lucia Birošová, PhD.

Fakulta chemickej a potravinárskej technológie STU v Bratislave

k.karlikovakristina@gmail.com

Črevná mikrobiota pozostáva z obrovského množstva rôznych druhov mikroorganizmov rovnako s prospešným, ako aj s negatívnym vplyvom. Ich kolobeh je neustály, stolicou sa dostávajú do odpadových vôd, odkiaľ sa môžu ďalej šíriť do okolitého prostredia. Faktom je, že ich schopnosť adaptácie sa zvyšuje, a tým aj schopnosť bojovať s nepriaznivými vplyvmi. Takáto adaptácia je čoraz viac markantná v prípade bakteriálnej rezistencie voči antibiotikám. Aj črevná mikrobiota obsahuje rezistentné baktérie, ktoré sa môžu následne dostať do prostredia a šíriť gény rezistencie na citlivé bakteriálne kmene. Týmto môžu prispievať narastaniu a globalizácii tohto problému súčasnej doby.

Cieľom práce bola identifikácia koliformných baktérií a enterokokov, izolovaných zo stolice zdravých ľudí. Následne u týchto kmeňov bola stanovená citlivosť na antibiotiká a schopnosť tvorby biofilmu. Bakteriálne kmene boli izolované zo stolice ôsmich ľudí vo veku od 22 až 37 rokov po kultivácii na diagnostických médiách s prídavkom antibiotika. Identifikácia sa uskutočnila pomocou hmotnostného spektrometra - MALDI-TOF. Citlivosť izolátov bola testovaná na ampicilín, gentamicín, ciprofloxacín, chloramfenikol, tetracyklín a vankomycín kvapkovou metódou na platniach obsahujúcich Mueler-Hinton s obsahom antibiotík o koncentráciách udávajúcich hranice rezistencie podľa EUCAST, CLSI a vyššie. Tvorba biofilmu bola stanovená v mikrotitračných platničkách spektrofotometricky pomocou kryštáľovej violete.

Z diagnosticko-selektívneho agarizovaného média sme izolovali 10 kmeňov koliformných baktérií, pričom 8 kmeňov bolo identifikovaných ako *Escherichia coli,* 2 kmene ako *Enterobacter cloacae.* V prípade enterokokov bola väčšina kmeňov identifikovaná ako *Enterococcus faecium* (16), *Enterococcus durans* (6). Podarilo sa nám však identifikovať aj 3 kmene ako *Staphylococcus warneri* a 2 kmene *Staphylococcus epidermis.* V prípade koliformných baktérií boli kmene rezistentné voči ampicilínu a tetracyklínu, avšak v prípade *Enterobacter cloacae* ide o prirodzenú rezistenciu voči ampicilínu. Na druhej strane u enterokokov prevládali kmene rezistentné voči ampicilínu, avšak zaznamenali sme aj kmene rezistentné voči vankomycínu.

Výsledky naozaj poukazujú na skutočnosť zvýšenej schopnosti odolávania baktérií. Nielenže ide o ich prirodzený kolobeh, ale dnešná spoločnosť napomáha tomuto javu častým užívaním antibiotík, či ich predpisovaním alebo užívaním v ľubovoľných množstvách.

Autori ďakujú STU za finančnú podporu v rámci Grantovej schémy na podporu mladých výskumníkov podľa zmluvy 1618/16.

MONITORING PREVALENCIE REZISTENTNÝCH BAKTÉRIÍ V ČREVNOM TRAKTE ĽUDÍ

Karolína Kislíková, doc. Ing. Lucia Bírošová, PhD., Ing. Kristína Lépesová

Fakulta chemickej a potravinárskej technológie STU v Bratislave

kaja.kislikova@gmail.com

Črevná mikrobiota predstavuje obrovskú komunitu mikroorganizmov pozostávajúcu z vyše 400 rôznych bakteriálnych druhov a je dôležitým ukazovateľom zdravia človeka. Niektoré mikroorganizmy, ktoré bežne osídľujú gastrointestinálny trakt, môžu okrem prospešného účinku na naše trávenie spôsobovať aj rôzne infekcie a ochorenia, ktoré je často nutné liečiť antibiotikami. Mikrobiálna rezistencia voči antibiotikám však predstavuje závažný problém dnešnej doby. Množstvo rezistentných kmeňov každoročne narastá, čo má za následok, že mnoho ľudí umiera na ochorenia, ktoré sú spôsobené práve týmito kmeňmi. Je dôležité poznamenať, že aj zdraví jedinci sú nositeľmi rezistentných baktérií v črevnej mikrobiote odkiaľ sa následne stolicou môžu cez odpadové vody dostať do prostredia. Gény rezistencie pritom mnohé môžu šíriť na citlivé kmene pomocou horizontálneho transferu génov.

Cieľom tejto práce bolo stanoviť pomer koliformných baktérií a enterokokov rezistentných voči antibiotikám v stolici zdravých ľudí. Počet kolóniotvorných jednotiek bol stanovený kultiváciou na selektívnych diagnostických pôdach (Chromocult coliform agar pre koliformy a Slanetz-Bartley pre enterokoky) bez a s prídavkom antibiotík (ampicilín, chloramfenikol, gentamicín, ciprofloxacín, tetracyklín a vankomycín), pričom boli použité koncentrácie zohľadňujúce hranice rezistencie dané podľa EUCAST a CLSI. Vzorky stolice pochádzali od dvadsiatich probandov (10 žien a 10 mužov), ktorých sme rozdelili do dvoch skupín podľa vekovej kategórie 21-30 rokov a 31-40 rokov, a taktiež podľa spôsobu stravovania na vegetariánov a nevegetariánov. U koliformných baktérií sme pozorovali rezistenciu najmä voči ampicilínu a tetracyklínu, avšak u niektorých kmeňov sa môže jednať o prirodzenú rezistenciu. V prípade enterokokov bola väčšina rezistentných voči ampicilínu. Rezistentné baktérie sme nepozorovali vo všetkých vzorkách stolice. Napriek tomu je dôležité si uvedomiť, že aj zdraví ľudia sú rezervoárom génov rezistencie a zle používanie resp. zneužívanie antibiotík prispieva k vzniku a šíreniu rezistencie v prostredí .

