

SLOVENSKÁ TECHNICKÁ UNIVERZITA V BRATISLAVE

Fakulta chemickej a potravinárskej technológie

# Chémia a technológie pre život

19. celoslovenská študentská vedecká konferencia

s medzinárodnou účasťou



Bratislava, 9. 11. 2017

ISBN 978-80-89579-77-2

EAN 9788089579772



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

© Fakulta chemickej a potravinárskej technológie

Slovenská technická univerzita v Bratislave

Vydala: Slovenská chemická knižnica

Náklad 300 CD, počet strán 422, rok vydania 2017

Forma: recenzovaný zborník na CD

Editori: doc. Ing. Monika Bakošová PhD., Ing. Michal Horňáček, PhD., Ing. Juraj Oravec, PhD.

ISBN 978-80-89597-77-2

EAN 9788089597772





19. 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*

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. Peter Rapta, DrSc.

prof. Ing. Ľubomír Valík, PhD.

prof. RNDr. Ľudovít Varečka, DrSc.

doc. Ing. Katarína Vizárová, PhD.

doc. Ing. Monika Zatrochová, PhD.



**Organizačný výbor:**

Ing. Michal Horňáček, PhD., *predseda*; ropa, palivá a petrochémia

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. Marek Fronc, PhD., fyzikálna chémia a chemická fyzika

Ing. Ivana Gáľisová, technológie polymérnych materiálov

Ing. Anna Grenčíková, technológie ochrany ŽP a environmentalistika

Ing. Katarína Haberová, polygrafia a aplikovaná fotochémia

Ing. Zora Hajdúchová, PhD., anorganické materiály

Ing. Martin Kalúz, PhD.

Ing. Veronika Kazimírová, biochemická technológia

Ing. Svetlana Kryštofová, PhD., biochémia a mikrobiológia

Ing. Emília Kubiňáková, anorganická technológia

Ing. Martina Kuperová, PhD., ekonomika a manažment

Ing. Veronika Májová, drevo, celulóza a papier

Ing. Silvia Mošovská, PhD., výživa a hodnotenie kvality potravín

Ing. Juraj Oravec, PhD.

Ing. Tomáš Soták, PhD., organická technológia, ropa a petrochémia

Ing. Petra Szabová, environmentálne inžinierstvo

doc. Ing. Peter Szolcsanyi, PhD., organická chémia

Ing. Ivan Šalitraš, PhD., anorganická chémia

Ing. Veronika Uríčková, PhD., analytická chémia

Ing. Anna Vasičkaninová, PhD., riadenie procesov



**Recenzenti:**

Ing. Michal Horňáček, PhD.

doc. Ing. Pavel Ačai, CSc.

RNDr. Jana Blaškovičová, PhD.

Ing. Patrik Body

Ing. Marek Fronc, PhD.

Ing. Anna Grenčíková

Ing. Katarína Haberová

Ing. Zora Hajdúchová, PhD.

Ing. Veronika Kazimírová

Ing. Svetlana Kryštofová, PhD.

Ing. Emília Kubiňáková

Ing. Martina Kuperová, PhD.

Ing. Veronika Májová

Ing. Silvia Mošovská, PhD.

Ing. Tomáš Soták, PhD.

Ing. Petra Szabová

doc. Ing. Peter Szolcsanyi, PhD.

Ing. Ivan Šalitraš, PhD.

Ing. Veronika Uríčková, PhD.

Ing. Anna Vasičkaninová, PhD.



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

**Sekcie:**

1. Analytická chémia
2. Analytické separačné metódy
3. Anorganická chémia
4. Anorganické materiály a povrchové úpravy
5. Anorganické technológie
6. Biochémia a mikrobiológia
7. Biotechnológia
8. Dokumenty a objekty dedičstva
9. Drevo, celulóza a papier
10. Ekonomika a manažment
11. Environmentálne inžinierstvo
12. Fermentačné technológie
13. Fyzikálna chémia
14. Chemické a biochemické inžinierstvo
15. Mikrobiologické aspekty v potravinárstve
16. Organická chémia
17. Potravinárska chémia a technológia
18. Riadenie procesov
19. Ropa, palivá a petrochémia
20. Technológia organických látok
21. Technológie ochrany životného prostredia a environmentalistika
22. Tlačové technológie
23. Výživové aspekty potravín a hodnotenie rizika

# Obsah

## Analytická chémia

DISOCIAČNÍ KONSTANTY LÉČIVA ELTROMBOPAGU NELINEÁRNÍ REGRESÍ UV/VIS-SPEKTER A POROVNÁNÍ S ODHADY Z POTENCIOMETRICKÉ PH-TITRACE

*Pilařová, L., Meloun, M.* . . . . . 2

THERMODYNAMICKÉ DISOCIAČNÍ KONSTANTY IONIZOVATELNÉHO ANTIDEPRESIVA VORTIOXETINU S POUŽITÍM UV-VIS MULTIVALENČNÍCH DAT S MALÝMI SPEKTRÁLNÍMI ZMĚNAMI

*Čápková, A., Pilařová, L., Meloun, M.* . . . . . 3

VYUŽITIE CHRONOPOTENCIOMETRIE NA STANOVENIE SIRIČITANOV V POTRAVINÁCH A NÁPOJOCH

*Čácho, F., Pániková, D., Němeček, M.* . . . . . 4

NEUROCHEMICKÉ ZMENY V ANIMÁLNOH MODELÍ POZOROVANÉ POMOCOU LOKALIZOVANEJ IN VIVO 1H MRS. POROVNANIE DVOCH NEZÁVISLÝCH SOFTVÉROV NA KVANTIFIKÁCIU 1H MR SPEKTIER

*Nemec, M., Kašparová, S.* . . . . . 6

PLANÁRNÍ A NANOSTRUKTUROVANÉ BÓREM DOPOVANÉ DIAMANTOVÉ ELEKTRODY PRO ELEKTROANALÝZU

*Schwarzová-Pecková, K., Taylor, A., Krůšek, J., Baluchová, S., Nedvěd, M.* . . . . 8

CHARAKTERIZÁCIA ANORGANICKÉHO SORBENTU NA BÁZE OXIDOV MANGÁNU PRE ZAKONCENTROVANIE RÁDIONUKLIDOV

*Štofániková, M., Dulanská, S., Mátel, L.* . . . . . 10

ELEKTROANALYTICKÉ STANOVENIE KYSELINY MOČOVEJ POMOCOU DOPOVANÝCH DIAMANTOVÝCH ELEKTROD S RÁŤZNOU KONCENTRÁCIU BÓRU

*Kianičková, K., Cínková, K., Švorc, L.* . . . . . 12

KLASIFIKÁCIA ODRODOVÝCH SLIVOVÍČ PODLA PĀŤVODU FLUORESCENČNOU SPEKTROMETRIOU V SPOJENÍ S CHEMOMETRIOU

*Dobóová, K., Sádecká, J., Jakubíková, M.* . . . . . 14

KOMPOZITNÉ SORBENTY S OXIDOM MANGÁNU PRE KONCENTROVANIE ALFA RÁDIONUKLIDOV

*Matulová, M., Dulanská, S., Mátel, L.* . . . . . 16

SLEDOVANIE ÚČINKU VOLNÝCH RADIKÁLOV KYSLÍKA GENEROVANÝCH KVANTOVÝMI BODKAMI ZA PRÍTOMNOSTI UV-ŽIARENIA POMOCOU BIOSENZORA NA BÁZE PLAZMIDOVEJ DNA

*Augustín, M., Blaškovičová, J., Labuda, J.* . . . . . 18

VYUŽITIE ATÓMVEJ SPEKTROMETRIE A PRIETOKOVEJ CHRONOPOTENCIOMETRIE PRI ANALÝZE TOKAJSKÝCH VÍŇ

*Němeček, M., Čácho, F., Masác, J.* . . . . . 20

STANOVENIE FOSFOREČNANOV V POTRAVINÁCH

*Němeček, M., Čácho, F., Horváth, P.* . . . . . 22

VPLYV VYBRANÝCH ANIÓNOV PRI ODSTRAŇOVANÍ TECHNECISTANU Z ODPADOVÝCH VĀŤD POMOCOU SN-APATITOV <i>Rosskopfová, O., Hamárová, A.</i> . . . . .	23
STANOVENIE ZLATA ATÓMOVOU SPEKTROMETRIOU <i>Balková, V., Čacho, F.</i> . . . . .	25
<b>Analytické separačné metódy</b>	
FORENZNÁ KONCEPCIA HMOTNOSTNEJ SPEKTROMETRIE PRI VYTVÁRANÍ DATABÁZY AUTOLAKOV <i>Hegedüsová, L., Jerigová, M., Velič, D.</i> . . . . .	28
VPLYV OBJEMU A RÝCHLOSTI MIEŠANIA NA STABILITU MIKROKVAPKY ROZPÚŠŤADIEL VO VZORKÁCH S RĀŤZNYM ZLOŽENÍM <i>Brisudová, A., Zichová, S., Hrouzková, S.</i> . . . . .	30
KOMBINÁCIA DISPERZNEJ MIKROEXTRAKCIE KVAPALINA-KVAPALINA A QUECHERS NA IZOLÁCIU REZÍDUÍ PESTICÍDOV ZO VZORIEK ODEVOV <i>Palacka, D., Oravcová, L., Zichová, S., Szarka, A., Hrouzková, S.</i> . . . . .	31
BIOAKTÍVNE LÁTKY SOFORY JAPONSKEJ <i>Pančík, F.</i> . . . . .	33
TESTOVANIE POLYMÉRNÝCH SORBENTOV PRE SPE KUMARÍNOV ZO VZORIEK VÍNA <i>Brokešová, E., Hroboňová, K.</i> . . . . .	35
VYUŽITÍ UHLÍKOVÉ PLSTI JAKO COULOMETRICKÉHO DETEKTORU PRO HPLC ANALÝZU FENOLICKÝCH ANTIOXIDANTŮ <i>Baroch, M., Dejmková, H.</i> . . . . .	37
STANOVENÍ HEPARINU POMOCÍ AFINITNÍ KAPILÁRNÍ ELEKTROFORÉZY <i>Filounová, B., Křížek, T.</i> . . . . .	39
VÝVOJ ANALYTICKÉHO POSTUPU PRO STANOVENÍ CHLOROVANÝCH PARAFÍNŮ V ROSTLINNÝCH OLEJÍCH <i>Tomáško, J., Stupák, M., Pulkrabová, J.</i> . . . . .	41
HPLC/MS/MS ANALÝZA POLYFENOLICKÝCH LÁTEK OBSAŽENÝCH V MEDOVINÁCH <i>Pravcová, K., Juričová, M., Fischer, J., Česlová, L.</i> . . . . .	43
VALIDACE METODY PRO STANOVENÍ ADITIVNÍCH LÁTEK POMOCÍ QDA DETEKTORU <i>Richterová, K., Krmela, A., Schulzová, V.</i> . . . . .	45
OPTIMALIZACE DETEKCE PRO STANOVENÍ LEGISLATIVNĚ REGULO- VANÝCH MYKOTOXINŮ S VYUŽITÍM VYSOKOROZLIŠOVACÍ TANDE- MOVÉ HMOTNOSTNÍ SPEKTROMETRIE <i>Dušíčková, B.</i> . . . . .	47
<b>Anorganická chémia</b>	
MOLEKULOVÝ MAGNETIZMUS V KOMPLEXOCH KOBALTU S BIS(BENZIMIDAZOLYL)PYRIDÍNOVÝMI LIGANDAMI <i>Zajacová, M.</i> . . . . .	50

PRÍPRAVA A ŠTRUKTÚRA MANGANITÝCH SALENOVÝCH KOMPLEXOV S NIEKTORÝMI PSEUDOHALOGENIDOVÝMI LIGANDAMI <i>Moncol, J., Schoeller, M.</i> . . . . .	52
PRÍPRAVA A CHARAKTERIZÁCIA MEĎNATÝCH KOMPLEXOV S NES- TEROIDNÝMI PROTIZÁPALOVÝMI LIGANDAMI AKO POTENCIÁLNYCH SOD MIMETÍK <i>Piroš, M.</i> . . . . .	54
POMALÁ RELAXACE MAGNETIZACE U KOMPLEXŮ KOBALTNATÝCH HALOGENIDŮ S 1,1'-BIS(DIFENYLFOSFINO)FEROCÉNEM <i>Dvořák, D.</i> . . . . .	56
JEDNOJADERNÉ CO(II) KOMPLEXY S KOORDINAČNÍ GEOMETRIÍ NA POMEZI HEXA A HEPTAKOORDINACE: MAGNETICKÉ A STRUKTURNÉ VLASTNOSTI <i>Fellner, O.</i> . . . . .	58
MAGNETICKÉ VLASTNOSTI A STRUKTURA PENTAKOORDINOVANÝCH SLOUČENIN CO(II) S TRI- A TETRADENTÁTNÍMI LIGANDY ODVOZENÝMI OD ALIFATICKÝCH TRIAMINŮ <i>Havlíček, L.</i> . . . . .	60
ŠTRUKTÚRNE A MAGNETICKÉ VLASTNOSTI KOBALTNATÝCH KOM- PLEXOV S TRIDENTÁTNÝMI ONO Pincer-TYPE LIGANDMI <i>Chrenková, V., Valigura, D.</i> . . . . .	62
<b>Anorganické materiály a povrchové úpravy</b>	
CONFORMATION OF ALKYLAMMONIUM SURFACTANTS IN THE INTER- LAYER OF MONTMORILLONITE STUDIED BY NEAR-IR SPECTROSCOPY <i>Slaný, M.</i> . . . . .	65
AKUMULÁCIA TEPLA - KOMPATIBILITA MATERIÁLOV <i>Oravcová, K., Danielik, V.</i> . . . . .	66
OBJEMOVÉ ZMENY MATERIÁLOV VHODNÝCH PRE AKUMULÁCIU TEPLA PRI TOPENÍ <i>Szendreiiová, D.</i> . . . . .	68
KORÓZNE SPRÁVANIE UTESNENÉHO ANODICKY OXIDOVANÉHO HLINÍKA V ALKALICKOM PROSTREDÍ <i>Záchenská, J.</i> . . . . .	70
DISTRIBÚCIA DUSIČNANOV V POTRAVINÁCH <i>Brezina, J.</i> . . . . .	72
PRÍPRAVA YB <sub>4</sub> KERAMIKY MIKROVLNNÝM SPEKANÍM <i>Kováčová, Z., Húlek, L., Bača, L.</i> . . . . .	74
KONVERZNÉ POVLAKY NA BÁZE ZIRKÓNIA PRE HLINÍKOVÚ ZLIATINU 2024 <i>Karlová, M.</i> . . . . .	76



### **Anorganické technológie**

#### INFLUENCE OF PRECIPITATION CONDITIONS ON THE SYNTHESIS OF HYDROXYAPATITE

Šulcová, P., Šimková, L., Gorodylova, N. . . . . 78

#### VYUŽITIE TIB<sub>2</sub> PRI VÝROBE HLINÍKA

Benköová, M. . . . . 80

#### INTERAKCIE ŽELEZANU S BAKTÉRIAMI Z PRÍRODNÝCH ZDROJOV

Fašková, A., Kubiňáková, E., Híveš, J. . . . . 82

#### VYUŽITIE SIETOTLAČOVÝCH ELEKTROD NA STANOVENIE ZÁKLADNÝCH CHARAKTERISTÍK ENZÝMOV

Poliaková, K. . . . . 84

#### DEGRADÁCIA MIKROPOLUTANTOV-PSYCHOSTIMULACIÁ V ODPADOVÝCH VODÁCH

Králiková, E. . . . . 86

#### VYUŽITIE ŽELEZANOV PRI DOČISŤOVANÍ ODPADNÝCH VÁŤD

Zelienka, P. . . . . 88

#### CHARAKTERIZÁCIA ENTEROKINÁZY CHRONOPOTENCIOMETRICKOU ROZPÚŠŤACOU ANALÝZOU

Čierna, M. . . . . 90

### **Biochémia a mikrobiológia**

#### PROTINÁDOROVÝ ÚČINOK NOVÝCH DERIVÁTOV BERBERÍNU

Švédová, A. . . . . 93

#### HETEROLOGICKÁ EXPRESIA GÉNU KÓDUJÚCEHO ENDOLYZÍN BAKTERIOFÁGA ÎĚC31

Hribová, K. . . . . 95

#### FENOTYPOVÁ CHARAKTERIZÁCIA MUTANTOV TRICHODERMA ATROVIRIDE DEFEKTNÝCH V PRODUKCII GABA

Kryštofová, S., Molnárová, N. . . . . 97

#### ŠTÚDIUM VPLYVU ENVIRONMENTÁLNYCH FAKTOROV NA RAST A VÝVOJ GAD MUTANTOV TRICHODERMA ATROVIRIDE

Bieliková, L., Kryštofová, S. . . . . 99

#### POHLAVNÉ ROZDIELY V EXPRESII ANGIOTENZINOGENU A MIR21-5P A VPLYV PRENATÁLNEJ EXPOZÍCIE ANGIOTENZINU II A PRÍJMU SOLI V POTRAVE NA ICH EXPRESIU

Pidíková, P., Herichová, I. . . . . 101

#### FUNKČNÁ CHARAKTERIZÁCIA GABA SKRATU V NEUROSPORA CRASSA

Kryštofová, S., Mosná, B., Kasáková, D., Oravcová, M. . . . . 103

#### VÝVOJ MYCÉLIA TRICHODERMA ATROVIRIDE SPREVÁDZANÝ ZMENOU CA<sup>2+</sup> VÁZBOVÝCH VLASTNOSTÍ BUNKOVÝCH STIEN

Šimkovič, M., Kontár, S., Jurkasová, A. . . . . 105

KORELÁCIA EXPRESIE MIR-21-5P A HODINOVÝCH GÉNOV V NÁDOROVOM A PRILAHLOM TKANIVE PACIENTOV S KOLOREKTÁLNÝM KARCINÓMOM.

*Hasáková, K., Bezáková, J., Vicián, M., Reis, R., Zeman, M., Herichová, I. . . . .* 107

MOLEKULÁRNE MECHANIZMY ROZVOJA MULTIDRUG REZISTENCIE A POTENCIÁLNE PROGNOSTICKÉ FAKTORY ODPOVEDE NA LIEČBU POUŽÍVANÚ PRI HEMATOONKOLOGICKÝCH OCHORENIACH

*Janotka, E. . . . .* 109

### **Biotechnológia**

PRÍPRAVA PREKURZOROV ORGANICKEJ SYNTÉZY POMOCOU REKOMBINANTNÝCH BOKATALYZÁTOROV

*Grivalská, K. . . . .* 112

EFFECT OF SOME LACTOBACILLUS SP. ON GLUTEN COMPOSITION IN THE RYE-WHEAT SOURDOUGH

*Romanová, K., Urminská, D. . . . .* 114

NOVÉ TRENDY V REDOXNEJ BOKATALÝZE

*Hudecová, L., Markošová, K., Rebroš, M. . . . .* 116

VYUŽITIE KETOREDUKTÁZ V BOKATALÝZE

*Forraiová, D. . . . .* 117

ANTIBIOFILMOVÉ VLASTNOSTI BIOLOGICKY AKTIVNÝCH LÁTEK V KOMBINACI S NETERMÁLNÍM PLAZMATEM

*Sembolová, E. . . . .* 119

INHIBICE TVORBY BIOFILMU PODMÍNĚNĚ PATOGENNÝCH MIKROORGANISMŮ

*Kašparová, P., Vaňková, E., Matátková, O. . . . .* 121

KATALYTICKÁ AKTIVITA HEXÓZAMINIDÁZ

*Pokorná, E. . . . .* 123

ŠTÚDIUM SUBSTRÁTOVEJ ŠPECIFICITY REKOMBINANTNÝCH KETOREDUKTÁZ

*Gyuranová, D. . . . .* 124

SEKUNDÁRNY METABOLIZMUS VLÁKNITÝCH HŮB RODU TRICHODERMA

*Víglaš, J. . . . .* 126

### **Dokumenty a objekty dedičstva**

ŠTÚDIUM VYBRANÝCH OCHRANNÝCH PRVKOV V CENINOVEJ TLAČI

*Kováč, M. . . . .* 129

ŠTÚDIUM SPEKTRÁLNYCH VLASTNOSTÍ VÝTLAČKOV LASEROVÝCH TLAČIARNÍ VO FORENZNEJ, KRIMINALISTICKO-TECHNICKEJ ANALÝZE DOKUMENTOV

*Paračková, P. . . . .* 131

ŠTÚDIUM STARNUTIA ZÁZNAMOVÝCH PROSTRIEDKOV V DOKUMENTOCH RAMANOVOU SPEKTROSKOPIOU	
<i>Jankovičová, V.</i> . . . . .	133
ČISTENIE POVRCHOV OBJEKTOV VÝTVARNÉHO UMENIA MODERNÝMI METÓDAMI	
<i>Stojkovičová, D., Fusková, M.</i> . . . . .	135
ŠTÚDIUM STARNUTIA ZÁZNAMOV GUMOVACÍCH PIER V DOKUMENTOCH	
<i>Václaviková, I.</i> . . . . .	137
STABILITA FLUORESCENČNÝCH KOLORANTOV VO VLÁKNACH	
<i>Ďuricová, B.</i> . . . . .	139
SVETELNÁ STABILITA TEMPEROVÝCH FARIEB	
<i>Jančovičová, V., Hložeková, K.</i> . . . . .	141
PRÍPRAVA KYANOTYPOV A ŠTÚDIUM ICH STABILITY	
<i>Jančovičová, V., Machatová, Z., Grešová, D.</i> . . . . .	143
ČISTENIE POVRCHOV PAPIERA ÚČINKOM NÍZKOTEPLOTNEJ ATMOSFERICKEJ PLAZMY	
<i>Hajdu, F., Špacírová, Z.</i> . . . . .	145
IDENTIFIKÁCIA NOVODOBÝCH PÍSACÍCH LÁTOK S VYUŽITÍM OPTICKEJ A FLUORESCENČNEJ MIKROSKOPIE	
<i>Žilinská, V.</i> . . . . .	147
<b>Drevo, celulóza a papier</b>	
SEPARÁCIA ETANOLOVÉHO EXTRAKTU Z KĀĎRY SMREKA A IDENTIFIKÁCIA ZLOŽIEK V JEDNOTLIVÝCH FRAKCIÁCH	
<i>Miklošová, S.</i> . . . . .	150
SUPERKRITICKÁ EXTRAKCIA SMREKOVEJ KĀĎRY	
<i>Bohunická, A.</i> . . . . .	152
OCHRANA DREVA PROTI DREVOKAZNÉMU HMYZU	
<i>Strižincová, P., Filipová, L., Čeriová, J.</i> . . . . .	154
OCHRANA DREVA PROTI HUBÁM A PLESNIAM	
<i>Šturdíková, M., Škumátová, I.</i> . . . . .	156
FRAKCIONÁCIA EXTRAKTOV KĀĎRY A IDENTIFIKÁCIA ICH ZLOŽENIA	
<i>Koles, I.</i> . . . . .	158
DVOJSTUPŇOVÉ SPLYŇOVANIE LIGNOCELULÓZOVEJ BIOMASY	
<i>Galan, D.</i> . . . . .	160
VPLYV SPĀĎSOBU ZRĀŽANIA LIGNÍNU NA JEHO VLASTNOSTI A MOŽNOSTI NASLEDOVNÉHO VYUŽITIA AKO NĀHRADY ADHEZÍV V PRIEMYSLE	
<i>Chupáčová, N., Lisý, A.</i> . . . . .	162
BIOKOMPOZITY NA BĀZE DREVNÝCH VLĀKIEN Z RECYKLOVANÉHO PAPIERA NA IZOLAČNÉ ÚČELY	
<i>Tiňo, R., Skubanová, N.</i> . . . . .	164

BIOKOMPOZITNÉ PANELY NA BÁZE BUNIČINOVÝCH VLÁKIEN A DREVNÝCH DÝH PRE IZOLAČNÉ ÚČELY <i>Drdaiová, L.</i> . . . . .	166
SPEKTROSKOPICKÁ ANALÝZA ROZPUSTNÉHO LIGNÍNU V HLBOKO EU-TEKTICKÝCH ROZPÚŠŤADLÁCH <i>Ház, A., Grošík, M.</i> . . . . .	168
BIOKOMPOZITNÉ LIGNOCELULÓZOVÉ MATERIÁLY - CHEMICKÁ MODIFIKÁCIA BUNIČINOVÝCH VLÁKIEN <i>Šašura, M.</i> . . . . .	170
<b>Ekonomika a manažment</b>	
KORUPCIA AKO FAKTOR OVPLYVŇUJÚCI KVALITU PODNIKATELSKÉHO PROSTREDIA NA SLOVENSKU <i>Rákošová, V., Packa, D.</i> . . . . .	173
ANALÝZA PREPOJENIA AFFILIATE MARKETINGU A MODELU ŤAŽENIA KRYPTOMENY <i>Kováč, D.</i> . . . . .	174
EKONOMICKÁ EFEKTÍVNOSŤ INVESTIČNÝCH PROJEKTOV PODNIKU <i>Ragan, R.</i> . . . . .	176
MARKETINGOVÝ VÝSKUM V PODNIKATELSKEJ PRAXI <i>Ilašenková, R.</i> . . . . .	178
RIADENIE ĽUDSKÝCH ZDROJOV NA PRINCÍPE MERANIA A RIADENIA ENTROPIE V SOCIÁLNO M SYSTÉME <i>Bizoň, M.</i> . . . . .	180
ORGANIZOVANIE VELTRHU FIRIEM CHEMDAY 2017 <i>Múčka, A., Mičíková, M., Černá, Z., Chlebová, Ž.</i> . . . . .	182
KOMUNIKÁCIA TATRA BANKY A VÚB BANKY VOČI ŠTUDENTOM <i>Hrevušová, I., Gáliková, M.</i> . . . . .	184
HODNOTENIE ŽIVOTNÉHO CYKLU VYBRANÉHO VÝROBKU Z POHLADU JEHO VPLYVU NA STRATEGICKÝ MANAŽMENT PODNIKU <i>Moravčíková, D., Sanitrová, V.</i> . . . . .	186
PODNIKATELSKÁ ČINNOSŤ ŠTUDENTSKEJ PODNIKATELSKEJ SPOLOČNOSTI MUVINAJT <i>Dubeňová, B., Brenkusová, A.</i> . . . . .	188
<b>Environmentálne inžinierstvo</b>	
METODY TESTOVÁNÍ ANTIKOROZNÍ ÚČINNOSTI NÁTĚROVÝCH HMOT EKOLOGICKÝCH KOMPOZITNÍCH PIGMENTŮ <i>Kalendová, A., Mikešová, Z.</i> . . . . .	191
HYDRATACE BIOCHARU ZÍSKANÉHO Z MIKROVLNNÉ PYROLÝZY VODÁRENSKÝCH KALŮ <i>Ševčík, J., Hlavínek, P., Kučerík, J., Jemelková, M.</i> . . . . .	193

VYUŽITIE VODNÝCH RASTLÍN V PROCESE ČISTENIA PROSTREDIA OD VYBRANÝCH TYPOV LIEČIV A NANOČASTÍC	
<i>Paškevič, J.</i> . . . . .	195
POUŽITIE ČISTÉHO KYSLÍKA A OZÓNU NA ODSTRÁNENIE DROG A LIEČIV Z ODPADOVÝCH VÄŤD	
<i>Ivanová, L., Sameliaková, Z., Bodík, I.</i> . . . . .	197
ODSTRÁŇOVANIE VYBRANÝCH SYNTETICKÝCH ŠPECIFICKÝCH LÁTOK Z VODY	
<i>Kováčsová, F.</i> . . . . .	200
ANAERÓBNA STABILIZÁCIA ČISTIARENSKÉHO KALU A INTENZIFIKÁCIA TOHTO PROCESU PRIDÁVANÍM EXTERNÝCH SUBSTRÁTOV.	
<i>Božoňová, M., Hutňan, M.</i> . . . . .	202
ODSTRÁŇOVANIE LIEČIV A DROG Z VÄŤD PROCESOM ADSORPCIE	
<i>Szabová, P., Ivanová, L., Párkánšská, K., Hencelová, K., Bodík, I.</i> . . . . .	204
VYUŽITÍ HETEROGENNÍ UV-FOTOKATALÝZY PRO ZPRACOVÁNÍ ODPADNÍCH VOD OBSAHUJÍCÍCH ORGANICKÁ BARVIVA - VLIV PH A IONTOVÉHO PROSTŘEDÍ	
<i>Smolný, M., Trousil, V., Cakl, J.</i> . . . . .	206
<b>Fermentačné technológie</b>	
VLIV BOSWELLOVÝCH KYSELIN NA BIOFILM RODU CANDIDA	
<i>Gharwalová, L., Kolouchová, I., Vrublevskaya, M.</i> . . . . .	209
OPTIMALIZÁCIA PRODUKCIE A IZOLÁCIE FORMÁTDEHYDROGENÁZY	
<i>Rosenbergová, Z.</i> . . . . .	211
PRÍPRAVA REKOMBINANTNÝCH ENZÝMOV POMOCOU PICHIA PASTORIS	
<i>Markošová, K., Homolová, N., Rebroš, M.</i> . . . . .	212
SLEDOVANIE MLIEČNEJ FERMENTÁCIE ŠŤAVY ZO SLNEČNICE HLUZNATEJ POUŽITÍM MLIEČNEJ BAKTÉRIE L.PLANTARUM PCS26 - PRODUKCIA SYMBIOTICKÉHO FERMENTOVANÉHO NÁPOJA	
<i>Krstevska, K.</i> . . . . .	213
PRÍPRAVA A CHARAKTERIZÁCIA ŠPECIÁLNYCH PÍV	
<i>Šmogrovičová, D., Čaplová, J., Gajdošíková, H.</i> . . . . .	215
VPLYV ČISTEJ KULTÚRY SACCHAROMYCES CEREVISIAE NA SENZORICKÝ PROFIL RUŽOVÉHO ODRODOVÉHO VÍNA CABERNET SAUVIGNON	
<i>Bedeová, K.</i> . . . . .	217
BIOTRANSFORMÁCIA LIMONÉNU NA TRANS-KARVEOL POMOCOU BAKTÉRIÍ RHODOCOCCUS SP.	
<i>Šilhárová, D.</i> . . . . .	219
VLIV EXTRAKTU VITIS VINIFERA NA BIOFILM RODU CANDIDA	
<i>Drbohlavová, J.</i> . . . . .	220
MIKROBIÁLNA PRODUKCIA ARABITOLU	
<i>Gibalová, A., Krištofiková, E.</i> . . . . .	222

## Fyzikálna chémia

KAMPTOTECÍN A JEHO AKTÍVNE CENTRÁ	
Štekláč, M. . . . .	224
BUTANOLYSIS: COMPARISON OF POTASSIUM BUTOXIDE AND POTASSIUM HYDROXIDE AS CATALYST FOR TRANSESTERIFICATION OF RAPESEED OIL	
Musil, M. . . . .	226
BUTANOLYSIS: COMPARISON OF POTASSIUM BUTOXIDE AND POTASSIUM HYDROXIDE AS CATALYST FOR TRANSESTERIFICATION OF RAPESEED OIL	
Musil, M. . . . .	228
DISOCIATÍVNY ELEKTRÓNOVÝ ZÁCHYT NA MOLEKULÁCH HEXAFLUOROPROPYLÉN OXIDU	
Kollárová, D. . . . .	230
STUDIUM INTERAKCE POLYKATIONTŮ A ANIONTOVÝCH TENZIDŮ	
Mravec, F., Jarábková, S., Szabová, J. . . . .	232
SMĚSNÉ OXIDY JAKO KATALYZÁTORY PRO TRANSESTERIFIKACI	
Jílková, A. . . . .	234
TEORETICKÉ ŠTÚDIUM SÉRIE DERIVÁTOV FENOLU: MOLEKULOVÉ VLASTNOSTI VS. CYTOTOXICITA	
Sádecká, L., Michalík, M., Lukeš, V. . . . .	236
ŠTÚDIUM TERMODYNAMIKY PĀTSOBENIA PRĀRODNÝCH ANTIOXIDANTOV	
Biela, M. . . . .	238
UVOLŇOVÁNĀ SOLUBILIZOVANÝCH LÁTEK Z FÁZOVĚ SEPAROVANÝCH HYDROGELŮ	
Mravec, F., Jarábková, S., Havlíková, M. . . . .	240
POKROČILÉ MIKROSKOPICKÉ TECHNIKY VO VÝSKUME KOLOIDNÝCH SYSTĚMOV	
Pavlíková, S., Mravec, F. . . . .	242
VLIV ALKOHOLU NA ZTRÁTY ESTERŮ PŘI TRANSESTERIFIKACI	
Měkotová, M., Hájek, M., Vávra, A. . . . .	244
CHARAKTERIZÁCIA HETEROCYKlickÝCH ZLŮČENĀ POMOCOU 1D A 2D NMR SPEKTROSKOPIE	
Repaský, M. . . . .	246
PRĀPRAVA GRAFĚNOVÝCH KVANTOVÝCH TEĚEK POMOCĀ MODIFIKOVANĚ LPE METODY	
Zmeškal, O., Zdražil, L. . . . .	249
MOLEKULOVO-DYNAMICKĚ SIMULÁCIE A ŠTŮDIUM VODNÝCH KVAPĀTĚOV A LADĀKOV O KONEĚNEJ VEĤKOSTI	
Kittová, R., SlavíĚek, P., Muchová, E. . . . .	251

### **Chemické a biochemické inžinierstvo**

#### **NÁVRH REGENERÁCIE IÓNOVEJ KVAPALINY POUŽITEJ NA SEPARÁCIU AZEOTROPICKEJ ZMESI ACETÓN - METANOL**

*Vavrušová, M.* . . . . . 253

#### **MODELOVANIE PARNÝCH SIETÍ V RAFINÉRIÍ**

*Hanus, K.* . . . . . 255

#### **KINETIKA SPYŇOVANIA ALKOHOLOV V PROSTREDÍ SUPERKRITICKEJ VODY**

*Štefanko, D.* . . . . . 258

#### **VIZUALIZÁCIA A ANALÝZA TEPLOTNÉHO PROFILU PRIEMYSELNÉHO REAKTORA**

*Bartoš, M.* . . . . . 260

#### **SEPARÁCIA TERAPEUTICKÉHO PROTEÍNU MULTIMODÁLNOU CHROMATOGRAFIOU**

*Ostrihoňová, M.* . . . . . 262

#### **ANALÝZA INTERAKCIÍ PROTEÍNOV S MULTIMODÁLNYM ADSORBENTOM METÓDOU PLÁNOVANÉHO EXPERIMENTU**

*Marková, E.* . . . . . 264

#### **OPTIMALIZÁCIA PARAMETROV OPERAČNÝCH JEDNOTIEK PRE VÝROBU RUŽOVEJ ARÓMY V HYBRIDNOM SYSTÉME S INTEGROVANÝM SILIKÓNOVÝM MEMBRÁNOVÝM MODULOM**

*Vavro, M., Mihaľ, M.* . . . . . 267

#### **ANALÝZA PREVÁDZKOVANIA CIRKULAČNÉHO CENTRA CHLADIACICH VĀŤD V LETNOM OBDOBÍ**

*Véghová, L.* . . . . . 269

#### **POROVNANIE ÚČINNOSTI SPYŇOVANIA ČIERNEHO LÚHU VOČI JEHO SPALOVANIU V REGENERAČNOM KOTLE**

*Hruška, M.* . . . . . 271

#### **TEPELNÁ AKTIVACE UHLÍKOVÉ ELEKTRODY PRO VANADOVOU REDOXNÍ PRŮTOČNOU BATERII**

*Dundálek, J., Pociďč, J., Vrána, J., Mazúr, P., Mrlík, J., Kosek, J.* . . . . . 273

### **Mikrobiologické aspekty v potravinárstve**

#### **VPLYV FAKTOROV PROSTREDIA NA PRODUKCIU STAFYLOKOKOVÉHO ENTEROTOXÍNU D**

*Vrábová, L., Medvedová, A.* . . . . . 275

#### **REZISTENCIA KOLIFORMOV A ENTEROKOKOV VOČI ANTIBIOTIKÁM V HRUBOM ČREVE U ČLOVEKA**

*Matejová, M.* . . . . . 277

#### **VPLYV FAKTOROV PROSTREDIA NA PRODUKCIU BIOFILMU DRUHOM S. AUREUS**

*Jurinová, I., Medvedová, A.* . . . . . 279



CHARAKTERIZACE A VÝSKYT TECHNOLOGICKY NEŽÁDOUCÍCH BAKTERIÍ RODU GLUCONACETOBACTER V NEALKOHOLICKÝCH NÁPOJÍCH. <i>Kyznar, J., Šviráková, E., Loupancová, K.</i> . . . . .	281
DYNAMIKA PREŽÍVANIA S. AUREUS V ZÁVISLOSTI OD PODMIENOK PROSTREDIA <i>Urgelová, K., Lehotová, V., Medvedová, A.</i> . . . . .	283
VPLYV TEPLoty NA DYNAMIKU RASTU IZOLÁTU LACTOBACILLUS PLANTARUM <i>Spodniaková, S., Matejčeková, Z., Liptáková, D., Valík, E.</i> . . . . .	285
ANALÝZA RASTOVEJ AKTIVITY CANDIDA PARAPSILOSIS V ZÁVISLOSTI OD TEPLoty <i>Buchtová, K., Matejčeková, Z., Liptáková, D., Koňuchová, M.</i> . . . . .	287
KOLIFORMNÉ BAKTÉRIE A ENTEROKOKY REZISTENTNÉ VOČI ANTIBIOTIKÁM A ICH VÝSKYT V SUROVOM MLEIEKU NA SR <i>Krahulcová, M., Lépesová, K., Bírošová, L.</i> . . . . .	289
NEALKOHOLICKÉ NÁPOJE Z POHLEDU KONTAMINACE BAKTERIEMI RODU ASAIA OVLIVŇUJÍCÍCH JEJICH ZDRAVOTNÍ BEZPEČNOST A JAKOST <i>Kyznar, J.</i> . . . . .	291
<b>Organická chémia</b>	
ŠTÚDIUM SYNTÉZY, SPIROCYKLIZAČNÝCH REAKCIÍ A ANTIPROLIFERAČNEJ AKTIVITY 5-FLUÓRDERIVÁTOV 1-BOC-BRASINĪNU <i>Krochtová, K., Budovská, M.</i> . . . . .	294
POLYSTYRENOVÝ KOPOLYMER JAKO KATALYZÁTOR PRO ENANTIOSELEKTIVNÍ EPOXIDACE ALLYLALKOHOLŮ <i>Drabina, P., Váňa, J., Bartáček, J., Sedlák, M.</i> . . . . .	296
SPIROPYRÁNY AKO FOTOPREPÍNAČE V MATERIÁLOVEJ CHÉMII <i>Malinčík, J., Kohout, M., Svoboda, J., Novotná, V.</i> . . . . .	298
SYNTHESIS OF POLYCARBOCYCLIC COMPOUNDS CONTAINING ALL-CARBON QUATERNARY CENTRES <i>Vašíček, T.</i> . . . . .	300
SYNTÉZA A CHARAKTERIZÁCIA TERMOSENZITÍVNYCH BLOKOVÝCH KOPOLYMÉROV Z POLY(2-OXAZOLĪNOV) <i>Kronek, J., Zahoranová, A., Majerčíková, M.</i> . . . . .	301
SYNTÉZA A REAKTIVITA CALIX[4]ARENU V 1,2-STŘÍDAVÉ KONFORMACI <i>Horáčková, T.</i> . . . . .	303
ŠTÚDIUM STEREOSELEKTIVITY ADIČNÝCH REAKCIÍ GRIGNARDOVÝCH ČINIDIEL S IZOXAZOLIDĪN-4,5-DIOLMI <i>Đurina, L.</i> . . . . .	305
PRÍPRAVA 1,2-ANHYDROFURANÓZ S ELEKTRÓN-AKCEPTORNÝMI OCHRANNÝMI SKUPINAMI <i>Orvoš, J.</i> . . . . .	307

PRÍPRAVA A REAKCIE 4,5-DIBRÓMIZOXAZOLIDÍNOV <i>Kalník, M.</i> . . . . .	309
KARBONYLAČNÉ TRANSFORMÁCIE HALOGENIDOV S $FE(CO)_4BR_2$ A VYUŽITIE $FE(CO)_4BR_2$ V SYNTÉZE LUOTONÍNU <i>Panáč, B.</i> . . . . .	311
<b>Potravinárska chémia a technológia</b>	
APLIKÁCIA NOVOVYŠLACHTENEJ ODRODY PŠENICE DO SUŠIENOK <i>Héglivá, D.</i> . . . . .	313
CHIA SEMENÁ ( <i>SALVIA HISPANICA L.</i> ) - MOŽNOSTI VYUŽITIA PRI VÝROBE CEREÁLNYCH PRODUKTOV <i>Kohajdová, Z., Červenský, J.</i> . . . . .	315
VÝSKYT REZIDUÍ PESTICIDŮ V ZELENÝCH ČAJÍCH <i>Suchanová, M., Ondřejková, J., Vágenknechtová, P.</i> . . . . .	317
VYUŽITÍ FYZIKÁLNE-CHÉMICKÝCH METOD KE SLEDOVÁNÍ STÁRNUTÍ PEKAŘSKÝCH VÝROBKŮ <i>Mandová, A.</i> . . . . .	319
PRÍJEM A VÝZNAM SOLI V MLIEČNYCH VÝROBKOCH A ICH DRUHOV U DETI PREDŠKOLSKÉHO VEKU <i>Hutníková, E.</i> . . . . .	321
POROVNANIE NIEKTORÝCH FYZIKÁLNO-CHEMICKÝCH PARAMETROV ŠPALDOVEJ PŠENICE <i>Horváth, S.</i> . . . . .	323
<b>Riadenie procesov</b>	
IDENTIFIKÁCIA A RIADENIE LABORATÓRNEJ REKTIFIKAČNEJ KOLÓNY <i>Artzová, P.</i> . . . . .	326
NÁVRH ROBUSTNÉHO PREDIKTÍVNEHO RIADENIA PRE LABORATÓRNY CHEMICKÝ REAKTOR <i>Horváthová, M.</i> . . . . .	327
NÁVRH ROBUSTNÉHO PREDIKTÍVNEHO RIADENIA PRE LABORATÓRNY CHEMICKÝ REAKTOR <i>Hanulová, L.</i> . . . . .	328
RIADENIE ZÁSObNÍKA KVAPALINY POMOCOU RASPBERRY PI <i>Boroš, D.</i> . . . . .	329
MVC ARCHITEKTÚRA A PHP FRAMEWORK LARAVEL <i>Nosko, J.</i> . . . . .	330
ROBOTICKÁ OPTIMALIZÁCIA <i>Fedorová, K.</i> . . . . .	331
DETEKCIA PRIENIKOV DO RIADIACICH SYSTÉMOV NA ZÁKLADE ANALÝZY ZVUKOVÝCH A VIBRAČNÝCH ODTLAČKOV <i>Hrstka, S.</i> . . . . .	332

PROGRAMOVANIE NXT ROBOTOV POMOCOU NXC	
<i>Dudáková, Z.</i> . . . . .	333
NÁVRH PARAMETROV PID REGULÁTOROV METÓDOU SIMC (SKOGES-TAD IMC)	
<i>Furka, M.</i> . . . . .	334
<b>Ropa, palivá a petrochémia</b>	
FTIR ŠTÚDIUM HYDROTALCITU	
<i>Horňáček, M., Mališová, M.</i> . . . . .	336
ZLEPŠENIE KATALYTICKÝCH VLASTNOSTÍ RÁŤZNYCH DRUHOV ZEOLITOV POST-SYNTÉZNYMI ÚPRAVAMI	
<i>Mikolaj, P., Horňáček, M.</i> . . . . .	338
PRÍPRAVA A CHARAKTERIZÁCIA KYSELINOU AKTIVOVANÉHO SLOVENSKÉHO BENTONITU Z LOKALITY JELŠOVÝ POTOK	
<i>Safková, L., Horňáček, M.</i> . . . . .	340
ODPADY Z KYSLEJ RAFINÁCIE OLEJOV	
<i>Česáková, J., Daučík, P.</i> . . . . .	342
PRIAMA KONVERZIA METÁNU NA AROMATICKÉ UHLĽOVODÍKY NA DESILIKOVANÝCH ZEOLITOCH ZSM-5	
<i>Fukasová, V., Horňáček, M.</i> . . . . .	344
MOŽNOSTI CHARAKTERIZÁCIE TEXTÚRNÝCH VLASTNOSTÍ KATALYZÁTORA POUŽÍVANÉHO PRI HYDROKRAKOVANÍ VÁKUOVÝCH ZVÝŠKOV	
<i>Benžová, P.</i> . . . . .	345
POROVNANIE PRIAMEHO STANOVENIA VANÁDU A NIKLU V ROPNÝCH PRODUKTOCH METÓDOU WDXRF A METÓDOU ICP-OES	
<i>Tholtová, A.</i> . . . . .	347
<b>Technológia organických látok</b>	
KATALYZÁTORY NA BÁZE MODIFIKOVANEJ UHLÍKOVEJ ČERNE V OXIDÁCII CYKLOHEXANÓNU	
<i>Kupkovičová, V., Šiváková, V., Gašparovičová, D.</i> . . . . .	350
PREMENA ETANOLU NA ACETALDEHYD POMOCOU HETEROGÉNNÝCH KATALYZÁTOROV NA BÁZE PRECHODNÝCH KOVOV	
<i>Kubela, S., Horváth, B.</i> . . . . .	352
KATALYTICKÁ PREMENA ZMESI ETANOLU A ACETALDEHYDU NA ALKÉNY	
<i>Godová, N., Horváth, B.</i> . . . . .	354
KATALYTICKÁ OXIDÁCIA POLYALKOHOLOV NA KYSELINU MRAVČIU	
<i>Budiačová, T., Andrušková, V., Hronec, M., Soták, T.</i> . . . . .	356
NOVÉ POSTUPY PRÍPRAVY KYSELINY GLUTÁROVEJ	
<i>Valocková, D., Aulitisová, K., Gašparovičová, D.</i> . . . . .	357
KATALYTICKÁ SYNTÉZA CYKLOPENTYL METYLÉTERU	
<i>Hronec, M., Magyarová, Z., Soták, T.</i> . . . . .	359

ŠTÚDIUM PRÍPRAVY KARBONÁTU Z BIOGLYCEROLU <i>Bračíková, L., Staňová, V., Lépesová, L., Kaszonyi, A.</i> . . . . .	361
KATALYTICKÁ OXIDÁCIA FURFURALU <i>Suržinová, V., Soták, T.</i> . . . . .	363
HYDROGENOLÝZA PŘÍRODNÝCH POLYOLŮ NA KATALYZÁTORE OBSAHUJÍCÍM CU <i>Kaszoniy, A., Lépesová, L., Ondrášková, Z., Šarinová, M.</i> . . . . .	365
ŠTÚDIUM HYDROLÝZY SLAMY METÓDOU FTIR <i>Kaszoniy, A., Lépesová, L., Šarinová, M., Ondrášková, Z.</i> . . . . .	367
<b>Technológie ochrany životného prostredia a environmentalistika</b>	
BIOAKUMULÁCIA A VPLYV NANOČASTÍC OXIDU TITANIČITÉHO NA RASTOVÉ FAKTORY JAČMEŇA SIATEHO (HORDEUM VULGARE L.) <i>Bujdoš, M., Kolenčík, M., Urík, M., Kořenková, L., Šebesta, M., Vávra, I., Matúš, P.</i>	370
VPLYV MIKROSKOPICKÝCH VLÁKNITÝCH HÚB RODU ASPERGILLUS NA BIOEXTRAKCIU HLINÍKA Z TUHÝCH FÁZ <i>Matúš, P., Uhlík, P., Bujdoš, M., Urík, M., Polák, F.</i> . . . . .	372
VYBRANÉ BIOLOGICKÉ A CHEMICKÉ POSTUPY NA DEKONTAMINÁCIU PÄŤD ZNEČISTENÝCH ROPNÝMI ZLÚČENINAMI <i>Belišová, N.</i> . . . . .	374
EXTRAKCIA LIPIDOV Z MIKRORIAS <i>Cyprichová, V.</i> . . . . .	376
ODSTRAŇOVANIE ALKYL FENOLOV OZÓNOM A ADSORPCIU NA AKTIVOVANOM KALE <i>Riadnykh, K., Urminská, B., Derco, J.</i> . . . . .	378
DROGY A LIEČIVÁ AKO MIKROPOLUTANTY <i>Mackulak, T., Koláriková, P.</i> . . . . .	380
ZHODNOCENÍ EXPOZICE ČLOVĚKA ORGANOFOSFÁTOVÝMI RETARDÉRY HOŘENÍ NA ZÁKLADĚ ANALÝZY PRACHU VNITŘNÍHO PROSTŘEDÍ <i>Pulkrabová, J., Gramblička, T., Jeřábková, M.</i> . . . . .	382
PÄŤSOBENIE VYBRANÝCH NANOMATERIÁLŮ A LIEČIV NA ŽIVOTNÉ PROSTREDIE <i>Majerová, M.</i> . . . . .	384
<b>Tlačové technológie</b>	
PRÍPRAVA TLAČENÝCH KOMPOZITNÝCH ELEKTRÓD NA BÁZE VODIVÉHO POLYMÉRU PEDOT:PSS A HALLOYZITU PRE HYBRIDNÉ SOLÁRNE ČLÁNKY <i>Gemeiner, P., Láluha, M.</i> . . . . .	387
HYBRIDNÉ SOLÁRNE ČLÁNKY SO ZADNOU UHLÍKOVOU ELEKTRÓDOU <i>Pavličková, M.</i> . . . . .	389

PRÍPRAVA SIEŤOTLAČENÝCH UHLÍKOVÝCH ELEKTRÓD PRE BIOSEN- ZORY	
<i>Parráková, L.</i> . . . . .	391
OPTIMALIZACE TISKOVÝCH INKOUSTŮ PRO GALERIJNÍ DOZIMETRY	
<i>Kabelková, M.</i> . . . . .	393
PRÍPRAVA A SPEKTRÁLNA CHARAKTERIZÁCIA VYBRANÝCH VRSTVIEK PRE HYBRIDNÉ SOLÁRNE ČLÁNKY	
<i>Popovičová, A.</i> . . . . .	395
OPTIMALIZACE TISKOVÝCH INKOUSTŮ PRO OZONOVÝ DOZIMETR	
<i>Petříčková, Z.</i> . . . . .	397
PRÍPRAVA A CHARAKTERIZÁCIA STRIEBORNÝCH NANOČASTÍC PRE POVRCHOVO ZOSILNENÚ RAMANOVU SPEKTROSKOPIU (SERS)	
<i>Kotrba, L.</i> . . . . .	399
TLAČITEĽNÉ PEROVSKITOVÉ SOLÁRNE ČLÁNKY	
<i>Hvojník, M., Hatala, M., Mikula, M.</i> . . . . .	401
POROVNANIE NUTRIČNEJ KVALITY PŠENICE LETNEJ (TRITICUM AES- TIVUM L.) A KUKURICE SIATEJ (ZEA MAYS L.)	
<i>Špaleková, A., Rajnincová, D., Gálová, Z.</i> . . . . .	403
BEZPEČNOST DĚTSKÉ VÝŽIVY Z POHLEDU VÝSKYTU MYKOTOXINŮ	
<i>Hajšlová, J., Stránská, M., Jonátová, P., Glushchenko, M.</i> . . . . .	405
REZIDUA PESTICIDŮ V CITRUSOVÝCH PLODECH	
<i>Sihlovcová, M., Suchanová, M., Ondřejková, J.</i> . . . . .	407
MYKOTOXINY A REZIDUA PESTICIDŮ V KRMÍVECH PRO DOMÁCÍ ZVÍŘATA	
<i>Bumbová, A., Džuman, Z., Hajšlová, J.</i> . . . . .	409
OBSAH A IDENTIFIKÁCIA BIOAKTÍVNYCH ZLOŽIEK V BRUSNICIACH A STANOVENIE ICH CELKOVEJ ANTIOXIDAČNEJ AKTIVITY	
<i>Ácsová, A., Mikulajová, A.</i> . . . . .	411
BIOAKTÍVNE ZLOŽKY VO FERMENTOVANÝCH POHÁNKOVÝCH PRO- DUKTOCH	
<i>Antálková, A., Mikulajová, A.</i> . . . . .	412
VLIV ZPRACOVÁNÍ NA OBSAH BIOLOGICKY AKTIVNÍCH LÁTEK A SEN- ZORICKOU KVALITU MRKVE	
<i>Schulzová, V., Krmela, A., Pávková, T.</i> . . . . .	414
SLOŽENÍ FRAKCIÍ IZOLOVANÝCH Z PLODŮ MORUS NIGRA	
<i>Matisková, M.</i> . . . . .	416

# Analytická chémie

# DISOCIAČNÍ KONSTANTY LÉČIVA ELTROMBOPAGU NELINEÁRNÍ REGRESÍ UV/VIS-SPEKTER A POROVNÁNÍ S ODHADY Z POTENCIOMETRICKÉ pH-TITRACE

Lucie Pilařová a Milan Meloun

*Katedra analytické chemie, Univerzita Pardubice, CZ 532 10 Pardubice*

*st37256@student.upce.cz*

Dvěma instrumentálními metodami, potenciometrickou a spektrofotometrickou pH-titrací byly porovnány vyčíslené odhady disociačních konstant léčiva Eltrombopagu. Toto léčivo se užívá při nízkém počtu krevních destiček u dospělých pacientů s chronickou imunitní idiopatickou trombocytopenií IPT. Eltrombopag vykazuje pět protonovatelných míst v rozmezí pH od 2 do 10, kde dvě  $pK$  jsou vzdálené ( $\Delta pK > 3$ ), zatímco další tři jsou blízké disociační konstanty ( $\Delta pK < 3$ ). Podle predikčního programu MARVIN se v neutrálním prostředí Eltrombopag vyskytuje ve vodě rozpustné formě  $LH_3$ , která může být protonována na rozpustné molekuly  $LH_4$  a  $LH_5$ . Molekula  $LH_3$  může být také disociována na tři obtížně rozpustné molekuly  $LH_2$ ,  $LH$  a  $L$ . Matice spekter při hodnotách pH od 2 do 10, od 300 do 625 nm vykazuje citlivost chromoforů na změnu pH. Vzhledem k omezené rozpustnosti Eltrombopagu nad pH 9.5 byla protonace studována jen do pH 10. Pět disociačních konstant bylo spolehlivě určeno programy REACTLAB a SQUAD(84), které vedly ke shodným odhadům disociačních konstant. Ze závislosti disociační konstanty na iontové síle byly při teplotách 25°C a 37°C vyčísleny termodynamické disociační konstanty:  $pK_{a1}^T = 2.69$  a 3.38,  $pK_{a2}^T = 6.97$  a 5.79,  $pK_{a3}^T = 7.13$  a 7.12,  $pK_{a4}^T = 7.65$  a 7.54,  $pK_{a5}^T = 8.30$  a 9.43. Protože se nad pH 10 a pod pH 5 objevuje v titrovaném roztoku opalescence velmi jemné sraženiny Eltrombopagu, nebyla část potenciometrické pH-titrační křivky nad pH 9 a pod pH 5 brána do regresní analýzy a odhad pouze disociačních konstant  $pK_{a2}$ ,  $pK_{a3}$ ,  $pK_{a4}$ ,  $pK_{a5}$  byl proveden při 25°C programem ESAB.

## Literatura

- [1] Meloun, M.; Militký, J.: Interaktivní statistická analýza dat, Karolinum, Praha 2012.
- [2] Meloun, M.; Militký, J.: Kompendium statistického zpracování dat, Karolinum, Praha 2012.
- [3] Meloun, M.; Militký, J.; Hill, M.: Statistická analýza vícerozměrných dat v příkladech, Academia, Praha 2012.



# **THERMODYNAMICKÉ DISOCIAČNÍ KONSTANTY IONIZOVATELNÉHO ANTIDEPRESIVA VORTIOXETINU S POUŽITÍM UV-VIS MULTIVALENČNÍCH DAT S MALÝMI SPEKTRÁLNÍMI ZMĚNAMI**

**Aneta Čápková, Lucie Pilařová a Milan Meloun**

*Katedra analytické chemie, Univerzita Pardubice, CZ 532 10 Pardubice, Česká republika*

*st38457@student.upce.cz*

Vortioxetin patří mezi antidepresiva. Byly na něm provedeny potenciometrické a spektrofotometrické pH-titrace pro stanovení disociačních konstant. Léčivo se používá pro léčbu chronické lymfocytární a Waldenstromovy makroglobunémie a zaměřuje se na malignity B-buněk.

Byly stanoveny tři disociační konstanty pomocí nelineární regrese pH-spekter (REACTLAB, SQUAD84) a pH-titrací (ESAB). U  $\text{LH}_2^+$  (mírně rozpustný) došlo k protonaci za vzniku rozpustných kationtů  $\text{LH}_3^{2+}$  a  $\text{LH}_4^{3+}$  v čisté vodě. V rozmezí od pH 3 do 10 lze spolehlivě odhadnout tři disociační konstanty ve spektrech při koncentraci Vortioxetinu  $9.2 \times 10^{-5}$  M.

Byly stanoveny tři thermodynamické disociační konstanty  $\text{p}K_{a1}^T = 5.38$ ,  $\text{p}K_{a2}^T = 7.12$ ,  $\text{p}K_{a3}^T = 9.22$  při  $25^\circ\text{C}$  a  $\text{p}K_{a1}^T = 5.01$ ,  $\text{p}K_{a2}^T = 7.10$ ,  $\text{p}K_{a3}^T = 8.87$  při  $37^\circ\text{C}$ . Tři thermodynamické konstanty při koncentraci Vortioxetinu  $3 \times 10^{-4}$  M byly stanoveny regresní analýzou potenciometrických titračních křivek na  $\text{p}K_{a1}^T = 5.10$ ,  $\text{p}K_{a2}^T = 8.30$ ,  $\text{p}K_{a3}^T = 9.20$  při  $25^\circ\text{C}$  a  $\text{p}K_{a1}^T = 5.02$ ,  $\text{p}K_{a2}^T = 8.22$ ,  $\text{p}K_{a3}^T = 9.20$  při  $37^\circ\text{C}$ .

Predikce disociačních konstant byla stanovena použitím programu MARVIN a ACD/pK a byly stanoveny dvě disociační konstanty.

## **Literatura**

- [1] Meloun, M.; Militký, J.: Interaktivní statistická analýza dat, Karolinum, Praha 2012.
- [2] Meloun, M.; Militký, J.: Kompendium statistického zpracování dat, Karolinum, Praha 2012.
- [3] Meloun, M.; Militký, J.; Hill, M.: Statistická analýza vícerozměrných dat v příkladech, Academia, Praha 2012.

## VYUŽITIE CHRONOPOTENCIOMETRIE NA STANOVENIE SIRIČITANOV V POTRAVINÁCH A NÁPOJOCH

**Bc. Diana Pániková, Ing. Martin Němeček, Ing. František Čacho PhD.**

*Fakulta chemickej a potravinárskej technológie Slovenskej technickej univerzity  
v Bratislave, Radlinského 2101/9, 812 37 Staré mesto*

[diduska.44@gmail.com](mailto:diduska.44@gmail.com)

### Úvod:

Siričitany sa používali už v dobe starovekého Grécka, kedy sa na dezinfekciu nádob určených na víno používal oxid siričitý. Tieto látky sa pridávajú do potravín nielen pre svoje antimikrobiálne vlastnosti, ale tiež pre svoju schopnosť účinkovať ako antioxidanty. Pridávanie siričitanov do potravín a nápojov je upravené prísnyimi predpismi. Dôležité teda je, aby ich množstvo vo výrobkoch bolo sledované a primerané normám, pretože niektorí jedinci môžu mať v dôsledku ich prítomnosti alergické alebo astmatické reakcie.

Predkladaná práca sa zaoberá návrhom postupu na stanovenie koncentrácií siričitanov v nápojoch a potravinách metódou prietokovej chronopotenciometrie.

### Experimentálna časť:

Pri práci boli použité nasledujúce chemikálie  $\text{Na}_2\text{SO}_3$  a  $\text{H}_2\text{SO}_4$  a roztoky nasledujúcich látok, ktoré boli riedené na potrebné koncentrácie:  $\text{SO}_3^{2-}$  1 g/l a  $\text{H}_2\text{SO}_4$  1 mol/l. Stanovenie siričitanov pomocou chronopotenciometrie prebiehalo na elektrochemickom prietokovom analyzátore EcaFlow GLP 150 (Istran s.r.o., Bratislava), riadeného počítačovým softvérom EcaFlow Autosampler.

### Výsledky a diskusia:

V programe EcaFlow Autosampler, sme po zapnutí počítača a prístroja EcaFlow nastavili požadované parametre na meranie siričitanov. Chronopotenciogram, ktorý je výstupom merania, predstavuje závislosť meracích kanálov v jednotkách „Counts“ od potenciálu pracovnej elektródy. Oblasť píku siričitanov sa vymedzí za pomoci kurzorov a následne sa integráciou určí chronopotenciometrický prechodový čas, ktorého dĺžka zodpovedá nahromadeniu siričitanov a teoreticky je priamo úmerná koncentrácii siričitanov v analyzovanej vzorke.

Optimalizovali sme tieto parametre: rozpúšťací prúd, najvýhodnejší bol 1  $\mu\text{A}$ , koncentráciu základného elektrolytu, najvhodnejšia bola kyselina sírová koncentrácie 0,02 mol/l, a potenciál nahromadenia, najlepší bol hodnoty 400 mV.

Po optimalizácii podmienok merania nasledovala čiastočná validácia metódy. Jedným zo sledovaných validačných parametrov je lineárny rozsah. Lineárny rozsah siričitanov sme určovali v rozmedzí 1 – 300  $\mu\text{g/l}$  pre nahromaďovanie vzorky pri 0,5 ml, 1 ml a 2 ml. Najširší lineárny rozsah vykazuje metóda pri použití nahromadenia vzorky 0,5 ml. Ďalšími parametrami sú medza detekcie a stanovenia, ktoré sme taktiež určovali pre nahromaďovanie pri 0,5 ml, 1 ml a 2 ml. Následne sme zistili hodnoty LOD a LOQ. Opakovateľnosť bola posledným parametrom validácie metódy. Pre dvadsať meraní bola opakovateľnosť  $(50,31 \pm 0,97) \mu\text{g/l}$  (RSD = 1,9 %).

Optimalizácia pracovných podmienok a zistenie validačných parametrov chronopotenciometrickej metódy viedli k využitiu tejto metódy na stanovenie celkových siričitanov v reálnej vzorke. Analyzovanú vzorku sme zriedili 1000x a 2000x, pretože vo víne sa nachádza približne 50 mg/l oxidu siričitého a bolo potrebné získať analytický signál v lineárnej časti kalibračnej

krivky. Pre 1000x zriedenú vzorku sme získali koncentráciu  $(52,5 \pm 1,7) \mu\text{g/l}$ . Následne sme ju zriedili 2000x, aby sme zistili, či pri rôznych riedeniach dostaneme rovnaké výsledky. Hodnota koncentrácie pre tento prípad bola  $(25,2 \pm 0,8) \mu\text{g/l}$ . V našom prípade sme k 2000x zriedenému vínu pridalí 20  $\mu\text{g/l}$  štandardu siričitanu. Hodnota koncentrácie v tomto prípade bola  $(45,2 \pm 3,7) \mu\text{g/l}$ , čo dokazuje aj sčítanie prvej koncentrácie zriedeného vína 2000x a prídavku štandardu 20  $\mu\text{g/l}$  ( $25,2 + 20 = 45,2 \mu\text{g/l}$ ). V danom prípade bola návratnosť 100 %.

#### **Záver:**

Na meranie a optimalizáciu metódy sme používali elektrochemický prietokový analyzátor EcaFlow GLP 150, ktorý riadil počítač. Pracovná elektróda bola elektróda typu E-T/Au. Roztok siričitanov koncentrácie 1 g/l bol základným roztokom, ktorý sme riedili na potrebné koncentrácie a optimalizovaným základným elektrolytom bola 0,02 mol/l zriedená kyselina sírová.

Po optimalizácii parametrov sa pre určité hodnoty nahromadenia určili metrologické parametre LOD a LOQ.

Nahromaďovanie [ml]	LOD [ $\mu\text{g/l}$ ]	LOQ [ $\mu\text{g/l}$ ]
0,5	0,17	0,51
1	0,16	0,48
2	0,15	0,45

Postup na stanovenie siričitanov je vhodný, pretože umožňuje stanoviť aj nízke koncentrácie. Metóda je takisto veľmi rýchla s dobrou opakovateľnosťou, ktorá činí RSD = 1,9%.

#### **PodĎakovanie**

Táto práca bola podporovaná Agentúrou na podporu výskumu a vývoja na základe zmluvy č. APVV-15-0355. Táto práca bola podporená Vedeckou grantovou agentúrou – projekt VEGA 1/0489/16.

#### **Literatúra**

[1] BEINROHR, E. *Prietokové elektroanalytické metódy v praxi*. 1. vyd. Český Těšín: 2 THETA, 2013. 112 s. ISBN 978-80-86380-69-8.

# NEUROCHEMICKÉ ZMENY V ANIMÁLNO M MODEL I POZOROVANÉ POMOCOU LOKALIZOVANEJ *IN VIVO* <sup>1</sup>H MRS. POROVNANIE DVOCH NEZÁVISLÝCH SOFTVÉROV NA KVANTIFIKÁCIU <sup>1</sup>H MR SPEKTIER

Marek Nemeč, Svatava Kašparová

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

*marek.nemec6@gmail.com*

## Úvod

V súčasnosti neexistujú vhodné biomarkery na sledovanie neurodegeneratívnych porúch, avšak pomocou lokalizovanej *in vivo* <sup>1</sup>H MRS je možné pozorovať niektoré mozgové metabolity, ktoré potenciálne poskytujú unikátnu informáciu o degeneratívnom procese v mozgu a zároveň umožňujú sledovať efekt zvolenej terapie.

Jedným z cieľom práce bolo dokázať toxicitu nadmerného požívania cukru na dôležitý región mozgu hipokampus a následne testovať účinok inhibítora acetylcholinesterázy (Huperzín A) na skoré štádia demencie. Hlavným cieľom bolo pri poli 4,7 T identifikovať zmeny niektorých dôležitých neurometabolitov v oblasti hipokampu pomocou lokalizovanej <sup>1</sup>H MRS, pričom snahou bolo kvantifikovať získané <sup>1</sup>H MR spektrá dvoma nezávislými kvantifikačnými softvérmí- jMRUI a LCModel a ich výsledky následne porovnať.

## Experimentálna časť

*In vivo* MR merania boli vykonané na MRI/MRS spektrometri s horizontálnym magnetom 4,7T, pričom sa využíval duálny systém cievok (objemová na excitáciu a povrchová na príjem signálu MR). Lokalizované <sup>1</sup>H MR spektrá boli získané z oblasti hipokampu (VOI-3x3x4 mm<sup>3</sup>) pomocou sekvencie SPECIAL [1] pri použitých parametroch TR=3000ms, RE=4,47ms, počet opakovaní=4x64, čas meranie=25min. Sekvenciou FASTMAP sa dosiahla požadovaná homogenita v danom VOI (automatické shimovanie na daný voxel, kým sa nedosiahla pološírka čiary nepotlačenej vody ≤8Hz) a pomocou sekvencie VAPOR sa potlačila voda v danom VOI.

Na *in vivo* <sup>1</sup>H MR experimenty sa využil animálny model neurodegenerácie mozgu [2,3], ktorý pozostával z 30 potkanov rozdelených do 3 skupín:

1. Kontrolná skupina aplikovaná fyziologickým roztokom 66 dní (**Kontrola**)
2. Skupina s modelovanou neurodegeneráciou AD-typu aplikovaná D-galaktózou 66 dní (300mg/kg/deň, **D-gal**)
3. Liečená skupina aplikovaná 66 dní D-galaktózou + 33 dní Huperzínom A (0,1 mg/kg/deň, **D-gal+H**)

Potkany boli merané po mesiaci a po dvoch mesiacoch od začiatku podávania príslušných látok.

## Výsledky a diskusia

Kvantifikácia relatívnych koncentrácií <sup>1</sup>H MR spektier z prvého merania po mesiaci podávania D-galaktózy realizovaná manuálne pomocou algoritmu QUEST v softvéri jMRUI ukázala malý, ale významný pokles ( $p < 0,05$ ) relatívnej koncentrácie metabolitu NAA, glutamínu a myo-inositolu medzi kontrolnou a D-gal skupinou, čo dobre korelovalo s výsledkami relatívnych koncentrácií vyhodnotených pomocou automatického LCModelu, kde boli zistené významné poklesy ( $p < 0,05$ )

relatívnych koncentrácií Glutamínu a myo-inositolu a marginálny pokles NAA medzi kontrolnou a D-gal skupinou. Pokles NAA bol v prípade navodenej neurodegenerácie očakávaný, pretože množstvo NAA súvisí s počtom neurónov a jeho pokles odzrkadľuje ich stratu.

Kvantifikácia spomínanými programami ukázala dobrú koreláciu aj v druhom meraní (po dvoch mesiacoch podávania D-gal a mesačnom podávaní Huperzínu A), kedy sme porovnávali relatívne koncentrácie vyhodnotené pomocou jMRUI s absolútnymi koncentraciami vyhodnotenými pomocou LCModelu medzi jednotlivými skupinami. Najdôležitejším zistením druhého merania bol fakt, že nedošlo k nárastu koncentrácie NAA medzi kontrolnou a liečenou skupinou, naopak výsledky kvantifikácie oboma softvérmi vykazujú rovnaký trend, ktorý pozostáva zo signifikantného poklesu relatívnej koncentrácie NAA (vyhodnotené pomocou jMRUI) a signifikantného poklesu absolútnej koncentrácie NAA (vyhodnotené pomocou LCModelu). Na základe tohto zistenia sa dá konštatovať, že Huperzín A ako potenciálne liečivo nebolo účinné na už rozbehnutú neurodegeneráciu.

Párovým testom sa porovnali výsledky kvantifikácie medzi potkanmi 3. skupiny po 1. a 2. mesiaci. Dáta vyhodnotené jMRUI ukázali signifikantnú zmenu ( $p < 0,05$ ) v relatívnej koncentrácii Gln/tCr, a relatívne koncentrácie vyhodnotené LCModelom nevykazujú žiadne signifikantné zmeny, teda dá sa konštatovať, že výsledky z párového testu vyhodnotené oboma softvérmi dobre korelujú.

### Záver

Zistenia z kvantifikácie spektier dvoma nezávislými programami potvrdili, že vyhodnocovanie dát pomocou algoritmu QUEST sa ukázalo ako veľmi prospešné, pretože v niektorých prípadoch manuálna kvantifikácia poskytla analýzu dát s lepšou signifikanciou ako automatický LCModel.

$^1\text{H}$  MRS je veľmi vhodná metóda na štúdium rozličných foriem neurodegenerácii, kvôli jej neinvazívnosti a opakovateľnosti v patofyziologických a metabolických modeloch demencie a zároveň aplikácia  $^1\text{H}$  MRS metodík môže podstatne zrýchliť objav účinného liečiva na tieto choroby.

### Literatúra

- [1] Mlynárik, V.; Gambarota, G.; Frenkel, H.; Gruetter, R. *Magnet Reson Med* **2006** 56:965-970
- [2] Lu, X.; Zheng, Y.L.; Wu, D.M.; Luo, L.; Sun, D.X., Shan, Q. *Biochem Pharmacol* **2007**;74 (October (7)) :1078–90.
- [3] Chem, B.; Zhong, Y.; Peng, W.; Sun, Y.; Kong, W.J. *Brain Res* **2010**;1344 (July) :43–53.

## PLANÁRNÍ A NANOSTRUKTUROVANÉ BÓREM DOPOVANÉ DIAMANTOVÉ ELEKTRODY PRO ELEKTROANALÝZU

Michal Nedvěd<sup>a, b</sup>, Simona Baluchová<sup>a</sup>, Jan Krůšek<sup>b</sup>, Andrew Taylor<sup>c</sup>,  
Karolina Schwarzová-Pecková<sup>a</sup>

<sup>a</sup>Univerzita Karlova, Přírodovědecká fakulta, Katedra analytické chemie,  
UNESCO laboratoř elektrochemie životního prostředí, Albertov 6, 128 43 Praha 2, Česká  
republika

<sup>b</sup>Fyziologický ústav AV ČR v.v.i., Vídeňská 1083, 142 00 Praha 4, Česká republika

<sup>c</sup>Fyzikální ústav AV ČR v.v.i., Na Slovance 2, 182 23 Praha 8, Česká republika

michal.nedved@natur.cuni.cz

### Úvod

Borem dopovaný diamant (BDD) je v posledních dvaceti letech často vyhledávaným elektrodovým materiálem díky svým vlastnostem, jako je například široké potenciálové okno, nízký proud pozadí, biokompatibilita, a především fyzikální i chemická odolnost v širokém rozsahu rozpouštědel a pH prostředí [1, 2]. BDD umožňuje stanovení organických látek v biologických, environmentálních a farmaceutických matricích díky své malé náchylnosti k pasivaci elektrodového povrchu, popřípadě snadnému elektrochemickému čištění pomocí vkládání kladného či záporného potenciálu v oblasti úniku základního elektrolytu, kterými lze docílit změny hydrofilních vlastností a vodivosti BDD elektrody [1-3]. BDD filmy jsou připravované metodou chemické depozice par (CVD) na vhodný substrát, nejčastěji křemík a na konci procesu jsou terminovány vodíky (tzv. H-terminovaný povrch). Obdobného efektu lze dosáhnout katodickou předpřípravou elektrody vložím vysoce záporného proudu či potenciálu v oblasti vývinu vodíku [3]. Taková elektroda má hydrofobní charakter, naopak hydrofilní je BDD elektroda s navázanými skupinami obsahujícími kyslík (O-terminované), která se připravuje vložím kladného potenciálu generace OH radikálů rozkladem vody [2]. Vodivost filmů je zaručena dopováním bórem přísadkou diboranu či trimethylbóru do směsi plynů při přípravě. Koncentrace bóru ve výsledném BDD filmu je určena poměrem B/C ve směsi plynů, typicky v rozmezí 100 – 15000 ppm, což odpovídá koncentraci bóru v rozmezí cca  $10^{17} \text{ cm}^{-3}$  až  $10^{22} \text{ cm}^{-3}$  ve výsledném BDD filmu. V poslední době se objevilo několik prací studujících vliv obsahu bóru na elektrochemické charakteristiky BDD filmů a analytické parametry stanovení organických sloučenin [4,5]. Výhodné vlastnosti materiálů na bázi BDD vedou k vývoji nových elektrochemických sensorů v podobě mikroelektrod, polí mikroelektrod a nanostrukturovaných BDD filmů [6] pro zlepšení selektivity a citlivosti v elektroanalýze, *in-vitro* a *in-vivo* aplikace a elektrochemickou detekci v kapilárních průtokových metodách [7].

Tato práce je věnována studiu vlivu koncentrace bóru a terminace povrchu v planárních a nanostrukturovaných BDD filmech na jejich vybrané elektrochemické vlastnosti pomocí cyklické voltametrie redoxních markerů ( $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-/3-}$  a  $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_6]^{3+/2+}$ ), dopaminu a *m*-kresolu.

### Experimentální část

1 mmol·l<sup>-1</sup> zásobní roztoky dopaminu a *m*-kresolu (obě Sigma-Aldrich, USA) byly připraveny v deionizované vodě (Millipore Mili plus Q systém, USA). Bylo využíváno

konvenční tříelektrodové uspořádání s referenční argentchloridovou elektrodou, pomocnou platinovou elektrodou (obě Elektrochemické detektory, ČR) a jako pracovní elektrody byly použité konvenční planární i nanostrukturované BDD filmy s různou koncentrací bóru B/C (ppm): 500, 1000, 2000, 4000, 8000 (připravené na Fyzikálním ústavu AV ČR), a to před (H-BDD) i po jejich anodické aktivaci ( $0,5 \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1} \text{ H}_2\text{SO}_4$ ,  $E_{\text{AKT}} = +2400 \text{ mV}$ ,  $t = 20 \text{ min}$ ; O-BDD).

### Výsledky a diskuse

Elektrochemická charakterizace planárních H-BDD i O-BDD filmů o různém poměru B/C byla provedena využitím cyklické voltametrie redoxních markerů  $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_6]^{2+/3+}$  a  $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-/3-}$  (oba o  $c = 1 \text{ mmol}\cdot\text{l}^{-1}$ ) v  $1 \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1} \text{ KCl}$ . V případě redoxního páru  $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_6]^{2+/3+}$  byla pozorována stabilizace rozdílů potenciálů anodického a katodického píku  $\Delta E_p$  v rozsahu 51 mV až 55 mV na O-BDD filmech. Pro  $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-/3-}$  nebyly pozorované žádné výrazné rozdíly na BDD filmech o různém poměru B/C nebo v závislosti na terminaci jejich povrchu.

Pík dopaminu v cyklických voltamogramech naměřených v  $0,1 \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}$  fosfátovém pufru o pH 7,4 na planárních BDD filmech se objevuje při nižších potenciálech od +312 mV do +383 mV na H-BDD v porovnání s O-BDD, kde se vyskytuje v rozsahu od +522 mV do +732 mV. Na O-BDD filmech dochází i k potlačení reverzibility, která se projevuje vznikem málo zřetelných katodických píků. Oxidace dopaminu je ovlivněna nejen terminací BDD povrchu, ale i poměrem B/C. Na 500 ppm a 1000 ppm H- i O-BDD filmech, které lze považovat za polovodivé [5], byl pozorovaný vyšší oxidační potenciál, což souvisí s pomalejším přenosem elektronu. Na H- i O-BDD filmu byla nejnižší hodnota potenciálu anodického píku +312 mV (H-BDD) a +522 mV (O-BDD) dosažena na 4000 ppm BDD filmu.

Na planárních O-BDD byly naměřeny i cyklické voltamogramy  $0,1 \text{ mmol}\cdot\text{l}^{-1}$  *m*-kresolu v Britton-Robinsonově pufru o pH 2,0, který se oxidoval v potenciálovém rozsahu od +1036 mV (8000 ppm) až +1192 mV (500 ppm). Na nanostrukturovaném H-BDD filmu s poměrem B/C 4000 ppm *m*-kresol poskytoval anodický pík při potenciálu +1014 mV. Anodická aktivace vedla k odpařování nanostrukturovaného BDD z křemíkové podložky.

### Závěr

Elektrodové materiály na bázi borem dopovaného diamantu se jeví jako vhodné ke studiu elektroanalýzy fenolických látek jako je dopamin a *m*-kresol.

### Poděkování

Tato práce byla finančně podpořena grantem Grantové agentury České republiky (projekt GAČR 17-15319S). SB děkuje Specifickému vysokoškolskému výzkumu vedenému pod číslem SVV260440.

### Literatura

- [1] Pecková, K.; Musilová, J.; Berek, J. *Crit. Rev. Anal. Chem.* **2009**, 39, 148-172.
- [2] Fujishima, A.; Einaga Y.; Rao, T. N.; Tryk, D. A. *Diamond Electrochemistry*; Elsevier: Amsterdam, 2005.
- [3] Suffredini, H. B.; Pedrosa, V. A.; Codognoto, L.; Machado, S. A. S.; Rocha-Filho, R. C.; Avaca, L. A. *Electrochim. Acta* **2004**, 49, 4021-4026.
- [4] Wei, J. J.; Li, C. M.; Gao, X. H.; Hei, L. F.; Lvun, F. X. *Appl. Surf. Sci.*, **2012**, 258, 6909-6913.
- [5] Schwarzová-Pecková, K.; Vosáhllová, J.; Berek, J.; Šloufová, I.; Pavlova, E.; Petrák, V.; Zavázalová, J. *Electrochim. Acta* **2017**, 243, 170-182.
- [6] Petrak, V.; Zivcova, Z. V.; Krysova, H.; Frank, O.; Zukal, A.; Klimsa, L.; Kopecek, J.; Taylor, A.; Kavan, L.; Mortet, V. *Carbon* **2017**, 114, 457-464.
- [7] Pecková, K.; Berek, J. *Curr. Org. Chem.* **2011**, 15, 3014-3028.



# CHARAKTERIZÁCIA ANORGANICKÉHO SORBENTU NA BÁZE OXIDOV MANGÁNU PRE ZAKONCETROVANIE RÁDIONUKLIDOV

Michaela Štofániková, Silvia Dulanská, Ľubomír Mátel

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

*stofanikova.michaela@gmail.com*

## Úvod

Rádium a stroncium sú súčasťou životného prostredia. Rádium sa v prírode vyskytuje vo forme uránovej rudy, uránových a tóriových mineráloch [1]. Stroncium je v zemskej kôre zastúpený minerálmi celestínom a strontianitom [2], významné izotopy  $^{90}\text{Sr}$  a  $^{89}\text{Sr}$  sa dostali do životného prostredia hlavne nehodami na jadrových zariadeniach a skúškami jadrových zbraní. Rádium podobne ako stroncium sú v životnom prostredí kontrolované z dôvodu zdravotného rizika. Rádionuklidy sa deponujú do kostí, kde narušajú krvotvorbu a spôsobujú nádorové ochorenia kostí [3]. Nebezpečné sú tiež ich dcérske produkty  $^{222}\text{Rn}$  a  $^{90}\text{Y}$ , radón svojim alfa žiarením poškodzuje pľúca a ytrium spôsobuje dlhodobé ožarovanie kostí vysoko energetickými časticami beta [1]. Zo zdravotného hľadiska je teda výskum nových metódik na stanovenie týchto rádionuklidov opodstatnený.

## Experimentálna časť

Práca sa venovala príprave nového kompozitného sorbentu na báze oxidov mangánu naviazaných na  $\text{SiO}_2$  maticu. Silikagél sa pripravil z vodných roztokov alkalických kremičitanov. Impregnovaný sorbent sa testoval pre možnosť separácie  $^{226}\text{Ra}$  a  $^{90}\text{Sr}$  z vodných roztokov. Testoval sa vplyv pH, konkurenčných iónov a možnosť desorpcie vybraných rádionuklidov. Rádiochemické výtťažky sa stanovili pomocou stopovacích rádionuklidov  $^{133}\text{Ba}$  pre  $^{226}\text{Ra}$  a  $^{85}\text{Sr}$  pre  $^{90}\text{Sr}$ . Kompozitný sorbent sa testoval na Fyzikálnom ústave SAV, kde sa stanovil merný povrch sorbentu metódou BET  $40 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ . Obsah mangánu v sorbente bol meraný pomocou AAS, a to na 5,75 %.

## Výsledky a diskusia

Na pripravenom kompozitnom sorbente sa testovalo vhodné prostredie pre maximálnu sorpciu  $^{226}\text{Ra}$  a  $^{90}\text{Sr}$ . Na testovanie sa použil 1 g pripraveného sorbentu, ktorý sa naniesol na chromatografickú kolónu. pH jednotlivých modelových vzoriek sa upravilo na hodnoty 1 – 10. Po úprave pH sa roztoky naniesli na sorbent a pretečené frakcie sa merali na gama spektrometri. Hodnoty rádiochemických výtťažkov  $^{133}\text{Ba}$  v rozsahu pH (4 – 7) boli 100 % a v rozsahu pH (3 – 10) neklesli pod 95 %. Až pri pH 1 a 2 klesli rádiochemické výtťažky  $^{133}\text{Ba}$  na 60 % a 30 %, čo je veľká výhoda pripraveného sorbentu oproti komerčne dostupnému sorbentu pre stanovenie rádia  $\text{MnO}_2$  – PAN, kde je potrebné pH vzoriek upravovať na hodnotu 7. Rádiochemické výtťažky  $^{85}\text{Sr}$  v modelových vzorkách dosahovali 100 % hodnoty v rozsahu pH (3 – 10). V kyslom pH hodnota výtťažku klesla podobne ako v prípade  $^{133}\text{Ba}$ .