Poďakovanie:

Autori ďakujú STU za finančnú podporu v rámci Grantovej schémy na podporu mladých výskumníkov podľa zmluvy 1618/16.

VYUŽITIE BAKTÉRIÍ MLIEČNEHO KYSNUTIA PRI PRÍPRAVE FERMENTOVANÝCH POHÁNKOVÝCH SUBSTRÁTOV

Soltészová F., Matejčeková Z., Liptáková D., Valík Ľ.

Oddelenie výživy a hodnotenia kvality potravín, Ústav potravinárstva a výživy, FCHPT STU, Radlinského 9, 812 37 Bratislava

F.Solteszova@gmail.com

Úvod:

Baktérie mliečneho kysnutia sú v prírode všadeprítomné, zohrávajú dôležitú úlohu vo fermentácií potravín a krmív. Sú to grampozitívne, fakultatívne anaeróbne, acidotolerantné, nespórotvorné, kokovité a paličkovité baktérie. Hlavným produktom nimi fermentovaných využiteľných sacharidov je kyselina mliečna. Patria sem rody *Lactobacillus, Lactococcus, Streptococcus* a iné (Rakická a spol., 2015).

Baktérie mliečneho kysnutia podporujúce optimálne zloženie a účinnosť črevnej mikrobioty s prospešným účinkom na zdravie konzumenta sú označované ako probiotické. Aby boli probiotiká pozitívne pre ľudí, musia byť živé, aktívne a ich koncentrácia v produkte musí byť minimálne 10^6 KTJ/ml počas celej doby skladovania (Hudecová, 2011).

Cereálna fermentácia baktériami mliečneho kysnutia je jedným z najstarších biotechnologických procesov. Z nutričného hľadiska sú zaujímavé náhrady reálnych cereálií – tzv. pseudocereáliami, ktoré môžu spestriť jedálny lístok. Pseudocereálie, ako napríklad pohánka, amarant neobsahujú lepok, preto sú vhodným zdrojom výživy pre celiatikov (Nevoral, 2005).

V práci sme sa venovali fermentácii pohánky, ktorú sme použili ako hlavný substrát pre výrobu vodných a mliečnych fermentovaných kaší. Pohánka je najlepším prírodným zdrojom rutínu. Je ľahko stráviteľná a nutrične bohatá. Pohánka je bezlepkovou obilninou, čo môžu oceniť najmä diabetici a pacienti, pre ktorých je bezlepková diéta životnou nutnosťou (Hon, 2008).

Experimentálna časť:

Kaše použité pre fermentačný pokus boli pripravené z pohánkovej múky (Mlyn Zrno, Šišov). Na prípravu kaší sme použili rôzny pomer pohánkovej múky, sacharózy (2 %), čokoládovej príchute (20 %), mlieka a vody. Prídavok pohánkovej múky bol 9 % v prípade vodnej kaše a 9,6 % v prípade mliečnej kaše. Prídavok pohánkovej múky bol 7,6 % v prípade vodnej čokoládovej kaše a 6,4 % v prípade mliečnej čokoládovej kaše a 10 % v prípade bezlaktózovej kaše.

Každú kašu sme varili pri 100 °C počas 20 minút a v pravidelných intervaloch premiešavali a následne sterilizovali v autokláve pri 121 °C počas 20 minút. Po ochladení sme kaše inokulovali 24 h kultrúrou Fresco (pozostávajúca z *Lactococcus lactis ssp.lactis, L.lactis ssp. cremoris, Streptococus thermophilus*) a po 8 h fermentácie pri 30 °C aj s 24 h kultúrou *Lb. plantarum.* Po fermentácii boli kaše skladované počas 21 dní pri teplote 6 ±1 °C, vzorky na stanovenie počtu mikroorganizmov sa odoberali každých 24 hodín a počas fermentácie každú druhú hodinu. Počet životaschopných laktobacilov v kašiach sme stanovovali použitím desiatkového riedenia na Vegiton MRS agare a počty mikroorganizmov kultúry Fresco na M17 agare. Zaočkované paralelné Petriho misky s laktobacilmi boli inkubované pri 37 ±1 °C (5 % CO_2) počas 48 hodín a kultúra Fresco pri aeróbnych podmienkach počas 24 hodín (30 ±1 °C).

Výsledky a diskusia:

Počty mikroorganizmov boli vyhodnotené pomocou Baranyiho D-modelu (Baranyi a Roberts, 1993), z príslušných rastových čiar boli vypočítané rastové parametre.

Počty kultúry Fresco po 8 h fermentácie dosiahli z počiatočnej hodnoty N_o= 10^5 KTJ/ml koncentrácie N_{end}= 10^8 KTJ/ml vo všetkých kašiach. Rastové rýchlosti kultúry Fresco sa v kašiach pohybovali od 0,4641 do 0,6098 log KTJ/ml/h.

Počas doby skladovania pri teplote (6 ±1) °C sme sledovali aj zmeny v počte *Lb. plantarum*. Najrýchlejší pokles počtu *Lb. plantarum* bol vypočítaný v pohánkovej vodnej kaši s čokoládovou príchuťou (-0,1029 log KTJ/ml.h) a na druhej strane najpomalší pokles bol vypočítaný v pohánkovej mliečnej kaši s čokoládovou príchuťou (-0,0016 log KTJ/ml.h). Počiatočný počet *Lb. plantarum* vo vodnej kaši bol stanovený na 8,49 log KTJ/ml a konečný počet na 7,67 log KTJ/ml, pričom vo vodnej kaši s čokoládovou príchuťou sme zaznamenali nižší počiatočný aj konečný počet *Lb. plantarum* v porovnaní s vodnou kašou bez príchute. Počiatočné počty *Lb. plantarum* v kašiach na mliečnej báze sa pohybovali v rozmedzí od 8,15 do 8,89 log KTJ/ml a konečné počty v rozmedzí od 6,99 do 7,60 log KTJ/ml. Najnižšie počty na konci mikrobiologického hodnotenia sme stanovili vo vzorke pohánkovej mliečnej kaše s čokoládovou príchuťou (6,99 log KTJ/ml). Rast *Lb. plantarum* bol sprevádzaný produkciou kyseliny mliečnej, v dôsledku čoho v prostredí klesala hodnota pH. Najvyššia miera poklesu pH bola vypočítaná u pohánkovej bezlaktózovej kaše.