V ďalšej časti práce sa skúmal výber vhodného elučného činidla pre sekvenčnú elúciu  $^{226}\text{Ra}$  a  $^{90}\text{Sr}$ . Stopovací rádionuklid  $^{133}\text{Ba}$  sa eluoval rôznymi činidlami:

2 mol·dm<sup>-3</sup> HCl, 4 mol·dm<sup>-3</sup> HCl, 2 mol·dm<sup>-3</sup> HNO<sub>3</sub>, 4 mol·dm<sup>-3</sup> HNO<sub>3</sub> a 4 mol·dm<sup>-3</sup> H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> s prietokovou rýchlosťou 0,5 cm<sup>3</sup>·min<sup>-1</sup>. Ako najvhodnejšie elučné činidlo sa vybrala 4 mol·dm<sup>-3</sup> HNO<sub>3</sub> s objemom 20 cm<sup>3</sup>. Elúcia <sup>85</sup>Sr sa testovala s 0,1 mol·dm<sup>-3</sup> chelatónom III (pH = 5) a neskôr 3 mol·dm<sup>-3</sup> NH<sub>4</sub>OH, ale neúspešne. 100 % rádiochemické výťažky <sup>85</sup>Sr sa dosiahli až pri použití chelátónu III (pH = 11), stroncium sa eluovalo bez prítomnosti bária.

Sledoval sa vplyv konkurenčných katiónov Mg<sup>2+</sup>, Na<sup>+</sup> a K<sup>+</sup> na separáciu <sup>226</sup>Ra (<sup>133</sup>Ba). K modelovej vzorke sa pridal Mg<sup>2+</sup> s koncentráciou v rozsahu (5 – 100) g·dm<sup>-3</sup>. Stanovením rádiochemických výťažkov <sup>133</sup>Ba (100 % na úrovni testovaných koncentrácií), sa nezistil negatívny vplyv horečnatého katiónu. V rozsahu koncentrácií (25 – 400) g·dm<sup>-3</sup> sa testoval vplyv katiónov Na<sup>+</sup> a K<sup>+</sup>, avšak testované katióny nemali vplyv na % sorpcie. Do modelových vzoriek sa pridal aj Ca<sup>2+</sup> v rozsahu koncentrácií (1,25 – 20) g·dm<sup>-3</sup> na sledovanie vplyvu separácie <sup>85</sup>Sr. 100 % rádiochemické výťažky <sup>85</sup>Sr sa dosiahli pri koncentráciách vápenatých katiónov 1,25 g·dm<sup>-3</sup>; 2,5 g·dm<sup>-3</sup> a 4 g·dm<sup>-3</sup>, no pri koncentracii 20 g·dm<sup>-3</sup> rádiochemický výťažok <sup>85</sup>Sr klesol pod 20 %.

Stanovenie <sup>226</sup>Ra a <sup>90</sup>Sr s využitím pripraveného kompozitného sorbentu sa uskutočnil na deviatich vzorkách minerálnych vôd zakúpených v obchodných reťazcoch na území Slovenska. Rádiochemické výťažky <sup>133</sup>Ba sa pohybovali v rozmedzí (63 – 90) % a <sup>85</sup>Sr v rozsahu (57 – 72) %. Navrhnutou metódou sa stanovila objemová aktivita <sup>226</sup>Ra v minerálnych vodách na úrovni (0,002 – 0,912) Bq·dm<sup>-3</sup>. Najvyššiu objemovú aktivitu <sup>226</sup>Ra mala prírodná minerálna voda Brusnianka, a to (0,912 ± 0,059) Bq·dm<sup>-3</sup>. Objemové aktivity <sup>226</sup>Ra všetkých minerálnych vôd sa porovnali s Vyhláškou 528 Ministerstva zdravotníctva Slovenskej republiky z roku 2007, ktorou sa stanovujú limitné hodnoty objemovej aktivity <sup>226</sup>Ra pre prírodné minerálne vody hodnotou 1,9 Bq·dm<sup>-3</sup> a pre pitné a pramenité vody hodnotou 0,6 Bq·dm<sup>-3</sup> [4].

Pri stanovení <sup>90</sup>Sr v minerálnych vodách sa určila hodnota minimálnej detekovateľnej aktivity MDA (0,0002 Bq·dm<sup>-3</sup>), všetky vzorky mali hodnotu aktivity nižšiu ako MDA. Samotná príprava kompozitného sorbentu so separáciou nuklidov a meraním je možná do štyroch dní.

## Záver

V práci sa pripravil, testoval a aplikoval kompozitný sorbent pre separáciu <sup>226</sup>Ra a <sup>90</sup>Sr zo vzoriek vôd. Výhodou pripraveného sorbentu pre separáciu vybraných rádionuklidov je jeho ľahká príprava, časová, finančná nenáročnosť a dosiahnutie uspokojivých výsledkov vypracovanej metodiky separácie a stanovenia <sup>226</sup>Ra a <sup>90</sup>Sr.

## Literatúra

- [1] Mátel, L.; Dulanská, S. Základy jadrovej chémie **2013**, Bratislava ISBN 978-223-3365-8.
- [2] Anupama, M.; Ashok Kumar, K.; Naveena Lavanza Latha, J. EJPMR. **2016**, 3(12), 2394-3211.
- [3] Bobrowska – Grzesik, E.; Ciba, J.; Grossman, A.; Kluczka, J.; Trojanowska, J.; Zolotajkin, M. Chemical Elements **2013**, Český Těšín ISBN 978-80-86380-66-7.
- [4] Vyhláška Ministerstva zdravotníctva SR č. 528/2007 Z.z., ktorou sa ustanovujú podrobnosti o požiadavkách na obmedzenie ožiarenia z prírodného žiarenia.

## ELEKTROANALYTICKÉ STANOVENIE KYSELINY MOČOVEJ POMOCOU DOPOVANÝCH DIAMANTOVÝCH ELEKTRÓD S RÔZNOU KONCENTRÁCIOU BÓRU

Kristína Kianičková, Kristína Cinková, Ľubomír Švorc

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

*k.kianickova@gmail.com*

Koncom minulého storočia nastal výrazný rozvoj v oblasti optických, separačných a elektroanalytických metód. Hlavné požiadavky, ktoré sa v tomto smere zohľadňovali, sú: možnosť automatizácie, dosiahnutie vysokej citlivosti a presnosti meraní, urýchlenie analýz a zjednodušenie meraní s minimalizáciou chýb pri detekcii a stanovení analytov. Pri vývoji elektroanalytických metód sa kladú vysoké nároky na citlivosť a možnú aplikáciu v širokom spektre analýz (klinická chémia [1], environmentalistika [2] a potravinárstvo [3]).

Práca je zameraná na štúdium elektrochemického správania a stanovenie kyseliny močovej s využitím nového elektródového materiálu vyznačujúceho sa výbornými vlastnosťami – bórom dopovaného diamantu. Bórom dopované diamantové (BDD) elektródy poskytujú aj bez chemickej modifikácie povrchu široký potenciálový rozsah a veľmi nízke pozadie. Ich aplikáciou v praxi dokážeme spoľahlivo detegovať a stanoviť elektrochemicky aktívne látky, prítomné aj v ultrastropových množstvách.

Kyselina močová je koncovým produktom purínového metabolizmu a jej nadbytok v organizme spôsobuje ochorenie dna a aterosklerózu. V tejto práci sme sa zamerali na využitie BDD elektródy pre: (1) výber vhodného elektrolytu a charakterizáciu elektrochemickej oxidácie kyseliny močovej pomocou cyklickej voltampérometrie; (2) zostrojenie kalibračných kriviek využitím diferenčnej pulzovej a square-wave voltampérometrie; (3) posúdenie vplyvu potenciálnych interferentov a (4) aplikáciu metódy na reálne a modelové vzorky. Taktiež sme skúmali vplyv dopácie bóru u pracovných elektród na citlivosť stanovenia (5). Na tento účel boli postupne použité štyri pracovné elektródy s dopáciou bóru v rozmedzí 0 – 4000 ppm. Elektrochemická oxidácia kyseliny močovej sa v prostredí Brittonovho-Robinsonovho pufru s pH 2,25 prejavila ako difúziou riadený a ireverzibilný elektródový dej. Parametre získané technikou diferenčnej pulzovej voltampérometrie pre bórom dopovanú diamantovú elektródu s dopáciou bóru 2000 ppm boli nasledovné: medza detekcie  $7,7 \cdot 10^{-6}$  M, medza stanovenia  $2,6 \cdot 10^{-5}$  M a relatívna smerodajná odchýlka 2,9 % (opakovateľnosť pre počet meraní  $n = 15$  pre koncentráciu  $5 \cdot 10^{-4}$  M). Metóda bola aplikovaná na stanovenie kyseliny močovej v reálnych vzorkách moču a modelových vzorkách vôd. Výťažnosť bola v prípade vôd na úrovni 85,1 – 109,6 %. U vzoriek moču boli stanovené koncentrácie porovnávané s referenčnými hodnotami uvedenými v odbornej literatúre.

### PodĎakovanie

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] Sochr, J.; Švorc, L.; Rievaj, M.; Bustin, D. *Diamond Relat. Mater.* **2014**, 43, 5-11.
- [2] Švorc, L.; Rievaj, M.; Bustin, D. *Sens. Actuators, B* **2013**, 181, 294-300.
- [3] Švorc, L.; Tomčík, P.; Svítková, J.; Rievaj, M.; Bustin, D. *Food Chem.* **2012**, 135, 1198-1204.

# KLASIFIKÁCIA ODRODOVÝCH SLIVOVÍC PODĽA PÔVODU FLUORESCENČNOU SPEKTROMETRIOU V SPOJENÍ S CHEMOMETRIOU

**Kinga Dobóová, Michaela Jakubíková, Jana Sádecká**

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

*doboovakinga@gmail.com*

## Úvod

Slivovica je alkoholický nápoj s dlhoročnou tradíciou vyrábaná predovšetkým v strednej a východnej Európe (Česká Republika, Poľsko, Rumunsko, Maďarsko a Slovensko). Na výrobu tohto alkoholu sa najčastejšie používa druh slivky *Prunus Domestica*, ktorý poskytuje širokú škálu rôznych odrôd s odlišnými organoleptickými vlastnosťami. Slivovica sa vyznačuje intenzívnou ovocnou arómou a atypickou lahodnou chuťou, ktoré sú výrazne ovplyvnené 4 výrobnými krokmi: výberom suroviny (druh a odroda slivky, kvalita ovocia), fermentáciou, typom destilácie a skladovaním [1].

Na analýzu ovocných destilátov sa najčastejšie využívajú separačné metódy. Pre spoľahlivú klasifikáciu je však možné využiť aj spektrometrické metódy, ktoré sú lacnejšie, časovo menej náročné, nedeštruktívne a nevyžadujú špeciálnu úpravu vzorky pred analýzou. Synchronná fluorescenčná spektrometria v kombinácii s chemometriou umožňuje rýchle a jednoduché získavanie fluorescenčných spektier, a zároveň poskytuje vysokú selektivitu a citlivosť [2].

Cieľom tejto práce bola klasifikácia/charakterizácia odrodových slivovíc na základe pôvodu a zároveň poukázať na dôležitosť využitia spektrometrických techník ako je synchronná fluorescencia.

## Experimentálna časť

Synchronne fluorescenčné spektrá (SFS) odrodových slivovíc sa zaznamenali luminiscenčným spektrometrom Perkin-Elmer LS 50 s Xe lampou. Počas analýzy sa použila kremenná kvveta (1×1×4,5 cm). Šírka štrbiny excitačného/emisného monochromátora bola 5,0/5,0 nm a rýchlosť snímania 200 nm/min. SFS sa získali z oblastí vlnových dĺžok od  $\lambda = 200 - 500$  nm s krokom 0,5 nm. Rozdiel  $\Delta\lambda$  sa nastavoval v intervale 10 – 100 nm s krokom 10 nm a získalo sa 10 spektier. Na zber dát a spracovanie SFS sa využil FL Data Manager Software Perkin-Elmer. Na štatistické spracovanie zaznamenaných spektier sa použila klastrová analýza (HCA) a metóda hlavných komponentov (PCA).

## Výsledky a diskusia

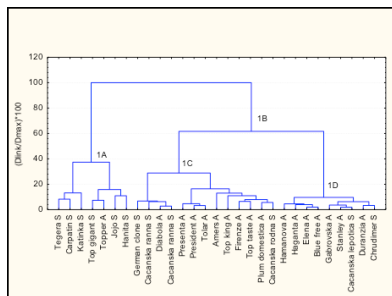
Po zaznamenaní SFS vzoriek slivovíc sa zostrojili trojrozmerné synchronne fluorescenčné mapy. Pre všetky vzorky slivovíc sa pozorovala fluorescencia v oblasti excitačných vlnových dĺžok  $\lambda_{ex} = 200 - 400$  nm ( $\Delta\lambda = 10 - 100$  nm). V rámci uvedeného intervalu sa pozorovali dve alebo tri hlavné fluorescenčné maximá líšiace sa polohou a intenzitou. Uvedené rozdiely mohli byť spôsobené prítomnosťou rôznych flouorófov. Predpokladá sa, že slivovice vyrobené zo skorších

odrod sliviek (Júl až August) majú iné chemické zloženie a pôvod fluorescence ako slivovice vyrobené zo sliviek dozrievajúcich neskôr (September až Október). Z literatúry vyplýva, že pôvod fluorescence môže byť spôsobený prítomnosťou napríklad týchto fluoroforov: eugenol, 2-fenyletanol, 4-etylfenol, 1-fenyletanol, o-, m-/p- krezol [1].

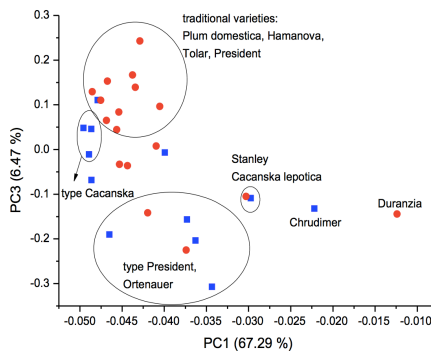
Pre štatistické spracovanie sa ako prvá použila metóda HCA, ktorá sa aplikovala samostatne na SFS zaznamenané pri  $\Delta\lambda = 10 - 100$  nm z dôvodu vybrať najlepšie podmienky na charakterizáciu vzoriek slivovic a posúdiť heterogénnosť rôznych odrôd, z ktorých boli slivovice vyrobené. Najlepšia klasifikácia vzoriek podľa pôvodu ovocia sa dosiahla v spektrách zaznamenaných pri  $\Delta\lambda = 80$  nm. Na Obr. 1 je znázornený dendrogram pri danej  $\Delta\lambda$ , kde je možné si všimnúť, že sa vytvorili dva hlavné klastre (1A a 1B). Vizuálna kontrola preukázala, že vzorky slivovic sa klasifikovali podľa pôvodu ovocia na skoré (klastre 1A) a neskoré (klastre 1B) odrody, medzi nimi bola 65 % podobnosť. V ďalšom kroku sa použila metóda PCA na potvrdenie klasifikácie pre SFS pri  $\Delta\lambda = 80$  nm. Výsledkom PCA sú hodnoty hlavných komponentov (PC) s vysvetleným rozptylom a charakteristické spektrálne profily, ktoré sú zodpovedné za najlepšiu diskrimináciu vzoriek. Najlepšia klasifikácia vzoriek slivovic podľa doby zberu sa dosiahla, keď polohu vzoriek v priestore opisovali hodnoty skóre PC1 a PC3 (Obr.2).

Na základe zistených poznatkov môžeme skonštatovať, že fluorescenčná spektrometria v kombinácii s vhodne zvolenými štatistickými metódami umožňuje získať užitočné informácie na klasifikáciu/charakterizáciu alkoholických nápojov podľa pôvodu.

Obr. 1 Dendrogram HCA pre SFS zaznamenaný pri  $\Delta\lambda = 80$  nm



Obr. 2 Analýza hlavných komponentov pre SFS pri  $\Delta\lambda = 80$  nm



## PodĎakovanie

Tento príspevok vznikol s podporou Agentúry na podporu výskumu a vývoja na základe zmluvy č. APVV-15-0355 a v rámci Grantovej schémy na podporu excelentných tímov mladých výskumníkov STU v Bratislave.

## Literatúra

- [1] Jakubiková, M., Sádecká, J., & Kleinová, A. (2017). *On the use of fluorescence, ultraviolet-visible and near infrared spectroscopy with chemometrics for the discrimination between plum brandies of different varietal origins*. Food Chemistry, 239, 889 – 897.
- [2] Pecić, S., Veljović, M., Despotović, S., Leskošek-Čukalović, I., Jadranin, M., Tešević, V., et al. (2012). *Effect of maturation conditions on sensory and antioxidant properties of old Serbian plum brandies*. European Food Research and Technology, 235, 479 – 487.

## KOMPOZITNÉ SORBENTY S OXIDOM MANGÁNU PRE KONCENTROVANIE ALFA RÁDIONUKLIDOV

Michaela Matulová, Silvia Dulanská, Eubomír Mátel

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

*matulov.michaela@gmail.com*

### Úvod

Kompozitný sorbent  $\text{MnO}_2$  je vhodný na sorpciu rádioizotopov Am, Bi, Pb, Po, Pu, Ra, Th a U [1, 2]. Sú rôzne spôsoby prípravy tohto sorbentu [3, 4, 5, 6]. Sorbent v analyzovanej vzorke môže zakoncentrovať rádionuklidy v intervale pH hodnôt (6 – 10), ďalším spôsobom prípravy je naviazanie  $\text{MnO}_2$  na polypropylénové a akrylové vlákna, polyakrylnitril (PAN) alebo aluminosilikát [3, 4, 5, 6].

Použitý sorbent bol pripravený metódou sol – gel. Sledovala sa sorpcia rádionuklidov  $^{242}\text{Pu}$  a  $^{243}\text{Am}$ .

### Experimentálna časť

V práci bol použitý sorbent  $\text{MnO}_2$ , ktorý bol pripravený zo 100 ml roztoku A a 225 ml roztoku B. Roztok A vznikol zmiešaním 500 ml vodného skla  $\text{Na}_2\text{SiO}_3$ , 500 ml deionizovanej  $\text{H}_2\text{O}$  a 15 g  $\text{KMnO}_4$ . Roztok B obsahoval 500 ml deionizovanej  $\text{H}_2\text{O}$ , cca 90 g  $\text{MnCl}_2$  a 50 ml  $\text{HCl}$ . Obe roztoky boli doplnené do 1000 ml s deionizovanou  $\text{H}_2\text{O}$ . Po spojení a intenzívnom premiešaní týchto dvoch roztokov A a B sa výsledný roztok nechal sedimentovať, následne dekantovať, bol premytý s deionizovanou  $\text{H}_2\text{O}$  do hodnoty pH cca 7 a prefiltrovaný. Nakoniec sa sorbent nechal vysušiť v laboratórnej sušiarňi pri 80 °C a po vysušení bol sytovaný.

Experimenty sa opakovali 3 – krát. V prvom experimente boli navážky sorbentu (0,010 – 0,006) g (zrnitosť menej ako 0,025). Do vzoriek s objemami 5 ml  $\text{H}_2\text{O}$  boli pridané stopovacie rádionuklidy  $^{242}\text{Pu}$  (0,037 Bq) a  $^{243}\text{Am}$  (0,094 Bq). Hodnota pH vzorky bola upravená na 9 použitím 6  $\text{mol}\cdot\text{l}^{-1}$   $\text{NaOH}$ . Spolu so sorbentom sa vzorka v plastových skúmavkách pretrepávala po dobu 4 hodín. Zdroj na alfa spektrometrické meranie bol pripravený metódou spoluzrážania s  $\text{NdF}_3$ . Sorbent bol rozpustený v 1  $\text{mol}\cdot\text{l}^{-1}$   $\text{HCl}$ . Následne sa do rozpusteného sorbentu alebo vodnej fázy pridalo 0,5  $\mu\text{l}$  38 %  $\text{HF}$ , 100  $\mu\text{l}$   $\text{NdF}_3$  (s koncentráciou 0,5  $\text{mg}\cdot\text{ml}^{-1}$ ), vzorka sa dala do mrazničky po dobu 15 minút. Filtračná aparátúra bola zložená z vodnej vývevy a filtračného zariadenia, kde bol vložený polysulfónový filter od firmy Pall Corporation, Michigan, USA (veľkosť pórov 0,2  $\mu\text{m}$ ). Meranie sa uskutočnilo na  $\alpha$  – spektrometri - 576A s ULTRA™ AlphaDetektor 600, EG&G ORTEC.

V druhom experimente bola navážka sorbentu (0,010 – 0,007) g a objemy vzoriek predstavovali 5 ml pre každú vzorku. Líšila sa aj doba premiešavania vzorky – 2 hodiny a hodnota pH bola 7. Postup bol totožný s prvým experimentom.

Frakcie boli euované použitím 100 ml 3  $\text{mol}\cdot\text{l}^{-1}$   $\text{HNO}_3$ .

### Výsledky a diskusia

Výtazok pre  $^{242}\text{Pu}$  vo vodnej fáze pri pH hodnote 9 predstavoval 5 % a pri pH hodnote 7 predstavoval 3 %. Výtazok v rozpustenom sorbente sa pohyboval pri pH hodnote 9 pre  $^{242}\text{Pu}$  v intervale (93 - 100) % a pri pH hodnote 7 predstavoval 82 %.

Pre  $^{243}\text{Am}$  bol výtťažok vo vodnej fáze 8 % pri hodnote pH 9 a pri pH hodnote 7 predstavoval 12 %. V rozpustenom sorbente bol výtťažok pre  $^{243}\text{Am}$  v intervale (99 - 102) % pri hodnote pH 9 a pri hodnote pH 7 predstavoval výtťažok 85 %. Použitím elučného činidla  $3 \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1} \text{ HNO}_3$  sa dosiahol výtťažok pre  $^{243}\text{Am}$  a  $^{242}\text{Pu}$  okolo 90 %. Práca pokračuje sledovaním sorpcie sledovaných rádionuklidov z väčších objemov (0,5 – 10) l.

### Záver

V práci bol pripravený sorbent  $\text{MnO}_2$ , ktorý vykazuje veľkú afinitu k rádioizotopom  $^{243}\text{Am}$  a  $^{242}\text{Pu}$ . Ako vhodné elučné činidlo sa ukázala  $3 \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1} \text{ HNO}_3$ , nakoľko  $\text{HCl}$  rozpúšťa  $\text{MnO}_2$  zo sorbentu. Pomocou pozitronovej anihilačnej spektrometrie sa zistilo, že väčšie póry sorbentu sú kompletne zaplnené a menšie póry len čiastočne.

### Literatúra

- [1] Crespo, M.; Gascón, J.; Aceña, M. *Sci. Total Environ.*, **1993**, 130-131, 383–391.
- [2] Hashimoto, T.; Satoh, K.; Aoyagi, M. *J. Radioanal. Nucl. Chem.*, **1985**, 92 (2), 407–414
- [3] Bhangare, R.C.; Sahu, S.K.; Maity, S. et al. *J. Radioanal. Nucl. Chem.*, **2017** (313): 597.  
<https://doi.org/10.1007/s10967-017-5308-9>
- [4] Dulaiova, H.; Burnett, W.C. An efficient method for  $\gamma$ -spectrometric determination of radium-226,228 via manganese fibers, *Limnol. Oceanogr. Methods*, **2**, **2004**, doi:10.4319/lom.2004.2.256
- [5] Gardoňová, V.; Dulanská, S.; Mátel, L.; Horváthová, B. Stanovenie  $^{226}\text{Ra}$  využitím sorbentu  $\text{MnO}_2 - \text{PAN}$ , *Mineral. Slov.*, **45**, **2013**, ISSN: 0369-2086
- [6] Baskaran, M.; Swarzenski, P. W.; Biddanda, B. A. Constraints on the utility of  $\text{MnO}_2$  cartridge method for the extraction of radionuclides: A case study using  $^{234}\text{Th}$ , *Geochem. Geophys. Geosyst.*, **2009**, 10, ISSN: 1525-2027



# SLEDOVANIE ÚČINKU VOLŇNÝCH RADIKÁLOV KYSLÍKA GENEROVANÝCH KVANTOVÝMI BODKAMI ZA PRÍTOMNOSTI UV-ŽIARENIA POMOCOU BIOSENZORA NA BÁZE PLAZMIDOVEJ DNA

**Bc. Michal Augustín, RNDr. Jana Blaškovičová, PhD.,  
prof. Ing. Ján Labuda, DrSc.**

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

*9augi9@gmail.com*

## Úvod

Kvantové bodky (QDs) predstavujú polovodičové nanokryštály s veľkosťou od 2 až do 100 nm a výhodnými fyzikálnymi a chemickými vlastnosťami, ako sú napr. jedinečné optické a elektrické vlastnosti, jasná a stabilná fluorescencia. Preto sa používajú ako zobrazovacie a diagnostické látky v medicíne. Na druhej strane môžu za určitých podmienok predstavovať riziko pre životné prostredie a ľudské zdravie. Pri aeróbných podmienkach môžu fotoaktivované QDs prenášať svoju energiu na proximálny molekulárny kyslík za vzniku singletového kyslíka, ktorý následne produkuje reaktívne formy kyslíka (ROS) ako je napr. superoxidový anión, hydroxylový radikál a peroxid vodíka [1].

Nukleové kyseliny sú biomakromolekuly, u ktorých v prítomnosti ROS dochádza k poškodeniu štruktúry a taktiež k rôznym zmenám báz nukleotidového reťazca. UV-C žiarenie spôsobuje tvorbu stabilných dimérov, ako aj zlomy vlákien medzi tymínovými a cytozínovými zvyškami DNA, ktoré zase vedú k defektom pri transkripcii a replikácii DNA [2,3].

Hodnotenie oxidačného poškodenia DNA prostredníctvom chromatografických techník v spojení s hmotnostnou spektrometriou, alebo iných metód predstavuje skôr všeobecný prístup pri charakterizácii mechanizmu toxicity nanomateriálov. Biosenzory na báze DNA, najmä elektrochemické, predstavujú jednoduché a účinné bioanalytické nástroje na skúmanie interakcií a poškodzovania štruktúry DNA, a to aj v prítomnosti QDs [1, 5].

Cieľom práce je elektrochemická detekcia štruktúrneho poškodenia plazmidovej DNA kvantovými bodkami za súčasného pôsobenia UV-C žiarenia použitím DNA biosenzora.

## Experimentálna časť

Elektrochemický DNA biosenzor pozostával z elektródy zo sklovitého uhlíka (glassy carbon electrode, GCE), ktorej povrch bol upravený vrstvou pUC19 a ďalšou vrstvou tiolom obalených kvantových bodiek CdS. Na meranie sa použil elektrochemický analyzátor Autolab (Methohm) s príslušným softvérom.

## Výsledky

Skúmal sa účinok CdS kvantových bodiek a UV-C žiarenia ( $\lambda=254$  nm) na degradáciu plazmidovej pUC19. Pre hodnotenie poškodenia DNA sa použil elektrochemický DNA biosenzor. Na získanie komplexných informácií o type a stupni poškodenia DNA bola použitá kombinácia elektrochemických metód cyklickej voltampérometrie (CV) a elektrochemickej impedančnej spektroskopie (EIS). Odpoveď senzora bola založená na meraní signálov redoxného indikátora  $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-/4-}$  pomocou CV a EIS.

Na základe výsledkov sa zistilo, že poškodenie DNA vplyvom UV-C žiarenia sa zvyšuje v prítomnosti kvantových bodiek.

#### **Záver**

Vplyv kvantových bodiek (QDs) na poškodenie DNA bol potvrdený použitím dvoch nezávislých elektrochemických metód (CV a EIS). Samotné kvantové bodky nepoškodzujú DNA, avšak v prítomnosti UV-C žiarenia už dochádza k jej degradácii. Toto poškodenie je výraznejšie než pri ožarovaní UV-C žiarením bez prítomnosti QDs.

#### **PodĎakovanie**

Tento príspevok vznikol s podporou Vedeckej grantovej agentúry MŠVVaŠ SR a SAV (VEGA) (Projekt č. 1/0489/16) a Agentúry na podporu výskumu a vývoja na základe zmluvy č. APVV-0797-11.

#### **Literatúra**

- [1] IPE, B.I., LEHNIG, M., NIEMEYER, C.M. On the generation of free radical species from quantum dots, *Small* 1, 2005, p. 706–709.
- [2] GREEN, M., HOWMAN, E. Semiconductor quantum dots and free radical induced DNA nicking. *Chem. Commun.* 1, 2005, p. 121–123.
- [3] LOVRIC, J., CHO, S.J., WINNIK, F.M., MAYSINGER, D. Unmodified cadmium telluride quantum dots induce reactive oxygen species formation leading to multiple organelle damage and cell death, *Chem. Biol.* 12, 2005, p. 1227–1234.
- [4] SVITKOVÁ, V., BLAŠKOVIČOVÁ, J., TEKEĽOVÁ, M., KALLAI, B. M., IGNATA, T., HORÁČKOVÁ, V., SKLÁDAL, P., KOPEL, P., ADAM, V., FARKAŠOVÁ, D., LABUDA, J. Assessment of CdS quantum dots effect on UV damage to DNA using a DNA/quantum dots structured electrochemical biosensor and DNA biosensing in solution. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 243, 2017, p. 435–444.
- [5] HLAVATÁ, L., STRIEŠOVÁ, I., IGNÁT, T., BLAŠKOVIČOVÁ, J., RUTTKAY-NEDECKÝ, B., KOPEL, P., KIZEK, R., LABUDA, J. An electrochemical DNA-based biosensor to study the effects of CdTe quantum dots on UV-induced damage of DNA. *Microchim. Acta.*, 182, 2015, p. 1715–1722.

# VYUŽITIE ATÓMOVEJ SPEKTROMETRIE A PRIETOKOVEJ CHRONOPOTENCIOMETRIE PRI ANALÝZE TOKAJSKÝCH VÍN

**Jakub Masáč, František Čacho, Martin Němeček**

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

*[jakubmasac@gmail.com](mailto:jakubmasac@gmail.com)*

## Úvod

Víno je nápoj, ktorého hodnota je ovplyvnená mnohými faktormi, medzi ktoré patrí aj jeho pôvod, ročník, odroda hrozna a podmienky pestovania. Vyznačuje sa celým radom senzoričných vlastností. Informácie uvedené na etikete vína sú spojené s očakávaním spotrebiteľa po kvalitatívnych kritériách daného produktu. V súčasnosti je kontrola vína veľmi silno spojená s dokazovaním pravosti. Prchavé zlúčeniny sa obvykle používajú na charakterizáciu odrôd, zatiaľ čo minerály pre geografickú diferenciaciu. Cieľom tejto práce je stanoviť koncentrácie čo najväčšieho množstva chemických analytov v dvoch druhoch tokajských vín dostupnými inštrumentálnymi metódami. Porovnávalo sa tokajské víno vypestované na slovenskej strane Tokajského regiónu s vínom vypestovaným na maďarskej strane. Bude tak možné zistiť ich chemické rozdiely, ktoré sú špecifické pre daný geografický región a zostaviť profil prvkov, ktorý bude možný použiť pri overovaní ich autenticity.

## Experimentálna časť

Koncentrácia všetkých prvkov Koncentrácia všetkých prvkov v jednotlivých sadách bola 10 mg·L<sup>-1</sup>, tieto roztoky boli pripravené zo zásobných roztokov referenčných materiálov s koncentráciou 1 g·L<sup>-1</sup> (SMÚ, Bratislava). Tieto roztoky boli pripravené v kyseline dusičnej (MERCK, Darmstadt, Nemecko) koncentrácie 0,014 mol·L<sup>-1</sup>. P1: Li, Na, K, Rb, Cs, Be, Mg, Ca, Sr, Ba P2: Y, Ti, V, Cr, Zr, W, Mo, Mn P3: Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Ag, Cd, Hg, Pb P4: B, Al, Ga, In, Tl, Si, Sn, As, Sb, Bi, Se, Te P5: La, Ce, Eu, Th, U P6: Au, Pd, Pt. Zásobné roztoky boli riedené podľa potreby.

## Výsledky a diskusia

Významne zastúpené prvky boli: Bór ako nekovový prvok je bežnou súčasťou potravy vzhľadom na to, že sa akumuluje v rastlinách a to najmä z pôdy ale taktiež jeho koncentrácia vo víne sa môže zvýšiť použitím prezervatív a hnojív. Stanovená koncentrácia v slovenskom víne bola 273,8±1,5 μg·L<sup>-1</sup> a v maďarskom víne 370,2±0,9 μg·L<sup>-1</sup> čo sú prípustné koncentrácie, nakoľko maximálna povolená koncentrácia vo vínach je 6,2 mg·L<sup>-1</sup>. Chrómu vo víne sa môže zvýšiť počas procesu zrenia, pri ktorom je v dlhodobom kontakte s nerezovou oceľou a sklennými fľašami. Stanovená koncentrácia chrómu v slovenskom víne bola 8,5±0,1 μg·L<sup>-1</sup> a v maďarskom víne 11,5±0,2 μg·L<sup>-1</sup>. Za posledné roky záujem o koncentráciu hliníka v potravinách výrazne stúpol vzhľadom na jeho potenciálne toxické účinky. Je to prvok, ktorý je rozšírený v celej prírode, vzduchu, vode, rastlinách a teda je súčasťou potravinového reťazca. Koncentrácia hliníka vo vínach môže byť spôsobená bentonitom, ktorý sa používa pri čírení vína a v menšej miere z kontaktu s

hliníkovými plochami. Stanovené koncentrácie hliníka v slovenskom víne bola  $309,3 \pm 1,0 \mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$  a v maďarskom víne  $257,5 \pm 3,9 \mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$ . Tieto koncentrácie sú prípustné nakoľko maximálna povolená koncentrácia vo vínach je  $8 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ . Významná koncentrácia kadmia vo víne je spôsobená kontaktom so zariadeniami na výrobu vína, procesom balenia a enologickými produktmi používaných pri výrobe vína. V slovenskom víne sme metódou SCP žiadne kadmium nezaznamenali. V maďarskom víne sme stanovili koncentráciu  $0,024 \pm 0,03 \mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$  čo je prípustná koncentrácia, nakoľko maximálna povolená koncentrácia vo vínach je  $0,01 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ . Med' sa môže do vína preniesť prostredníctvom rôznych na medi založených postrekov hoci koncentrácia medi v čerstvo vykvasenom víne býva vo všeobecnosti nízka, vďaka schopnosti buniek mŕtvych kvasiniek vstrebať med'. Stanovená koncentrácia medi v slovenskom víne bola  $20,3 \pm 0,2 \mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$  a v maďarskom víne  $92,9 \pm 22,4 \mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$ , čo sú prípustné koncentrácie nakoľko maximálna povolená koncentrácia vo vínach je  $2 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ . Analyzované vína dosahovali koncentrácie olova nižšie ako je stanovená maximálna povolená hranica Medzinárodnou organizáciou pre vinič a víno (OIV), ktorá je  $200 \mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$ . Stanovená koncentrácia v slovenskom víne bola  $7,2 \pm 0,1 \mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$  a v maďarskom víne  $12,2 \pm 1,6 \mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$ . Vápnik je prirodzená zložka hrozna, hoci koncentrácia vápnika vo víne môže byť ovplyvnená tradičnými praktikami odkyslenia, kedy sa pridáva  $\text{CaCO}_3$ . Stanovená koncentrácia vápnika v slovenskom víne bola  $51 \pm 1,2 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$  a v maďarskom víne  $61 \pm 2,1 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ . K zvýšenému množstvu zinku vo víne môže spôsobiť používanie pozinkovaných nádrží počas spracovania vína, pri jeho startnutí a tiež používanie pesticídov, ktoré obsahujú zinok. V maďarskom víne sme metódou SCP žiaden zinok nezaznamenali. Stanovená koncentrácia v slovenskom víne bola  $177 \pm 7,7 \mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$  čo je prípustná koncentrácia, nakoľko maximálna povolená koncentrácia vo vínach je  $5 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ . Železo sa nachádza vo vysokých koncentráciách vo všetkých druhoch hrozna a vín. Množstvo železa vo víne a hrozne závisí od viacerých faktorov, z ktorých najdôležitejšie je zem, v ktorej sa vyrába. Zisťovanie koncentrácie železa má pomerne veľký význam kvôli zmenám stability, ktoré môže spôsobiť a tak aj účinkom na oxidáciu a starnutie vína. Stanovená koncentrácia železa v slovenskom víne bola  $980,8 \pm 4,3 \mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$  a v maďarskom víne  $537,8 \pm 603 \mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$ .

### Záver

Predkladaná bakalárska práca je zameraná na stanovenie koncentrácie čo najväčšieho množstva analytov v dvoch druhoch vín z tokajského regiónu inštrumentálnymi analytickými metódami. Zistiť tak ich chemické rozdiely špecifické pre daný región a zostaviť profil prvkov. Porovnávalo sa víno vyrobené na slovenskej časti tokajského regiónu s vínom vyrobeným na maďarskej strane. Úspešne sa podarilo stanoviť koncentrácie 17 prvkov v oboch vínach. Väčšina prvkov bola stanovená pomocou MP-AES, jednalo sa prvky, ktorých koncentrácie boli v intervale  $0,1\text{--}57 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ . Na stanovenie koncentrácie prvkov pod detekčným limitom MP-AES sme použili metódu SCP, konkrétne stanovenie Zn, Cd, Pb a Cu vedľa seba. Získané koncentrácie prvkov vo vínach boli v intervale  $0,24\text{--}178 \mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$ . A vzhľadom na časovú náročnosť sa stanovila koncentrácia Cr pomocou HR-CS AAS kde koncentrácia vo vínach bola v intervale  $8,5\text{--}11,5 \mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$ . Markantné rozdiely v koncentráciách pri slovenskom a maďarskom víne sme postrehli u prvkov Al, B, Ca, Cd, Cu, Fe, K, Mg, Na, Rb, Ti, Zn. Sme tej mienky, že tieto rozdiely by mohli byť použité a určujúce pri overovaní autenticity, no s ohľadom na to, že vzorka slovenského a maďarského vína nie je reprezentatívna a nemá potrebné zastúpenie, bolo by treba potvrdiť tento predpoklad ďalšími analýzami a porovnaním s inými vínami vypestovanými v danej oblasti.

### Podakovanie

Táto práca bola podporovaná Agentúrou na podporu výskumu a vývoja na základe zmluvy č. APVV-15-0355. Táto práca bola podporená Vedeckou grantovou agentúrou - projekt VEGA 1/0489/16.

## STANOVENIE FOSFOREČNANOV V POTRAVINÁCH

**Patrik Horváth, František Čacho, Martin Němeček**

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

*patrikhorvath14@gmail.com*

Práca sa zaoberá vypracovaním, optimalizáciou a aplikáciou nového analytického postupu určeného na stanovenie koncentrácií fosforečnanov vo vzorkách nápojov kolového typu pomocou vysokorozlišovacej plameňovej molekulovej absorpčnej spektrometrie s kontinuálnym zdrojom žiarenia (HR-CS FMAS). Merania boli vykonávané atómovým absorpčným spektrometrom Analytik Jena contraAA 700 (Analytik Jena AG, Jena, Nemecko), ktorý bol riadený počítačom. Stanovenie je založené na tvorbe dvojatómových molekúl PO v plameni tvorenom zmesou acetylén - vzduch a meraní absorbancie vzniknutej molekuly pri vlnovej dĺžke 246,3985 nm. V plameni dochádza k absorpcii žiarenia molekulami analytu, čo sa prejaví poklesom toku žiarenia. Optimalizácia pozostávala zo štyroch krokov: nájdenia vhodnej vlnovej dĺžky, výšky horáka, optimálneho prietoku acetylénu a odstránenia interferenčného vplyvu vápnika. Zo štyroch vlnových dĺžok, ktoré boli prebraté z vedeckých článkov sa vlnová dĺžka 246,3985 nm ukázala ako najvhodnejšia. Pri výške horáka 8 mm prechádzal svetelný lúč cez zónu plameňa s najvyššou koncentráciou molekúl. Optimálny prietok acetylénu, pri ktorom analyt vykazoval najvyššie hodnoty absorbancie, bol 60 L/h. Nakoľko sa fosfor často vyskytuje v prítomnosti vápnika, s ktorým vytvára zlúčeniny, ktoré sú termostabilné a v plameni nerozložiteľné, bolo potrebné odstrániť jeho vplyv na stanovenie. Boli použité dva postupy: prvým z nich bolo vyzrážanie vápnika vo forme šťavelanu vápenatého a druhým bolo pridanie titánu a následné vytlačenie vápnika z fosforečnanu. Vyvinutý postup sa následne aplikoval na stanovenie obsahu fosforečnanov v nápojoch kolového typu. Hodnoty, ktoré sme získali analýzou komerčne dostupných nápojov sme porovnali s údajmi od výrobcu, ktoré sú skôr informačného charakteru a nepochádzajú zo žiadnej oficiálnej analýzy. Na základe porovnania hodnôt môžeme konštatovať, že nami vyvinutou analytickou metódou sme stanovili obsah fosforečnanov a výsledky boli takmer identické s tými, ktoré uvádza výrobca. Metóda je lineárna v rozsahu 15,7 - 700 mg/L. Medza detekcie zodpovedá hodnote 4,7 mg/L a medza stanovenia hodnote 15,7 mg/L.

### **PodĎakovanie**

Táto práca bola podporovaná Agentúrou na podporu výskumu a vývoja na základe zmluvy č. APVV-15-0355. Táto práca bola podporená Vedeckou grantovou agentúrou -projekt VEGA 1/0489/16.