Okrem mikrobiologického hodnotenia sme vykonali aj senzorické hodnotenie kaší. Senzorické hodnotenie vykonalo 10 hodnotiteľov, ktorí hodnotili profil výrobku stupnicovou metódou, kde 0 znamenala veľmi nepríjemná chuť a 4 veľmi príjemná chuť. Na základe hodnotenia celkovej chutnosti výrobkov možno konštatovať, že hodnotitelia preferovali predovšetkým mliečnu čokoládovú kašu ihneď po skončení fermentácie (8 h) a najmenej vodnú čokoládovú kašu skladovanú 12 dní (výsledky predstavujú priemernú hodnotu určenú 10 hodnotiteľmi).

Záver:

Na základe uvedených výsledkov možno konštatovať, že kmeň *Lb. plantarum* bol schopný udržiavať svoje počty nad hodnotou 10^6 KTJ/ml, potrebnou pre požadovaný probiotický účinok v tráviacom trakte, počas celej doby skladovania pri teplote 6 °C. Z výsledkov ďalej vyplynulo, že pohánka je vhodný substrát na kyslomliečnu fermentáciu a produkty sú prijateľne nielen z mikrobiologického, ale aj senzorického hľadiska.

Poďakovanie:

Autori ďakujú STU za finančnú podporu v rámci Grantovej schémy na podporu mladých výskumníkov podľa zmluvy 1617/16 a agentúre APVV-15-0006.

Použitá literatúra:

Rakická, M. a kol. Vplyv fermentácie baktériami mliečneho kysnutia na chemickú kompozíciu potravín. Chemické Listy, **2015,** vol.109, p. 371–376.
Nevoral, J. Prebiotika, probiotika a synbiotika. In pediatrie pro praxi, **2005,** vol. 2, p. 59-65.
Hudecová, D., Šimkovič, M. **2011**. Mikrobiológia Vydavateľstvo STU 2011, ISBN: 9788022736008.
Hon, Z., Patočka, J. Pohanka jako funkční potravina. Kontakt, **2008,** vol.1, p.229-231.

ZHODNOCENÍ MÍRY KONTAMINACE MYKOTOXINY, PESTICIDY A PYRROLIZIDINOVÝMI ALKALOIDY V BYLINNÝCH ČAJÍCH URČENÝCH PRO KOJENCE A MALÉ DĚTI

Lucie Černá, Petra Slavíková, Milena Stránská, Jana Hajšlová

Ústav analýzy potravin a výživy, Fakulta potravinářské a biochemické technologie, Vysoká škola chemicko-technologická v Praze, Technická 3, 166 28, Praha 6, Česká republika

Lucka.Cerna@seznam.cz

Úvod

Bylinné čaje jsou často konzumovány pro jejich preventivní a léčebné účinky. Složky v nich obsažené mohou mít antioxidační, antikancerogenní, antimikrobiální či protizánětlivé vlastnosti. Dětské čaje s obsahem fenyklu, anýzu, kmínu a máty jsou tradičně podávány při léčbě kojenecké koliky a nadýmání. [1, 2] Se stále rostoucí spotřebou těchto výrobků je čím dál větší pozornost věnována jejich zdravotní nezávadnosti. Mnohé studie prokázaly, že bylinné čaje mohou být kontaminovány mykotoxiny, polycyklickými aromatickými uhlovodíky, těžkými kovy, rezidui pesticidů, pyrrolizidinovými či tropanovými alkaloidy. Tyto látky negativně ovlivňují lidské zdraví. Jejich účinek může být kumulativní, aditivní či synergistický. [3, 4] Zvláště citlivé vůči působení toxických látek jsou malé děti, neboť ještě nemají dostatečně vyvinutý detoxikační systém a oproti dospělým přijímají větší množství potravin na jednotku hmotnosti. [2] Z výše uvedených důvodů by bylinným čajům určeným pro dětskou spotřebu měla být věnována zvýšená pozornost.

Cílem této práce bylo zhodnotit míru kontaminace mykotoxiny, pesticidy a pyrrolizidinovými alkaloidy v bylinných čajích určených pro kojence a malé děti. Mykotoxiny jsou sekundární metabolity produkované toxinogenními kmeny plísní. Mohou mít hepatotoxické, nefrotoxické, imunotoxické, teratogenní či karcinogenní účinky. [5] Pesticidy jsou přípravky na ochranu rostlin proti škůdcům, jež umožňují minimalizovat ztráty v zemědělství, avšak jejich používání může vést k výskytu jejich reziduí v potravinách. Tato rezidua pesticidů mohou způsobovat poruchy reprodukčního systému a vývoje plodu, dále poruchy imunitního systému nebo být příčinou astmatu. [4] Pyrrolizidinové alkaloidy jsou přírodní toxiny některých druhů rostlin rodu *Boraginaceae*, *Asteraceae* a *Fabaceae.* Mají výrazné hepatotoxické účinky, některé z nich jsou navíc karcinogenní. [2]

Experimentální část

V tržní síti České republiky bylo zakoupeno 19 vzorků bylinných čajů určených pro kojence a malé děti. Suché drtě a vodné výluhy těchto čajů byly vyšetřeny na přítomnost 55 mykotoxinů, 10 pyrrolizidinových alkaloidů a 360 reziduí pesticidů. Analyty byly ze vzorků extrahovány s využitím modifikované metody QuEChERS, jejíž princip spočívá v extrakci okyselenou vodou a acetonitrilem a následným vysolením analytů pomocí chloridu sodného a síranu hořečnatého do organické fáze. Tím současně dojde k separaci analytů od polárních interferujících látek pocházejících z matrice. Acetonitrilová fáze byla přečištěna sorbentem Bondesil C18 a mikrofiltrací.