## VPLYV VYBRANÝCH ANIÓNOV PRI ODSTRAŇOVANÍ TECHNECISTANU Z ODPADOVÝCH VÔD POMOCO U Sn-APATITOV

Andrea Hamárová, Oľga Rosskopfová,

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

[hamarova17@fns.uniba.sk](mailto:hamarova17@fns.uniba.sk)

### Úvod

Negatívne dopady na zdravie človeka a životné prostredie sa neustále zvyšuje v dôsledku narastajúceho množstva rádioaktívnych odpadov a ťažkých kovov. Toxicita týchto látok predstavuje pre rastliny, živočíchy a človeka vysoké nebezpečenstvo. Predstaviteľmi sú napr. ortuť, olovo, chróm ale aj nikel, meď, zinok či cín, ktoré sa nachádzajú prirodzene v organizme v stopových množstvách. Ak nastane akumulácia týchto stopových prvkov v organizme, môže to mať negatívny vplyv na zdravie, rovnako ako v prípade ťažkých kovov [1]. Priemysel a v nemalej miere aj medicína sú hlavným zdrojom rádionuklidov a ťažkých kovov. Tieto prvky majú vysokú schopnosť viazať sa aj na veľmi malé častice, ktorých rozmery sú v nanometroch, pričom ich dekontaminácia je veľmi zložitá. Apatit, ktorého rozmery sa pohybujú v nanometroch, je vhodný adsorbent, a to vďaka špecifickým fyzikálnym a chemickým vlastnostiam [2]. Vyznačuje sa vysokou stabilitou pri oxidačno-redukčných podmienkach, dobrými tlmovými vlastnosťami, nízkou rozpustnosťou vo vode a pod. Apatit veľmi dobre viaže na svoj povrch dvojmocné katióny –  $\text{Sn}^{2+}$ ,  $\text{Sr}^{2+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$ , ale do svojej štruktúry dokáže substituovať aj anióny –  $\text{F}^-$ ,  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{CO}_3^{2-}$ ,  $\text{SiO}_4^{2-}$ .  $\text{SnCl}_2$  sa využíva v priemyselných technológiách pre svoje dobré redukčné vlastnosti. Cínaté ióny redukujú  $^{99\text{m}}\text{Tc}$  (VII) na  $^{99\text{m}}\text{Tc}$  (IV) a cín sa oxiduje z oxidačného stavu II na IV [1]. Adsorpcia  $^{99\text{m}}\text{TcO}_4^-$  na vzorky hydroxyapatitu, ktoré boli pripravené mokrou zrážacou metódou, bola študovaná metódou rádioizotopovej indikácie. Ako rádioizotopový indikátor bol použitý rádionuklid  $^{99\text{m}}\text{Tc}$  vo forme  $^{99\text{m}}\text{TcO}_4^-$  [1, 3]. Cieľom práce bolo štúdium vplyvu  $\text{ClO}_4^-$ ,  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$  a  $\text{HPO}_4^{2-}$  iónov na sorpciu  $^{99\text{m}}\text{TcO}_4^-$  aniónov na potenciálne využiteľné Sn-apatity pri čistení odpadových vôd.

### 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  $^{99\text{m}}\text{Tc}$  sa použil z  $^{99}\text{Mo}$  /  $^{99\text{m}}\text{Tc}$  generátora DRYTEC (2,5 – 100 GBq), GE Healthcare, @ 1200 GMT. Adsorpcia  $^{99\text{m}}\text{Tc}$  na pripravené vzorky Sn-apatitov sa sledovala metódou rádioindikácie. Ako rádioizotopový indikátor sa použilo  $^{99\text{m}}\text{Tc}$  vo forme  $^{99\text{m}}\text{TcO}_4^-$  aniónu. Sorpčné experimenty sa uskutočňovali vsádzkovou metódou v plastových skúmavkách so zátkou. Pomer tuhej a kvapalnej fázy bol 1:100. Študoval sa vplyv konkurenčných aniónov  $\text{ClO}_4^-$ ,  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$  a  $\text{HPO}_4^{2-}$  na sorpciu technecistanu na Sn-apatity (**Ap4a** –  $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O} + \text{H}_3\text{PO}_4 \cdot 0,1 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3} \text{ NaOH}$ ; **Ap4b** –  $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O} + \text{H}_3\text{PO}_4 \cdot 1 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3} \text{ NaOH}$ ; **Ap4c** –  $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O} + \text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 1 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3} \text{ NaOH}$ ; **Ap4d** –  $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O} + \text{H}_3\text{PO}_4 \cdot 1 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3} \text{ KOH}$ ; **Ap4e** –  $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O} + \text{K}_2\text{HPO}_4 \cdot 1 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3} \text{ KOH}$ ). Koncentrácia kationových roztokov bola v rozmedzí  $1 \cdot 10^{-1}$  až  $1 \cdot 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ . Všetky roztoky boli označené  $^{99\text{m}}\text{TcO}_4^-$ . Relatívna chyba merania bola < 5%

Výpočty  $K_D$  a  $R\%$ :

$$\text{Distribučný pomer: } K_D = \frac{c_0 - c_{eq}}{c_{eq}} \times \frac{V}{m} = \frac{a_0 - a}{a} \times \frac{V}{m} = \frac{n_0 - n}{n} \times \frac{V}{m}; [\text{ml} \times \text{g}^{-1}]$$

$$\text{Percento adsorpcie: } R = \frac{100 \times K_D}{K_D + \left(\frac{V}{m}\right)}; [\%]$$

1

$c_0$  – počiatočná koncentrácia;  $[\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}]$ ;  $c_{eq}$  – rovnovážna koncentrácia;  $[\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}]$ ;  
 $a_0$  – počiatočná objemová aktivita;  $[\text{Bq} \cdot \text{ml}^{-1}]$ ;  $a$  – rovnovážna objemová aktivita;  $[\text{Bq} \cdot \text{ml}^{-1}]$ ;  
 $n_0$  – početnosť impulzov pred adsorpciou,  $n$  – početnosť impulzov po adsorpcii,  $V$  – objem vodnej fázy;  $[\text{ml}]$ ;  $m$  – hmotnosť tuhej fázy;  $[\text{g}]$

### Výsledky a diskusia

Pritomnosť síranových aniónov neovplyvňovala na sorpciu technecianu na vzorky apatitov. Percento sorpcie sa pohybovalo v rozmedzí od 93,5% po 99,5% pri všetkých koncentráciách konkurenčného iónu. Podobný priebeh mali aj sorpcie, pri ktorých bol použitý konkurenčný chloristanový anión. Pri všetkých koncentráciách bolo percento sorpcie vysoké, a to 93,5 – 100%. V prípade prítomných dusičnanových aniónov bolo percento sorpcie v rozsahu 96,3% až 99,6%, avšak z grafu je vidieť, že  $R\%$  je nižšie v prítomnosti vyššej koncentrácie konkurenčných aniónov v roztoku. Najväčší vplyv na sorpciu  $^{99\text{m}}\text{TcO}_4^-$  na vzorky cínatých apatitov mali  $\text{HPO}_4^{2-}$  ióny. Môžeme vidieť, že najväčší vplyv na sorpciu je pri koncentráciách aniónov  $1 \cdot 10^{-1} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ ,  $1 \cdot 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$  a  $1 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ . Percento sorpcie sa v týchto prípadoch pohybovalo od 2,94% až do 64,6%. Pri nižších koncentráciách  $\text{HPO}_4^{2-}$  iónov boli hodnoty  $R\%$  od 95,3% do 99,7%. Hodnoty pH pred a po sorpcii technecianu na dané vzorky boli od 5,5 do 6,5.

### Záver

Študovali sme vplyv konkurenčných iónov na sorpciu  $^{99\text{m}}\text{TcO}_4^-$  aniónov na potenciálne využiteľné Sn-apatity pri čistení odpadových vôd. Zistili sme, že konkurenčné anióny, nachádzajúce sa v roztoku s koncentráciou  $1 \cdot 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$  až  $1 \cdot 10^{-1} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ , ktoré sa nachádzajú v odpadových vodách ako produkty chlôrovania pitnej vody ( $\text{ClO}_4^-$ ), splaškových vôd ( $\text{NO}_3^-$ ), či z chemického priemyslu a exhalátov ( $\text{SO}_4^{2-}$ ) nemajú takmer žiadny vplyv na sorpciu technecianu na Sn-Apatity. Percentá sorpcie boli vo všetkých prípadoch vyššie ako 93,5%. Tieto anióny teda nemali žiadny vplyv na vznik chemickej reakcie medzi Sn(II) iónmi a  $\text{TcO}_4^-$  aniónmi v roztoku. Predpokladáme, že prítomnosť vstupných reaktantov ( $\text{HPO}_4^{2-}$ ) ako konkurenčných aniónov, mala za následok naviazanie voľných cínatých katiónov vo vzorkách apatitov. Nemohla teda prebiehať tak účinná oxidačno-redukčná reakcia medzi Sn(II) a Tc(VII) a percento sorpcie bolo nízke.

### 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., Galamboš, M. et al. (2016). J Radioanal Nucl Chem, 308, 93-98

## STANOVENIE ZLATA ATÓMOVOU SPEKTROMETRIOU

**Bc. Viera Balková, Ing. František Čacho, PhD.**

*FCHPT STU v Bratislave, Radlinského 9, 812 37 Bratislava*

*xbalkovav@stuba.sk*

### Úvod:

Zlato je mäkký, stály, ušľachtilý, lesklý a veľmi kujný kov žltej farby. Je dobrý vodič tepla a elektrického prúdu, vďaka čomu je vysoko využívaný v rôznych odvetviach, ako napríklad medicíne, priemysle, kozmetike, elektrotechnike a i. Avšak tento vzácny kov pôsobí na náš organizmus toxicky, a aby sme sa vyhli nožnej otrave, je potrebné jeho množstvo v našom okolí pravidelne kontrolovať. Hľadanie vhodnej analytickej metódy na jeho rýchlu a spoľahlivú detekciu je problematické práve vďaka veľmi nízkym koncentráciám, v ktorých sa zlato v prírode – okrem jeho rúd – nachádza. Pri hľadaní najvhodnejšej metódy na stanovenie sme porovnali rôzne inštrumentálne metódy [1, 2].

Naša práca je sústredená na optimalizáciu stanovenia koncentrácie zlata pomocou metódy atómovej absorpčnej spektrometrie, ktorá má oproti iným inštrumentálnym analytickým metódam výhodu dosahovania nízkych hodnôt detekčných limitov, relatívne nízkych nákladov a na stanovenie stačia malé objemy vzorky [3].

### Experimentálna časť:

V našej práci sme pracovali so štandardom zlata, z ktorého sme následne pripravovali kalibračné roztoky v koncentračnom rozsahu 0 – 100 µg/l. Ďalej sme používali HNO<sub>3</sub>, HCl, Pd a Mg(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> ako modifikátory pre atómovú absorpčnú spektrometriu.

Z prístrojovej časti sme na analýzu využívali dva spektrometre. Atómový absorpčný spektrofotometer Shimadzu AA-6300 s elektrotermickým atomizátorom GFA-EX7i a s automatickým dávkovačom vzoriek ASC-6100 a atómový absorpčný spektrofotometer Analytik Jena-contrAA 700 s elektrotermickým atomizátorom a automatickým dávkovačom MPE 60.

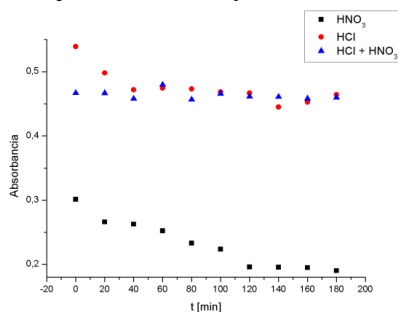
### Výsledky a diskusia:

Ako prvé sme optimalizovali teplotu atomizácie a pyrolýzy pomocou analyzovania roztoku s koncentráciou 20 µg/l, pričom sme menili teploty daných krokov v teplotnom programe. V prípade pyrolýzy sme pracovali v teplotnom rozsahu 700-2300 °C a v prípade atomizácie 400-1500 °C. Následne sme túto optimalizáciu zopakovali aj s prídavkom modifikátora 0,5 g/k Pd + 0,3 g/l Mg(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, vďaka ktorému sme získali vyššie signály, znížili teplotu atomizácie a zvýšili teplotu pyrolýzy. Cieľom práce bol aj vhodný výber modifikátorov pre získanie lepších výsledkov, čo sme si overili a doskúšali práve na danej zmesi dvoch modifikátorov paládia a dusičnanu horečnatého. Pri teplote atomizácie sme ponechali rovnaký teplotný interval a pri pyrolýze sme sa pohybovali v intervale 1500-2600 °C. Zo získaných výsledkov sme zostrojili grafy a z nich odčítali optimálne teploty pyrolýzy a atomizácie.

Dalším krokom bol výber vhodného modifikátora, ktorý by zabezpečil odstránenie absorpcie zlata na malé plastové kvety, čo boli v našom prípade kyseliny chlorovodíková, dusičná alebo ich zmes. Znovu sme zostrojili kalibračnú krivku, následne sme zostrojili tri roztoky o koncentrácií 50 µg/l Au, pričom do jedného sme pridali 0,5 ml 1 mol/l HCl, do druhého 0,5 ml 1 mol/l HNO<sub>3</sub> a do tretieho rovnaké objemy oboch kyselín ako v predošlých dvoch roztokoch. Následne sa merala absorpcia v závislosti od času v 3 hodinovom intervale so skokovou zmenou 20 minút, zostrojili



sme graf danej závislosti a porovnali stabilitu a výšku signálov. Z grafu sme odčítali, že najlepšie a najstabilnejšie signály sme získali použitím oboch kyselín.



Obrázok 1 Závislosť absorbančie od času relaxácie roztoku

Následne sa určovala medza detekcie a medza stanovenia pomocou kalibračnej krivky v koncentračnom rozmedzí 1-10 µg/l a štandardnej odchýlky šumu, ktorú sme získali nameraním 10-tich absorbančii roztoku blanku v jednom slede bez prerušenia.

Záverovým krokom bolo overenie výsledkov na vzorke s neznámou koncentráciou zlata, ktorú sme určovali metódou kalibrácie a metódou prídavku štandardu, kedy sme ku 1000-krát zriedenej vzorke odpipetovali 50 µl štandardu s koncentráciou 10 µg/l. Výsledky sme porovnali, stanovili neistotu merania a určili spoľahlivosť danej metódy.

#### Záver:

V našej práci sme sa zamerali na optimalizáciu detekcie zlata pomocou metódy atómovej absorpčnej spektrometrie. Hľadali sme optimálny teplotný program, vhodný výber modifikátorov a určovali niektoré metrologické parametre. Pri teplotnom programe sme sa zamerali na najvhodnejšiu teplotu pyrolýzy, ktorú sme určili ako 1150 °C a teplotu atomizácie, ktorá nám vyšla 2350 °C. Pri modifikátoroch sme hľadali vhodnú kombináciu látok, ktoré by nám zabezpečili získanie čo najvyššieho signálu a udržanie stability vzorky. Ako najvhodnejšiu kombináciu sme zvolili prídavku HCl spolu s HNO<sub>3</sub> a zmes modifikátorov Pd a Mg(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>. Z metrologických parametrov sme určovali medzu dôkazu, ktorú sme určili ako 0,12 µg/l a medzu stanovenia, ktorá nám vyšla 0,4 µg/l. Následne sme naše optimalizované podmienky použili na reálnu vzorku, ktorej výsledný koncentrácia nám vyšla 0,58 ± 0,10 mg/l. Správnosť a spoľahlivosť výsledku sme si overili pomocou metódy prídavku štandardu.

Výsledky našej práce môžu slúžiť ako podklad pre budúce výskumy, ktoré sa budú zaoberať problematikou zlata alebo detekciu iných kovov pomocou metódy AAS.

#### PodĎakovanie:

Táto práca bola podporovaná Agentúrou na podporu výskumu a vývoja na základe zmluvy č. APVV-15-0355. Táto práca bola podporená Vedeckou grantovou agentúrou - projekt VEGA 1/0489/16.

#### Literatúra:

- [1] ŠÍMA, J. et al. *Anorganická chémia*. Bratislava: Slovenská technická univerzita, 2016. ISBN 978-80-227-4630-4, s. 247, 266, 358-364.
- [2] TAYLOR, U. et al. Toxicity of gold nanoparticles on somatic and reproductive cells. In *Journal of Nanoparticle*, 2010, vol. 12, s. 2313-2333.
- [3] MIERTUŠ, S. et al. *Atómová a molekulová spektroskopia*, Bratislava: ALFA, 1991. ISBN 80-05-00946-1.

# Analytické separačné metódy

# FORENZNÁ KONCEPCIA HMOTNOSTNEJ SPEKTROMETRIE PRI VYTVÁRANÍ DATABÁZY AUTAKOV

*<sup>1</sup>Lea Hegedüsová, <sup>1,2</sup>Monika Jerigová, <sup>1,2</sup>Dušan Velič*

*1 Univerzita Komenského, Prírodovedecká fakulta, Katedra fyzikálnej a teoretickej chémie,  
Mlynská dolina, 842 15, Slovenská republika*

*2 Medzinárodné laserové centrum, Ilkovičova 3, 841 04 Bratislava*

[LeaHegedusova@gmail.com](mailto:LeaHegedusova@gmail.com)

## Úvod

Forenzná chémia, spolu s inými forenznými vedami (súdne lekárstvo, súdna psychológia, antropológia, fonoskopia, balistika a forenzná toxikológia) poskytuje dôkazy pre súdne konanie. Na skúmanie zaisteného dôkazového materiálu, ktorým najčastejšie bývajú laky, drogy, zbrane, telové tekutiny, dokumenty, využíva poznatky a metódy z analytickej, fyzikálnej, organickej, anorganickej chémie a v neposlednom rade i z biochémie. [1, 2]

Práca sa zameriava na skúmanie zloženia lakov na karosérii automobilov pomocou hmotnostnej spektrometrie sekundárnych iónov. Cieľom práce je zistiť chemické zloženie laku dvoch rôznych vzoriek a porovnať ich.

Perspektívne zameranie je na porovnanie zloženia, odolnosti a iných špecifických vlastností jednotlivých typov autolakov.

Na základe týchto poznatkov bude vytvorená databáza pre uľahčenie poskytovania dôkazového materiálu na účely súdneho konania.

## Materiál a metódy

Pri výrobnom procese plechy a karosérie áut prechádzajú procesom nanášania autolaku, ktorý spĺňa estetickú a ochrannú funkciu. Každý z autolakov sa skladá z troch základných vrstiev.

Spodnou vrstvou je základný náter (base coat) zložený z epoxidov. Na tento náter je nanášaná farebná vrstva (colour coat), zložená z  $\text{TiO}_2$ , zlúčenín Ca, nitrocelulózy, akrylovej živice, sľudy.

Vrchnou časťou autolaku je priehľadná vrstva laku (clear coat) najčastejšie zložená z polyuretánov a fluorovaných polyuretánov. [3]

Hmotnostná spektrometria sekundárnych iónov (Secondary Ion Mass Spectrometry, SIMS), je fyzikálno-chemická metóda, ktorá sa využíva na analýzu chemického zloženia rôznych druhov materiálov. Princípom SIMS je bombardovanie povrchu materiálu primárnymi iónmi. Tieto ióny prenikajú materiálom a svoju kinetickú energiu prenášajú na zasiahnuté atómy a molekuly, čím vytvárajú kolíznú kaskádu.

## Výsledky a diskusia

K dispozícii boli dve vzorky plechov áut: svetločervená a tmavočervená. Vzorky boli zámerne vybrané rovnakej farby pre dokázanie rozdielov chemického zloženia.

Na týchto vzorkách boli odmerané hmotnostné spektrá v pozitívnej aj

v negatívnej polarite. Už na vrchnej vrstve autolaku boli pozorované spektrálne rozdiely. Najzásadnejšie rozdiely v zložení boli identifikované v obsahu uhlíka, fluóru, kremíka a hliníka. Pre prehľadné zobrazenie rozdielov intenzít charakteristických píkov hmotnostných spektier oboch autolakov boli vypísané ich hodnoty uvedené v countoch (cts) nasledovne:

obsah uhlíka: svetločervený autolak -  $1,7 \times 10^{-2}$  v pozitívnej polarite  
tmavočervený autolak -  $1,1 \times 10^{-3}$  v pozitívnej polarite

obsah flóru: svetločervený autolak -  $2,6 \times 10^{-2}$  v pozitívnej polarite  
 $6,5 \times 10^{-2}$  v negatívnej polarite  
tmavočervený autolak -  $9,7 \times 10^{-4}$  v pozitívnej polarite  
 $4,4 \times 10^{-3}$  v negatívnej polarite

obsah kremíka: svetločervený autolak -  $9,3 \times 10^{-2}$  v pozitívnej polarite  
tmavočervený autolak -  $2,4 \times 10^{-3}$  v pozitívnej polarite

obsah hliníka: svetločervený autolak -  $1,1 \times 10^{-3}$  v pozitívnej polarite  
tmavočervený autolak -  $1,4 \times 10^{-4}$  v pozitívnej polarite

Z týchto údajov je možné predpokladať, že clearcoat svetločerveného autolaku je tvorený fluorovanými polyuretánmi, zatiaľ čo clearcoat tmavočerveného autolaku je tvorený obyčajnými, nefluorovanými polyuretánmi.

### Záver

V hmotnostných spektrách svetločerveného a tmavočerveného plechu boli zistené chemické rozdiely už na vrchnej, priehľadnej vrstve autolakov. Za najzásadnejšie zistenia zatiaľ možno považovať rozdiely v obsahu uhľovodíkov, fluórovaných zlúčenín a látok obsahujúcich kremík a hliník. Na základe nameraných údajov je možné predpokladať, že priehľadná vrstva svetločerveného autolaku je zložená, na rozdiel od tmavočerveného, z fluórovaných polyuretánov.

Nasledujúcim cieľom je urobiť hĺbkový profil týchto dvoch plechov a získať tak väčšie množstvo informácií o zložení jednotlivých lakov. Dáta budú potrebné pri vytváraní databázy autolakov, ktorá by mohla nájsť využitie vo forenznej chémii.

### Pod'akovanie

Táto práca vznikla vďaka podpore projektov APVV-15-0201 a VEGA 1/0400/16.

### Literatúra

- [1] Managment mania [Citované: 14. marec 2016] <<https://managementmania.com/sk/forenzna-analyza-forensic-analysis>>
- [2] Lenka Slušná (2013) Forenzne stopy strelivín na odtlačkoch prstov v hmotnostných spektrách (bakalárska práca) Univerzita Komenského v Bratislave
- [3] Detailing world [Citované: 14. marec 2016]  
<<http://www.detailingworld.co.uk/forum/showthread.php?t=66024>>
- [4] Monika Aranyosiová (2006) ChemZi, 2(2), p.52

## VPLYV OBJEMU A RÝCHLOSTI MIEŠANIA NA STABILITU MIKROKVAPKY ROZPÚŠŤADIEL VO VZORKÁCH S RÔZNYM ZLOŽENÍM

**Adriana Brisudová, Silvia Zichová, Svetlana Hrouzková**

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

*adrianabris@gmail.com*

Mikroextrakcia jednou kvapkou (SDME, Single Drop Micro Extraction) je založená na distribúcii analytov medzi kvapalnou vzorkou a kvapkou organického rozpúšťadla umiestnenou na hrote ihly mikrostriekačky [1]. Základ pre úspešné uplatnenie danej mikroextrakčnej techniky spočíva v zabezpečení stability kvapiek počas extrakcie. SDME sa rýchlo rozšírila z dôvodu veľkého množstva výhod, z ktorých najvýznamnejšou je nenáročnosť používaného zariadenia. Radí sa k technikám so šetrným prístupom k životnému prostrediu v dôsledku používania minimálneho množstva organického rozpúšťadla potrebného na uskutočnenie extrakcie.

Predkladaná práca je zameraná na štúdium stability mikrokvapky extrakčného rozpúšťadla pri zvyšovaní objemu kvapky v dvoch najpoužívanejších módoch SDME, a to v móde priameho vnesenia kvapky (DI, Direct Immersion) a v headspace móde (HS, HeadSpace) vo vzorkách bez obsahu alkoholu (voda, pomarančový džús) a vo vzorkách s obsahom alkoholu (slivovica, domáca hroznovica). Následne boli sledované rôzne hodnoty otáčok magnetického miešadla na stabilitu mikrokvapky rozpúšťadla. Dôležitým parametrom pri optimalizácii metódy je aj charakter vzorky, pretože má významný vplyv na stabilitu kvapky a spôsobuje matricové efekty.

Prvotným študovaným parametrom bol výber extrakčného rozpúšťadla. Zvolilo sa extrakčné rozpúšťadlo, pri ktorom sa predpokladala najvyššia účinnosť a stabilita kvapky pre rôzne typy vzoriek. Vo vzorke vody sa testovala stabilita kvapky dvoch extrakčných rozpúšťadiel, toluénu a chloroformu. Vo vzorkách džúsu a vzorkách s obsahom alkoholu sa sledovala len stabilita kvapky toluénu. Následne sa skúmali parametre ako je objem a otáčky, pri ktorých je kvapka rozpúšťadla na hrote ihly v rôznych vzorkách stabilná. Vzorka vody v porovnaní so vzorkou džúsu a alkoholu vykazovala najvyššiu stabilitu kvapky rozpúšťadla. V danej vzorke sa kvapka na hrote ihly mikrostriekačky udržala v rozsahu od 1  $\mu$ L po 6  $\mu$ L. Vo vzorke džúsu sa stabilita kvapky organického rozpúšťadla sledovala nielen v 100% pomarančovom džúse, ale aj v džúse riedenom vodou v pomere 1:2 a 1:10. Podobne ako vo vzorke pomarančového džúsu, aj vo vzorkách s obsahom alkoholu sa sledovala stabilita kvapky vo vzorkách neriedených vodou, a to 40% slivovice a 62% hroznovice, a vo vzorkách riedených na 20% obsah alkoholu.

### **Literatúra**

[1] Andraščíková, M.; Matisová, E.; Hrouzková, S. Sep. Purif. Revs. 2015, 44, 1-18.

# KOMBINÁCIA DISPERZNEJ MIKROEXTRAKCIE KVAPALINA-KVAPALINA A QUECHERS NA IZOLÁCIU REZÍDUÍ PESTICÍDOV ZO VZORIEK ODEVOV

Dušan Palacka, Lenka Oravcová, Silvia Zichová, Agneša Szarka, Svetlana  
Hrouzková

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

*xoravcoval2@stuba.sk*

## Úvod

Pesticídy sú definované ako zlúčeniny používané na prevenciu, ničenie, odpudzovanie alebo odháňanie škodcov, či už hmyzu, zvierat a buriny alebo mikroorganizmov<sup>1</sup>. Koncový spotrebiteľ sa môže dostať do styku s pesticídmi a vystaviť sa tak riziku ich absorpcie do organizmu. Práve kvôli každodennému priamemu styku odevov s ľudskou pokožkou je nevyhnutné skúmať ich prípadnú kontamináciu pesticídmi.

Úprava vzorky je kritický krok postupu chemickej analýzy, pretože je nielen časovo náročná a práca, ale je aj zdrojom najväčších chýb, prípadne väčšieho množstva menších chýb. Procedúra QuEChERS zahŕňa niekoľko jednoduchých analytických krokov a preto je rýchla, veľmi jednoduchá a robustná<sup>2</sup>.

Spojenie techniky QuEChERS s mikroextrakciou v systéme kvapalina-kvapalina umožňuje dosiahnuť vyššie zakoncentrovania analytov – vyššie hodnoty obohacovacích faktorov, a teda zníženie medzí detekcie. Disperzná mikroextrakcia kvapalina-kvapalina je jednou z účinných techník mikroextrakcií kvapalina-kvapalina a pre uvedené spojenie poskytuje výhodu v tom, že v úlohe disperzného činidla môže byť použitý acetonitrilový extrakt<sup>3</sup>.

## Experimentálna časť

Ku vzorke 1 gramu nastrihaného bavlneného trička bolo pridaných 10 ml acetonitrilu, 1 g NaCl, 4 g MgSO<sub>4</sub> a celý obsah skúmavky sa podrobil vortexu po dobu 1 minúty a 5-minútovej centrifugácii pri 4000 rpm. Po centrifugácii sa odobral 1 ml acetonitrilového extraktu, ktorý slúžil ako disperzné činidlo. K extraktu sa pridalo 120 µl extrakčného činidla – chloroformu a 2,5 ml vody. Následne sa skúmavka pretrepala a umiestnila do centrifúgy na 2 min pri 4000 rpm. Organická fáza sa usadila na dne skúmavky, odkiaľ bola odobratá na analýzu GC-MS.

## Výsledky a diskusia

Predložená práca je zameraná na výber optimálnych parametrov analytickej metódy. Metóda využíva spojenie mikroextrakcie kvapalina-kvapalina s technikou QuEChERS a následnou separáciou a stanovením pesticídov pomocou GC-MS. Predmetom skúmania bolo 28 pesticídov patriacich do rôznych chemických skupín. Medzi skúmané parametre patrili:

- Výber extrakčného činidla – na základe dobrých chromatografických a extrakčných vlastností a vyhovujúcej hustote bol vybraný chloroform.
- Výber objemu extrakčného činidla – ako najvhodnejší objem sa ukázalo 120 µl chloroformu.

- Výber objemu vody – najlepšie hodnoty výťažností sa dosiahli použitím 2,5 ml vody.
- Sledovanie vplyvu prídavku soli – na základe porovnania výťažností sa ukázalo, že pridávanie soli nezvyšuje účinnosť extrakcie, preto sa soľ pri extrakcii nepridávala.
- Sledovanie vplyvu miešania – najlepšie hodnoty výťažností sa dosiahli pri otáčkach 1000 rpm na trepačke po dobu 3 minút.

### **Záver**

Študovali sa výťažnosti pesticídov pri rôznych extrakčných podmienkach. Pri zvolených parametroch dosiahlo požadované hodnoty výťažností 25 z 28 pesticídov. Ďalší výskum bude zameraný na zistenie validačných parametrov analytickej metódy, štúdium vplyvu matrice a aplikáciu validovanej metódy na analýzu reálnych vzoriek odevov.

### **PodĎakovanie**

*Túto prácu podporila Slovenská agentúra pre výskum a vývoj na základe zmluvy č. SK-SRB-2016-0006. SZ ďakuje programu STU za finančnú podporu v rámci Grantovej schémy na podporu mladých výskumníkov.*

### **Literatúra**

- [1] EPA. Basic Information about Pesticide Ingredients. Dostupné na internete:  
<<https://www.epa.gov/ingredients-used-pesticide-products/basic-information-about-pesticide-ingredients>>
- [2] Palacka, D. Diplomová práca, STU v Bratislave, **2017**, 16–17
- [3] Andraščíková, M.; Matisová, E.; Hrouzková, S. Sep. Purif. Revs. **2015**, 44, 1-18.

## BIOAKTÍVNE LÁTKY SOFORY JAPONSKEJ

Bc. Filip Pančík

*Slovenská technická univerzita v Bratislave, Fakulta chemickej a potravinárskej technológie,  
Radlinského 9, 812 37 Bratislava; v spolupráci s HighChem s.r.o., Leškova 11, 811 04 Bratislava  
a Chemickým ústavom SAV, Dúbravská cesta 9, 845 38 Bratislava*

*xpancik@stuba.sk*

### Úvod

Sofora japonská (*Sophora japonica*) je strom z čeľade bôbovité. Má veľký význam v tradičnej čínskej medicíne vďaka vysokému obsahu flavonoidov, izoflavonoidov a iných látok, ktoré majú antioxidantné, antivirotické a iné prospešné účinky. V plodoch, kvetoch a listoch Sofory bolo dodnes identifikovaných 153 organických látok [1], pričom medzi najvýznamnejšie možno zaradiť flavonoidy rutin, kaempferol, quercetin, genisteín a ich deriváty [2]. Obsah týchto látok v rastline sa môže meniť v závislosti od klimatických a geografických podmienok [3]. Hlavnou úlohou prezentovanej práce bolo vyšetriť prítomnosť bioaktívnych látok v extrakte z plodov a kvetov stromu, ktorý vyrástol v slovenských podmienkach. Na analýzu sa využila metóda chromatografickej separácie nasledovanej tandemovou hmotnostnou spektrometriou s vysokým rozlíšením (UHPLC-MS/MS). Ako bude ukázané, použitá metóda viedla k pozorovaniu nových, doposiaľ neznámych flavonoidov.

### Experimentálna časť

Plody Sofory japonskej sa získali zo stromu rastúceho v areáli SAV. Vlhkosť sa zo vzoriek odstránila lyofilizáciou. Následne sa rozpustné komponenty extrahovali do metanolu viacnásobným využitím ultrazvuku a mikrovlnného ohrevu. Tuhý nerozpustný zvyšok sa odfiltraval. Rozpúšťadlo sa nakoniec odstránilo v rotačnej vákuovej odparke. Získaný preparát sa skladoval v mrazničke pri  $-20^{\circ}\text{C}$ . Pred analýzou sa preparát rozpustil v roztoku metanol:voda (1:1) a prefiltraval cez 0,2  $\mu\text{m}$  PTFE filter.

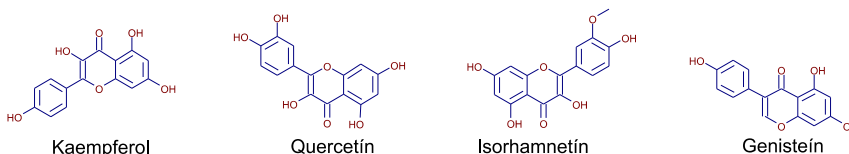
Komponenty vzoriek sa separovali pomocou UHPLC. Použila sa chromatografická stanica Ultimate 3000 (Thermo Fisher Scientific, USA) vybavená DAD UV detektorom. Zmes sa delila v kolóne Kinetex C18 (1,7  $\mu\text{m}$  častice, 2,1 $\times$ 50 mm, Phenomenex, USA), termostatovanej pri 40  $^{\circ}\text{C}$ . Mobilnými fázami boli čistý metanol a 0,1 %-ný vodný roztok kyseliny mravčej, pričom sa z týchto vytvoril gradient trvajúci 35 minút. Prietok mobilnej fázy bol 0,3 mL/min.

Eluát prúdiaci z chromatografickej stanice bol analyzovaný vysokorozlišovacím hmotnostným spektrometrom Orbitrap Fusion Lumos (Thermo Fisher Scientific, USA), vybavený ionizáciou pomocou vyhrievaného elektrospreja (H-ESI). Meranie prebiehalo v pozitívnom i negatívnom móde pri rozlíšení 60 000 a počte 2 mikroskenov. Skenovací rozsah hodnôt m/z bol od 100 do 1500. Najprv sa uskutočnilo meranie len v skenovacom režime ( $\text{MS}^1$ ). Zo zdroja [1] sa získal kompletný zoznam látok, ktoré boli do súčasnosti identifikované v Sofore. V editore štruktúr softwaru Mass Frontier sa nakreslili, resp. importovali molekuly jednotlivých látok a získali sa hodnoty m/z molekulových prekursorov látok pre pozitívny ( $[\text{M}+\text{H}]^+$ ) a negatívny mód ( $[\text{M}-\text{H}]^-$ ). Importované štruktúry sa získali z databázy ChemSpider. Pomocou vyššie uvedeného softwaru sa zistila prítomnosť jednotlivých m/z hodnôt v  $\text{MS}^1$  chromatograme. Následne sa identifikovali relevantné miesta chromatogramu a prislúchajúce m/z hodnoty iónov, ktoré sa pri ďalšej analýze podrobili fragmentácii metódami kolízne indukovanej disociácie (CID) a kolíznej disociácie s vyššou energiou (HCD). Týmto spôsobom sa získali tandemové MS údaje ( $\text{MS}^2$ , resp  $\text{MS}/\text{MS}$ ), ktoré neskôr poslúžili na identifikáciu molekúl porovnaním s databázou tandemových hmotnostných dát mzCloud<sup>TM</sup> (HighChem, SR) [4].



### Výsledky a diskusia

V zdroji [1] je zdokumentovaných vyše 100 flavonoidov zo Sofory. Väčšina týchto látok si je však štruktúrne veľmi podobná. Sú derivátmi jednej zo štyroch molekúl – kaempferolu, quercetínu, isorhamnetínu alebo genisteínu (Obr.). Jednotlivé deriváty sa líšia v bočných oligosacharidických reťazcoch, pozostávajúcich z mono-, di-, alebo trisacharidu (monosacharidické jednotky: glukóza, ramnóza, galaktóza, xylóza, atď). V bočných reťazcoch je veľká kombinátorická variabilita.



Analýzou MS<sup>1</sup> údajov sa potvrdila prítomnosť iónov s m/z hodnotami zodpovedajúcimi štyrom štruktúrnym základom flavonoidov (Obr.). Identita týchto molekúl ako aj iných neflavonoidov sa potvrdila porovnaním MS<sup>2</sup> údajov s databázou mzCloud<sup>TM</sup>.

V chromatograme sa však nachádzalo množstvo píkov s rovnakou m/z hodnotou, napr. cca 30 píkov zodpovedajúcich m/z hodnote 271,060±0,004, čiže molekule genisteínu (Obr.). Je však zrejmé, že nemôže ísť o tú istú látku, keďže každý z píkov sa nachádzal v inom retenčnom čase. Rôzne piky s rovnakou m/z hodnotou boli dôsledkom *in-source* fragmentácie flavonoidov, t.j. oddelenia sacharidických bočných reťazcov už v procese ionizácie. Tento fakt bol potvrdený prítomnosťou viacerých iónov v rámci jedného píku, ktorých m/z hodnoty sa líšili presne o stratu 1 až 4 sacharidických jednotiek. Ión s najvyššou detegovanou hmotnosťou predstavoval pôvodný flavonoid a ostatné ióny s rovnakým elučným časom patrili dcérskym molekulám s rôznym stupňom deglykozylácie, vedúcim až k štyrom základným štruktúram (Obr.). Potvrdilo sa, že negatívna ionizácia je značne šetrnejšia k uchovaniu glykozylácie flavonoidov.

### Záver

Vo vzorke Sofory japonskej sa detegovalo mnoho unikátnych flavonoidov, ktorých počet prevyšoval celkový počet flavonoidov doteraz štruktúrne identifikovaných všetkými výskumnými skupinami [1]. Ide teda o doposiaľ neidentifikované flavonoidy. Hmotnostný spektrometer však nedokáže rozlíšiť medzi rôznymi sacharidickými reťazcami, keďže tie sa pri fragmentácii vždy odštiepia ako neutrálna molekula. Presná identifikácia ich štruktúry preto vyžaduje analytické postupy komplementárne k hmotnostnej spektrometrii. Použitá metóda je však výborná na celkovú analýzu počtu a variability flavonoidov, a najmä na priradenie pozorovaných látok do príslušnej štruktúrálnej podskupiny (Obr.). Práve deglykozylácia bola kľúčová pri klasifikácii flavonoidov.

### PodĎakovanie

Tento príspevok vznikol s podporou firmy HighChem s.r.o. a SAV. Za spoluprácu na projekte chcem poďakovať Ing. Michalovi Grambličkovi, PhD. (školiteľ), Dr. Ing. Róbertovi Mistríkovi, Ing. Vladimírovi Pätoprstému, PhD., Ing. Jurajovi Lutišanovi, PhD. a Žofii Lutišanej.

### Literatúra

- [1] He, X.; Bai, Y.; Zhao, Z.; Wang, X.; Fang, J.; Huang, L.; Zheng, X. J. *Ethnopharmacol.* **2016**, 187, 160-182.
- [2] Liu, J. L.; Li, L. Y.; He, G. H. *Molecules* **2016**, 21, 296(1-27).
- [3] Abdelhady, M. I.; Kamal, A. M.; Othman, S. M.; Mubarak, M. S.; Hadda, T. B. *Med. Chem. Res.* **2015**, 24, 482-495.
- [4] Sheldon, M. T.; Mistrík, R.; Croley, T. R. J. *Am. Soc. Mass Spectrom.* **2009**, 20, 370-376.

## Testovanie polymérnych sorbentov pre SPE kumarínov zo vzoriek vína

Eva Brokešová, Katarína Hroboňová

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

*evabrokesova@gmail.com*

### Úvod

Kumaríny sú zlúčeniny tvorené benzénovým a  $\alpha$ -pyrónovým kruhom s atómom kyslíka v  $\alpha$ -polohe. Ich prírodným zdrojom sú mnohé rastliny (čŕňad' Apiaceae, Rutaceae alebo Fabaceae) a tiež môžu byť produkované vplyvom baktérií a plesní. Ako prídavné látky sa môžu vyskytovať v potravinách, alkoholických nápojoch, kozmetike a ďalších produktoch. Zdrojom kumarínov a iných látok vo víne môže byť aj drevo sudov, v ktorých zrejú [1].

Práca je zameraná na testovanie vhodnosti použitia polymérnych sorbentov s odtlačkom molekuly pre extrakciu kumarínov. Polyméry s odtlačkami molekúl (MIP) sú syntetické materiály, ktoré vo svojej štruktúre obsahujú umelo vytvorené dutiny s väzbovými miestami vhodnými pre interakcie s molekulami cieľovej látky, prípadne štruktúrne podobnými látkami. Výhodou MIP sorbentov je selektivita, chemická a tepelná stabilita a možnosť opakovaného použitia.

### Experimentálna časť

Polymér s odtlačkom molekuly bol pripravený pre templát 7-hydroxykumarín. Ako monómér sa použila kyselina metakrylová, sieťovacím činidlom bol etylénglykoldimetakrylát a iniciátorom pri polymerizácii bol azoisobutyronitril (templát:monómér:sieťovacie činidlo 1:4:16). Ako porogén sa použil chloroform. Vzorky vín boli získané z Tokajskej vinohradníckej oblasti. Na predseparačnú úpravu vzorky sa využila SPE s využitím pripraveného MIP a iných komerčných sorbentov. Na HPLC separáciu kumarínov sa použila kolóna Kinetex C18 (100x4,6 mm, 5  $\mu$ m) a mobilná fáza, zmes 1 % kyselina octová a metanol s prídavkom 1% kyseliny octovej, s gradientovou elúciou. Prietok mobilnej fázy bol 1 ml.min<sup>-1</sup>. Na detekciu kumarínov sa použil spektrofotometrický detektor s diódovým poľom a fluorescenčný detektor.