Analyty byly separovány pomocí ultra-účinné kapalinové chromatografie. K detekci mykotoxinů a pyrrolizidinových alkaloidů byl použit vysokorozlišovací tandemový hmotnostní spektrometr s kombinací hmotnostních analyzátorů typu kvadrupól a orbitrap. Rezidua pesticidů

byla detekována s využitím tandemového hmotnostního spektrometru typu trojitý kvadrupól. Ionizace analytů byla v obou případech provedena elektrosprejem v positivním a negativním módu.

Výsledky a diskuse

V suchých drtích dětských čajů bylo detekováno 7 mykotoxinů a 23 reziduí pesticidů. Z mykotoxinů byl v analyzovaných vzorcích obsažen alternariol, alternariol-methylether, enniatin B, enniatin B_1, enniatin A, enniatin A_1 a mykofenolová kyselina. Nejčastěji detekovaným mykotoxinem byl alternariol. Tento mykotoxin byl přítomný v 15 vzorcích suchých drtí (79 %) na koncentračních hladinách od 62 do 685 µg/kg. Z pesticidů byl nejčastěji detekován boscalid, jenž byl nalezen v 8 vzorcích (42 %) v rozmezí 15 až 305 µg/kg. V žádném vzorku dětského čaje nebyly detekovány pyrrolizidinové alkaloidy. Nejvyšší souhrnný obsah stanovovaných kontaminantů byl zaznamenán v Dětské čajové směsi od výrobce Megafyt. V tomto čaji bylo obsaženo 5 mykotoxinů a 1 reziduum pesticidu o celkové koncentraci 1 339 µg/kg.

Dle předpokladu přešly do vodného výluhu pouze některé látky a na nižších koncentračních hladinách. Oproti 30 kontaminantům obsaženým v suchých drtích dětských čajů byly v nálevech detekovány pouze 4 analyty (mykofenolová kyselina, acetamiprid, difenokonazol a thiakloprid).

Závěr

Celkem 19 dětských čajů zakoupených v tržní síti České republiky bylo vyšetřeno na přítomnost 425 kontaminujících látek. V čajích bylo detekováno 30 kontaminantů, z toho 23 reziduí pesticidů a 7 mykotoxinů. Rezidua pesticidů byla zaznamenána na koncentračních hladinách mezi 10 a 335 µg/kg. V případě 7 vzorků dětských čajů byly překročeny maximální limity reziduí stanovené Nařízením Evropského parlamentu a Rady č. 396/2005. [6] Nálezy mykotoxinů se pohybovaly v rozmezí 12 až 770 µg/kg. Žádný z detekovaných mykotoxinů není legislativně regulován.

Literatura

[1] Salgueiro, L.; Martins, A. P.; Correia, H. Flavour Fragr. **2010**, 25, 253-271.

[2] Mädge, I.; Cramer, L.; Rahaus, I.; Jerz, G.; Winterhalter, P.; Beuerle, T. Food Chem. **2015**,187, 49-498.

[3] Li, X.; Zhang, Z.; Li, P.; Zhang, Q.; Zhang, W.; Ding, X. Food Res. Int. **2013**, 53, 649-658.

[4] Tripathy, V.; Basak, B. B.; Varghese, T. S.; Saha, A. Phytochem. Lett. **2015**, 14, 67-78.

[5] Zain, M. E. J. Saudi Chem. Soc. **2011**, 15, 129-144.

[6] NAŘÍZENÍ EVROPSKÉHO PARLAMENTU A RADY (ES) C. 396/2005 ze dne 23. února 2005 o maximálních limitech reziduí pesticidů v potravinách a krmivech rostlinného a živočišného původu a na jejich povrchu a o změně směrnice Rady 91/414/EHS. Úřední věstník Evropské unie, L 70/1.

Využití metabolomického fingerprintingu pro autentikaci potravin s deklarovaným obsahem brusnice brusinky (*Vaccinium vitis-idaea* L.)

Bc. Petra Nenáhlová, Ing. Kamila Hůrková, Doc. Ing.

Milena Stránská, Ph.D., Prof. Ing. Jana Hajšlová, CSc.

Vysoká škola chemicko-technologická v Praze, Fakulta potravinářské a biochemické technologie, Ústav analýzy potravin a výživy

petra.nenahlova@seznam.cz

Úvod

Současně řešeným problémem v oblasti falšování potravin je úmyslná i neúmyslná záměna plodů brusnice brusinky (*Vaccinium vitis-idaea* L.) levnějšími plody klikvy velkoplodé (*Vaccinium macrocarpon* L.). Falšováním jsou postiženy jak výrobky jedno druhové, tedy sušené plody či kompoty, tak výrobky více druhové, mezi které lze zařadit ovocné müsli tyčinky, masové paštiky s brusinkovým podílem či brusinkové nápoje, čaje a další. V obou těchto kategoriích výrobků s deklarovaným obsahem brusnice brusinky lze předpokládat přítomnost klikvy velkoplodé. Z tohoto důvodu je třeba vyvíjet metody, které by pomohly tento druh falšování odhalovat.

Aplikací metody metabolomického fingerprintingu jsou nalézány markery typické pro plody zmíněných rostlin, což umožňuje odhalit případnou záměnu brusinky za klikvu ve výrobcích s deklarovaným obsahem brusinky. K tomuto účelu je využívána ultra-vysoce účinná kapalinová chromatografie s vysokorozlišovací tandemovou hmotnostní spektrometrií (U-HPLC-HRMS/MS) s následným chemometrickým zpracováním naměřených dat.

Experimentální část

Hlavním cílem tohoto projektu bylo nalézt charakteristické markery čerstvých a technologicky zpracovaných plodů brusnice brusinky (*Vaccinium vitis-idaea* L.) a klikvy velkoplodé (*Vaccinium macrocarpon* L.), pomocí kterých by bylo možné odhalit případné falšování brusinky klikvou. Pro tento účel byla provedena necílová analýza (metabolomický fingerprinting) polárního methanolového extraktu plodů obou rostlin s využitím metody U-HPLC-HRMS/MS. Necílové analýze bylo podrobeno celkem 44 vzorků, z toho 15 vzorků mražené brusnice, 10 vzorků mražené klikvy, 3 vzorky sušené brusnice a 16 vzorků sušené klikvy. Analytická platforma využitá k analýze byla kapalinový chromatograf U-HPLC DionexUltiMate 3000 ve spojení s hmotnostně spektrometrickým detektorem typu QTOF (TripleTOF^{TM} 6600). Separace analytů probíhala na analytické koloně ACQUITY UPLC BEH C18 (2,1 mm × 100 mm; 1,7 μm) a jako mobilní fáze byl použit (A) 5mM mravenčnan amonný ve vodě, (B) 5 mM mravenčnan amonný v methanolu.