### Výsledky a diskusia

MIP-7-hydroxykumarín bol pripravený blokovou polymerizáciou s nekovalentným prístupom. Sorbent sa hodnotil na základe sorpčnej kapacity a selektivity. Sorpčná kapacita pripraveného polyméru zodpovedala množstvu 7-hydroxykumarínu, ktorý bol polymér schopný interakciami viazať. Najvyššia hodnota sa dosiahla pre rozpúšťadlo metanol/voda (1/1, v/v), 200  $\mu$ g 7-hydroxykumarínu na 1 g MIP. Selektivita MIP predstavuje jeho schopnosť prednostne zachytávať cieľovú látku v prítomnosti štruktúrne podobných látok. Testovaním selektivity sa zistilo, že pripravený polymér je skupinovo-selektívny aj pre iné látky zo skupiny jednoduchých kumarínov (kumarín, 4-hydroxykumarín, 7-metoxykumarín, 4-metyl-7-hydroxykumarín, dikumarol), pričom najvyššia hodnota selektívneho koeficientu sa dosiahla pre templát.

MIP sorbent sa použil na extrakciu kumarínov zo vzoriek vín. Na elúciu kumarínov sa použila zmes metanol/kyselina octová (9/1, v/v), pri ktorej sa dosiahli najvyššie hodnoty výťažnosti testovaných

kumarínov. SPE extrakty sa analyzovali HPLC metódou so spektrofotometrickou a fluorescenčnou detekciou. Pre referenčné látky (6,7-dihydroxykumarín-6-Oglukozid, 7-hydroxykumarín, kumarín, 6,7-dimetoxykumarín, 4-metyl-7-hydroxykumarín, 7-metoxykumarín) boli dosiahnuté medze detekcie v rozsahu od 0,05 do 0,1  $\mu\text{g}\cdot\text{ml}^{-1}$  pre UV detekciu a 0,1-10  $\text{ng}\cdot\text{ml}^{-1}$  pre fluorescenčnú detekciu. Výťažnosť extrakcie vybraných kumarínov na polyméri bola zisťovaná porovnaním výsledkov stanovenia študovaných kumarínov, získaných s použitím a bez použitia SPE. Hodnoty výťažnosti boli viac ako 90 % s RSD < 10 % (testované na troch koncentračných hladinách). SPE s využitím pripraveného MIP sorbentu sa porovnala s komerčnými sorbentami typu C18 a inými polymérnymi sorbentami.

### **Záver**

V práci sa testovala vhodnosť použitia polyméru s odtlačkom molekuly 7-hydroxykumarínu ako sorbentu pre extrakciu kumarínov z Tokajských vín. Polymérny sorbent bol pripravený nekovalentným spôsobom, použitím kyseliny metakrylovej ako monoméru. Preukázal dostatočnú sorpčnú kapacitu na sorpciu kumarínov z reálnych vzoriek a dobrú skupinovú selektivitu pre študované kumaríny. MIP-SPE predseparačnou úpravou sa dosiahlo prečistenie vzoriek pred HPLC analýzou. Off-line MIP-SPE extrakcia má perspektívu využitia aj pre iné typy vzoriek.

### **Pod'akovanie**

Práca vznikla s finančnou podporou projektu č. APVV-15-0355 Agentúry na podporu výskumu a vývoja.

### **Literatúra**

[1] De Rosso, M., Panighel, A., Dalla Vedova, A., Stella, L., Flamini, R. Journal of Agricultural and Food Chemistry **2009**, 57(5), 1915-1920.

# VYUŽITÍ UHLÍKOVÉ PLSTI JAKO COULOMETRICKÉHO DETEKTORU PRO HPLC ANALÝZU FENOLICKÝCH ANTIOXIDANTŮ

Martin Baroch, Hana Dejmková

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

*barochm@natur.cuni.cz*

## Úvod

Uhlíková plst je materiál složený z neuspořádaně propletených vláken, které se získávají pyrolýzou polyakrylonitrilu. Díky svým příznivým vlastnostem, jako je nízká cena, fyzikálně-chemická stabilita [1], snadná tvarovatelnost a také velký specifický povrch, je vhodným materiálem pro zhotovování elektrod. Elektrody z uhlíkové plsti se využívají např. při coulometrii [1], elektrolyze [2] nebo tvorbě baterií pro uložení velkého množství elektrické energie [3, 4].

Mezi nevýhody uhlíkové plsti patří nízká smáčivost způsobená vzduchem zachyceným mezi vlákny, který je třeba před použitím odstranit. To je možno provést několika způsoby, mezi něž patří umístění do ultrazvukové lázně nebo opláchnutí organickým rozpouštědlem, např. methanolem nebo acetonem [5, 6].

V této práci je pracovní elektroda z uhlíkové plsti zapojena v průtokovém detektoru za HPLC kolonou, na které probíhá separace analytů. K ověření funkčnosti a použitelnosti detektoru byla vyvinuta metoda pro stanovení čtyř syntetických antioxidantů, propylgallátu (PG), butylhydroxyanisolu (BHA), terciárního butylhydrochinonu (tBHQ) a butylhydroxytoluenu (BHT), které se využívají v potravinářství pro stabilizaci potravin s obsahem tuků.

## Experimentální část

Zásobní roztoky PG, BHA, tBHQ a BHT (vše Sigma-Aldrich) o koncentraci  $1 \times 10^{-3}$  mol dm<sup>-3</sup> byly připraveny odvážením jednotlivých analytů a jejich rozpuštěním v methanolu (HPLC grade, Lach-Ner, ČR). Vodnou složkou mobilní fáze HPLC byl 0,05M acetátovo-fosfátový pufr, jehož kyselá složka byla připravena z kyseliny octové a kyseliny fosforečné (obě p.a., Lach-Ner, ČR) a zásaditá složka z 8M roztoku hydroxidu sodného (Fluka Analytica, Německo) zředěním na 0,2M roztok. Vhodné podmínky pro coulometrickou detekci byly hledány při hodnotách pH 2,5, 4,5 a 6,5.

Separace analytů byla prováděna na chromatografické sestavě Beta-Sapphire (Ecom, ČR) a koloně Lichrospher® RP-18 (125 × 4 mm, 5 μm, Merck). Spektrometrická detekce pracovala při vlnové délce 280 nm. Elektrochemický detektor ADLC 1 (Laboratorní přístroje Praha, ČR) byl napojený sériově za UV detektor. Měrná cela byla tvořena přepadovou nádobkou, do které byla ponořena pracovní elektroda z uhlíkové plsti (Karbotechnik, ČR), referenční argentchloridová elektroda (3M KCl) a pomocná platinová elektroda (obě Monokrystaly Turnov, ČR).

## Výsledky a diskuse

Ke vzájemné separaci sledovaných antioxidantů byla využita gradientová eluce; jako nejvhodnější gradientový program se jevílo postupné zvyšování obsahu methanolu z 55 % na 95 % během 8 minut a následné udržování této hodnoty po 2 minuty, za průtokové rychlosti 1 ml min<sup>-1</sup>. Velikost odezvy pracovní elektrody na jednotlivé analyty byla sledována v závislosti na vkládaném

potenciálu a pH pufru. Bylo zjištěno, že vliv pH na odezvu detektoru a na změnu retenčních časů je téměř zanedbatelný; k následným měřením bylo vybráno pH 4,5. Sledování závislosti odezvy detektoru na vloženém potenciálu ukázalo, že zatímco PG, BHA a tBHQ se oxidují již při potenciálu nižším než 1 V, BHT je kvůli sterickému bránění hydroxylové skupiny skupinami t-butylovými oxidovatelný hůře. Proto byly pro testování uhlíkové plsti jako elektrochemického detektoru použity dva detekční potenciály. Nižší z nich, jehož hodnota 0,80 V byla optimální pro stanovení PG, BHA a tBHQ, sloužil jako modelová situace pro detekci snadno oxidovatelných látek a vyšší potenciál, 1,40 V, optimální pro stanovení BHT, byl použit pro ověření použitelnosti detektoru pro látky na okraji potenciálového okna detektoru.

Rozdíly při detekci za pomoci jednotlivých potenciálů jsou nejlépe patrný na koncentračních závislostech analytů, které byly měřeny v rozsahu od  $1 \times 10^{-6}$  mol dm<sup>-3</sup> do  $1 \times 10^{-4}$  mol dm<sup>-3</sup>. Nižší potenciál poskytuje lineární závislost s vysokým korelačním koeficientem pro všechny analyty kromě BHT. Při vyšším potenciálu jsou parametry závislosti pro všechny analyty srovnatelné, ovšem nedosahují takových citlivostí, korelačních koeficientů a limitů detekce, i když stále umožňují kvantitativní analýzu jednotlivých látek.

Aplikovatelnost metody byla ověřena při analýze reálného vzorku rostlinného oleje, který byl před analýzou obohacen o 200 mg kg<sup>-1</sup> jednotlivých antioxidantů, což je jejich nejvyšší přípustná hodnota pro rostlinné oleje v EU. Výsledky měření byly ve shodě s výsledky získanými UV detekcí; pozorovatelná byla větší selektivita elektrochemické detekce oproti UV detekci v důsledku neaktivity některých interferentů.

### Závěr

Fyzikální i elektrochemické vlastnosti uhlíkové plsti naznačují, že tento materiál je velmi vhodný pro použití jako pracovní elektroda průtokových coulometrických detektorů určených pro HPLC analýzu oxidovatelných látek. Spojuje v sobě na jedné straně výhody konstrukční, jako je nízký hydrodynamický tlak, jednoduchá konstrukce a nízká cena a na straně druhé analytické, jako je zanedbatelná pasivace povrchu, citlivost a široký lineární dynamický rozsah. Nevýhodou ve srovnání s UV je přibližně o pět řádů vyšší limit detekce, částečně kompenzovaný větší selektivitou. Použitelnost detektoru byla ověřena na analýze čtyř syntetických antioxidantů v matrici jedlého oleje.

### Poděkování

Tato práce byla finančně podpořena Grantovou agenturou České republiky (projekt P206/12/G151).

### Literatura

- [1] Chen, G. N.; Liu, J. S.; Duan, J. P.; Chen, H. Q., *Talanta* **2000**, 53 (3), 651-60.
- [2] Kato, K.; Kano, K.; Ikeda, T., *J. Electrochem. Soc.* **2000**, 147 (4), 1449.
- [3] Chen, J.-Y.; Hsieh, C.-L.; Hsu, N.-Y.; Chou, Y.-S.; Chen, Y.-S., *Energies* **2014**, 7 (9), 5863-5873.
- [4] Wei, L.; Zhao, T. S.; Zhao, G.; An, L.; Zeng, L., *Appl. Energy* **2016**, 176, 74-79.
- [5] González-García, J.; Bonete, P.; Expósito, E.; Montiel, V.; Aldaz, A.; Torregrosa-Maciá, R., *J. Mater. Chem.* **1999**, 9 (2), 419-426.
- [6] Smith, R. E. G.; Davies, T. J.; Baynes, N. d. B.; Nichols, R. J., *J. Electroanal. Chem.* **2015**, 747, 29-38.

## STANOVENÍ HEPARINU POMOCÍ AFINITNÍ KAPILÁRNÍ ELEKTROFORÉZY

**Barbora Filounová, Tomáš Křížek**

*Přírodovědecká fakulta Univerzity Karlovy, Katedra analytické chemie, Hlavova 8, 128 43 Praha*

*filounob@natur.cuni.cz*

### Úvod

Heparin je kyselá směs sulfatovaných glykosaminyglykanů nacházející se přirozeně v lidském organismu. Zde se uplatňuje během koagulační kaskády, kde se váže na antithrombin III, čímž urychluje inhibici thrombinu a působí proti srážení krve. Toho se využívá v klinické praxi, heparin se aplikuje pacientům nitrožilně například při operacích nebo akutních situacích, jako je infarkt myokardu a plicní embolie. Jelikož je předávkování heparinem velmi snadné, je nutné pečlivě monitorovat jeho koncentraci. Pokud je v krvi příliš heparinu, lze použít protilátku protamin k rychlé změně reakce. Protamin je bazická směs nízkomolekulárních proteinů, která má proměnlivé složení, ale převažuje zde arginin. Na guanidinovou skupinu argininu se vážou karboxylové a sulfátové skupiny heparinu a právě tím dojde k zachycení heparinu a potlačení jeho antikoagulačního účinku. [1],[2].

K monitorování heparinu v krvi se v současné době v praxi využívají tři metody. První je tzv. aPTT test, kdy se přidáním činidel aktivuje koagulační kaskáda a měří se čas do vzniku sraženiny. Další metodou je anti-Xa test, což je kalibrační metoda založená na enzymových reakcích. Poslední využívanou metodou je sendvičové uspořádání ELISA [3].

Cílem mé práce je sledovat interakce a chování heparinu a tetraargininu při elektroforetické separaci. Na základě získaných poznatků vyvinout a optimalizovat metodu pro stanovení koncentrace heparinu v krvi kapilární elektroforézou. Principem této metody je sledování změny piku tetraargininu v závislosti na množství heparinu.

### Experimentální část

Pro analýzu byly zvoleny následující experimentální podmínky: teplota systému 25 °C; délka křemenné kapiláry 50 cm, vnitřní průměr 50 µm; detekce spektrofotometricky při 200 nm; vkládané napětí 30 kV po různé časy 5 – 90 s. Jako základní elektrolyty (dále jen BGE) byly používány roztoky kyseliny fosforečné a roztoky kyseliny chloroctové. Do kapiláry byl hydrodynamicky dávkován roztok tetraargininu (dále jen TA) o koncentraci 1 mg/ml jako vzorek a heparin byl přítomen v BGE (v různých koncentracích v rozsahu 0 – 20 µg/ml). Takto byly sledovány interakce mezi heparinem a TA a proměřovány kalibrační závislosti.

Dále bylo zkoušeno experimentální uspořádání, při kterém nebyl heparin přítomen v celém objemu BGE, ale byl dávkován pouze jako krátká zóna. Jako první byla dávkována zóna heparinu a dále zóna TA. Po nadávkování bylo na kapiláru vkládáno napětí 30 kV po dobu 30 s, kdy zóny migrovaly proti sobě a došlo k reakci. Po aplikaci napětí byly zóny mobilizovány tlakem 5 kPa a byla sledována změna velikosti piku TA.

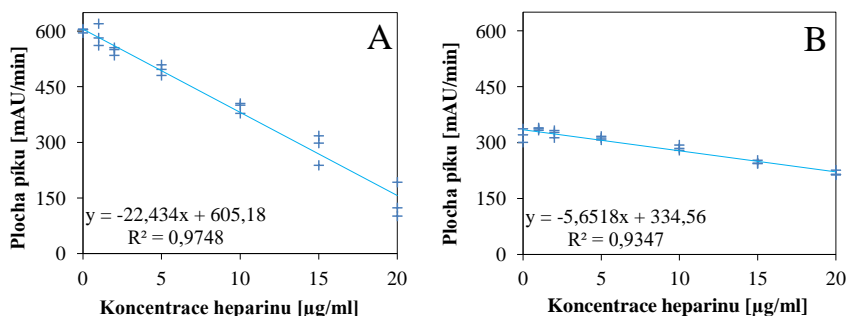
### Výsledky a diskuze

Pro výběr základního elektrolytu byly porovnány kyselina fosforečná a chloroctová – při použití kyseliny chloroctové byl na základní linii elektroferogramu pozorován větší šum než v kyselině fosforečné a analýza byla přibližně o 1,5 minuty delší. Dále byly porovnány tři koncentrace kyseliny fosforečné (5, 10 a 20 mM). Při koncentraci 20 mM docházelo k přehřívání kapiláry vlivem příliš vysokého elektrického proudu a k většímu šumu na základní linii. Větší šum na základní linii poté

znemožnil měření vyšších koncentrací heparinu, jelikož ubývající pík TA nebylo možné kvůli šumu identifikovat. Při nižší koncentraci kyseliny fosforečné (5 mM) nebyla proměřena kalibrační závislost v oblasti vyšších koncentrací heparinu lineární, protože velikost ploch píků zde byla téměř konstantní. Na základě těchto poznatků byla jako základní elektrolyt pro všechny další analýzy zvolena 10 mM kyselina fosforečná.

Do základního elektrolytu s heparinem byl hydrodynamicky (5 kPa, 3 s) dávkován vzorek TA, vloženo napětí 30 kV po různě dlouhé časy (5 – 90 s) a zóna byla mobilizována tlakem přes detektor z kapiláry. Jako optimální čas vkládání napětí bylo zvoleno 30 s, při nižších časech byl pík příliš rozmytý. Při vyšších časech byly píky srovnatelné a 30 s vkládání napětí bylo kompromisem mezi dobou analýzy a šířkou píku.

Dále byly testovány různé způsoby dávkování zón do kapiláry – první byla hydrodynamicky nadávkována zóna heparinu (5 kPa, různé časy dávkování od 5 do 300 s) a poté TA (5 kPa, 3 s). Na kapiláru bylo vloženo napětí 30 kV po 30 s a vzniklá zóna byla mobilizována tlakem skrz detektor z kapiláry. Bylo zjištěno, že dávkování zóny heparinu po dobu 120 s je pro měření kalibrační závislosti optimální. Při dávkování po kratší časy (15 nebo 60 s) bylo v kapiláře přítomno příliš málo heparinu – nedošlo tedy k dostatečnému vychytávání TA a zmenšení píku (viz Obrázek 1). Je třeba, aby optimalizovaná metoda byla velmi citlivá, jelikož koncentrace heparinu v krvi se pohybuje okolo 2 µg/ml.



Obr. 1: Porovnání závislosti plochy píku TA na koncentraci heparinu v zóně dávkované 120 s [A], resp. 60 s [B].

### Závěr

Byl zvolen optimální základní elektrolyt pro elektroforetické stanovení heparinu a byla prověřena interakce mezi heparinem a tetraargininem. Těto interakce je využíváno k nepřímému stanovení heparinu v roztoku. Nyní je experimentálně ověřováno ideální nastavení podmínek analýzy – časy dávkování zón do kapiláry a kalibrační závislosti, poté bude vyhodnocen limit detekce a limit kvantifikace této metody.

### Literatura

- [1] Štefánek, J. Heparin. Medicína, nemoci, studium na 1. LF UK. [www.stefajir.cz](http://www.stefajir.cz) (accessed Oct 15, 2017).
- [2] Martínková, E. Study of interaction between protamine and heparin and its applicability in capillary electrophoresis. Diplomová práce, Přírodovědecká fakulta, Univerzita Karlova, 2017.
- [3] Štern, P. Stanovení heparinu. Encyklopedie laboratorní medicíny pro klinickou praxi. [www.enclabmed.cz](http://www.enclabmed.cz) (accessed Oct 15, 2017).

## VÝVOJ ANALYTICKÉHO POSTUPU PRO STANOVENÍ CHLOROVANÝCH PARAFÍNŮ V ROSTLINNÝCH OLEJÍCH

**Jakub Tomáško, Michal Stupák, Jana Pulkrabová**

*Ústav analýzy potravin a výživy, Vysoká škola chemicko-technologická v Praze, Technická 5,  
166 28 Praha 6*

*tomaskoj@vscht.cz*

Chlorované parafíny (CP) jsou směsí polychlorovaných *n*- a *iso*-alkanů. Technické směsi jsou charakterizovány právě průměrným obsahem Cl. Tyto látky se mohou používat jako změkčovadla plastů, retardátory hoření, kapaliny pro opracovávání kovů a dle délky uhlovodíkového skeletu se dělí do tří skupin: (i) chlorované parafíny s krátkým řetězcem-SCCP (C<sub>10</sub> až C<sub>13</sub>), (ii) chlorované parafíny se středním řetězcem-MCCP (C<sub>14</sub> až C<sub>17</sub>) a (iii) chlorované parafíny s dlouhým řetězcem-LCCP (C<sub>18</sub> a více). [1, 2] CP vykazují účinky endokrinních disruptorů a dle Mezinárodní agentury pro výzkum rakoviny (IARC) se v případě SCCP jedná o možné lidské karcinogeny (2B kategorie). Dále jsou řazeny do skupiny perzistentních organických polutantů (POP) a jsou uvedeny ve Stockholmské úmluvě (příloha A). MCCP pak mají být látkami, které nahradí SCCP ve většině svých aplikací. [1, 3] Do prostředí se tyto látky mohou dostávat během výroby, skladování a používání. Byly nalezeny v sedimentech, půdách, prachu i tkáních organismů v oblastech bez průmyslové minulosti (například polární oblasti). [1, 3]

Pro izolaci CP od složek matrice enviromentálních vzorků a lipidů se využívají různé druhy extrakcí (například Soxhletova nebo Accelerated solvent extraction). Následně se k přečištění extraktu používá gelová permeační chromatografie nebo kapalinová adsorpční chromatografie. Pro stanovení CP se převážně využívá plynová chromatografie (GC) ve spojení s hmotnostní spektrometrií (MS). [2, 4] V elektronové ionizaci tyto látky velice silně fragmentují a sledované fragmenty jsou velice nespecifické. Vzhledem k vysokému obsahu elektronegativního chloru se nabízí používání negativní chemické ionizace (NCI). Z konvenčních detektorů lze využívat detektor elektronového záchytu, ale je potřeba ho spojit s komprehenzivní plynovou chromatografií (GCxGC), neboť v jednoduché GC není možné tyto látky rozseparovat a může tak docházet k navyšování signálu jinými chlorovanými látkami, což pomocí NCI-MS můžeme vyřešit pomocí selekce (přesných) hmot. [5, 6]

Cíly předkládané práce byl vývoj metody a případná optimalizace spolu s následnou validací metody pro stanovení chlorovaných parafínů (CP) v rostlinných olejích. Metoda byla optimalizována na dvou vzorcích oleje kokosovém a řepkovém. Vyvinutá metoda byla následně aplikována na vzorky dodané v rámci mezilaboratorního testování organizovaného European Union Reference Laboratory for Dioxins and PCBs in Feed and Food (*EURL-PT-CP\_1703-CF*). Zaslánymi vzorky bylo 5 kokosových olejů různě kontaminovaných CP (jeden bez úpravy a čtyři obohacené přídatkem standardů SCCP a MCCP).

V případě analýzy rostlinných olejů je možné vynechat extrakční krok (vzorek je jednoduše rozpuštěn v mobilní fázi pro daný typ přečištění). Byly testovány různé přečišťovací techniky: gelová permeační chromatografie (GPC) a kapalinová adsorpční chromatografie (sorbenty silikagel a okyselený silikagel H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (22 % *m/m*)). K oddělení sledovaných látek od tuku došlo u všech postupů, a tak zvolenou metodou pro přečištění byla GPC především díky možnosti automatizace. Po přečištění na GPC (mobilní fáze cyklohexan:ethyl-acetát 1:1, *v/v*, stacionární fáze Bio Beads S-X3, Bio-Rad Laboratories, USA) byly residua tuku odstraněna přídatkem několika kapek koncentrované



kyseliny sírové. Použitou instrumentálnou koncovkou je v našom prípade plynový chromatograf s vysokorozlišovacím hmotnostným spektrometrom s analyzátorom typu doby letu (GC-(TOF)MS, konkrétne Agilent 7200 Q-TOF, Agilent Technologies, USA). Použita bola negatívna chemická ionizácia (NCI).

V nasledujúcom kroku bol zvolený postup validovaný a boli určené pracovné charakteristiky analytických metód (mez stanoviteľnosti, LOQ, opakovateľnosť a výtěžnosť). Validácia bola prováděna pro n=6, opakovateľnosť vyjadřená jako relativní směrodatná (RSD) byla 5 % pro SCCP a 11 % pro MCCP. Průměrné výtěžnosti byly 116 % (SCCP) a 141 % (MCCP). Mez stanoviteľnosti (LOQ) se pohybovali mezi 10 až 125 ng/g oleje v závislosti na obsahu chloru ve směsi.

Metoda byla následně aplikována na vzorky z mezilaboratorního testování. Byly též testovány jiné druhy přístrojů, a to GC-(TOF)MS s pozitivní chemickou ionizací (PCI), ale s vyšším hmotnostním rozlišením a dvourozměrná plynová chromatografie se stejným typem hmotnostního spektrometru (GCxGC-(TOF)MS) s PCI.

1. Stockholm Convention on Persistent Organic Pollutants, *Short-Chained Chlorinated Paraffines Risk Profile*. 2015.
2. van Mourik, Louise M., Caroline Gaus, Pim E. G. Leonards a Jacob de Boer, *Chlorinated paraffins in the environment: A review on their production, fate, levels and trends between 2010 and 2015*. Chemosphere, 2016. **155**: p. 415-428.
3. Stockholm Convention on Persistent Organic Pollutants, *Draft risk management evaluation: short-chain chlorinated paraffins*. 2016.
4. Xu, Weiguang, Xian Wang a Zongwei Cai, *Analytical chemistry of the persistent organic pollutants identified in the Stockholm Convention: A review*. Anal. Chim. Acta, 2013. **790**: p. 1-13.
5. Xia, D., L. R. Gao, M. H. Zheng, Q. C. Tian, H. T. Huang a L. Qiao, *A Novel Method for Profiling and Quantifying Short- and Medium-Chain Chlorinated Paraffins in Environmental Samples Using Comprehensive Two-Dimensional Gas Chromatography-Electron Capture Negative Ionization High-Resolution Time-of-Flight Mass Spectrometry*. Environ. Sci. Technol., 2016. **50**(14): p. 7601-7609.
6. Xia, D., L. R. Gao, S. Zhu a M. H. Zheng, *Separation and screening of short-chain chlorinated paraffins in environmental samples using comprehensive two-dimensional gas chromatography with micro electron capture detection*. Anal. Bioanal. Chem., 2014. **406**(29): p. 7561-7570.

## HPLC/MS/MS ANALÝZA POLYFENOLICKÝCH LÁTEK OBSAŽENÝCH V MEDOVINÁCH

**Kateřina Pravcová, Miroslava Juričová, Jan Fischer, Lenka Česlová**

*Katedra analytické chemie, Fakulta chemicko-technologická, Univerzita Pardubice,  
Studentská 573, 53210 Pardubice, Česká republika*

*st40226@student.upce.cz*

### Úvod

Medovina je alkoholický nápoj, k jehož tradiční výrobě se používá fermentovaná směs medu a vody, ale i ovocné šťávy (melomel) nebo kořeni a byliny (metheglin). Med obsahuje sacharidy, proteiny, enzymy, aminokyseliny, vitamíny, minerály a fenolické látky. Složení medoviny a obsah fenolických látek záleží vždy na konkrétním typu medu, který byl na výrobu medoviny použit a na technologickém procesu. Fenolické látky jsou sloučeniny, odvozené od sekundárních metabolitů rostlin, které jsou charakteristické svými antioxidačními vlastnostmi. Základní struktura fenolických látek obsahuje alespoň jeden aromatický kruh, na kterém je jedna nebo více hydroxylových skupin, které jsou vázány na alifatické nebo aromatické skelety. Cílem této práce bylo stanovení těchto látek v medovinách, protože mohou sloužit jako jeden z parametrů k ověřování kvality medovin. Pokud se v medovině fenolické látky nevyskytují, znamená to, že při výrobě této medoviny nebyl použit med nebo byl použit med nekvalitní. Nejčastěji se pro analýzu fenolických látek využívá vysokoučinná kapalinová chromatografie s elektrochemickou, spektrofotometrickou nebo hmotnostně spektrometrickou detekcí. V této práci byly fenolické látky analyzovány pomocí HPLC/MS/MS v systémech s obrácenými fázemi přímo v medovinách neupravených. Dále byly pro porovnání analyzovány extrakty ze vzorků medovin připravené pomocí směsi ethylacetát:diethylether.

### Experimentální část

Látky s antioxidační aktivitou byly analyzovány na kapalinovém chromatografu složeného ze dvou čerpadel LC-20AD, autosampleru SIL-20A, degaseru DGU 20 (vše Shimadzu, Kyoto, Japonsko) a termostatu kolon LCO 102 (Ecom, Praha, ČR), který byl spojen s hmotnostním spektrometrem QTRAP 4500 (AB Sciex, Framingham, USA). Fenolické látky byly separovány na koloně Ascentis Express C18 o délce 150 mm, průměru 3,0 mm a zrnitosti 2,7  $\mu\text{m}$  (Supelco, Belfonte, USA). Průtok mobilní fáze byl udržován na hodnotě 0,6 ml/min. Dávkované množství bylo 2  $\mu\text{l}$  a teplota 30°C. Mobilní fáze byla složena z redestilované vody okyselené 0,3% kyselinou mravenčí (A) a acetonitrilem (B). Optimální eluce studovaných fenolických látek bylo dosaženo s využitím gradientové eluce s průběhem gradientu: 0 min – 10% B, 0,1 – 23% B, 3 min – 24% B, 4 min – 50% B, 5 min – 60% B, 6 min – 10% B. Pro identifikaci látek a přípravu kalibračních roztoků byly použity standardy studovaných fenolických látek. Pro přímou analýzu byly vzorky medovin naředěny 10x pomocí 20% acetonitrilu a přefiltrovány přes stříkačkový PTFE filtr. Extrakt fenolických látek byl připraven z 10 ml medoviny pomocí 30 ml směsi diethylether:ethylacetát (1:1) za okyselení 150  $\mu\text{l}$  35% kyseliny chlorovodíkové. Po 20 minutách byla vrchní organická fáze převedena do plastové kónické zkumavky, extrakční rozpouštědlo bylo odpařeno do sucha a odparek byl následně rozpuštěn v 2 ml 20% acetonitrilu ve vodě. Na závěr byla celá směs zfiltrována pomocí

stříkačkových PTFE filtrů o velikosti porů 0,45  $\mu\text{m}$  a k vlastní HPLC/MS/MS analýze ředěna 10x nebo 50x pomocí 20% acetonitrilu.

### Výsledky a diskuze

Nejprve byla provedena optimalizace separace dvaceti tří fenolických látek s cílem dosáhnout maximální rychlosti separace a minimální koeluce. Počáteční koncentrace acetonitrilu byla nastavena tak, aby nejméně zadržová kyselina galová eluovala přibližně minutu za mrtvým objemem kolony. Tento čas byl potřebný pro odstranění polárních látek z matrice, které by ovlivňovaly MS analýzu. Z důvodu velkého zpoždění gradientu u použitého systému byla zvolena skoková změna koncentrace mobilní fáze pro urychlení eluce látek separujících se po kyselině galové. Následovala optimalizace strmosti gradientu s cílem oddělit látky se stejnou molární hmotností, které pomocí hmotnostní spektrometrie nelze rozlišit. Separace všech látek byla uskutečněna do 6 minut. Pro detekci byla použita hmotnostní spektrometrie v MRM modu, kdy je dosaženo vysoké selektivity a citlivosti detekce. MRM přechody byly optimalizovány pomocí standardů studovaných fenolických látek. Kvantitativní stanovení bylo provedeno pomocí metody kalibrační křivky. V další části práce byl studován vliv extrakčního kroku na nalezený obsah fenolických látek. U některých fenolických látek byl jejich obsah nalezený v medovinách bez úpravy výrazně menší než při analýzách extraktů. Zároveň se podařilo identifikovat ve stejných vzorcích medovin analýzou s extrakčním krokem větší počet fenolických látek. Toto bylo pravděpodobně způsobeno zakoncentrováním vzorku během extrakce a zároveň matričním efektem látek přítomných v neupravené medovině. Velice zajímavé jsou výsledky analýzy jednoho vzorku medoviny. Zatímco na záznamech analýz všech ostatních vzorků lze nalézt více či méně pestrou směs fenolických látek, na záznamu analýzy tohoto vzorku dominuje pouze pík odpovídající vanilin. Jeho intenzita ve vzorku je vyšší ve srovnání s ostatními medovinami. Naopak ostatní fenolické látky byly v tomto vzorku pod limitem kvantifikace. Z tohoto zjištění lze usuzovat, že pro výrobu této „medoviny“ nebyl použit žádný med, ale nejspíše jen cukr, případně glukózo-fruktózový sirup spolu s aromatickými ochucovadly, jako je vanilin.

### Závěr

V této práci byl stanoven a porovnán obsah vybraných polyfenolických látek ve 22 vzorcích medovin. Medoviny byly testovány jednak neupravené pouze po zředění nebo po extrakci v systému kapalina-kapalina. Vyvinutá analytická metoda je poměrně rychlá, vlastní HPLC/MS/MS analýza trvala pouze 6 minut, během kterých bylo detekováno 23 fenolických antioxidantů v medovinách.

### Poděkování

Tato práce vznikla za finanční podpory projektu Studentské grantové soutěže Fakulty chemicko-technologické Univerzity Pardubice, projekt č. SGS\_2017\_001.

### Literatura

- [1] Alu'datt, M. A. Food Chem. **2017**, 218, 99-106.
- [2] Cheynier, V. Phytochem. Rev. **2012**, 11, 153-177.
- [3] Gómez-Caravaca, A. M.; Gómez-Romero, M.; Arráez-Román, D.; Segura-Carretero, A.; Fernández-Gutiérrez, A. J. Pharm. Biomed. Anal. **2006**, 41, 1220-1234.

## VALIDACE METODY PRO STANOVENÍ ADITIVNÍCH LÁTEK POMOCÍ QDa DETEKTORU

Kamila Richterová, Aleš Krmela, Věra Schulzová

*Ústav analýzy potravin a výživy, Fakulta potravinářské a biochemické technologie, Vysoká škola  
chemicko-technologická v Praze, Technická 3, 166 28, Praha 6, Česká republika*

*kamilarichter@gmail.com*

### Úvod

Aditivní neboli přídatné látky jsou v potravinářském průmyslu užívány z technologických důvodů, zejména k zajištění hygienické nezávadnosti, prodloužení trvanlivosti či uchování nebo modifikaci žádoucích senzorických vlastností potravin. [1]

Užití potravinových aditiv je v současné době regulováno Nařízením Evropského Parlamentu a Rady (ES) č. 1333/2008 a Vyhláškou č. 4/2008. Podle těchto legislativních předpisů jsou aditiva schválena, pouze pokud splňují uvedená kritéria. Mezi hlavní kritéria patří především bezpečnost, kdy aditivní látka nesmí negativním způsobem ovlivňovat zdraví a dále nesmí zákazníka uvádět v omyl. Používání aditiv je také omezeno pouze na případy, kdy je jejich použití nezbytné. [2]

Každá aditivní látka je označena unikátní kódem podle Mezinárodního Číselného systému (INS, International Numbering System), vyvinutého podle Codexu Alimentarius, který usnadňuje označování potravin a zabraňuje konfliktům vzniklým rozdílným překladem či nomenklaturou napříč všemi jazyky. Každá aditivní látka má trojmístný číselný kód s předponou „E“, který také říká, do které funkční skupiny daná látka patří. [3]

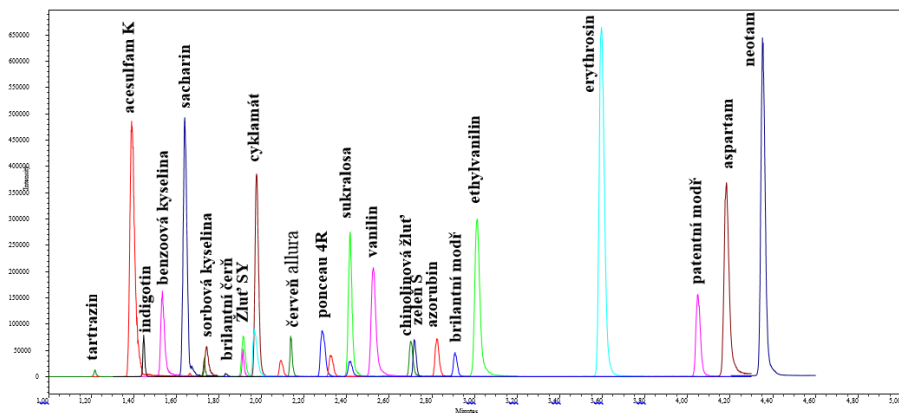
Všechna povolená aditiva byla podrobně testována a měla by tedy být zdravotně nezávadná. Nicméně nelze opomenout, že během testování se nesleduje jejich vliv na zdraví ve směsi s dalšími aditivy tzv. „koktejlový efekt“. Zejména u dětí, které rády konzumují barevné a sladidly ochucené nápoje, může kombinace aditivních látek znamenat zdravotní riziko. [4]

U některých aditiv, zejména syntetických barviv, se při jejich konzumaci mohou objevovat negativní reakce organismu, jako je kopřivka, astma či hyperaktivita u dětí, přestože jsou dodržovány nejvyšší povolená množství i princip předběžné opatrnosti. Na základě tohoto poznatku Evropská unie sepsala seznam podezřelých barviv, kam patří Tartrazin (E 102), Chinolinová žluť (E 104), Žluť SY (E 110), Azorubin (E 122), Ponceau 4R (E 124) a Červeň Allura AC (E 129). Pokud jsou tyto látky užity, musí být na obale uvedeno, že „Mohou nepříznivě ovlivňovat činnost dětí“. [4, 5]

Za účelem sledování přítomnosti a obsahu syntetických aditiv či odhalení falšování potravin byla v rámci předkládané práce vyvinuta multidetekční analytická metoda umožňující simultánní stanovení vybraných syntetických barviv, sladidel a konzervačních látek. Metoda využívá ultra účinné kapalinové chromatografie ve spojení s jednoduchým MS kvadrupolem. Výsledná metoda byla užita k analýze obsahu aditivních látek v ochucených, energetických a alkoholických nápojích.

### Experimentální část

Pro stanovení aditivních látek v potravinách byla využita instrumentální technika ultra-účinná kapalinová chromatografie (Acquity UPLC®, Waters, USA) ve spojení s hmotnostně spektrometrickou detekcí s jednoduchých kvadrupolem (QDa, Waters, USA). Pro separaci analytů byla vybrána kolona s reverzní fází BEH C18 (100 mm x 2,1 mm; 1,7 μm) od firmy Waters. Analyty byly eluovány pomocí gradientové eluce složek mobilní fáze A - 5 mM octan amonný ve vodě a B - methanol. Na **Obrázku 1** je uveden souhrnný chromatogram směšného standardu sledovaných analytů o koncentraci 1 μg/ml.



Obrázek 1: Chromatogram smiešneho standardu

### Výsledky a diskuse

Pro uplatnění metody v praxi byly testovány vzorky limonád, energy drinků a alkoholu u kterých byl předpokládán vysoký obsah sladidel, barviv a konzervantů jak s nízkým, tak vysokým obsahem sacharidů. Na základě získaných dat lze říci, že limonády s nízkým obsahem sacharidů obsahují obecně vysoké množství sladidel. Jednalo se většinou o koktejl sladidel acesulfam K, sacharin a cyklamát, kdy jejich sumární koncentrace u některých vzorků dosahovala až 350 mg/l. Dále některé vzorky limonád obsahovaly vysoká množství konzervantů – benzoovou a sorbovou kyselinu. Energy drinky podle očekávání obsahovaly velmi vysoké množství kofeinu, dále pak konzervanty a v případě energy drinků s nízkým obsahem sacharidů i sladidla. Bylo zjištěno, že u některých alkoholických nápojů bylo výsledné barvy dosaženo směsí až tří různých syntetických barviv.

### Závěr

V rámci prezentované studie byla vyvinuta multidetekční metoda, vhodná pro simultánní stanovení přítomnosti a obsahu aditivních látek ať už z hlediska sledování kvality či falšování potravin. Ve vzorcích limonád, energy drinků a alkoholických nápojů byla sledována přítomnost syntetických barviv, sladidel a konzervačních látek. Získané výsledky byly srovnány s limity definovanými v Nařízení (ES) č. 1333/2008 a Vyhláše č. 4/2008 a přestože nedošlo k porušení těchto limitů, bylo často detekováno hned několik látek ze stejné skupiny aditiv. Multidetekční metoda bude rozšiřována o další látky potenciálně důležité z hlediska falšování potravin, budou rovněž testovány další druhy matric, jako jsou sirupy a gumové bonbony.

### Literatura

- [1] Blekas, G. A. Food Additives: Classification, Uses and Regulation. *Food Science* **2016**, 731–736.
- [2] NAŘÍZENÍ EVROPSKÉHO PARLAMENTU A RADY (ES) č. 1333/2008 ze dne 16. prosince 2008 o potravinářských přídatných látkách ve znění z 12. 6. 2017.
- [3] Tomaska, L. D.; Brooke-Taylor, S. Food Additives: Food Additives – General. *Food Science* **2014**, 2, 449–454.
- [4] Clark, M., Ed. *Handbook of Textile and Industrial Dyeing*; Woodhead Publishing, 2011.
- [5] Arnold, L. E.; Lofthouse, N.; Hurt, E. Artificial Food Colors and Attention-Deficit/Hyperactivity Symptoms: Conclusions to Dye for. *Neurotherapeutics* **2012**, (9), 599–609.

# OPTIMALIZACE DETEKCE PRO STANOVENÍ LEGISLATIVNĚ REGULOVANÝCH MYKOTOXINŮ S VYUŽITÍM VYSOKOROZLIŠOVACÍ TANDEMOVÉ HMOTNOSTNÍ SPEKTROMETRIE

**Barbora Dušičková, Petra Jonátová, Jana Hajšlová, Milena Stránská**

*Ústav analýzy potravin a výživy, Fakulta potravinářské a biochemické technologie, Vysoká škola  
chemicko-technologická v Praze, Technická 3, 166 28, Praha 6, Česká republika*

*BaruDus@gmail.com*

## Úvod

Mykotoxiny jsou toxické nízkomolekulární sekundární metabolity některých druhů mikroskopických vláknitých hub (plísňí). Jedná se o relativně stabilní molekuly, které je obtížné odstranit klasickými potravinářsko-zpracovatelskými technologiemi, a proto mohou vstupovat až do finálních produktů potravinového řetězce [1]. Mezi základní producenty mykotoxinů patří především plísně rodu *Aspergillus*, *Penicillium* a *Fusarium*. Přítomnost mykotoxinů je nutné v zemědělských surovinách, potravinách i hospodářských krmivech pečlivě monitorovat, a to zejména z důvodu negativních účinků na zdraví konzumenta. Tyto látky jsou schopny způsobovat i vážná chronická onemocnění. Někteří zástupci vykazují karcinogenní, teratogenní, neurotoxické, mutagenní či genotoxické účinky ad. [2]

Cílem této práce bylo optimalizovat analytickou metodu pro stanovení legislativně regulovaných mykotoxinů (aflatoxiny B1, B2, G1, G2, ochratoxin A, deoxynivalenol zearalenon, fumonisiny B1 a B2 a T-2 a HT-2 toxiny) s využitím moderní techniky ultra-účinné kapalinové chromatografie ve spojení s vysokorozlišovací tandemovou hmotnostně spektrometrickou detekcí (U-HPLC-HRMS/MS). Hlavním zaměřením této studie bylo sjednotit především podmínky detekce HRMS/MS, a tak získat jednu metodu s ideálními detekčními parametry a ionizačními podmínkami pro každý analyt.

## Experimentální část

Výchozí podmínky k optimalizaci byly použity z již zavedené metody na Ústavu analýzy potravin a výživy (VŠCHT Praha), která sloužila k analýze mykotoxinů na jiné instrumentaci (vysokoúčinný kapalinový chromatograf Acquity U-HPLC™, Waters (USA) s hmotnostním spektrometrem QTRAP® 5500 Systems, Applied Biosystems (USA), analytická kolona Acquity UPLC® HSS T3 (100 mm × 2,1 mm, 1,8 μm), Waters (USA)). Tato metoda umožňuje detekci celkem 43 mykotoxinů v pozitivním ionizačním modu a 13 mykotoxinů v negativním ionizačním modu. Cílem bylo částečně využít možnosti a technické specifikace převzaté z původní metody, aplikovat na tuto novou, pokročilou instrumentaci (Q - Exactive Plus Thermo Scientific (USA)) a zároveň plně optimalizovat podmínky pro stanovení vybraných výše zmíněných legislativně regulovaných mykotoxinů. Kromě zvolení vhodné mobilní fáze byly optimalizovány ionizační podmínky, jako průtok nosného a pomocného plynu, vypařovací teplota, napětí na elektrospreji, hodnota S-lens, dále detekční parametry, jako maximální doba nástřiku a automatická regulace citlivosti, a hodnoty normalizované kolizní energie potřebné pro fragmentaci iontů v MS/MS.

### Výsledky a diskuse

Bylo zjištěno, že sledované mykotoxiny poskytují vyšší signály v ESI+. Vhodnost dané mobilní fáze byla posouzena na základě dostupných informací, zkušeností a experimentálních měření. Jako nejvhodnější byla vybrána mobilní fáze o složení 5 mM mravenčan amonný v 0,2% kyselině mravenčí ve vodě a 5 mM mravenčan amonný v 0,2% kyselině mravenčí v methanolu. Při optimalizaci detekčních a ionizačních podmínek se vycházelo z referenční metody, pro kterou byly pozměňovány jednotlivé parametry v závislosti na informacích dostupných z odborné vědecké literatury. Za reference byly stanoveny v rámci ionizačních podmínek – průtok nosného plynu 45 arb.j., průtok pomocného plynu 10 arb.j., napětí na elektrospreji 4 kV, vypařovací teplota 320 °C, teplota na kapiláře 320 °C, S-lens hodnota 60 a detekčních parametrů – maximální doba nástřiku 100 ms a automatická regulace citlivosti 5e<sup>5</sup>. Jako kritérium, zda se jednalo o zlepšení či zhoršení citlivosti pro daný analyt, byla stanovena minimální změna odezvy ± 5 %.

### Závěr

Experimentálním měřením a posouzením odezev jednotlivých analytů byly stanoveny neoptimalnější ionizační a detekční podmínky pro celkem 11 mykotoxinů. Výsledné nastavení ionizačních podmínek bylo zvoleno pro průtok nosného plynu na 40 arb.j., průtok pomocného plynu 5 arb.j., vypařovací teplota 320 °C, napětí na elektrospreji 4 kV, teplota kapiláry 290 °C a hodnota S - lens 65 a v rámci detekčních parametru na maximální dobu nástřiku 100 ms a automatickou regulaci citlivosti 1e<sup>5</sup>. V rámci tohoto nastavení bylo dosaženo všeobecného zlepšení citlivosti a kvality odezev pro 7 analytů z celkem 11 stanovovaných v rozsahu od 5 do 185 %.

### Literatura

- [1] Boudergue, C.; Burel, C.; Dragacci, S.; Favrot, M. Ch.; Fremy, J. M.; Massimi, P.; Prigent, P.; Debongnie, P.; Pussemier, L.; Boudra, H.; Morgavi, D.; Perez, A.; Avantaggiato, G. Review of mycotoxin-detoxifying agents used as feed additives: mode of action, efficacy and feed/food safety. EFSA Journal 2009, 1-192
- [2] Barkai-Golan, R.; Paster, N. Mycotoxins in fruits and vegetables, 1st ed.; Elsevier: San Diego, CA. USA, 2008.

# Anorganická chémie



# MOLEKULOVÝ MAGNETIZMUS V KOMPLEXOCH KOBALTU S BIS(BENZIMIDAZOLYL)PYRIDÍNOVÝMI LIGANDAMI

**Michaela Zajacová, Ivan Šalitroš**

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

*michaela.zaj@gmail.com*

## Úvod

Predmetom príspevku je štúdium látok, ktoré vykazujú jednomolekulový magnetizmus pri nízkych teplotách. Cieľom bolo pripraviť kobaltnaté komplexy, ktoré práve toto neštandardné magnetické správanie vykazujú. Predkladaná práca pojednáva o príprave, magnetických vlastnostiach a spektroskopických meraniach vzniknutých látok.

## Experimentálna časť

### 2,6-bis(1H - benzimidazolyl)pyridín (L3)

Organický ligand L3 bol pripravený kondenzačnou reakciou 1,2-fenyléndiamínu s kyselinou pyridín-2,6-dikarboxylovou v prostredí kyseliny polyfosforečnej. Zmes bola zahrievaná 6 hodín na olejovom kúpeli pri teplote 180 °C pod spätným chladičom. Nasledovala úprava pH produktu uhličitanom draselným (neutrálne pH). Po upravení pH bol surový produkt odfiltrovaný za zníženého tlaku a následne rozpustený v acetóne pri 50 °C, pričom nerozpustné nečistoty sa odstránili opäť filtráciou za zníženého tlaku. Tento acetónový roztok bol čistený 3-krát aktívnym uhlím. Rozpúšťadlo sa z roztoku odparilo pomocou vákuovej rotačnej odparky pričom sa podarilo získať produkt vo forme bieleho prášku.

### 2,6-bis(nitro - 1H - benzimidazolyl) pyridín (L2)

Organický ligand L2 bol pripravený reakciou L3 s kyselinou sírovou, kde po rozpustení L3 bola pridávaná zmes kyseliny sírovej a kyseliny dusičnej. Reakcia je sprevádzaná exotermickým dejom, preto bola zmes chladená na ľadovom kúpeli, po 4 hodinách intenzívneho miešania sa zmes pri laboratórnej teplote preniesla do vody, pričom vznikla žltá suspenzia produktu L2. Zmes sa miešala 30 minút pri izbovej teplote a produkt bol odfiltrovaný za zníženého tlaku. Filtračný koláč bol následne rozpustený znova vo vode a v prípade, že pH suspenzie bolo kyslé, tak sa upravilo uhličitanom draselným. Po úprave pH bol produkt prefiltrovaný za zníženého tlaku a následne voľne sušený. Vzniknutý produkt bol vo forme žltého prášku.

#### Príprava 2,6-bis(nitro -2-decyl - 1H - benzimidazolyl)pyridín (**L1**)

Organický ligand **L1** bol rozpustený v dimetylformamide pod spätným chladičom. Po rozpustení bol pridaný uhlíčitán draselný. Reakčná zmes bola zahrievaná hodinu pri teplote 70 °C. Po hodine bol do reakčnej zmesi pridaný decylbromid a reakčná zmes sa miešala pri teplote 120 °C približne 20 hodín. Po ochladení reakčnej zmesi na laboratórnu teplotu bol dimetylformamid odparený pomocou destilácie za zníženého tlaku a surový produkt sa extrahoval z vodnej emulzie v oddeľovacom lieviku chloroformom. Chloroform bol odparený na vákuovej rotačnej odparke. Produkt bol následne čistený kolónovou chromatografiou. Výsledným produktom bol olej, tmavo-oranžovej farby.

#### Príprava ([Co(**L1**)Cl<sub>2</sub>]) a ([Co(**L1**)Br<sub>2</sub>])

Komplexy kobaltu boli pripravené rozpustením **L1** v acetonitrile. Po úplnom rozpustení ligandu bol do reakčnej zmesi pridaný hexahydrátu chloridu a bromidu kobaltnatého, pričom vznikol zelený roztok, ktorý bol miešaný pod spätným chladičom a 6 hodín zahrievaný pri teplote 80 °C. Následne bol roztok prefiltrovaný a uložený na tmavé miesto, kde sa rozpúšťadlo kontrolované odparovalo a roztok tak kryštalizoval pri laboratórnej teplote. Komplex sa získal vo forme zelených kryštálov v oboch prípadoch.

#### Výsledky a diskusia

Identifikácia kryštálových štruktúr komplexov za použitia monokryštálovej RTG analýzy nebola doposiaľ úspešná, avšak na základe nepriamych analytických metód možno predpokladať, že centrálny atóm bude koordinovaný tromi dusíkovými atómami a dvomi halogénovými ligandami. Ligand **L1** a komplexy [Co(**L1**)Cl<sub>2</sub>] a ([Co(**L1**)Br<sub>2</sub>]) boli charakterizované FT-IR spektroskopiou, ligand a komplexy vykazovali podobné vibračné pásy. Pri meraniach UV – VIS spektier sa podarilo identifikovať elektrónové prechody v rámci ligandu ( $\pi \rightarrow \pi^*$  a  $n \rightarrow \pi^*$ ) a vnútroligandové prechody (MLCT a d- d prechody). Pomocou MPMS SQUID magnetometra boli namerané magnetické dáta pre [Co(**L1**)Cl<sub>2</sub>] a [Co(**L1**)Br<sub>2</sub>] a ich vyhodnotením bola získaná teplotná a poľová závislosť magnetického momentu, ktoré uvádzame v tvare  $\chi T$  vs. T a  $M_{\text{mol}}$  vs B. Meraním teplotnej a frekvenčnej závislosti striedavej susceptibility komplexu [Co(**L1**)Cl<sub>2</sub>] bol nameraný priebeh reálnej aj imaginárnej zložky susceptibility. Z maximálnych píkov imaginárnej zložky bol lineárnou interpoláciou získaný relaxačný čas  $\tau_0$  a energetická bariéra U preklopenia projekcie spinov. Prítomnosť imaginárnej zložky potvrdzuje, že komplex [Co(**L1**)Cl<sub>2</sub>] je jednomolekulovým magnetom a zároveň posúvanie maxima píku s rastúcou teplotou a frekvenciou je dôkazom toho, že ide o poľom indukovaný jednomolekulový magnet.

#### Záver

Cieľom práce bolo pripraviť a následne charakterizovať tridentátne aromatické ligandy a koordinačné zlúčeniny pripravené z týchto ligandov. Vzniknuté ligandy a komplexy boli charakterizované metódami elementárnej analýzy, FTIR, UV – VIS spektroskopie v roztoku a v tuhej fáze, ako aj <sup>1</sup>H NMR spektroskopiou. Magnetické dáta boli merané pre oba komplexy, pričom pre komplex [Co(**L1**)Cl<sub>2</sub>] boli nameraná AC susceptibilita v striedavom magnetickom poli.

#### Literatúra

Zajacová, M.: Molekulový magnetizmus v komplexoch kobaltu s bis(benzimidazolyl)pyridínovými ligandami. 2017, 42 - 48

# PRÍPRAVA A ŠTRUKTÚRA MANGANITÝCH SALENOVÝCH KOMPLEXOV S NIEKTORÝMI PSEUDOHALOGENIDOVÝMI LIGANDAMI

Martin Schoeller, Ján Moncol'

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

*m.schoeller.m@gmail.com*

## Úvod

Súčasný rozvoj koordinačnej chémie mangánu je podmienený najmä výsledkami v oblastiach biologických systémov obsahujúcich atóm mangánu (fotosystém II, mangánová kataláza, superoxiddismutáza, ribonukleotid reduktáza a i.), vývoja katalyzátorov oxidačných reakcií a štúdia magnetických vlastností týchto komplexov s potenciálnym využitím v materiálovej vede. Manganité komplexy so salenovými ligandami môžeme považovať za stavebné bloky vzhľadom na substitučne labilné axiálne polohy v koordinačnej sfére. Takto je možné cielene meniť vlastnosti pripravených komplexov výmenou axiálnych ligandov, prípadne zmenou štruktúry použitého salenového ligandu koordinovaného v ekvatoriálnej polohe [1].

Objektom príspevku je syntéza štyroch derivátov salenu a ich komplexov s mangánom. Bolo pripravených osem komplexov, ktorých štruktúra bola vyriešená monokryštálovou RTG štruktúrnou analýzou.

## Experimentálna časť

Deriváty salenu sa pripravili kondenzačnou reakciou príslušných 5-halogénsalicylaldehydov (5-brómsalicylaldehyd, 5-chlórsalicylaldehyd), respektíve 3,5-dihalogénsalicylaldehydov (3,5-dibrómsalicylaldehyd, 3,5-dichlórsalicylaldehyd) s 1,2-etyléndiamínom v mólovom pomere 2:1. Takto sa pripravili štyri ligandy - N,N'-bis(5-brómsalicylidén)etán-1,2-diamín (5-Br-SalenH<sub>2</sub>), N,N'-bis(3,5-dibrómsalicylidén)etán-1,2-diamín (3,5-Br<sub>2</sub>-SalenH<sub>2</sub>), N,N'-bis(5-chlórsalicylidén)etán-1,2-diamín (5-Cl-SalenH<sub>2</sub>), N,N'-bis(3,5-dichlórsalicylidén)etán-1,2-diamín (3,5-Cl<sub>2</sub>-SalenH<sub>2</sub>).

Manganité komplexy boli pripravené reakciou príslušného salenového ligandu s hexahdrátom chloristanu manganatého alebo s tetrahydrátom chloridu manganatého. Následne bol k zmesi pridaný tiokyanatan draselný respektíve selenokyanatan draselný. Takto sa pripravilo osem komplexov [Mn(3,5-Br<sub>2</sub>-Salen)(μ-NCS)]<sub>n</sub> (1), [Mn(3,5-Br<sub>2</sub>-Salen)(μ-NCSe)]<sub>n</sub> (2), [Mn(3,5-Cl<sub>2</sub>-Salen)(μ-NCS)]<sub>n</sub> (3), [Mn(3,5-Cl<sub>2</sub>-Salen)(μ-NCSe)]<sub>n</sub> (4), [Mn(5-Br-Salen)(NCS)]<sub>2</sub> (5), [Mn(5-Cl-Salen)(NCS)]<sub>2</sub> (6), [Mn(5-Br-Salen)(NCSe)]<sub>2</sub> (7), [Mn(5-Cl-Salen)(μ-NCSe)]<sub>n</sub>.nMeOH (8).

Štruktúra komplexov bola vyriešená monokryštálovou RTG štruktúrnou analýzou za použitia monokryštálového difraktometra STOE StadiVari s plošným detektorom PILATUS3 R 300K a s monofokusovaným zdrojom RTG žiarenia Xenocs FOX 3D HF (CuKα, λ = 1.54186 Å).

## Výsledky

Pripravené komplexy možno rozdeliť podľa použitého salenového ligandu do dvoch skupín. Prvú skupinu tvoria štyri polymérne komplexy s dihalogénderivátom salenu. Štruktúra týchto

komplexov pozostáva z polymérnych reťazcov, v ktorých sú jednotlivé atómy mangánu pospájané tiokyanatanovými mostíkmi v prípade komplexov **1** a **3**, respektíve selenokyanatanovými mostíkmi v prípade komplexov **2** a **4**. Z tejto skupiny sú komplexy **1-3** izoštruktúrne. Druhú skupinu tvoria štyri komplexy s monohalogénderivátom salenu. Prvé tri komplexy (**5-7**) sú dimérne a izoštruktúrne, na rozdiel od komplexu **8**, ktorý je polymérny. Dimérne komplexy vytvárajú štruktúrny motív „*out of plane*“ a vo voľných axiálnych polohách sa koordinuje tiokyanatanový (**5,6**) respektíve selenokyanatanový (**7**) ligand cez atóm dusíka.

Podarilo sa pripraviť prvé salenové manganité komplexy s mostikujúcim selenokyanatanovým ligandom a taktiež sa rozšíril počet pripravených manganitých salenových komplexov s mostikujúcou tiokyanatanovou skupinou (dosiaľ publikovaný len  $[\text{Mn}(\text{tfacacen})(\mu\text{-NCS})]_n$  [2]).

### Pod'akovanie

Tento príspevok vznikol s podporou projektov: grant VEGA 1/0388/14, APVV-14-0078, a vedecká práca bola podporená ITMS projektom 26240220084 (projekt "Univerzitný vedecký park STU Bratislava" – Výskumný a Rozvojový Operačný Program MŠVVaŠ Slovenskej Republiky kofinacovaný Európskym Regionálnym Rozvojovým Fondom).

### Literatúra

- [1] Miyasaka, H.; Saitoh, A.; Abe, S. *Coord. Chem. Rev.* **2007**, 251, 2622-2664.
- [2] Darensbourg, D.; Frantz, E. B. *Inorg. Chem.* **2008**, 47(11), 4977-4987.

# PRÍPRAVA A CHARAKTERIZÁCIA MEĎNATÝCH KOMPLEXOV S NESTEROIDNÝMI PROTIZÁPALOVÝMI LIGANDAMI AKO POTENCIÁLNYCH SOD MIMETÍK

Milan Piroš

*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*

*piros.milan.ml@gmail.com*

Meď je jedným z najdôležitejších biokovov v živých systémoch nielen vďaka tomu, že tvorí aktívne miesta vo viacerých proteínoch alebo enzýmoch, ale aj vďaka svojej schopnosti synergicky pôsobiť s liečivami[1].

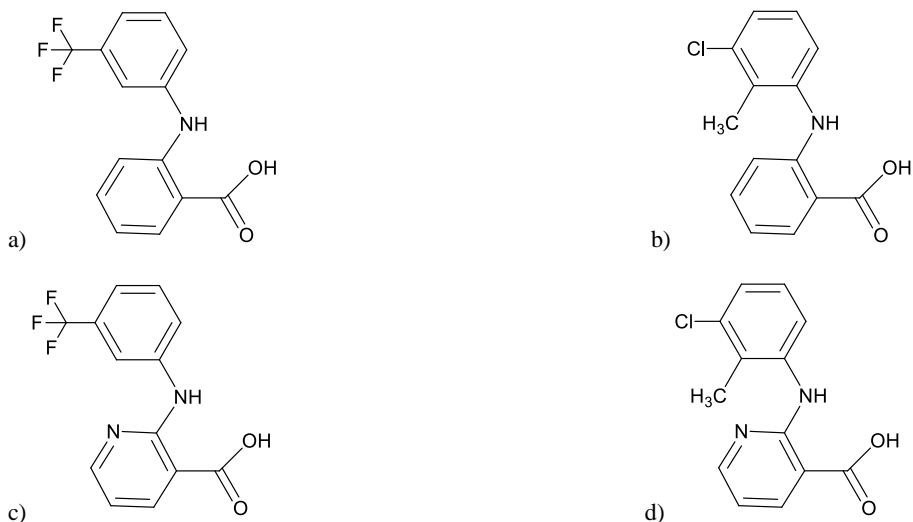
Príkladom takýchto liečiv sú nesteroidné protizápalové látky (NSAID), ktoré patria v súčasnosti k najpoužívanejším medikamentom. Mechanizmus pôsobenia NSAID je založený na inhibícii cyklooxygenázy (COX). Cyklooxygenáza je enzým, ktorý existuje v troch izoformách, a to ako cyklooxygenáza-1 (COX-1), cyklooxygenáza-2 (COX-2) a cyklooxygenáza-3 (COX-3). Prvá izoforma COX-1 je prítomná v celom organizme. Jej úlohou je tvorba prostaglandínov (PG) (molekúl prenášajúcich informáciu o zápale), tromboxánov a prostacyklínov (zabezpečujú správnu funkciu obličiek, tvorbu mukózy žalúdočných stien a agregáciu krvných doštičiek). Druhá izoforma COX-2 prevláda u chronických zápalových procesoch a je indukovaná prostredníctvom cytotoxínov. COX-3 predstavuje najnovšie objavenú izoformu cyklooxygenázy v živých systémoch, ktorá sa však nevyskytuje u ľudí. Väčšina NSAID liečiv neselektívne inhibuje metabolizmus cyklooxygenázy-1 (COX-1) a cyklooxygenázy-2 (COX-2). Účinne teda pôsobia pri zápalových procesoch, taktiež tlmia bolesť a pôsobia antiflogisticky, no súčasne ovplyvňujú funkciu eikozanoidov, podieľajúcich sa na ochrane žalúdočných stien, a teda na správnom fungovaní gastro-intestinálneho ústrojenstva. Nežiadúcimi účinkami NSAID sú teda žalúdočné problémy, tvorba vredov, či poškodenie gastro-intestinálneho ústrojenstva[2].

Veľmi efektívnym riešením eliminácie nežiaducich účinkov je vytvorenie meďnatých komplexov s NSAID, ktoré majú nielen väčšiu protizápalovú schopnosť, ale taktiež zmiernujú gastro-intestinálnu toxicitu v porovnaní so samotnými NSAID[3]. Okrem protizápalových vlastností vykazujú meďnaté komplexy s NSAID taktiež často superoxiddismutáze (SOD) podobnú mimetickú aktivitu, a preto sme náš výskum orientovali práve na tieto zlúčeniny.

Cieľom našej práce je príprava a charakterizácia série nových Cu(II)-NSAID zlúčenín. Zo skupiny NSAID liečiv sme do syntéz vybrali deriváty kyseliny antranilovej, tiež nazývané fenamové kyseliny, a to konkrétne kyselinu flufenamovú/ klonixínovú/ niflumovú/ tolfenamovú (Obr.1), ktoré sú menej preskúmanými liečivami, než napríklad štruktúrne príbuzné deriváty kyseliny salicylovej. V syntézach vystupovali ako O-donorové ligandy. Z literárnej rešerše taktiež vieme, že prítomnosť dusíkatých ligandov spôsobuje zvýšenú SOD mimetickú aktivitu, a preto sme do našich syntéz zakomponovali aj  $\alpha$ ,  $\beta$  a  $\gamma$ -pikolíny, ktoré teda vystupovali ako N-donorové ligandy[4].

Výsledkom našej práce bola príprava viacerých nových monomérnych a dimérnych komplexných zlúčenín. Vzniknuté komplexy sme charakterizovali pomocou elementárnej analýzy, infračervenej a EPR spektroskopie ako aj RTG štruktúrnej analýzy. Dimérne komplexy všeobecného zloženia  $[\text{Cu}_2(\text{Fenam})_4(\text{Pic}/\text{Solv})_2]$  vykazovali „paddle-wheel“ štruktúrny motív, v ktorých sa 4 fenamové kyseliny viazali bidentátne prostredníctvom oboch kyslíkov

karboxylových skupín a v axiálnych polohách sa viazal buď pomocou atómu dusíka pikolín, alebo pomocou atómu kyslíka rozpúšťadlo (etanol). V monomérnych komplexoch vykazoval atóm medi buď pentakoordináciu alebo hexakoordináciu. Všetky pripravené komplexy by sme v budúcnosti chceli otestovať na ich možnú schopnosť vychytávať superoxidový radikál z roztoku, a tým charakterizovať ich potenciálnu SOD mimetickú aktivitu.



Obr.1: Použité fenamové kyseliny: a) kyselina flufenamová b) kyselina tolfenamová c) kyselina niflumová d) kyselina klonixínová

#### PodĎakovanie

Tento príspevok vznikol s podporou VEGA 1/0388/14, KEGA 017STU-4-2017 a APVV-14-0078.

#### Literatúra

- [1] Santini, C.; Pellei, M.; Gandin, V.; Porchia, M.; Tisato, F.; Marzano, C. *Chem. Rev.* **2014**, *114*, 815–862.
- [2] Paiotti, A.; Marchi, P.; Miszputen, S.; Oshima, C.; Franco, M.; ArakiRibeiro, D. *In Vivo* **2012**, *26*, 381–393.
- [3] Banti, C.N.; Hadjikakou S.K. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2016**, *2016*, 3048–3071.
- [4] Dilek, E.; Caglar, S.; Dogancay, N.; Caglar, B.; Sahin, O.; Tabak, A. *J. Coord. Chem.* **2017**, *70*, 2833-2852.

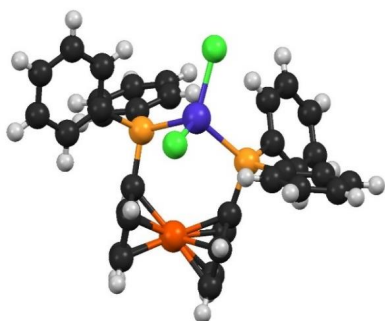
## POMALÁ RELAXACE MAGNETIZACE U KOMPLEXŮ KOBALTNATÝCH HALOGENIDŮ S 1,1'- BIS(DIFENYLFOSFINO)FEROCÉNEM

Daniel Dvořák

*Katedra anorganické chemie, Přírodovědecká fakulta, UP, Olomouc, 17. listopadu 1192/12*

[daniel.dvorak01@upol.cz](mailto:daniel.dvorak01@upol.cz)

Magnetické materiály se využívají v mnoha technologických zařízeních jako jsou reproduktory, mikrofony, paměťová média či přepínače. V nedávné době byla objevena nová kategorie magnetů, a to molekulové magnety. Jsou to komplexní sloučeniny, které vykazují pomalou relaxaci magnetizace výhradně molekulového původu. Díky tomu disponují oproti klasickým magnetickým materiálům zcela novými vlastnostmi jako je potenciální možnost zápisu informace na jednu molekulu (a tím výrazné zhuštění jejich zápisu), ale i nízká hustota, rozpustnost v organických rozpouštědlech nebo biokompatibilita.<sup>1</sup>



Obrázek 1: Molekulová struktura komplexu I. Barevný kód: Co (modrá), P (oranžová), Cl (zelená), Fe (červená), C (černá).

Od objevu prvního jednomolekulového magnetu, polynukleárního klastru manganu označovaný Mn<sub>12</sub>ac, se výzkum posunul spíše k jednojaderným komplexům 3d prvků a lanthanoidů. Ty se začaly nazývat jednoiontové magnety. Zvláště komplexy 3d kovů slouží jako skvělé modelové systémy pro porozumění fyziky spinu a magnetické anizotropie. V této kategorii jsou nejvíce zastoupeny komplexy kobaltu díky velké variabilitě koordinačních čísel a geometrií.<sup>2</sup>

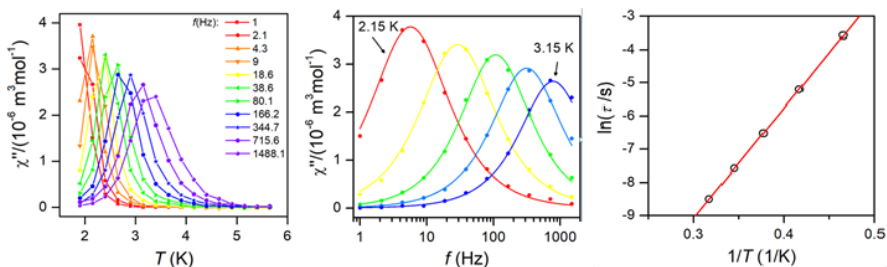
Tato práce se soustředí na tetrakoordinované komplexy kobaltu v oxidačním stavu II. Jako ligand byla použita objemná organokovová sloučenina 1,1'-bis(difenylofosfino)ferocén (dppf) s cílem vytvořit tetrakoordinované komplexy o složení [Co(dppf)X<sub>2</sub>], kde X = Cl<sup>-</sup> (**1**), Br<sup>-</sup> (**2**) a I<sup>-</sup> (**3**) u kterých budou paramagnetická centra dobře izolována a tím se sníží pravděpodobnost nežádoucích relaxačních procesů snižujících relaxační bariéru.

Syntéza obou komplexů probíhala analogickým způsobem v inertní atmosféře. Příslušný halogenid kobaltu byl v množství 2 mmolů rozpuštěn v 10 ml metanolu a následně byly přikapány 2 mmoly dppf rozpuštěné v 25 ml dichlormetanu. Směs se nechala 30 minut refluxovat pod zpětným chladičem. Za sníženého tlaku byl odfiltrován tmavě zelený prášek, promyt metanolem a dietylerem a vysušen pod infralampou. Tmavě zelené krystalky byly získány pomalou difúzí dietyleru do matičného louhu. Výsledné produkty pak byly charakterizovány elementální analýzou a práškovou a monokrystalovou rentgenovou difrakční analýzou. Následně se měřila hodnota magnetické susceptibilitě ve statickém a střídavém magnetickém poli a byly provedeny teoretické výpočty metodou CASSCF/NEVPT2. Elektronová struktura základního stavu u **1** a **2** byla zjištěna pomocí HF-EPR.

Z výpočtů a fitování magnetických měření je zřejmé, že obě látky vykazují vysokou míru magnetické anizotropie charakterizovanou axiálním parametrem *D*. U látek **1** a **2** je tento parametr záporný (v cm<sup>-1</sup>): *D* = -12 (**1**) a -11,2 (**2**). Látky **1** a **3** také vykazovali pomalou relaxaci

magnetizace v nenulovém poli a jedná se tedy o nově připravené polem indukované jednoiontové magnety.

Komplex **1** byl zředěn diamagnetickým zinkem v poměru 9:1 (Zn:Co). V této formě vykazoval pomalou relaxaci magnetizace i bez přítomnosti malého vnějšího pole.



Obrázek 2: Měření dynamických magnetických vlastností pro komplex **1**

### Poděkování

Tímto děkuji Ing. Ivanu Nemcovi, PhD. za odborné vedení, Ing. Radovanu Herchelovi, PhD. za analýzu magnetických měření a výpočty a také dalším kolegům z katedry anorganické chemie PřF UPOL. Dále bych chtěl poděkovat Dr. Petru Neugebauerovi a prof. Jorisovi van Slagerenovi z Universität Stuttgart za HF-EPR měření.

### Literatura

- (1) Sessoli, R.; Gatteschi, D.; Caneschi, A.; Novak, M. A. *Nature* **1993**, *365* (6442), 141–143.
- (2) Frost, J. M.; Harriman, K. L. M.; Murugesu, M. *Chem. Sci.* **2016**, *7* (4), 2470–2491.



## Jednojaderné Co(II) komplexy s koordinační geometrií na pomezí hexa a heptakoordinace: magnetické a strukturní vlastnosti

Ondřej František Fellner

*Přírodovědecká fakulta, Univerzita Palackého, 17. listopadu 12, 771 46 Olomouc*

*ondrej.fellner01@upol.cz*

V 90. letech minulého století byl syntetizován a popsán první jednomolekulový magnet (SMM z anglického názvu „Single Molecule Magnet“).<sup>1</sup> SMMs mají velice zajímavé magnetické vlastnosti a jejich výzkum přináší možnou alternativu ke klasickým magnetickým materiálům. Ukládání informace do fero/ferimagnetik je založeno na existenci magnetických domén, které jsou ohraničeným objemem látky ( $\mu\text{m}^3$ ), ve kterém se magnetické momenty atomů/molekul uspořádají jedním směrem. U SMMs ale k uložení informace stačí jediná molekula. Kvůli této vlastnosti by v budoucnu mělo být možné získat vysokokapacitní paměťové jednotky<sup>2</sup>, nebo by také mohly mít využití v technologii kvantových počítačů.<sup>3</sup>

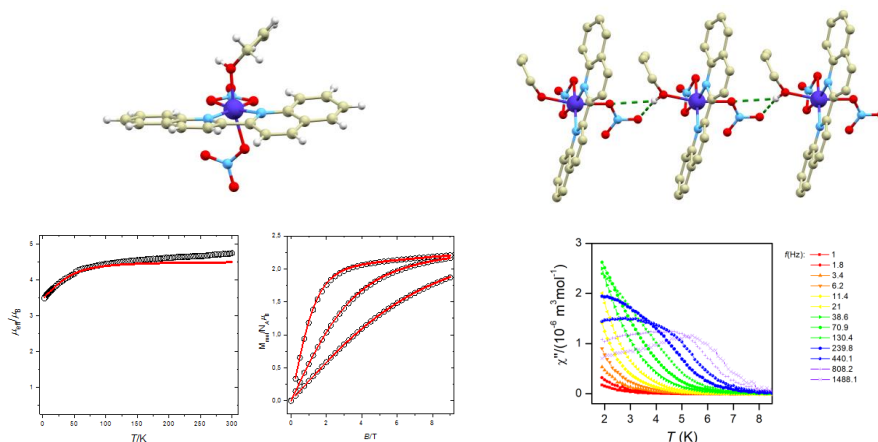
Aby molekula mohla být SMM musí vykazovat pomalou relaxaci magnetizace, což je stav, kdy je molekula vystavena magnetickému poli a i po jeho vypnutí zůstává po určitou dobu zmagnetizována. Tento jev se vyskytuje pouze v přítomnosti dostatečné energetické bariéry  $U$ , která je definována jako  $U = |D|S^2$  pro  $S$  celočíselné anebo  $U = |D|(S^2 - \frac{1}{4})$  pro  $S$  neceločíselné, kde  $S$  je celkový spin základního stavu a  $D$  je parametr axiální magnetické anizotropie. Magnetická anizotropie může nabývat záporných (lehká osa) a kladných (lehká rovina) hodnot. Energetická bariéra existuje vždy, když  $D$  nabývá záporných hodnot.<sup>4</sup> Abychom mohli připravit SMM pracující při vysokých teplotách potřebujeme sloučeniny, které mohou nabývat velkých hodnot magnetické anizotropie. Často se pro přípravu SMM používají jakožto centrální atomy komplexů 3-d přechodné kovy, které tento požadavek splňují. Z tohoto důvodu byly pro studium struktury a magnetických vlastností vybrány koordinační sloučeniny Co(II) obecného složení  $[\text{Co}(\text{bq})(\text{NO}_3)_2(\text{Solv})]$ , kde bq je 2,2'-bichinolin a Solv je molekula koordinovaného rozpouštědla. Tyto sloučeniny v závislosti na použitém rozpouštědle a kvůli variabilním koordinačním vlastnostem  $\text{NO}_3^-$  ligandů mohou vykazovat různá koordinační čísla (6 a 7) a dokonce vykazovat semikoordinaci. Cílem práce tak bylo připravit takové sloučeniny a studovat vliv rozpouštědla na strukturu a magnetické vlastnosti těchto komplexů na pomezí hexa a heptakoordinace.

Komplexní sloučeniny byly připraveny reakcí 2,2'-bichinolinu výše popsaného jako bq (100 mg; 0,39 mmol) a hexahydrátu dusičnanu kobaltnatého  $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$  (113,5 mg; 0,39 mmol) v roztocích různých rozpouštědel Solv (12 ml) za jejich teploty varu pod zpětným chladičem po dobu 60 minut. Poté byli reakční směsi profiltrovány a výslední roztok byl napařován etherem. Po třech dnech se z roztoku vyloučily krystalky.

Připravené komplexy se skládají z kobaltu jakožto centrálního atomu, na který je přes dva atomy dusíku navázán 2,2' bichinolin ( $d(\text{Co}-\text{N}) = 2,13 - 2,03 \text{ \AA}$ ), dvě molekuly  $\text{NO}_3^-$  vázané přes jeden nebo dva atom kyslíku. Jeden dusičnanový aniont je vázán vždy bidentátně v ekvatoriální rovině komplexu  $d(\text{Co}-\text{O}(\text{NO}_3)_{\text{eq}} = 2,13 - 2,22 \text{ \AA}$ ), zatím co druhý je vázán mono nebo bidentátně v axiální části koordinačního polyedru ( $d(\text{Co}-\text{O}(\text{NO}_3)_{\text{ax}} = 2,07 - 3,31$

Å). Koordinační sféra je doplněna axiálně vázanou O-donorovou molekulou rozpouštědla ( $d(\text{Co-O}(\text{solv})) = 2,03 - 2,26 \text{ Å}$ ). U všech látek se v krystalové struktuře komplexní molekuly uspořádávají do jednorozměrných řetězců pomocí vodíkových vazeb mezi O-H skupinami koordinovaných molekul solventu a axiálních dusičnanových aniontu.

Statické magnetické vlastnosti byly měřeny pomocí přístroje PPMS DynaCool (1,9 – 300 K, 0 – 9 T) a pomalá relaxace magnetizace byla studována SQUID magnetometrem. Komplexy vykazují velké hodnoty magnetické anizotropie (okolo  $D = 50 \text{ cm}^{-1}$ ) jak může být ukázáno na komplexu  $[\text{Co}(\text{bq})(\text{NO}_3)_2(\text{AllylOH})]$ , kde AllylOH je allyl alkohol (Obr.1 vlevo dolu,  $D = +46 \text{ cm}^{-1}$ ,  $E/D = 0,01$ ). Přestože axiální parametr magnetické anizotropie je u této látky kladný a rhombicita velmi malá, tento komplex vykazuje pomalou relaxaci magnetizace indukovanou malým externím statickým magnetickým polem a chová se tedy jako polem indukovaný SMM.



Obrázek 1: Zobrazení struktury komplexu  $[\text{Co}(\text{bq})(\text{NO}_3)_2(\text{AllylOH})]$  (nahoře vlevo) a vodíkových vazeb mezi molekulami komplexu (vpravo nahoře). Vyobrazení efektivního magnetického momentu na teplotě a magnetizace na poli (vlevo dole). Graf závislosti imaginární složky susceptibilitu na teplotě (vpravo dole).

## Poděkování

Rád bych poděkoval Ing. Ivanu Nemcovi, Ph.D. za odborné vedení a za rentgenovou strukturální analýzu. Zároveň bych rád poděkoval doc. Ing. Radovanu Herchelovi Ph.D. za měření magnetických dat.

## Použitá literatura

1. Craig, G. A.; Murrie, M., 3d single-ion magnets. *Chem Soc Rev* **2015**, *44* (8), 2135-2147.
2. Piquer, L. R.; Sanudo, E. C., Heterometallic 3d-4f single-molecule magnets. *Dalton T* **2015**, *44* (19), 8771-8780.
3. Gershenfeld, N.; Chuang, I. L., Quantum computing with molecules. *Scientific American* **1998**, *278* (6), 66-71.
4. Frost, J. M.; Harriman, K. L. M.; Murugesu, M., The rise of 3-d single-ion magnets in molecular magnetism: towards materials from molecules? *Chem Sci* **2016**, *7* (4), 2470-2491.

# MAGNETICKÉ VLASTNOSTI A STRUKTURA PENTAKOORDINOVANÝCH SLOUČENIN CO(II) S TRI- A TETRADENTÁTNÍMI LIGANDY ODVOZENÝMI OD ALIFATICKÝCH TRIAMINŮ

Lubomír Havlíček

*Přírodovědecká fakulta, Univerzita Palackého, 17. listopadu 12, 771 46 Olomouc*

*lubomir.havlicek01@upol.cz*

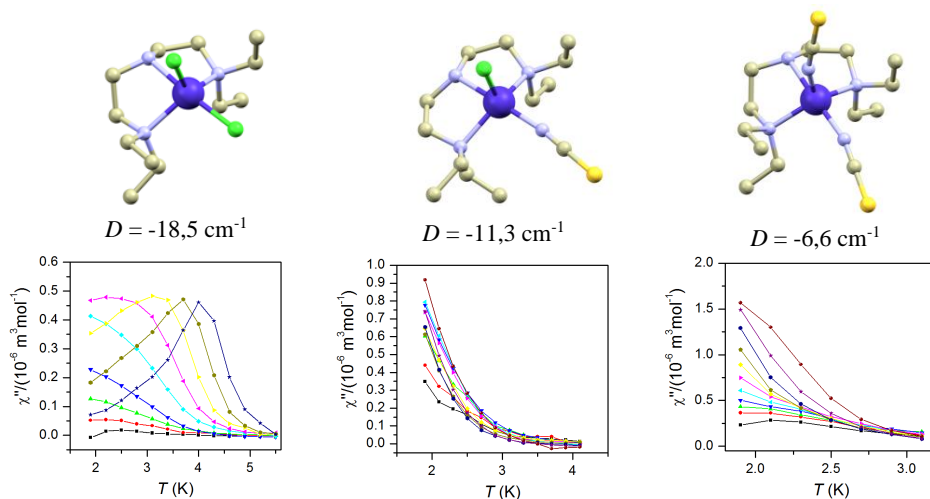
Neustálý pokrok a tlak na miniaturizaci technologií a paměťových médií přináší výzvu k optimalizaci nebo hledání nových materiálů. Jednou skupinou látek, které by tomu mohly napomoci jsou jednomolekulové magnety tzv. SMM's případně SIM's (z anglických **S**ingle **M**olecule **M**agnets případně **S**ingle **I**on **M**agnets) [1]. Oproti tradičním materiálům (feromagnetika, ferimagnetika), které dosahují limitní velikosti vyvolanou nutností přítomnosti magnetických domén ( $\mu\text{m}$ ), jsou SMM mnohem menší objekty ( $\text{nm}$ ) a tudíž můžeme zapsat více informací na stejnou plochu [2]. Jednomolekulové magnety jsou jedno či vícejaderné komplexy s přechodnými či vnitřně přechodnými kovy jako centrálními atomy. Podmínkou kterou musí splňovat centrální atom kovu je vhodná velikost spinu ( $S > \frac{1}{2}$ ) a velká magnetická anizotropie. Podmínky vycházejí ze vztahu pro energetickou bariéru nezbytnou pro SMM chování  $U = |D|S^2$  pro celočíselný spin a  $U = |D|(S^2-1/4)$  pro neceločíselný spin. Vhodnými kovy pro přípravu takovýchto sloučenin se proto jeví např. Co(II), Ni(II), Fe(II), Dy(III), Tb(III). Jednou ze skupin koordinačních sloučenin, které splňují výše zmíněné podmínky a jsou tedy zajímavé pro studium molekulového magnetismu jsou pentakoordinované sloučeniny Co(II) [3][4][5]. Pentakoordinované komplexy všeobecně se nabývají dva limitní tvary koordinačního polyedru a to čtvercové pyramidy SPY (z angličtiny **S**quare **P**yramidal) nebo trigonální bipyramidy TBP (z angličtiny **T**rigonal **B**ipyramidal). Námí vybraný ligand Et<sub>4</sub>dien = 1,1,7,7 – tetraethyl-diethylentriamin, umožňuje vznik koordinační geometrie blízké TBP. V této studii je prezentována série komplexů všeobecného složení [Co(Et<sub>4</sub>dien)(L')<sub>2</sub>] nebo [Co(Et<sub>4</sub>dien)(L')(L'')], kde L' a L'' jsou halogenidové (Cl, Br), nebo pseudohalogenidové (NCS<sup>-</sup>, NCSe<sup>-</sup>, NCO<sup>-</sup>, N<sub>3</sub><sup>-</sup>) ligandy. Připraveny byly následující komplexy [Co(Et<sub>4</sub>dien)Cl<sub>2</sub>], [Co(Et<sub>4</sub>dien)Br<sub>2</sub>], [Co(Et<sub>4</sub>dien)(NCS)<sub>2</sub>], [Co(Et<sub>4</sub>dien)(NCSe)<sub>2</sub>], [Co(Et<sub>4</sub>dien)(NCS)Cl], [Co(Et<sub>4</sub>dien)(NCSe)Cl], [Co(Et<sub>4</sub>dien)(NCO)<sub>2</sub>], [Co(Et<sub>4</sub>dien)(NCS)Br], [Co(Et<sub>4</sub>dien)(NCSe)Br], [Co(Et<sub>4</sub>dien)(N<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]. V tomto příspěvku prezentujeme jejich přípravu, krystalovou strukturu a magnetické vlastnosti některých z nich.