Získaná data byla zpracovávána chemometrickou multivariační analýzou, tedy metodou PCA a PLS-DA v programech MarkerView a SIMCA. Identifikace potenciálních markerů na základě shody teoretických a naměřených MS/MS fragmentů probíhala v programu PeakView s následným vyhledáváním v chemických databázích, jako je ChemSpider nebo Metlin.

Dalším krokem bylo využití nalezených markerů pro posouzení autenticity použitých plodů v 11 výrobcích s deklarovaným obsahem brusnice brusinky. Jednalo se o vzorky masových paštik s brusinkami, ovocných čajů, balených sušených plodů, brusnicových omáček, sterilované

brusinkové přílohy, brusinkovo-jablečného nápoje, kvašeného sladového nápoje s příchutí brusinka, müsli tyčinek a zapékaného snídaňového müsli s brusinkami.

Na základě přítomnosti a úrovně intenzity sledovaných markerů bylo určeno, zda byly pro výrobu potraviny použity plody brusnice brusinky nebo klikvy velkoplodé.

Výsledky a diskuze

Metoda U-HPLC-HRMS/MS s následnou chemometrickou multivariační analýzou dat se ukázala jako vhodná pro zamýšlený účel, jelikož jejím využitím došlo k účinné separaci a rozřazení vzorků do skupin jak podle botanického původu, tak podle technologického zpracování. V rámci určení pravděpodobnosti, s jakou bude potenciální nový neznámý vzorek správně zařazen do již existující odpovídající skupiny, byly v programu SIMCA vytvořeny statistické modely, které dosáhly rozpoznávací a predikční schopnosti 100 %. Toto rozdělení vzorků do skupin umožnilo nalézt a identifikovat látky charakteristické jen pro danou skupinu vzorků a dále je využít v následném procesu autentikace.

Jako markery pro brusnici brusinky byly nalezeny a identifikovány katechin, prokyanidin B a 1-O-feruloylglukóza. Pro klikvu velkoplodou byly nalezeny a identifikovány markery jako myricetin-3-arabinosid myricetin-3-glukosid, syringetin-3-glukosid a peonidin-3-arabinosid a peonidin-3-glukosid.

Výše uvedené markery byly využity ke zhodnocení autenticity použitého ovoce v 11 výrobcích. Pouze v pěti případech bylo možné bez pochyb určit druh použitého ovoce. V jednom z těchto pěti případů, konkrétně ve sterilované brusinkové příloze, byla ve výrobku prokázána přítomnost brusnice brusinky, v ostatních čtyřech vzorcích, kterými bylo snídaňové zapékané müsli, müsli tyčinka, balené sušené plody a brusinkovo-jablečný nápoj, byla zjištěna přítomnost plodů klikvy velkoplodé. V šesti vzorcích z analyzovaného souboru nebylo možné identifikovat použitý druh ovoce, neboť nebyl získán reprezentativní vzorek použitého ovoce nebo sledované ovoce bylo ve směsi s podobnými druhy (maliny, borůvky, černý rybíz atd.), ke kterým nebyly k dispozici fingerprinty.

Závěr

Metodou metabolomického fingerprintingu s využitím metody ultra-vysoce účinné kapalinové chromatografie s vysokorozlišovací tandemovou hmotnostní spektrometrií (U-HPLC-HRMS/MS) a následnou chemometrickou multivariační analýzou dat byly úspěšně nalezeny a identifikovány charakteristické markery polárního extraktu plodů brusnice brusinky a klikvy velkoplodé, pomocí kterých byly autentikovány potraviny s deklarovaným obsahem brusnice brusinky, kdy ze souboru 11 vzorků podrobených autentikaci byla přítomnost plodů brusnice brusinky detekována pouze v jednom z nich.

Identifikovanými markery byly ve většině případů fenolické látky. Glykosidy peonidinů, myricetinu a syringetinu pro klikvu velkoplodou a katechin, 1-O-feruoylglukóza a prokyanidin B pro brusnici brusinku.

V následujících experimentech bude naším cílem zahrnout do metabolomického fingerprintingu větší počet vzorků čerstvých plodů z důvodu postižení variability mezi jednotlivými odrůdami. Stejně se zaměříme na vzorky různě technologicky zpracované za účelem nalezení a identifikace nových markerů brusinky a klikvy a ověření stability při technologickém zpracování markerů dosud nalezených.

CHARAKTERIZACE SILYMARINOVÉHO KOMPLEXU PRO HODNOCENÍ DOPLŇKŮ STRAVY POMOCÍ VYSOKOROZLIŠOVACÍ HMOTNOSTNÍ SPEKTROMETRIE

Veronika Palůchová, Marie Fenclová, Jana Hajšlová

Vysoká škola chemicko-technologická v Praze,
Technická 3, 166 28 Praha 6-Dejvice

veronikapaluchova@seznam.cz

Úvod

V posledních letech výrazně stoupá popularita doplňků stravy na bázi rostlinných extraktů, mezi velmi žádané patří extrakty ostrpestřce mariánského (*Silybum marianum*) [1, 2]. Biologicky aktivní složkou izolovanou z této rostliny je silymarinový komplex, spojovaný s řadou pozitivních účinků, především hepatoprotektivních a antioxidačních [3]. Silymarin je komplex celé řady dílčích složek, především flavonolignanů, (zejména silibinin, silychristin, silydianin, isosilybin a 2,3-dehydrosilybin) a flavonoidů (taxifolin). Jednou z majoritních a zároveň nejúčinnějších složek silymarinu je silybin, který je tvořen, stejně jako silychristin a isosilybin, směsí diastereoisomerů [4, 5]. Pro zjednodušení bývá obsah těchto látek v doplňcích stravy vyjadřován jako obsah ´celkového silymarinu´ a chybí tak informace o zastoupení jednotlivých složek, které se při tom liší svými biologickými účinky a jejich poměr ve směsi tedy může mít vliv na celkovou účinnost ostropestřcového extraktu.

Cílem této práce bylo charakterizovat silymarinový komplex a získat přesnější informace o počtu izomerních forem a kvantitativním zastoupení jednotlivých složek. Získané poznatky lze následně aplikovat při analýze doplňků stravy, které tak bude možné porovnat nejen na základě celkového obsahu silymarinu, ale spektra jednotlivých přítomných složek. Pro separaci a detekci jednotlivých izomerních forem flavonolignanů byla využita unikátní technika ultra-účinné kapalinové chromatografie s vysokorozlišovacím hmotnostním spektrometrem s analyzátorem typu QTOF ve spojení s iontovou mobilitou (IM) a pro kvantifikaci hlavních složek silymarinového komplexu pak byla aplikována citlivější technika ultra-účinné kapalinové chromatografie s vysokorozlišovacím hmotnostním spektrometrem s analyzátorem typu Q-Orbitrap.

Experimentální část

Pro realizaci experimentů byly využity dvě různé instrumentální techniky, a to (i) ultra-účinná kapalinová chromatografie ve spojení s vysokorozlišovací hmotnostní spektrometrií typu QTOF s iontovou mobilitou typu DTIM (UHPLC-IM-QTOF 6560, Agilent Technologies) a (ii) ultra-účinná kapalinová chromatografie ve spojení s vysokorozlišovací hmotnostní spektrometrií typu QOrbitrap (UHPLC-Q-Exactive Plus^{TM}, Thermo Scientific).

Chromatografická separace analytů probíhala v obou případech za stejných podmínek, a to na koloně Accucore^{TM} aQ (150 × 2,1 mm, 2,6 µm; Thermo Scientific) pomocí systému mobilních fází (A) H2O : MeOH (98:2) s 10mM octanem amonným a 0,2% HCOOH a (B) MeOH : H2O (98:2) s 10mM octanem amonným a 0,2% HCOOH s gradientovou elucí. Doba analýzy jednoho vzorku byla 16 min. Všechny analyty byly detekovány po ionizaci elektrosprejem v negativním módu jako ionty $[M-H]^-$.

Jako modelový vzorek pro charakterizaci silymarinového komplexu byl použit práškový extrakt ostropestřce mariánského s deklarovaným obsahem silymarinu 42,6 % (Sigma Aldrich; obsah jednotlivých složek blíže nespecifikován). Standardy jednotlivých flavonolignanů (silychristin A/B, silydianin, silybin A/B, 2,3-*cis*-silybin B, isosilybin A/B, 2,3-dehydrosilybin A/B) a flavonoidu taxifolinu o čistitě 95 % byly dodány partnerským pracovištěm 1. LF UK v Praze. Všechny tyto standardy i práškový extrakt byly připraveny rozpuštěním v ethanolu a ředěny na potřebné koncentrace.

Výsledky a diskuze

Jelikož všechny zájmové flavonolignany silymarinového komplexu mají stejný sumární vzorec, respektive stejné elementární složení a prakticky shodné MS spektrum, často i velmi podobnou retenci na chromatografické koloně, nelze je pomocí běžných technik kapalinové chromatografie a hmotnostní spektrometrie vždy efektivně separovat. Z toho důvodu byla pro jejich separaci využita instrumentální technika s iontovou mobilitou, která představuje třetí dimenzi separace iontů (na základě prostorové velkosti molekul) a je ideální právě pro separaci izomerů. Touto technikou byly tedy vyšetřeny standardy jednotlivých složek silymarinu a byl určen počet přítomných izomerů. V případě taxifolinu a 2,3-*cis*-silybinu B nebyla dle očekávání detekována žádná izomerní forma. V případě 2,3-dehydrosilybinu A/B byla očekávána přítomnost dvou izomerů, detekována však byla pouze jedna forma (pravděpodobně nedochází k separaci izomerů ani v iontové mobilitě). Pro silychristin A/B byly detekovány minimálně 3 izomery, kromě silychristinu A a B je zde pravděpodobně přítomen i isosilychristin. Pro silydianin byly detekovány dvě izomerní formy, ačkoliv přítomnost izomeru zde očekávána nebyla. U silybinu A/B byly dle předpokladu detekovány dva izomery, u isosilybinu A/B pak pouze jeden. Při porovnání modelového ostropestřcového extraktu a standardů jednotlivých složek byla v extraktu zjištěna přítomnost ještě dalšího flavonolignanu, prozatím neidentifikovaného.

Pro jednotlivé složky silymarinu, které bylo možné chromatograficky separovat, byla poté provedena jejich kvantifikace v ostropestřcovém extraktu technikou (UHPLC-Q-Exactive Plus™, Thermo Scientific). Majoritní složku silymarinu tvořila směs silybinu A a B, zastímco minoritní složkou byl taxifolin, což odpovídá údajům v literatuře.

Závěr

Díky unikátní instrumentální technice byla provedena charakterizace silymarinového komplexu v modelovém vzorku ostropestřcového extraktu. Kromě určení celkového počtu izomerů bylo u hlavních složek komplexu stanoveno i jejich kvantitativní zastoupení ve směsi. Takto charakterizovaný extrakt bude nyní možné využít jako „standard“ pro kvantifikaci silymarinu a jeho složek v reálných vzorcích doplňků stravy.