Všechny komplexní sloučeniny prezentované v této práci byly připraveny z komerčně dostupného ligandu 1,1,7,7 – tetraethyl-diethylentriaminu a veškeré reakce proběhly v methanolu při zahřívání pod zpětným chladičem. Sloučeniny typu [Co(Et<sub>4</sub>dien)(L')<sub>2</sub>] byly připraveny smícháním CoCl<sub>2</sub> případně CoBr<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O s Et<sub>4</sub>dien v poměru 1:1. V případě přípravy sloučenin [Co(Et<sub>4</sub>dien)(L')(L'')] byl smíchán CoCl<sub>2</sub> s ligandem Et<sub>4</sub>dien v poměru 1:1 a následně byli přidány dva ekvivalenty příslušné pseudohalogenidové soli. U posledního typu [Co(Et<sub>4</sub>dien)(L')(L'')] byly použité ekvimolární poměry ligandu Et<sub>4</sub>dien, halogenidu kobaltu a příslušné pseudohalogenidové soli.

Magnetické vlastnosti připravených sloučenin byly změřeny na přístroji PPMS DynaCool, na němž je možné měřit v teplotním rozsahu 1,9-400 K a polovém rozsahu 0-9 T. Dále byly měřeny

dynamické magnetické vlastnosti a to pomocí prístroje SQUID. Na studium magnetické anizotropie byla u vybraných látek použita HF-EPR spektroskopie. Sloučeniny byly také analyzovány spinovým hamiltoniánem, který obsahuje složky  $D$  a  $E$ :  $\hat{H} = D(\hat{S}_z^2 - \hat{S}^2/3) + E(\hat{S}_x^2 - \hat{S}_y^2)$

Nejzajímavější dynamické magnetické vlastnosti vykazoval komplex  $[\text{Co}(\text{Et}_4\text{dien})\text{Cl}_2]$ , (Obr.1, vlevo). Modifikováním monodentátních ligandů prvně za jeden (Obr.1, střed) a následně za dva



Obrázek 1: Znázornění molekulové struktury (hore) a dynamických magnetických měření (závislost imaginární složky susceptibilita na teplotě, dole) komplexů  $[\text{Co}(\text{Et}_4\text{dien})\text{Cl}_2]$ , (vlevo),  $[\text{Co}(\text{Et}_4\text{dien})(\text{NCS})\text{Cl}]$ , (střed) a  $[\text{Co}(\text{Et}_4\text{dien})(\text{NCS})_2]$ , (vpravo).

$\text{NCS}^-$  ligandy (Obr.1, vpravo), znatelně klesala magnetická anizotropie komplexů a také docházelo k vymizení maxim imaginární susceptibilita nad teplotou 2 K. Všechny komplexy vykazují záporné axiální parametry magnetické anizotropie  $D$ .

### Poděkování

Poděkování patří Dr. Ivanu Nemcovi. za odborné vedení a doc. Radovanu Herchelovi za měření a analýzu magnetických dat a také dalším kolegům z katedry anorganické chemie PĚF UPOL. Dále bych chtěl poděkovat Dr. Petru Neugebauerovi a prof. Jorisovi van Slagerenovi z Universität Stuttgart za HF-EPR měření.

### Literatura

- [1] Gatteschi, D., Sessoli, R. & Villain, J. Molecular Nanomagnets, **2007**, Oxford University Press
- [2] Boča, R.; Magnetické a elektrické vlastnosti látek, **2010**, Nakladatelství STU, Bratislava
- [3] Nemeč I., Marx R., Herchel R., Neugebauer P., van Slageren J., Trávníček Z. Dalton Trans., **2015**, 44, 15014-15021
- [4] Cui H.-H., Wang J., Chen X.-T., Xue Z.-L., Chemical Communications, **2017**, 53, 9304.
- [5] Piñero Cruz D. M., Woodruff D. N., Ie-Rang J., Bhowmick I., Secu M., Hillard E. A., Dechambenoit P., Clérac R., New Journal of Chemistry, **2014**, 38, 3443.

# ŠTRUKTÚRNE A MAGNETICKÉ VLASTNOSTI KOBALTNATÝCH KOMPLEXOV S TRIDENTÁTNymi ONO PINCER-TYPE LIGANDMI

Veronika Chrenková<sup>1</sup>, Dušan Valigura<sup>1</sup>

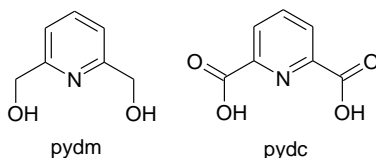
<sup>1</sup>*Katedra chémie, Fakulta prírodných vied, Univerzita sv. Cyrila a Metoda v Trnave, Nám. J. Herdu 2, Trnava, 917 01*

*silvarka@gmail.com*

## Úvod

Ligandy kliešťového typu, akými sú napríklad tridentátne ONO ligandy, boli skúmané v posledných dvoch desaťročiach vďaka svojej všestranosti v rôznych oblastiach – od koordinačnej chémie, cez biologické aplikácie týchto komplexov až po ich katalytickú aktivitu v mnohých rôznych syntetických procesoch. [1, 2]

Pincer type ligandy, medzi ktoré patrí aj 2,6-pyridíndimetanol a 2,6-pyridíndikarboxylová kyselina (Obr. 1) predstavujú užitočný nástroj v oblasti koordinačnej chémie 3d prvkov pri príprave pseudooktahedrálnych komplexov.



**Obr. 1:** 2,6-pyridíndimetanol (vľavo) a 2,6-pyridíndikarboxylová kyselina (vpravo) – pincer type ligandy.

Komplexy  $[M(\text{pydm})(\text{pydc})]\cdot\text{H}_2\text{O}$  ( $M = \text{Co}, \text{Ni}$  a  $\text{Zn}$ ) [3] spolu s komplexom  $[\text{Cu}(\text{pydm})(\text{pydc})]\cdot\text{H}_2\text{O}$ , ktoré boli pripravené v našom laboratóriu [4] vykazovali zaujímavé štrukturálne vlastnosti a boli inšpirujúce pre mnohé ďalšie syntézy. Nový komplex  $[\text{Co}(\text{pydm})_2](3,5\text{-dnbz})_2$  taktiež vykazoval veľmi zaujímavé vlastnosti [5] a z tohto dôvodu bola realizovaná aj magnetometrická analýza.

## Experimentálna časť

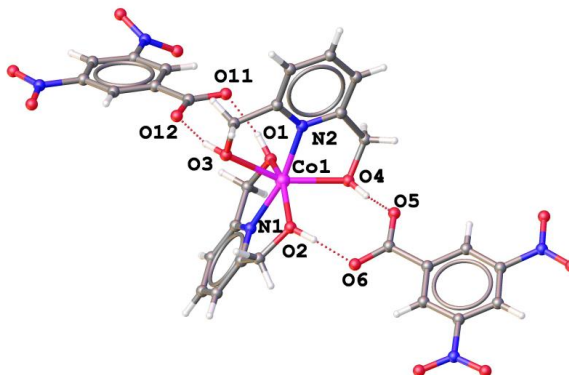
Na syntézu bola použitá kyselina 3,5-dinitrobenzoová, pincer type ligand 2,6-pyridíndimetanol, tetrahydrát octanu kobaltaného a ako rozpúšťadlo voda, etanol a acetonitril. Látky reagovali v stechiometrickom pomere  $\text{Co} : \text{pydm} : 3,5\text{-dnbz} = 1 : 1 : 2$ , pričom výsledné kryštály vznikali voľne, pri teplote miestnosti, spravidla behom dvoch až troch týždňov.

Produkty boli podrobené elementárnej analýze (FlashEA 1112 Automatic Elemental Analyzer), infračervenej a elektrónovej spektroskopii (ATR MAGNA 750 IR Nicolet spektrometer v rozsahu  $4000\text{-}400\text{ cm}^{-1}$ ) a meraniam magnetickej susceptibility (SQUID Magnetometer).

## Výsledky a diskusia

Riešenie kryštálovej štruktúry jedného zo syntetizovaných komplexov (Obr. 2) a elementárna analýza potvrdili zloženie  $[\text{Co}(\text{pydm})_2](3,5\text{-dnbz})_2$ . Infračervené a elektrónové spektrá boli identické,

čo viedlo k záveru, že štruktúra všetkých získaných produktov je nezávislá od druhu použitého rozpúšťadla a zmenených podmienok syntézy.



**Obr. 2:** Štruktúra  $[\text{Co}(\text{pydm})_2](3,5\text{-dnbz})_2$  komplexu.

Koordinačný polyéder atómu kobaltu v tomto komplexe môže byť opísaný pomocou geometrie deformovaného oktaédra a svojim hnedo-ružovým sfarbením sa odlišuje od ostatných bežných svetlo-ružových oktaédrických komplexov. Túto odlišnosť možno prisudzovať geometrickým vlastnostiam použitého pincer ligandu. [6]

Efektívny magnetický moment pri izbovej teplote dosahoval hodnoty  $\mu_{\text{eff}} = 4.05 \mu\text{B}$ , čo je hodnota typická pre mononukleárne komplexy Co(II) so spinom  $S = 3/2$  a tromi nespárenými elektrónmi. Ďalšie štúdium tohto komplexu ukázalo, že vzorka vykazuje magnetickú anizotropiu [5] a poľom indukovanú pomalú relaxáciu magnetizácie, s dvomi relaxačnými časmi.

### Záver

Bolo syntetizovaných niekoľko hexakoordinovaných komplexov s kyselinou 3,5-dinitrobenzoovou – všetky komplexy vykazovali zloženie  $[\text{Co}(\text{pydm})_2](3,5\text{-dnbz})_2$  nezávisle od zmeny podmienok syntézy (stechiometria reaktantov, rozpúšťadlo, teplota). Infračervené a elektrónové spektrá produktov boli taktiež totožné. Riešenie kryštálovej štruktúry jednej zo získaných zlúčenín potvrdilo geometriu deformovaného oktaédra. Magnetické merania potvrdili, že komplex je skutočne jednomolekulovým magnetom, s hodnotou  $D/hc = 43,6 \text{ cm}^{-1}$ .

### PodĎakovanie

Tento príspevok vznikol s finančnou podporou grantov APVV-14-0078, APVV-14-0073, a VEGA 1/0534/16.

### Literatúra

- [1] Morales-Morales D., Jensen C. M., *The Chem. of Pincer Compounds*, Elsevier, **2007**.
- [2] van Koten G., Klein Gebbink R. J. M., *Dalton Trans.*, **2011**, 40, 8731-8732.
- [3] Uçar, I., Tamer, O., Sariboga, B. Büyükgüngör O., *Solid State Sciences.*, **2013**, 15(1), 7-16.
- [4] Boča R., Rajnák C., Titiš J. Valigura D., *Inorg. Chem.* **2017**, 56, 1478–1482.
- [5] Chrenková V., *Diplomová práca*, UCM Trnava, **2017**.
- [6] Hudák, J., Boča, R., Moncol, J., Titiš, J., *Inorg. Chim. Acta*, **2013**, 394, 401-409.

# **Anorganické materiály a povrchové úpravy**

## CONFORMATION OF ALKYLAMMONIUM SURFACTANTS IN THE INTERLAYER OF MONTMORILLONITE STUDIED BY NEAR-IR SPECTROSCOPY

Michal Slaný

*Institute of inorganic chemistry, Slovak Academy of Sciences, Slovakia*

[michal.slany@savba.sk](mailto:michal.slany@savba.sk)

Infrared (IR) spectroscopy became one of the main used techniques for characterization of organoclays. Their behavior and properties strongly depend on the structure and arrangement of the intercalated surfactants, most often alkylammonium cations, within clay mineral interlayers. The objective of this paper was to follow the effect of temperature and head-group structure on the ordering of surfactants with different alkyl-chain length. The samples were prepared from Na-montmorillonite (Mt) separated from the bentonite Jelšovský Potok (JP, Slovakia) and alkylammonium (C<sub>n</sub>-NH<sub>3</sub>) and trimethylalkylammonium (C<sub>n</sub>-TMA) cations. NIR spectroscopy in combination with a special diffuse reflectance cell allowing the *in-situ* measurement in the 25–400°C range was used for organo-montmorillonites (O-Mts) characterization. The NIR spectra of O-Mts showed the complex band in the 6100-5600 cm<sup>-1</sup> region related to the first overtone (2ν<sub>CH</sub>) of the stretching vibrations of the CH<sub>3</sub> and CH<sub>2</sub> groups. The position of the 2ν<sub>as</sub>CH<sub>2</sub> component, observed in the 5820-5780 cm<sup>-1</sup> interval, reflected the ratio of disordered *gauche* and ordered *trans* conformers of the intercalated surfactants. To follow the effect of temperature on the alkyl chains ordering the C18-TMA, C18-NH<sub>3</sub>, C10-TMA, and C10-NH<sub>3</sub> samples were chosen. The O-Mts were heated up to 180°C to avoid deintercalation of the surfactants. Heating of the C18-TMA, C18-NH<sub>3</sub>, C10-TMA evoked an upward shift of the 2ν<sub>as</sub>CH<sub>2</sub> band position by 4, 3 and 3 cm<sup>-1</sup>, respectively, indicating the increased amount of disorder *gauche* conformers. In contrast, no change in the 2ν<sub>as</sub>CH<sub>2</sub> band position was observed for C10-NH<sub>3</sub>. Higher degree of disorder was found for all samples with –NH<sub>3</sub> head-group compared to their counterparts with –TMA head-group.



## AKUMULÁCIA TEPLA – KOMPATIBILITA MATERIÁLOV

Kristína Oravcová, Vladimír Danielik

*FCHPT STU v Bratislave, Radlinského 9, 812 37 Bratislava*

[oravcova.kristina@gmail.com](mailto:oravcova.kristina@gmail.com)

### Úvod

Oxid uhličitý, tvorený hlavne spaľovaním fosílnych palív, je v súčasnosti zodpovedný za viac ako 50 % vzniknutého skleníkového efektu. Čo značne prispieva ku klimatickým zmenám. Preto sa kladie väčšia dôležitosť na používanie obnoviteľných zdrojov energie. V posledných rokoch sú stále využívané a populárnejšie solárne systémy. Ak by sme chceli využívať solárnu energiu ako primárny zdroj výroby energie, tak potrebujeme získanú energiu uskladniť. Na základe tohto sa vyvíjajú systémy na akumuláciu tepelnej energie, ktorých úlohou je získané teplo uchovať pre neskoršiu spotrebu. Momentálne sa stále viac používajú zásobníky citeľného tepla, využívajúce primárny ohrev materiálu, ktoré majú nižšiu tepelnú kapacitu a teda obmedzenú schopnosť uskladniť väčšie množstvo energie. Využitie latentného tepla ako zdroj energie je v systémoch žiaduce. Pri prenose energie majú vysokú energetickú hustotu naproti využitiu priameho ohrevu materiálu. Kvôli nízkej teplote topenia a schopnosti efektívne nahromadiť veľké množstvo tepla sa testujú rôzne materiály podliehajúce fázovej premene (PCMs). Sú to látky, ktoré sú pri fázovej premene schopné naakumulovať veľké množstvo skupenského tepla. Najvýznamnejšou vlastnosťou týchto látok je, že pri konštantnej teplote prijímajú aj odovzdávajú teplo. K ich nevýhodám patrí nízka tepelná vodivosť, čo má nepriaznivý vplyv na výkon zásobníkov tepla a hlavne môžu agresívne reagovať s materiálom zásobníka tepla, za vzniku korózie [1]. V tejto práci sme sa konkrétne venovali dvom akumuláčnym médiám, hexahydrátu dusičnanu zinočnatého a hexahydrátu chloridu vápenatého. Predpokladali sme, že tieto taveniny sú vhodnými teplonosnými médiami, a teda súčasťou náplne zásobníkov tepla. Sústredili sme sa na štúdium korózie kovov (meď, hliník, oceľ), ktoré zvyčajne tvoria súčasť zásobníkov tepla. Priebeh korózie sa sledoval v oboch prostrediach teplonosných médií.

### Experimentálna časť

Testované boli vzorky hliníka, meďi a ocele v prostredí akumuláčného materiálu hexahydrátu dusičnanu zinočnatého a hexahydrátu chloridu vápenatého, po dobu 9 týždňov pri teplote 55 °C. Vzorky hliníka EN AW1050A a meďi EN CW004A, ktoré boli podrobené koróznym testom boli vo forme rúrok a vzorky ocele triedy 11 vo forme plieškov. Všetky skúmané kovy boli ponorené s daným akumuláčnym médiom do vodného kúpeľa, ktorý bol temperovaný na teplotu 55 °C. Keďže bol vodný kúpeľ počas víkendov vypnutý, simuloval sa tým cyklus ohrevu a ochladenia akumuláčného média. Postup korózie sa sledoval vážením vzoriek kovov, vždy raz do týždňa, na váhach s presnosťou 0,5 mg. Po skončení korózných testov, sa vzorky vyhodnocovali analýzami RTG a SEM.

### Výsledky a diskusia

V prostredí hexahydrátu dusičnanu zinočnatého boli najmenej znehodnotené vzorky hliníka. Na ich povrchu sa vytvárala pasívna vrstva  $Al_2O_3$ , ktorá bránila postupu korózie. Meď mala o niečo vyššiu koróznú rýchlosť ako hliník. Priečnym rezom vzorky sme dokázali, že korózia prenikala do hĺbky asi 20  $\mu m$  a korózna vrstva na niektorých miestach dosahovala až 100  $\mu m$ . Na povrchu ocele

sa vytvorila vrstva hrdze, ktorá sa postupne odlupovala do roztoku, kde sa následne rozpúšťala. Z toho dôvodu sme na vzorkách ocele zaznamenali najvyššie hmotnostné úbytky, a teda aj najvyššiu rýchlosť korózie.

Výsledky prostredia chloridu vápenatého sú diametrálne odlišné od prvého experimentu. Hmotnostné úbytky vzoriek hliníka sa pohybovali vo veľmi nízkych hodnotách. Na povrchu sa vytvorila tenká pasivačná vrstva, ktorú sme odstránili. Na SEM zázname po odstránení korózných produktov, bolo viditeľné značné poškodenie bodovou koróziou. Tú potvrdil aj priečny rez vzorkou. Síce má rýchlosť korózie veľmi nízku hodnotu, ale keďže sa jedná o bodovú koróziu, ktorá je charakteristická tým, že preniká do hĺbky materiálu, nie je vhodné použiť hliník ako súčasť výmenníka tepla. Pri medi boli opäť nízke hodnoty hmotnostných úbytkov, teda aj rýchlosť korózie je celkom nízka. Na povrchu sa vytvorila vrstva oxidov medi, po ktorej odstránení je viditeľný len mierne popraskaný povrch. Poškodenie povrchu medi bolo omnoho menšie ako pri hliníku. Aj keď má meď vyššiu rýchlosť korózie, druh korózie, ktorý ju napáda, je menej agresívny ako pri hliníku. Na povrchu ocele sa znovu vytvorila vrstva hrdze, ktorá sa rozpúšťala. Podľa všetkých SEM záznamov sa domnievame, že značne poškodený povrch má na svedomí bodová korózia. Oceľ má znova zo všetkých kovov skúmaných v prostredí najvyššiu rýchlosť korózie aj keď v tomto prípade nie je ani zďaleka taká vysoká.

### Záver

V oboch sériách korózných testov mala oceľ najvyššiu hodnotu korózneho rýchlosti, čo značí, že je najmenej odolná z testovaných kovov. Rýchlosť korózie hliníka bola vždy najnižšia z dôvodu vytvorenia vrstvy  $\text{Al}_2\text{O}_3$  na povrchu. Pomocou literárnych zdrojov [2-4] sa dá určiť odporúčaná doba používania jednotlivých kovov, podľa príslušnej rýchlosti korózie. Z prvého experimentu ( $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ) vyplýva, že hliník sa odporúča používať maximálne po dobu 1 rok. Na rozdiel od hliníka, meď by sa mala používať maximálne 1 mesiac. Oceľ sa podobne ako meď neodporúča používať dlhodobo. Z výsledkov plynie, že z hľadiska korózných vlastností, hexahydrát dusičnanu zinočnatého nie je vhodným akumulárnym médiom. Výsledky druhého experimentu ( $\text{CaCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ) sú diametrálne odlišné od prvého. Podľa hodnôt korózných rýchlostí sú všetky kovy odporúčané pre dlhodobé používanie. Meď síce nemá najnižšiu hodnotu korózneho rýchlosti, ale kvôli charakteru vzniknutej korózie (rovnomerná) je vhodnejšia na použitie ako hliník (bodová).

### Podakovanie

Táto publikácia vznikla vďaka podpore v rámci operačného programu Výskum a vývoj pre projekt: Centrum pre materiály, vrstvy a systémy pre aplikácie a chemické procesy v extrémnych podmienkach MACHINA, kód ITMS: 26240120007, spolufinancovaný zo zdrojov Európskeho fondu regionálneho rozvoja a tiež vďaka finančnej podpore grantu VEGA 1/0792/17.

### Literatúra

- [1] Gil, A.; Medrano, M.; Martorell, I.; Lázaro, A.; Dolado, P.; Zalba, B.; et al. *Renew. Sustain. Energy Rev.* **2010**, 14, 31-55.
- [2] Cabeza, L. F.; Svensson, G.; Hiebler, S.; Mehling, H. *Appl. Ther. Eng.* **2003**, 23, 1697.
- [3] Moreno, P. *Appl. Energ.* **2014**, 125, 238-245.
- [4] Davis, J. R. *Corrosion- Understanding the Basics*. Ohio, **2000**. ASM International.

## OBJEMOVÉ ZMENY MATERIÁLOV VHODNÝCH PRE AKUMULÁCIU TEPLA PRI TOPENÍ

**Bc. Dominika Szendreiová, doc. Ing. Vladimír Danielik, PhD.**

*Oddelenie anorganickej technológie (ÚACHTM FCHPT), STU Bratislava, Radlinského 9,  
812 37 Bratislava*

*dominikaszendreiova@gmail.com*

Práca sa zaoberala skúmaním objemových zmien materiálov, ktoré sú vhodné pre akumuláciu tepla pri topení. Rozoznávame rôzne formy energie, ktoré môžu byť uskladnené: mechanickú, elektrickú a tepelnú energiu [1]. Akumulácia energie hrá dôležitú úlohu pri zachovaní dostupnej energie, pretože dostupnosť mnohých zdrojov energie je ovplyvnená prírodnými podmienkami. Niektoré aplikácie vyžadujú len krátkodobé uskladnenie energie, ale na druhej strane existujú aplikácie, v ktorých je nevyhnutné dlhodobé skladovanie energie. Slnecná energia je dostupná len v priebehu dňa, a preto je dôležitá jej akumulácia, aby energia mohla byť využívaná v priebehu noci [2].

Tepelná energia môže byť uskladnená vo forme citel'ného tepla, latentného tepla alebo prostredníctvom termochemickej reakcie [1].

Pod pojmom akumulácia tepla rozumieme schopnosť látky udržať teplo a preniesť tepelnú energiu z obdobia, keď je ho prebytok, do obdobia jeho nedostatku. Pri akumulácii tepla sa často využíva fázová premena pracovnej látky. Pri fázovej premene dochádza k zmene objemu pracovnej látky. Materiály, ktoré sa využívajú pre tento účel, sa nazývajú látky fázovej premeny. Tieto látky musia vyhovovať rôznym požiadavkám. Medzi najdôležitejšie vlastnosti patrí vysoká akumulácia schopnosť daná hodnotou špecifickej tepelnej kapacity a najmä vysoká entalpia fázovej premeny. Okrem základnej vlastnosti, ktorou je tepelná kapacita, dôležitou vlastnosťou je aj veľká tepelná vodivosť materiálu. Ako vhodné materiály pripadajú do úvahy anorganické soli, hydráty anorganických solí, parafíny, vosky, vyššie mastné kyseliny, prípadne eutektiká organických a anorganických zlúčenín [2].

Skúmali sa zmesi hexahydrátu dusičnanu horečnatého a hexahydrátu dusičnanu zinočnatého vopred zvoleného zloženia. Hustota kvapalných zmesí bola experimentálne meraná pri rôznych teplotách metódou ponorného telieska. Táto metóda je vyhovujúcou na získanie spoľahlivých výsledkov hustoty zmesi.

Na základe získaných údajov sa vytvorili grafické závislosti hustoty od teploty pre jednotlivé zloženia. Podľa očakávania sa nameralo, že čím bola teplota zmesi vyššia, tým bola hodnota hustoty nižšia. Ak sa zmes zohreje o 10 °C, hustota v priemere klesne o 0,8 %.

Tak isto sa vypracoval model opisujúci hustotu v celom koncentračnom rozsahu systému. Model výborne opisuje hustotu skúmanej zmesi, pričom odchýlka od experimentálne získaných meraní je 0,0036 g·cm<sup>-3</sup>.

### **Pod'akovanie**

Táto práca vznikla vďaka podpore v rámci operačného programu Výskum a vývoj pre projekt: Centrum pre materiály, vrstvy a systémy pre aplikácie a chemické procesy v extrémnych podmienkach MACHINA, kód ITMS: 26240120007, spolufinancovaný zo zdrojov Európskeho fondu regionálneho rozvoja a tiež vďaka finančnej podpore grantu VEGA 1/0792/17.

**Literatúra**

- [1] Sharma, A. et. al. Renew. Sust. Energ. Rev. **2009**, 13,318-345.
- [2] Farid, M. et. al. Energ Convers. Manage. **2004**, 45, 1597-1615.

# KORÓZNE SPRÁVANIE UTESNENÉHO ANODICKY OXIDOVANÉHO HLINÍKA V ALKALICKOM PROSTREDÍ

Jana Záchenská, Matilda Zemanová

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

*jana.zachenska1@gmail.com*

## Úvod

Hliník je striebrosivý kov, ktorý vďaka svojim vlastnostiam našiel široké uplatnenie v priemysle. Jeho najvýznamnejšou vlastnosťou je korózna odolnosť. V atmosférických podmienkach sa na povrchu hliníka vytvára vrstva oxidu hlinitého, ktorá je vhodnou protikoróznou ochranou [1]. Ochrana oxidovej vrstvy sa dá zvýšiť anodickou oxidáciou. Je to proces, pri ktorom sa na povrchu hliníka vytvára stabilná ochranná vrstva oxidu. Táto povrchová vrstva je konverzným povlakom a vyznačuje sa veľkým elektrickým odporom, dobrou priľnavosťou a nie je rozpustná vo vode či iných rozpúšťadlách [2]. Vrstva oxidu hlinitého je pórovatá a aby sa zamedzilo absorbovaniu látok spôsobujúcich koróziu, je dôležité utesnenie pórov.

Táto práca je zameraná na štúdium korózneho správania sa utesneného anodicky oxidovaného hliníka v alkalickom prostredí. Utesňovanie pórov anodicky oxidovaného hliníka prebiehalo štandardnou hydrotermálnou metódou a novou alternatívnou metódou utesňovania na báze zirkoničitých kationov. Ako alkalické prostredie bol použitý roztok hydroxidu sodného s pH = 8, ktoré zodpovedá oblasti pasivity hliníka a pH = 11, ktoré zodpovedá oblasti aktivity hliníka.

## Experimentálna časť

Vzorky pripravené z hliníkového substrátu rozmerov (7x3x0,1) cm sa pred anodickou oxidáciou chemicky upravili. Chemická úprava pozostávala z odmastenia, morenia, saténového morenia a vyjasňovania. Anodická oxidácia prebiehala pri jednosmernom prúde s prúdovou hustotou 1,6 A.dm<sup>-2</sup> a teplote elektrolytu 16 – 22 °C. Elektrolytom bola kyselina sírová, ktorá sa v priebehu elektrolýzy miešala stlačeným vzduchom. Hydrotermálne utesňovanie prebiehalo v destilovanej vode pri teplote 95 °C po dobu 30 min. Utesnenie na báze zirkoničitých kationov sa realizovalo v komerčnom roztoku obsahujúcom fluorozirkoničitan pri teplote 60 °C po dobu 10 min. Utesnené anodicky oxidované vzorky boli vystavené pôsobeniu alkalického prostredia a sledovala sa zmena ich hmotnosti v rôznych časových intervaloch. Korózna rýchlosť sa vyhodnocovala metódou zmeny hmotnosti v čase a elektrochemicky. Korózne produkty sa analyzovali infračervenou spektroskopiou.

## Výsledky a diskusia

Skúmalo sa korózne správanie utesneného anodicky oxidovaného hliníka v alkalickom prostredí. Porovnávali sa dve metódy utesnenia: hydrotermálne a na báze zirkoničitých kationov. Korózna rýchlosť sa vypočítala na základe merania zmeny hmotnosti v čase. Zistilo sa, že najmenšiu koróznou rýchlosť mali hydrotermálne utesnené vzorky ponorené v roztoku s pH = 8 a najväčšiu koróznou rýchlosť dosiahli hydrotermálne utesnené vzorky ponorené do roztoku s pH = 11. Hodnota korózneho rýchlosti vzoriek utesnených na báze zirkoničitých kationov bola v prípade pH = 11 mierne vyššia ako pri pH = 8. Vypočítané hodnoty korózných rýchlostí sú uvedené v tabuľke 1.

Tab. 1 Hodnoty koróznej rýchlosti

Typ vzorky	Korózna rýchlosť [mm.a <sup>-1</sup> ]
Hydrotermálne utesnenie (pH = 8)	0,0119
Utesnenie na báze zirkoničitých katiónov (pH = 8)	0,0186
Hydrotermálne utesnenie (pH = 11)	0,0945
Utesnenie na báze zirkoničitých katiónov (pH = 11)	0,0243

Povrch vzoriek sa analyzoval infračervenou spektroskopiou vo viacerých časových intervaloch. Zo získaných infračervených spektier sa identifikovali zlúčeniny na povrchu vzoriek. Na povrchu hydrotermálne utesnených vzoriek sa nachádzal böhmit. Pôsobením alkalického prostredia došlo k štruktúrnej premene böhmitu na gibbsit a bayerit. V prípade vzoriek utesnených na báze zirkoničitých katiónov sa na povrchu identifikoval fosforečnan hlinito-zirkoničitý. Analýzou infračervených spektier sa zistilo že časom dochádza k zmenám dĺžky väzieb a zmene pomeru katiónov vo fosforečnane hlinito-zirkoničitom.

Potenciodynamickou polarizáciou sa zosnívali polarizačné krivky. Výsledky namerané infračervenou spektroskopiou ukázali, že pri daných podmienkach neprebiehajú reakcie, pri ktorých by dochádzalo k uvoľneniu elektrónov, preto nebolo možné na základe Faradayových zákonov koróznou rýchlosť vypočítať.

### Záver

Zistilo sa, že najmenšiu koróznou rýchlosť dosiahli hydrotermálne utesnené vzorky ponorené v roztoku s pH = 8 a najväčšiu koróznou rýchlosť dosiahli hydrotermálne utesnené vzorky ponorené do roztoku s pH = 11. Namerané infračervené spektrá ukázali, že vo vzorkách nastáva premena böhmitu na bayerit a gibbsit pri hydrotermálne utesnených vzorkách a zmena v pomere katiónov v alkalickom fosforečnane hlinito-zirkoničitom vo vzorkách utesnených na báze zirkoničitých katiónov. Z vypočítaných hodnôt korózných rýchlostí možno povedať, že v silnejšom alkalickom prostredí sú odolnejšie vzorky utesnené na báze zirkoničitých katiónov.

### PodĎakovanie

Táto publikácia vznikla vďaka podpore v rámci operačného programu Výskum a vývoj pre projekt: Centrum pre materiály, vrstvy a systémy pre aplikácie a chemické procesy v extrémnych podmienkach MACHINA, kód ITMS: 26240120007, spolufinancovaný zo zdrojov Európskeho fondu regionálneho rozvoja.

### Literatúra

1. Chovancová, M.; Fellner, P.; Špirk, E.; a kol. Základy korózie a povrchovej úpravy materiálov. Bratislava: Nakladateľstvo STU, 2010. ISBN 978-80-227-3378-6.
2. Brace, A.W.; Sheasby, P.G. The Technology of Anodizing Aluminium. England: Technicopy Books, 1979. ISBN 0 905228 08 1.

## DISTRIBÚCIA DUSIČNANOV V POTRAVINÁCH

Jaroslav Brezina, Vladimír Danielik

*Oddelenie anorganickej technológie, Fakulta chemickej a potravinárskej technológie,  
Radlinského 9, 81237, Bratislava*

*brezinajar10@gmail.com*

Predkladaná práca sa zaoberá štúdiom distribúcie dusičnanov vo vybraných druhoch zeleniny. Akumulácia dusičnanov je rozdielna nielen v každom druhu zeleniny, ale aj v ich jednotlivých častiach. Obsah dusičnanov je kvalitatívnou charakteristikou každej zeleniny a vedomosť o distribúcii dusičnanov v potravinách je dôležitá pre potravinársky priemysel, predovšetkým pre výrobcov dojčenských výživ, pretože u dojčiat mladších ako 3 mesiace môžu po zvýšenom príjme dusičnanov nastať zmeny v organizme v závislosti od prijatého množstva, a to od najľahších prípadov, ktoré sú zvyčajne bez príznakov, cez zmodranie pier, chodidiel a rúk, až po zadusenie. Tento potenciálne fatálny stav je známy aj ako methemoglobínémia alebo „syndróm modrého dieťaťa“.

Cieľom práce je analýza obsahu dusičnanov vo vybraných častiach rôznych druhov zeleniny. Analyzovanou zeleninou bola mrkva obyčajná a ľuľok zemiakový. Pri mrkve obyčajnej boli objektom analýzy jej povrch, podstonková časť (horná časť) koreňa a hlavný koreň (spodná časť koreňa). Pri ľuľku zemiakovom sme analyzovali jeho povrch a vnútornú časť. Porovnávali sme nielen distribúciu dusičnanov v jednotlivých častiach zeleniny, ale aj rozdiely v distribúcii v zelenine z hypermarketov a v zelenine, ktorá pochádzala z bioprodukcii.

Obsah dusičnanov sme stanovili spektrofotometricky s využitím metódy kalibračnej krivky. Mierne zvýšené hodnoty dusičnanov v niektorých vzorkách zvyšujú podozrenie, že nami zvolená metóda analýzy nemusela byť najvhodnejšia, a preto navrhujeme okrem väčšieho množstva meraných vzoriek použiť aj iné metódy extrakcie dusičnanov. Distribúcia dusičnanov však bola približne rovnaká vo všetkých vzorkách mrkvy obyčajnej aj ľuľka zemiakového. To nasvedčuje tomu, že aj v prípade, že by metóda analýzy nebola najvhodnejšia, vzájomné pomery dusičnanov v jednotlivých častiach zeleniny sú korektne stanovené.

Pri skúmaní distribúcie dusičnanov v mrkve obyčajnej sme zistili, že povrchová časť koreňa ich obsahuje najmenej ( $813 \pm 269 \text{ mg.kg}^{-1}$ ), viac hlavný koreň ( $1150 \pm 417 \text{ mg.kg}^{-1}$ ) a najviac podstonková časť ( $1336 \pm 503 \text{ mg.kg}^{-1}$ ). Ľuľok zemiakový naopak akumuluje najviac dusičnanov na svojom povrchu ( $1460 \pm 526 \text{ mg.kg}^{-1}$ ), zatiaľ čo jeho vnútro vykazuje asi o 10 % nižšie hodnoty dusičnanov ( $1202 \pm 397 \text{ mg.kg}^{-1}$ ). Tieto výsledky sú v súlade s publikovanou literatúrou.

Z nameraných a vypočítaných hodnôt koncentrácií dusičnanov v mrkve obyčajnej a ľuľku zemiakovom možno vo všeobecnosti povedať, že obsah dusičnanov v biozelenine je menší v porovnaní so zeleninou, ktorá sa bežne predáva v obchodoch, a okrem toho sú v biozelenine dusičnany distribuované rovnomernejšie, čo môže byť výhodou pri jej ďalšom spracovaní. Pre výrobcov detských výživ, pre ktorých je znalosť o obsahu dusičnanov v potravinách veľmi dôležitá kvôli ich potenciálne škodlivým účinkom, navrhujeme spracovávať predovšetkým povrch mrkvy obyčajnej, kde sa dusičnany distribuujú najmenej. Ľuľok zemiakový je vhodné spracovávať bez šupky, pretože v nej je akumulácia dusičnanov najväčšia. Obidve tieto zeleniny takisto odporúčame pri ich spracovaní variť.

### **PodĎakovanie**

Táto publikácia vznikla vďaka podpore v rámci operačného programu Výskum a vývoj pre projekt: Centrum pre materiály, vrstvy a systémy pre aplikácie a chemické procesy v extrémnych podmienkach MACHINA, kód ITMS: 26240120007, spolufinancovaný zo zdrojov Európskeho fondu regionálneho rozvoja. Táto publikácia vznikla tiež s podporou projektu: grant VEGA 1/0792/17.



## PRÍPRAVA YB<sub>4</sub> KERAMIKY MIKROVLNNÝM SPEKANÍM

Lukáš Húlek, Zuzana Kováčová, Luboš Bača

*Oddelenie anorganických materiálov, Ústav anorganickej chémie, technológie a materiálov,  
FCHPT STU, Radlinského 9, 81239 Bratislava*

[lukas.hulek@gmail.com](mailto:lukas.hulek@gmail.com)

### Úvod

Začiatkom 70. rokov minulého storočia sa mikrovlnný ohrev začal testovať pre spekanie keramiky. O 20 rokov neskôr sa skúmal účinok mikrovlnného ohrevu na kompozitné materiály, ako WC / Co. Neskôr sa testovalo veľké množstvo oxidovej a neoxidovej keramiky, ktoré siahalo od nízkostratových materiálov ako Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, kubické ZrO<sub>2</sub> až po vysokostratové materiály, ako je SiC [1]. V prípade spekania boridov mikrovlnnou technológiou je rozsah prác, ktoré sa tomuto problému venujú obmedzený. Čiastočne boli študované boridy titánu [2] alebo zirkónu.

YB<sub>4</sub> je nový, dosiaľ nie veľmi preskúmaný keramický materiál. Vďaka jeho vysokej teplote topenia, až 2800 °C, je vhodný materiál pre použitie do extrémnych tepelných podmienok. Príprava YB<sub>4</sub> bola opísaná v literatúre, avšak komerčne sa tento prášok nevyrába.

Cieľom tejto práce bolo pripraviť YB<sub>4</sub> priamou syntézou z práškov yttria a bóru s použitím mikrovlnného ohrevu, ktorý je ekonomicky výhodnejší oproti konvenčnému. Práca sa taktiež zamerala na štúdium vplyvu teploty výpalu na fázové zloženie, objemovú hmotnosť a mikroštruktúru výsledného produktu.

### Experimentálna časť

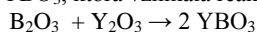
Na syntézu boridu yttria YB<sub>4</sub> sa použili zmesi práškov kovového yttria a bóru s tromi zloženiami: stechiometrické zloženie, s prídavkami 5 hm. % a 10 hm. % bóru oproti stechiometrickému zloženiu.

Na prípravu tabletiiek sa navažovalo 0,5 g príslušného prášku. Lisovanie sa realizovalo na laboratórnom lise pri tlaku 6 MPa po dobu 30 sekúnd vo forme s priemerom 10,34 mm. Po vylisovaní sa zmerali a zaznamenali hmotnosť, výška a šírka tabletiiek a následne sa dopočítala objemová hmotnosť výliskov. Takto pripravené tabletky sa spekali v mikrovlnnej peci MKH-2,7-135/135/135 pri teplotách 1300 °C, 1400 °C, 1500 °C a 1600 °C s výdržou 1 hodina. Pred každým výpalom bolo vnútro pece evakuované na tlak cca 10 Pa a následne napustené argónom.