Literatura

[1] Vepříková, Z.; Zachariášová, M.; Džuman, Z.;et al. Mycotoxins in plant-based dietary supplements: hidden health risk for consumers. *J. Agric. Food Chem.* **2015**, *63*, 6633–6643.
[2] Gažák, R.; Walterová, D.; Křen, V. Silybin and silymarin - new and emerging applications in medicine. *Curr. Med. Chem.* **2007**, *14*, 315–338.
[3] Pradham, S.; Girish, C. Hepatoprotective herbal drug, silymarin from experimental pharmacology to clinical medicine. *Indian J. Med. Res.* **2006**, *124*, 491–504.
[4] Hong, L.; Zhenxia, D.; Qipeng, Y. A novel rapid method for simultaneous determination of eight active compounds in silymarin using a reverse-phase UPLC-UV detector. *J. Chromatogr., B* **2009**,*877*, 4159–4163.
[5] Crocenzi, F. A.; Sáchez, E. J.; Pellegrino, J. M.; et al. Beneficial effects of silymarin on estrogen-induced cholestasis in the rat: a study in vivo and in isolated hepatocyte couplets. *Hepatology* **2001**, *34*(2), 329–339.

Zoznam autorov

Moncoľ, J., 55
Šalitroš, I., 55

A
Ábel, M., 87
Addová, M., 423
Almáši, M., 49
Alžbeta, M., 325
Andraščíková, M., 29
Andrejkovicsová, K., 393
Andrušková, V., 421
Antálková, V., 329
Artzová, P., 373
Aulitisová, K., 431

B
Bača, L., 93, 99
Báčová, K., 455
Baďurová, B., 85
Bajnóciová, L., 135
Bakaráč, P., 381
Barabas, S., 292
Barbieriková, Z., 224
Bašistová, S., 243
Benžová, P., 389
Beránková, M., 265, 267, 271
Berkeš, D., 411
Bezaková, J., 119
Birbičová, S., 267
Bírošová, L., 467
Birošová, L., 466
Blaško, J., 40, 42, 45
Blaškovičová, J., 7
Blažek, P., 351
Blšáková, A., 139
Bodík, I., 187, 189, 447
Bodišová, J., 71
Bodnár, M., 391
Bogárová, E., 79
Boloz, M., 380
Bonková, I., 126
Brandeburová, P., 453
Breier, A., 121
BRENKUSOVÁ, A., 181
Brezová, V., 224
Brezovan, M., 57
Brokešová, E., 31
Bronďošová, I., 239
Bujdoš, M., 126
Burčová, Z., 269

C
Čacho, F., 14
Cagáňová, M., 271
Cao Thanh Hong, N., 191
Čarný, T., 403
Čeriová, J., 159
Černá, L., 470
Čerňanský, S., 197
Čertík, M., 210, 211
Červenčík, K., 461
Chávez Fuentes, J., 193
Chludilová, M., 229
Chupáčová, N., 155
Čierna, M., 73
Cinková, K., 9
Čizmazia, O., 379
Čokrtová, K., 36

D
Daňhel, A., 10

Darvasiová, I., 222
Demkovičová, E., 123
Derco, J., 195
Dercová, K., 133
Dikošová, L., 407
Dobrovodský, D., 10
Dolejš, I., 203, 358
Drtil, M., 191
Drtilová, T., 135
DUBEŇOVÁ, B., 181
Dudová, Z., 3
Dulanská, ., 18
Dulanská, S., 20
Dzidová, M., 308

F
Fašková, A., 65
Fašková, L., 69
Ferency, V., 42
Fojt, J., 25
Franke, L., 208
Furdíková, K., 135

G
Gábrišová , Ľ., 40
Gabrišová, Ľ., 42, 45
Gajdoš, M., 144
Gajdoš, P., 211
Gál, L., 345
Gál, M., 71, 73, 75, 77, 83
Galádová, H., 301
Galanda, D., 199
Galbavá, P., 40, 45
Galbava, P., 42
Galusek, D., 101
Galusková, D., 101
Gašparovičová , D., 433
Gašparovičová, D., 431
Gavlasová, D., 251
Gazdová, K., 81
Gemeiner, P., 351
Godány, A., 297
Gorejová, R., 228
Grenčíková, A., 453
Guzyová, M., 121
György, A., 235
Györiová, R., 325
Gyuranová, D., 203

H
Habániková, S., 5
Haberová, K., 333, 337
Hablovičová, B., 95
Hajdu, F., 163
Hájek, M., 215
Hájeková, E., 389, 393, 396, 398
Halászová, N., 315
Hamárová, A., 51
Hambalko, J., 211
Haniková, D., 59
Hanulová, L., 374
Ház, A., 335
Hegedus, M., 50
Híveš, J., 69, 81
Hlaváč, R., 61
Hodúrová, B., 173
Hojerová, J., 259, 261, 263, 265, 267, 271
Horáková, I., 451
Horňáček, M., 385
Horňák, M., 375
Horváth, B., 419, 429
Horváthová, H., 133
Horváthová, J., 117
Hovancová, J., 218
Hreusová, M., 425
Hricko, J., 253
Hroboňová, K., 31
Hromníková, H., 177
Hrončeková, Š., 205
Hronec, M., 427
Hronec, R., 378
Hronská , H., 207
Hronská, H., 141
Hrouzková, S., 29, 33, 34
Hrubý, P., 91
Huerta-Angeles, G., 107
Hushegyi, A., 139
Hussein, T., 387

Hutňan, M., 193

I
Ivanová, L., 187, 189, 447

J
Jambor, B., 396, 398
Janíček, M., 93
Jantová, S., 124, 249
Jastřembská, K., 277
Jelínková, L., 307
Ježek, S., 439
Ježíková, Z., 144
Josková, H., 3
Juráková, J., 55
Jurinová, I., 462

K
Kačmárová, A., 290
Kaliňák, M., 16
Kamenická, B., 185
Karlíková, K., 466
Karovičová, J., 243
Kazimírová, V., 142
Király, N., 49
Kislíková, K., 467
Klempová, T., 210
Kliman, V., 175
Klouda, J., 5
Kočibálová, Z., 121
Kocík, J., 215
Kohútová, M., 153
Kolarič, L., 245
Kolečkářová, T., 38
Koňuchová, M., 319
Kopčík, M., 16
Korcová, J., 109
Kostelka, R., 287
Kotala, T., 215
Kotek, J., 67
Kováč, D., 175
Kožíková, J., 304
Kožíšek, J., 109
Krahulcová, M., 265
Kráľová, V., 29
Kränková, B., 12
Krasňan, V., 205
Kratošová, G., 443
Krejčová, A., 185
Kreps, F., 269
Krištofovičová, B., 349
Kubiňáková, E., 69, 81
Kubinec , R., 40
Kubinec, R., 45
Kučera, L., 427
Kuchtová, V., 245
Kukla, J., 377
Kulan, M., 327
Kupkovičová, V., 433
Kuráňová, D., 151
Kuruc, J., 199
Kvaková, K., 107
Květoň, F., 139
Kyselicová, A., 419

L
Labuda, J., 7
Laco, A., 297
Lancíková, V., 243
Landová, P., 441
Laštúvková, M., 353
Lauková, M., 243, 247
Lefflerová, P., 345
Lehotová, V., 323
Lépesová , K., 467
Lépesová, K., 466
Lhoták, P., 404
Lipjanska, L., 269
Lipová, D., 337
Liptáková, D., 317, 319, 468
Lisý, A., 363
Lušpai, K., 224

M
Machyňák, Ľ., 14
Machyňáková, A., 31
Mackuľak, T., 453
Majová, V., 147, 149, 161
Mančušková, T., 321, 462, 464

Marenčáková, E., 169
Markošová, K., 137, 142
Marková, D., 95
Markus, J., 411
Márová, I., 208
Maťaťa, M., 301
Matejčeková, Z., 317, 468
Matejová, M., 247
Mátel, Ľ., 18
Matuška, A., 128
Maxa, D., 387
Medveďová, A., 321, 323, 462, 464
Melegová, L., 267
Melníková, E., 83
Mičíková, M., 167
Miglierini, M., 126, 231
Miklošková, H., 241
Miklovičová, D., 343
Mikolajová, M., 239
Mikula, M., 349
Mikušínec, S., 101
Minarovičová, L., 245, 247
Minichová, B., 111
Miura, K., 341
Molnárová, M., 319
Moncoľ, J., 59
Monoková, M., 133
Moravčík, R., 117
Mošovská, S., 315, 461
Múčka, A., 167

N
Nečasová, K., 215
Nemčeková, K., 7
Nenáhlová, P., 472
Neogrády, P., 226
Nosaľová, J., 147
Nováková, L., 445
Nowicka, A., 101

O
Olejníková, P., 144, 359
Ondrigová, K., 149
Oravec, M., 341
Orlovská, M., 93

P
Pachovská, M., 347
Palacka, D., 33
Palguta, M., 193
Palůchová, V., 474
Panák, B., 106
Parciova, S., 335
Pašteka, L., 231
Pastorek, R., 398
Pavilek, B., 113
Peller, A., 393
Peráčková , Z., 263
Peráčková, Z., 261
Petercová, S., 18
Plekancová, M., 187
Pokorná, E., 141
Polák, F., 197
Polozsányi, Z., 299
Prešinský, P., 283
Pribišová, M., 157
Puchoňová, M., 53
Puhová, Z., 409

R
Rákošová, V., 99
Ramajová, H., 161
Rebroš, M., 137, 142, 203, 205, 358
Reháková, M., 335, 343
Reis, R., 119
Repková, L., 237
Rosenbergová, Z., 137
Rosskopfová, O., 51
Rusina, M., 179
Rusková, R., 279
Ružička, P., 197

S
Šalitroš, I., 59
Sálusová, I., 9
Schmidt, Š., 269
Schwarzová-Pecková, K., 5
Sebechlebská, T., 226
Šebesta, M., 443

Šelešovská, R., 12
Setnická, T., 173
Šilhánková, L., 449
Šilhárová , D., 207
Silliková, V., 20
Šimkovič, M., 301
Šipošová, P., 321
Šišoláková, I., 218
Siváková, V., 433
Skalová, S., 365
Slavík, P., 404
Šokyová, P., 435
Soltészová, F., 468
Soták, T., 421, 423, 425, 427
Špacírová, Z., 359
Špánik, I., 135
Spodniaková, S., 317
Štadániová, R., 405
Staruch, J., 171
Štefanko, D., 279
Štefucová, N., 261
Štekláč, M., 220
Štiblariková, M., 413
Stojkovičová, D., 333, 343
Štolcová, M., 435
Štrbová, R., 75
Stredanská, T., 357
Strižincová, P., 157
Šturdíková, M., 153
Suková, P., 27
Šulcová, P., 95
Šulgan, B., 285
Sulová, Z., 121
Šurab, P., 105
Suranová, A., 33
Šusteková, V., 97
Švorc, Ľ., 9
Szabóová, Ž., 40, 42, 45
Szabová, P., 447
Szarka, A., 34
Szolcsányi, P., 111

T
Tarus, V., 404
Tatarová, D., 199
Tholtová, A., 224
Tkáč, J., 139
Tkáčová, J., 210
Todorchevska, L., 259
Tomastová, P., 263
Tormová, P., 429
Trebuľová, L., 358
Trinkovičová, T., 123
Trubianska, H., 385
Tumová, Š., 257
Turková, D., 34
Tušeková, A., 417

U
Ujová, L., 189
Urgelová, K., 323
Urík, M., 443
Utekalová, K., 249
Uttl, L., 273

V
Vaisová, J., 53
Vajová, I., 339
Valent, I., 226
Valigura, D., 53
Valík, Ľ., 317, 327, 329, 468
Valocková, D., 431
Varečka, Ľ., 301
Vašíčková, S., 361
Vavra, I., 443
Vávrová„ M., 27
Vávrová, M., 441
Végh, D., 109
Véghová, L., 281
Velebný, V., 107
Veselý, M., 368
Vicián, M., 119
Víglaš, J., 306
Víglaský, V., 123
Vlk, J., 400
Voglová, K., 119
Vojtko, A., 443
Vongrej, J., 210

Vrabeľ, M., 195
Vrábová, L., 464
Vranková, K., 461
Vrtíková, Z., 310
Vyšehradská, L., 124

W
Weidlich, T., 185, 445
Wetterová, A., 77
Wikarská, M., 208

Z
Žabka, D., 451
Zelenayová, B., 14
Zeman , M., 117
Zeman, M., 119, 411
Zemanová, M., 87
Zichová, S., 33
Zríni, M., 95