Do komory pece boli tabletky ukladané na uhlíkovú podložku a obložené SiC valcom, ktorý slúžil ako suscepter mikrovlnného žiarenia. Na pripravených vzorkách sa zmerala objemová hmotnosť Archimedovou metódou v ortuti. Fázová analýza vzoriek sa vykonala na röntgenovom (RTG) prístroji Stadi Stoe Theta-Theta a mikroštruktúra rezov vzoriek sa sledovala pomocou rastrovacieho elektrónového mikroskopu (REM) HITACHI SU3500.

### Výsledky a diskusia

V prvej časti práce sa pripravoval borid ytria (YB<sub>4</sub>) mikrovlnným ohrevom so stechiometrického zloženia práškov ytria a bóru. RTG fázová analýza potvrdila, že hlavný produkt syntézy (spekania) bol YB<sub>4</sub>. Vzorky boli na povrchu pokryté oxidačnými produktmi, Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> a YBO<sub>3</sub>. Pri teplote 1300 °C sa okrem už uvedených fáz zaznamenali aj difrakčné maximá YB<sub>2</sub> fázy, ktorá sa so zvyšujúcou teplotou úplne stratila. Pri teplote 1400 °C sa na diagrame nachádzalo aj výrazné difrakčné maximum fázy YBO<sub>3</sub>, ktorá vznikala reakciou:



So zvyšujúcou teplotou sa intenzita píkov Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> fázy zvyšovala, čo bolo hlavne spôsobené povrchovou oxidačnou vrstvou. Preto sa v ďalšej časti práce pripravili aj zmesi práškov s 5 hm. % a 10 hm. % nadbytkom bóru. Pri zloženiach s prídavkom bóru sa fáza Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> s rastúcou teplotou zmenšovala a narastala fáza YB<sub>4</sub>. Najlepšie výsledky sa dosiahli pri teplote spekania 1600 °C pri vzorkách s prídavkami bóru. Už 5 hm.% bóru stačil takmer na kompletnú redukciu oxidačných produktov, ktoré sa pozorovali pri stechiometrickom zložení. Nadbytok bóru pôsobil ako redukčné činidlo pre kyslík, ktorý obsahovali východiskové prášky. Toto sa potvrdilo energeticky disperznou röntgenovou analýzou (EDX) analýzou, kde na povrchu prášku ytria sa zistilo väčšie množstvo kyslíka.

REM analýza spekaných vzoriek pripravených zo stechiometrického zloženia práškov odhalila, že YB<sub>4</sub> zrná rástli so zvyšujúcou sa teplotou. Objemová hmotnosť týchto vzoriek sa s teplotou zvyšovala a vzorka pri 1600 °C bola zo všetkých najhutnejšia. Toto neplatilo pri vzorkách s 5 a 10 hm. % bóru spekaných pri 1600°C, kde sa objemová hmotnosť s teplotou takmer nemenila. Vzorky obsahovali spečené zrná YB<sub>4</sub> o veľkosti približne 2-8 μm s homogénnou distribúciou pórov medzi nimi.

### Záver

V tejto práci sa pripravila YB<sub>4</sub> keramika priamou syntézou z práškov ytria a bóru. Vzorky so stechiometrickým zložením však boli na povrchu znečistené oxidačnými produktmi ako Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> a YBO<sub>3</sub>. YBO<sub>3</sub> fáza vznikala prechodne pri teplote 1400 °C reakciou B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> + Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> = 2 YBO<sub>3</sub>. Zvýšením teploty na 1500 °C sa táto fáza stratila. Najlepšie výsledky sa dosiahli pri teplote spekania 1600 °C pri vzorkách s nadbytkom bóru, pričom sa získala takmer čistá YB<sub>4</sub> keramika. Na spekanie sa použila ekonomicky výhodná metóda mikrovlnného ohreву.

### Literatúra

- [1] Oh, S. T.; Tajima, K. I.; Ando, M.; Ohji, T. Mater. Lett. **2001**, 48, 215- 218.
- [2] Demirskyi, D.; Cheng, J.; Agrawal, D.; Ragulya, A. Scr. Mater. **2013**, 69, 610-613.

## KONVERZNÉ POVLAKY NA BÁZE ZIRKÓNIA PRE HLINÍKOVÚ ZLIATINU 2024

Mária Karl'ová, Matilda Zemanová

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

*xkarlova@stuba.sk*

Táto práca sa zameriava na úpravu povrchu hliníkovej zliatiny AA 2024 povlakom na báze Zr ako jednou z možností ekologicky vhodnejších povrchových úprav v porovnaní s povlakom na báze Cr. Cieľom práce bolo pripraviť a charakterizovať vrstvy vytvorené pomocou konverzného roztoku na báze zirkónia. Študoval sa vplyv predúprav a teploty počas úpravy povrchu v roztoku na báze zirkónia. Priebeh reakcie sa skúmal zmenou potenciálu materiálu v konverznom roztoku. Pripravený povlak sa charakterizoval viacerými metódami (rtg mikroanalýzou, infračervenou spektroskopiou, mikroskopiou atómových síl). Voľba alkalického predúpravy hliníkovej zliatiny AA 2024 a zároveň použitia konverzného roztoku o teplote 60 °C sa ukazujú vhodné z hľadiska hodnotenia kvality povrchu materiálu.

Metóda OCP zaznamenávala priebeh zmeny potenciálu v čase. Pri alkalicky upravovaných vzorkách bol zaznamenaný nasledovný priebeh reakcie. Na začiatku reakcie potenciál klesal. Po dosiahnutí minimálnej hodnoty sa hodnota potenciálu zvýšila a ustálila sa na konečnej hodnote. Na povrchu vznikol povlak, ktorého tvorba bola výraznejšia so vzrastajúcou teplotou konverznej reakcie. Pri acidicky upravovaných vzorkách dochádzalo na začiatku k rozpúšťaniu povrchu vzorky, čomu zodpovedá aj pokles potenciálu. Zvýšenie hodnoty potenciálu a jeho ustálenie, sa zaznamenalo len pri meraniach v roztoku s teplotou 20 °C a 40 °C. Pri teplote 60 °C k ustáleniu nedošlo. Na alkalicky predupravených vzorkách sa pozoroval nárast hmotnosti. So zvyšujúcou sa teplotou sa zvýšila hmotnosť pripraveného konverzného povlaku postupom využívajúcim alkalické predúpravy. Na acidicky predupravených vzorkách sa pozoroval pokles hmotnosti. So vzrastajúcou teplotou bol pokles hmotnosti väčší. Na povrchu skúmaných vzoriek sa vytvoril konverzný povlak. Tento povrch sa stal ďalším predmetom skúmania IR spektroskopiou, rtg mikroanalýzou a AFM. Pomocou IR spektroskopie sa charakterizoval povrch alkalicky aj acidicky upravovaných vzoriek. Z meraní vyplýva, že na povrchu hliníkovej zliatiny AA 2024 sa vytvorila vrstva pozostávajúca z oktahydrátu fosforečnanu horečnatého. Z toho sa dá predpokladať, že došlo k procesu fosfátovania. V acidicky upravovaných vzorkách sa objavil rozšírený pás v okolí 700 cm<sup>-1</sup>, ktorý sa prisudzuje leptaniu vzorky. Acidicky upravované vzorky sa ďalej neanalyzovali. Obsah zirkónia vo vzorkách potvrdila EDX analýza. Z analýzy vyplýva, že obsah zirkónia rastie s nárastom teploty. Povrchu hliníkovej zliatiny po vytvorení konverznej vrstvy sa charakterizoval metódou AFM, ktorá tiež potvrdila pozitívny vplyv teploty na kvalitu povrchu.

Na základe získaných výsledkov sa dá konštatovať, že na povrchu AA 2024 došlo k vytvoreniu konverznej vrstvy obsahujúcej Zr a zároveň fosforečnanové anióny.

### Pod'akovanie

Táto publikácia vznikla vďaka podpore v rámci operačného programu Výskum a vývoj pre projekt: Centrum pre materiály, vrstvy a systémy pre aplikácie a chemické procesy v extrémnych podmienkach MACHINA, kód ITMS: 26240120007, spolufinancovaný zo zdrojov Európskeho fondu regionálneho rozvoja a tiež vďaka finančnej podpore grantu VEGA 1/0792/17.

### Literatúra

- [1] Mohammadloo, E. H. et al. *Aip. Conf. Proc.* **2014**, 77, 322-330.
- [2] Nyquist, R. A. *Infrared spectra of inorganic compounds*, 1971, New York and London.

# Anorganické technológie

## INFLUENCE OF PRECIPITATION CONDITIONS ON THE SYNTHESIS OF HYDROXYAPATITE

Lenka ŠIMKOVÁ, Natalia GORODYLOVA, Petra ŠULCOVÁ

*Department of Inorganic Technology, Faculty of Chemical Technology, University of Pardubice,  
Doubravice 41, 532 10 Pardubice, Czech Republic  
E-mail: [lenka.simkova1@student.upce.cz](mailto:lenka.simkova1@student.upce.cz)*

### Introduction

Nowadays, significant attention is paid to the use of hydroxyapatite, especially in the field of orthopedics, where these phosphates have to replace bone tissue either partially or totally [1-2].

With respect to hydroxyapatite ( $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$ , HAP), it is an important technological material. One of its applications includes its use on metal implants as a coating which has two important functions: in one hand to protect the implant against corrosion, and in other hand, to improve implant's biocompatibility with the human body [3]. In view that HAP is suitable for the protection of the implants against corrosion due to its both structural and physical-chemical properties, it can be also functional in steel anticorrosion protection like do other phosphates [4]. Since this subject has not been studied before, it has become the main focus of this work.

The main goal of this study is primarily focused on the possibilities of hydroxyapatite synthesis using the precipitation method.

### Experimental part

In order to choose the appropriate synthesis conditions for the formation of HAP, thermodynamic stability of pure HAP phase in aqueous solution was analyzed and approved in laboratory conditions. The next step was to choose the precipitation condition (Ca/P ratio; pH, precipitation speed) for the synthesis of hydroxyapatite. For the synthesis of the samples, 1M solutions of the starting compounds ( $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ,  $(\text{NH}_4)_2\text{H}_2\text{PO}_4$ ) were prepared. The exact concentration of these solutions was determined using analytical methods (titration and photometric analyses). The obtained precipitates were aged during 24 h, filtered and washed with distilled water to neutral pH, then dried at 80 °C for 6 h.

Analysis of the prepared samples was performed on an optical microscope (Dino-Lite Rack - MS 34 B, AnMo Electronics, Taiwan) directly after precipitation and in 2 and 24 h of aging. Particle size measurement was performed before and after aging (Mastersizer 2000 MU, Malvern Instruments Ltd., GB Mie approach). The phase composition of the dried samples was analyzed on the benchtop X-ray diffraction instrument (MiniFlex 600, Rigaku, Japan).

### Results and discussion

According to optical microscopy results, the pure HAP formed as agglomerates of small crystallites of different size and shape. In particular, under the chosen conditions, HAP phase forms as nanocrystalline which size and shape depends on the Ca/P ratio (with Ca/P = 1 form need-like crystallites, with Ca/P = 1.67 - tubular plates, with Ca/P = 3 - needle-like, tubular plates and bulk crystallites), pH (with pH = 7 from larger and thinner crystallites, with pH = 12 - smaller and bulk crystallites), and does

not depend on the precipitation speed. Particle size measurements of the samples showed the values of  $d[50]$  in ranged from 1,8 to 16,4  $\mu\text{m}$ . These values indicate the size of agglomerates.

The phase composition of the samples was determined based on the XRD analysis. After measuring all prepared samples using a diffractometer, two different hydroxyapatite structures were identified: monoclinic and hexagonal. Based on the XRD patterns, i.e. XRD reflection width, the crystallite size of the powders was calculated by the Scherrer equation, Williamson-Hall (WH) and the Halder-Wagner (HW) method. The methods used showed approximately the same result in the nanocrystalline dimension.

By comparison, this result with the crystallite size observed on SEM images for pure HAP, it was found that the minimum values observed by SEM are comparable to the maximum values according to XRD analysis. It can be explained by the fact, that the bigger crystallites which are well observed at SEM images constitute only a minuscule part in relation to the whole number of crystallites and therefore do not contribute much to diffraction line shape.

### **Conclusion**

On the basis of the results obtained from the previous analyzes, it can be concluded that employed synthesis conditions are suitable for the formation of crystalline hydroxyapatite. Under these conditions, nanocrystalline samples are formed. The size and shape of the crystals depend on the Ca / P ratio and pH, and do not depend on the precipitation rate.

### **Acknowledgments:**

This work has been supported by IGU University of Pardubice (SGS\_2017\_007).

### **Literature**

- [1] Šustek S. Diplomová práce, Univerzita Pardubice, (2009).
- [2] Kalenda P.; Veselý D.; Antoš P. Koroze a protikorozi ochrana kovových materiálů. Univerzita Pardubice, Pardubice (2003).
- [3] Huang Y.; Hao M.; Nian X. *Ceram. Int.* **2016**, 42, 11876-11888.
- [4] Gorodylova N.; Dohnalová Ž.; Šulcová P. et.al. *Prog. Org. Coat.* **2016**, 93, 77-86.

## VYUŽITIE TiB<sub>2</sub> PRI VÝROBE HLINÍKA

**Michaela BENKÖOVÁ\*, Emília KUBIŇÁKOVÁ, Ján HÍVEŠ**

*Ústav anorganickej chémie, technológie a materiálov, Fakulta chemickej a potravinárskej  
technológie STU v Bratislave, Radlinského 9, 812 37 Bratislava, Slovensko*

*xbenkoovam@is.stuba.sk*

Hliník sa vyrába elektrolyzou oxidu hlinitého Hall-Héroultovým procesom. Hlavnou zložkou elektrolytu je hexafluorohlinitan trisodný (Na<sub>3</sub>AlF<sub>6</sub>) s prísadami oxidu hlinitého, fluoridu hlinitého (AlF<sub>3</sub>), fluoridu vápenatého (CaF<sub>2</sub>) a v malých množstvách je do taveniny pridávaný i fluorid horečnatý (MgF<sub>2</sub>) alebo fluorid lítny (LiF). Pri procese výroby hliníka sa používajú uhlíkové anódy a katódy. Funkciu katódy zastupuje roztavený hliník, ktorý sa nachádza na uhlíkovom dne elektrolyzéra a anódami sú vopred vypálené uhlíkové elektródy, ktoré sú ponorené do elektrolytu. Pracovná teplota sa pohybuje okolo 950 °C [1]. Elektrolytická výroba hliníka je energeticky náročný proces s pomerne nízkou energetickou účinnosťou (do 50 %), a preto je v súčasnosti zvýšený záujem najmä o tzv. inertné elektródové materiály. Medzi výhody týchto materiálov patria napríklad environmentálne aspekty, hlavne to, že pri výrobe hliníka vzniká kyslík namiesto oxidu uhličitého. Ďalej znižujú energetickú náročnosť, nie sú v procese výroby spotrebované, či znižujú celkové náklady [2].

Pre proces výroby hliníka sa už roky sústreďuje záujem na využívanie inertných elektródových materiálov spolu s nízkoteplotnými elektrolytmi. Inertné anódové materiály boli študované vo väčšej miere a je možné ich rozdeliť do troch základných kategórií: keramické, kovové a cermetové (kombinácia keramickej a kovovej fázy). Pri inertných katódach majú najväčší význam keramické materiály z diboridu titánu (TiB<sub>2</sub>), pretože majú dobrú zmáčavosť roztaveným hliníkom [3]. Cieľom tejto práce je štúdium zmáčavosti rôzne zdrsnených povrchov diboridu titánu roztaveným hliníkom pri teplotách do 900 °C. Pracovalo sa so vzorkami TiB<sub>2</sub> pripravenými metódou „hot-press“. Miera zmáčavosti sa určila na základe merania kontaktného uhla medzi roztavenou kvapkou hliníka a rôzne zdrsneným povrchom TiB<sub>2</sub>. Na základe nameraných výsledkov uhlov zmáčania je možné povedať, že TiB<sub>2</sub> materiál bol takmer dokonale zmáčaný roztaveným hliníkom pri všetkých definovaných drsnostiach.

### Pod'akovanie

Táto publikácia vznikla vďaka podpore v rámci operačného programu Výskum a vývoj pre projekt: Centrum pre materiály, vrstvy a systémy pre aplikácie a chemické procesy v extrémnych podmienkach MACHINA, kód ITMS: 26240120007, spolufinancovaný zo zdrojov Európskeho fondu regionálneho rozvoja, a tiež vďaka finančnej podpore grantového projektu pre podporu Mladých výskumníkov STU v Bratislave (Kubiňáková, ELCOFE).

### Literatúra

- [1] Fellner, P.; Gabčová, J.; Danielik, V.; Híveš, J. Anorganická technológia. Bratislava: STU 2009, ISBN 978-80-227-3213-0, 117-119.
- [2] Thonstad, J.; Fellner, P.; Haarberg, G. M.; Híveš, J.; Kvande ,H.; Sterten, Å. Aluminium Electrolysis, Fundamentals of the Hall-Héroul Process 3<sup>rd</sup>, Düsseldorf 2001.
- [3] Li, J.; Lü, X.; Lai, Y.; Li, Q.; Liu, Y. JOM-J. Min. Met. Mat. S. 2008, 60, 32-37.



## INTERAKCIE ŽELEZANU S BAKTÉRIAMI Z PRÍRODNÝCH ZDROJOV

Andrea Fašková\*, Emília Kubiňáková, Ján Híveš

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

\*afaskova@gmail.com

Hlavne počas letného obdobia čelia prírodné vodné zdroje nebezpečenstvu premnoženia rias a siníc. Na hladine vytvárajú súvislú vrstvu, čím nepriaznivo ovplyvňujú život iných vodných organizmov. Sinice (cyanobaktérie) po premnožení tvoria tzv. *vodný kvet*. Niektoré druhy uvoľňujú toxické látky – *cyanotoxíny*, ktoré predstavujú zdravotné riziko. Napádajú nervový a tráviaci systém, spôsobujú podráždenie kože a alergické reakcie [1,2]. Z tohto dôvodu sú viaceré vodné plochy označené za nevhodné na pitie či kúpanie.

Perspektívnym riešením tohto problému je použitie železanov ( $\text{Fe}^{\text{VI}}\text{O}_4^{2-}$ ) [3]. Vďaka ich vysokému redoxnému potenciálu sa radia medzi najsilnejšie oxidačné činidlá. Svojím rozkladom tvoria netoxické a pre životné prostredie nezávadné produkty bez vzniku karcinogénnych, mutagénnych či inak škodlivých látok. Železany sú vhodné na odstraňovanie anorganického, organického i biologického znečistenia, napr. pri dočisťovaní odpadových vôd. Počas degradácie rias železanmi sa za vhodných podmienok dosahovali takmer 100 %-né účinnosti [4].

Experimentálna časť tejto práce sa zaoberá vplyvom pôsobenia železanov na sinice. Na modelovú vzorku sinice *Anabaena flosaquae* boli použité železany s koncentraciami (3; 5; 7; 10; 20)  $\text{mg}\cdot\text{dm}^{-3}$ . Následne sa vzorky pozorovali pod mikroskopom. Porovnávali sa dva druhy systémov – statický a dynamický; pričom bolo pozorované značné poškodenie sinice už pri 5  $\text{mg}\cdot\text{dm}^{-3}$ . Dynamický systém vykazoval zvýšenú mieru degradácie sinice.

Zároveň boli skúmané reálne vzorky vôd z lokality Šaštín, Gazárka, ktorá patrí medzi pravidelne monitorované vodné plochy s vysokým biologickým znečistením (dominantné druhy siníc: *Limnothrix redekei*, *Cylindrospermopsis raciborskii*, *Aphanizomenon gracile*, *Microcystis wesenbergii*, *M. novacekii*, *M. aeruginosa*, *M. ichthyoblabe*). Do odobratých vzoriek sa pridali železany s koncentraciou (5; 10)  $\text{mg}\cdot\text{dm}^{-3}$ . V spolupráci s Úradom verejného zdravotníctva Slovenskej republiky (ÚVZ SR) sa tieto vzorky analyzovali z mikrobiologického, biologického a ekotoxického hľadiska podľa štandardne používaných noriem. Na základe výsledkov meraní možno potvrdiť poškodenie siníc pri koncentrácii železanu 5  $\text{mg}\cdot\text{dm}^{-3}$ .

### PodĎakovanie

Táto publikácia vznikla vďaka podpore v rámci operačného programu Výskum a vývoj pre projekt: Centrum pre materiály, vrstvy a systémy pre aplikácie a chemické procesy v extrémnych podmienkach MACHINA, kód ITMS: 26240120007, spolufinancovaný zo zdrojov Európskeho fondu regionálneho rozvoja a vďaka Grantovej schéme na podporu excelentných tímov mladých výskumníkov v podmienkach Slovenskej technickej univerzity v Bratislave (MiReK).

### Literatúra

- [1] Wood, R. Environ. Int. **2016**, 91, 276-282.
- [2] Geh, E. N.; Cruz, A. A.; Ghosh, D.; Stelma, G.; Bernstein, J. A. J. Allergy Clin. Immunol. **2016**, 137, 1902-1904.

- [3] Jiang, W.; Chen, L.; Batchu, S. R.; Gardinali, P. R.; Jasa, L.; Marsalek, B.; Zboril, R.; Dionysiou, D. D.; O'Shea, K. E.; Sharma, V. K. *Environ. Sci. Technol.* **2014**, 48, 12164-12172.
- [4] Kubiňáková, E.; Híveš, J.; Gál, M.; Fašková, A. *Environ. Sci. Pollut. Res.* **2017**, 24, 21894-21901.

# VYUŽITIE SIEŤOTLAČOVÝCH ELEKTRÓD NA STANOVENIE ZÁKLADNÝCH CHARAKTERISTÍK ENZÝMOV

Katarína Poliaková, Miroslav Gál

*Oddelenie anorganickej technológie, Fakulta chemickej a potravinárskej technológie,  
Slovenská technická univerzita v Bratislave, Radlinského 9, 81237 Bratislava*

*kattka.poliakova@gmail.com*

## Úvod

Enteropeptidáza je enzým umožňujúci katalyzovanie makromolekúl. Je súčasťou tráviacej sústavy väčšiny stavovcov, konkrétne tenkého čreva. Skúmali sme kinetiku enteropeptidázy (enterokináza) a následne sme prostredníctvom nej charakterizovali jej základné biochemické parametre, a to vďaka elektrochemickej impedančnej spektroskopii [1]. Ako pracovnú elektródu sme použili grafitovú elektródu, ktorá bola súčasťou sieťotlačových elektród (SPE). SPE predstavujú malý trojelektrodový systém spojený do jednej malej plochy. Výhodami celého experimentu sú jeho rýchlosť, jednoduchosť prevádzania a nízka ekonomická náročnosť [2].

## Výsledky a diskusia

V nasledujúcej Tab 1. môžeme vidieť skompletizované hodnoty základných biochemických parametrov pre enzým enterokinázu [2].

Tab.1 Biochemické hodnoty enzýmu enteropeptidázy

$K_M$ [mmol.dm <sup>-3</sup> ]	$v_{max}$ [μmol.dm <sup>-3</sup> .s <sup>-1</sup> ]	$k_{cat}$ [ s <sup>-1</sup> ]	$k_{cat}/K_M$ [mmol <sup>-1</sup> .dm <sup>-3</sup> .s <sup>-1</sup> ]	Zdroj
0,0648	0,847	338,8	5228	M.M. graf [táto práca]
0,0442	0,889	355,6	8045	H.W. graf [táto práca]
0,1693	1,333	533,2	3157	L.B. graf [táto práca]
0,1099	1,1279	451,2	4106	E.H. graf [táto práca]
0,071	0,87	348.	4901	M.M. graf [3]
0,160	1,38	550	3438	H.W. graf [3]
0,367	2,39	956	2605	L.B. graf [3]
0,131	1,25	499	3809	E.H. graf [3]
0,143	0,0847	121	846	Jiričková a kol. EIS [1]
0,123	0,0686	98	806	Jiričková a kol. FS [1]
0,034	-	118	3500	Gasparian a kol. [1]
0,118	-	111	941	Simeonov a kol. [1]
0,160	-	115	719	Gasparian a kol.[1]

Metódou EIS sme zmerali štyri rôzne koncentrácie substrátu a získali sme hodnoty ich impedancií. Predpokladáme, že náš enzým rozštiepi oproti sebe väčší substrát GD4K-NA na menšie molekuly, čo by malo pôsobiť na vodivosť systému, a tým v ňom vyvolať zmenu. Údaje namerané pomocou EIS sme spracovali do 6 rôznych grafov, ktorých dáta sme vyhodnotili pomocou lineárnej regresie. Tieto údaje sme následne prepočítali a dostali hľadané biochemické parametre [2].

### **Záver**

Pomocou SPE sme metódou EIS získali hodnoty, ktoré sme porovnali s literatúrou a zistili sme, že nami stanovené údaje Michaelisovej konštanty sú podobné. Odlišnejšie hodnoty sme našli pri porovnávaní grafov podľa Lineweavera a Burka, pretože tento spôsob úpravy je určený pre nízke koncentrácie substrátu. Hodnoty EIS stanovené pomocou platínovej elektródy a naše hodnoty EIS získané prostredníctvom sieťotlačových elektród sú v súhrnných hodnotách, (znázornených vo vyššie uvedenej tabuľke Tab.1) podobné podľa Eadie- Hofsteeho, no výraznejšie sa odlišujú parametrami získanými podľa grafu Hanesa-Woolfa. Hodnoty z grafického znázornenia Lineweavera a Burka sa v oboch prípadoch merania odlišujú od literatúry, avšak v našom meraní je hodnota  $K_m$  zhodnejšia s parametrami získanými zo zvyšných grafov. Naopak pri platínovej elektróde bol rozdiel v nameraných údajoch  $K_M$  výrazne väčší. Z týchto výsledných kinetických parametrov sme došli k záveru, že na elektrochemické meranie sa viac hodí ortuťová elektróda. Výsledky získané prostredníctvom nej sa lepšie zhodovali s údajmi nameranými štandardnými metódami na stanovenie základných biochemických vlastností enteropeptidázy. SPE s grafitovou pracovnou elektródou sú v praxi použiteľné, keďže v literatúre možno nájsť aj hodnoty s podobnými  $k_{cat}$ . Avšak pri práci s SPE bude potrebné rátať so zvýšenou chýbnosťou vo výsledkoch [2].

### **PodĎakovanie**

Táto publikácia vznikla vďaka podpore v rámci operačného programu Výskum a vývoj pre projekt : Centrum pre materiály, vrstvy a systémy pre aplikácie a chemické procesy v extrémnych podmienkach MACHINA, kód ITMS: 26240120007, spolufinancovaný zo zdrojov Európskeho fondu regionálneho rozvoja.

### **Literatúra**

- [1] Jiříčková, K.; Gál, M.; Krahulec, J.; Híveš, J. *Monat. Sh. Chem.* **2015**, 146, 755-759.
- [2] Poliaková, K. Využitie sieťotlačových elektród na stanovenie základných charakteristík enzýmov. *Bakalárska práca 2017*, FCHPT STU v Bratislave.
- [3] Melníková, E. Stanovenie základných biochemických vlastností enzýmov pomocou elektrochemických metód. *Bakalárska práca 2016*, FCHPT STU v Bratislave.

## DEGRADÁCIA MIKROPOLUTANTOV- PSYCHOSTIMULANCIÁ V ODPADOVÝCH VODÁCH

**Eva Králiková\*, Emília Kubiňáková, Ján Híveš**

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

[eeveek16@gmail.com](mailto:eeveek16@gmail.com)

Kofeín je v súčasnej dobe veľmi populárna látka, celosvetovo konzumovaná v obrovských množstvách. S rastom spotreby tejto psychostimulačnej látky narastajú aj jej množstvá nachádzajúce sa, už prirodzene, vo vodných zdrojoch. Táto práca je zameraná na degradáciu kofeínu z odpadovej vody pomocou ekologického oxidovadla, železanu. Železany sú veľmi silné oxidačné činidlá a predstavujú nádejnú alternatívu dočisťovania odpadových vôd. V tejto práci sme stanovovali vhodnú koncentráciu železanu na úplnú degradáciu kofeínu v modelových vzorkách, ale aj na reálnej vzorke z čistiarnie odpadových vôd.

Naša modelová vzorka predstavovala roztok kofeínu o koncentrácií 10 mg/l. Počas experimentu sme k tejto vzorke kofeínu pridávali železan o koncentráciách (0,1; 0,5; 1; 3; 5; 7) mg/l. Po ustálení pH sme vzorky analyzovali pomocou HPLC prístroja. Na degradáciu kofeínu sme používali železan komerčne dostupný a porovnávali ho s elektrolyticky vyrobeným na našom Oddelení anorganickej technológie. Tento postup sme taktiež realizovali na reálnej vzorke vody z ČOV.

Pri skúmaní modelových roztokoch sme určili ako najúčinnnejšie koncentrácie železanu 0,5 mg/l a 1 mg/l. Tieto koncentrácie boli dostačujúce na úplnú degradáciu kofeínu. Pri vyšších koncentráciách železanov sme pozorovali výrazne nižšie degradačné účinnosti. Spôsobené to bolo v dôsledku zvýšenia pH k neutrálnej až zásaditej oblasti, čím sa znížila oxidačná sila železanov. Pri porovnaní komerčne dostupných železanov a elektrolyticky vyrobených, sme v oboch prípadoch dosiahli 100 % účinnosť. Počas experimentu sme zistili, že kofeín možno odstrániť zo vzorky reálnej vody obsahujúcej väčšie množstvo zlúčením až s 76,4 % úspešnosťou. Toto vysoké percento ukazuje, že sa kofeín vo vode degradoval vo veľkej miere, ale pri jeho degradácii vznikali aj iné, nebezpečné rozkladné produkty, ktoré je taktiež potrebné z vôd odstraňovať.

### **PodĎakovanie**

Táto publikácia vznikla vďaka podpore v rámci operačného programu Výskum a vývoj pre projekt: Centrum pre materiály, vrstvy a systémy pre aplikácie a chemické procesy v extrémnych podmienkach MACHINA, kód ITMS: 26240120007, spolufinancovaný zo zdrojov Európskeho fondu regionálneho rozvoja a vďaka Grantovej schéme na podporu excelentných tímov mladých výskumníkov v podmienkach Slovenskej technickej univerzity v Bratislave (MiReK).

### **Literatúra**

[1] Mumin, A.; Akhter, F. K.; Abedin, Z.; Hossain, Z. *Malays. J. Chem.* **2006**, 8, 45-51.

- [2] Loos, R.; Carvalho, R.; António, D. C.; et al. *Water res.* **2013**, 47, 6475-6487.
- [3] Sharma, V. K.; Kazama, A F.; Jiangyong, H.; Ray A. J. *Water Health* **2005**, 3, 45-58.
- [4] Kubiňáková, E.; Kerekeš, K.; Gál, M.; Hivěš, J. J. *Appl. Electrochem.* **2015**, 45, 1035-1042.

## VYUŽITE ŽELEZANOV PRI DOČISTOVANÍ ODPADNÝCH VÔD

Peter Zelienska, Emília Kubiňáková, Ján Híveš

*Fakulta chemickej a potravinárskej technológie, Slovenská Technická Univerzita  
v Bratislave, Radlinského 9, 812 37 Bratislava*

*zelienskapeter@gmail.com*

### Úvod

Železany ako silné oxidačné činidlo majú viacero perspektívnych využití. V predkladanej práci sme sa zamerali na ich potenciál pri dočisťovaní odpadných vôd. Skúmali sme degradáciu ťažko odstrániteľnej kontrastnej látky - iopromidu [1]. Keďže exkrécia iopromidu telom je úplná, v nezmenenej forme sa dostáva do odpadových vôd, z ktorých sa bežne používanými metódami odstraňuje nedostatočne. Následne sa dostáva do povrchových vôd, v ktorých dochádza k jeho kumulácii, a tým pádom aj k potenciálnemu nebezpečenstvu [2, 3].

### Experimentálna časť

Do zásobného roztoku iopromidu o objeme 1 L s koncentráciou  $10 \text{ mg L}^{-1}$  sme pridávali komerčne dostupný práškový železan draselný s koncentraciami (0,1; 0,5; 1; 3; 5 a 7)  $\text{mg L}^{-1}$  a na porovnanie aj železan pripravený na našom Oddelení anorganickej technológie [4]. Pre všetky vzorky sme následne po aplikácii železanu merali pH v časoch (0, 10, 20 a 30) minút a následne sme vzorky analyzovali na HPLC. Rovnaký postup sme opakovali pre roztok vody odobratej na výstupe z ČOV v Komárne. Do tejto vody sme pridali iopromid ( $c = 10 \text{ mg L}^{-1}$ ) a následne sme pridali železany s najúčinnjšími koncentraciami na základe predchádzajúceho experimentu, a to  $0,5 \text{ mg L}^{-1}$  a  $1 \text{ mg L}^{-1}$ . Zásobný roztok sme skladovali na tmavom, chladnom mieste (do  $5 \text{ }^\circ\text{C}$ ), ako aj na svetelnom mieste pri laboratórnej teplote. Mieru samovoľnej degradácie iopromidu vplyvom slnečného žiarenia a teploty sme na HPLC merali po jednom a dvoch mesiacoch od prvotného pripravenia zásobného roztoku.

### Výsledky a diskusia

Úplné rozloženie sa nám podarilo dosiahnuť pri troch zo šiestich skúmaných vzoriek, a to pre koncentrácie železanu (0,5; 1; 7)  $\text{mg L}^{-1}$ . Pri ostatných roztokoch boli účinnosti značne nižšie, v rozsahu od 5,27 % - 7,91 %. Dôležitým faktorom je hodnota pH, keďže ich redoxný potenciál je vyšší v kyslom ako v zásaditom prostredí. V druhej časti sme analyzovali degradáciu iopromidu ( $10 \text{ mg L}^{-1}$ ) vo vode na výstupe z ČOV v Komárne. Pre koncentráciu železanov  $0,5 \text{ mg L}^{-1}$  a  $1 \text{ mg L}^{-1}$  sme zistili, že aplikáciou železanu prednostne degradovali látky už prítomné vo vode a sila železanov bola nedostatočná pre rozklad iopromidu. V poslednej časti práce sme skúmali samovoľnú degradáciu iopromidu vo vodnom roztoku. Po prvom mesiaci sa ho samovoľne rozložilo 5,94 % pre skladovanie na tmavom chladnom mieste a 6,82 % pre uskladnenie v laboratórnych podmienkach. Pre druhý mesiac (10 týždňov) bola dosiahnutá účinnosť samovoľnej degradácie v obidvoch študovaných podmienkach viac ako 90 %.

### Záver

Minimálna koncentrácia železanov na úplný rozklad iopromidu ( $10 \text{ mg L}^{-1}$ ) bola  $0,5 \text{ mg L}^{-1}$ . Produkty degradácie postranných reťazcov, ktoré sme boli schopný identifikovať

boli kyselina octová a kyselina mravčia. Ďalej vznikali amíny a ketóny, pre ktoré sme však presnú štruktúru nedokázali HPLC analýzou určiť. Vznikali aj ďalšie bližšie nešpecifikované rozkladné produkty, ktoré je nevyhnutné identifikovať a ďalej skúmať ich výskyt a toxicitu v prostredí. Po aplikácii železnanu do vzoriek výtokovej vody z ČOV, obsahujúcej malé množstvá širokej škály nedegradovateľných mikropolutantov, do ktorej sme pridali iopromid ( $10 \text{ mg L}^{-1}$ ). sa javí, že železany je výhodnejšie používať priamo pri zdroji znečistenia, a nie až ako terciárny krok dočisťovania odpadových vôd. Na základe štúdia samovoľnej degradácie možno povedať, že po čase približne 4 týždne od zarobenia zásobného roztoku bola koncentrácia kontrastnej látky vo vode stále pomerne vysoká. Dosiagnutá degradácia predstavovala len (5-6)%. Po uplynutí viac ako dvoch mesiacov už došlo k výraznej degradácii iopromidu, bez ohľadu na spôsob jeho uskladnenia. Hoci degradácia bola viac ako 90 %, nastala veľmi pomaly a je nedostačujúca pre iopromid vyskytujúci sa vo vodných zdrojoch.

#### **Pod'akovanie**

Táto publikácia vznikla vďaka podpore v rámci operačného programu Výskum a vývoj pre projekt: Centrum pre materiály, vrstvy a systémy pre aplikácie a chemické procesy v extrémnych podmienkach MACHINA, kód ITMS: 26240120007, spolufinancovaný zo zdrojov Európskeho fondu regionálneho rozvoja a vďaka Grantovej schéme na podporu excelentných tímov mladých výskumníkov v podmienkach Slovenskej technickej univerzity v Bratislave (MiReK).

#### **Literatúra**

- [1] Ahn, Y. T; Cho, D. V.; Kabra, A.N.; Ji, M. K.; Yoon, Y. Choi, J. et a. *Water Air Soil Poll.* **2015**, 226, 346.
- [2] Verlicchi, P.; Aukidy, M.; Zambello, E. *Sci. Total. Environ.* **2012**, 429, 123-155.
- [3] Schulz, M.; Löffler, D.; Wagner, M.; Ternes, T. A., *Envir. Sci. Tech.* **2008**, 42, 7207-7217.
- [4] Kubiňáková, E.; Kerekeš, K.; Gál, M.; Híveš, J. *J. Appl. Electrochem.* **2015**, 45, 1035-1042.



# CHARAKTERIZÁCIA ENTEROKINÁZY CHRONOPOTENCIOMETRICKOU ROZPÚŠŤACOU ANALÝZOU

**Martina Čierna, Miroslav Gál**

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

*xcierna@stuba.sk*

Enzýmy sú dôležité biomolekuly, plniace funkciu katalyzátorov. Enterokináza, enzým produkovaný bunkami dvanástnika, premieňa v procese trávenia inaktívnu formu trypsinogénu na aktívny trypsin. Rovnako hrá dôležitú rolu ako nepriamy aktivátor proteolytických enzýmov.

Podľa štúdií Palečka [1, 2] sú tuhé elektródy vhodné na oxidáciu nukleových kyselín, avšak ortuťové elektródy sú vhodnejšie pre štúdium redukcie týchto kyselín. Pri realizácii experimentálnej práce sa pracovalo so štandardným trojelektrodovým zapojením. Ortuťová kvapková elektróda slúžila ako pracovná elektróda. Ako referenčná elektróda bola použitá kalomelová elektróda. Platinový drôtik plnil funkciu protielektrody daného elektrochemického systému.

Hlavným cieľom práce bolo charakterizovať natívnu a denaturovanú formu enterokinázy pomocou elektrochemických metód [3]. Za účelom pozorovania zmien v štruktúre enterokinázy bola využitá cyklická voltampérometria a chronopotenciometrická rozpúšťacia analýza. Prvou využívanou elektrochemickou metódou bola cyklická voltampérometria. Táto metóda sa preukázala ako nedostatočne citlivá pre účel charakterizácie enzýmu enterokináza. Pomocou chronopotenciometrickej analýzy ako nosnej elektrochemickej metódy sme preverili možnosti rozlíšenia oboch foriem, denaturovanej, ako aj natívnej formy enterokinázy, v závislosti od nami zvolených parametrov. Denaturácia bola vykonávaná predovšetkým vkladáním negatívneho potenciálu rôznej intenzity, ako aj prídavkom 8 M roztoku močoviny. Medzi čiastkové ciele predloženej práce patrí tiež porovnanie možnosti charakterizácie enterokinázy v závislosti od pH daných roztokov. Pre zásaditú, ako aj kyslú oblasť bol zvolený Britton-Robbinsonov roztok, pre neutrálnu oblasť bol zvolený fosfátom tlmený soľný roztok PBS.

Výsledky poukazujú na to, že aplikácia vysokých negatívnych potenciálov, dlhých časov depozície a nižších hodnôt prúdu je vhodná pre sledovanie katalytického vývoju vodíka v neutrálnnej a zásaditej oblasti [4].

V predkladanej práci sme sa tiež pokúsili rozlíšiť katalytickú vlnu S-S väzieb, prítomných v enterokináze. Detekcia bola možná vďaka tvorbe kovaletnej väzby medzi sírou, prítomnou v aminokyselinových zvyškoch enzýmu a ortuťou na povrchu elektródy.

Na základe nami získaných poznatkov by sa dalo predpokladať správanie enzýmu enterokináza vo fyziologických podmienkach alebo podmienkach im blízkym. Následne by mohli byť tieto poznatky nápomocné v klinickej praxi, kde bola zistená spojitosť medzi nástupom ochorenia tráviaceho traktu a denaturáciou enterokinázy.

## **PodĎakovanie**

Táto publikácia vznikla vďaka podpore v rámci operačného programu Výskum a vývoj pre projekt: Centrum pre materiály, vrstvy a systémy pre aplikácie a chemické procesy v extrémnych podmienkach MACHINA, kód ITMS: 26240120007, spolufinancovaný zo zdrojov Európskeho fondu regionálneho rozvoja.

**Literatúra**

- [1] Paleček, E.; Scheller, F.; Wang, J., *Electrochemistry of nucleic acids and proteins* **2005**, 79.
- [2] Tomschik, M.; Havran, L.; Fojta, M.; Paleček, E. *Electroanal.* **1998**, 10, 403-409.
- [3] Bartošík, M. *Electrochemical analysis of nucleic acids and proteins for biomedicine*. Ph.D. Thesis **2012**, Masaryk University, Brno.
- [4] Janovjaková, A. *Characterization of Biomacromolecules by Electrochemical Methods*. Bakalárska práca **2016**, Slovenská technická univerzita v Bratislave.

# Biochémia a mikrobiológia

## ANTICANCER ACTIVITY OF NOVEL BERBERINE DERIVATIVES

Švédová Alexandra, Jantová Soňa

*Institute of Biochemistry and Microbiology, Faculty of Chemical and Food  
Technology, Slovak University of Technology, Bratislava, Slovakia*

*s.svedova@gmail.com*

Berberine, a alkaloid isolated from the root, stem, bark, fruit and rhizome of the Berberis species, is widely used as a traditional medicine for treating diarrhea and gastrointestinal disorders. In China and India, berberine was widely in use as an anticancer drug to treat hepatoma, breast cancer, bladder cancer and colon cancer.

Research from our laboratory demonstrated significant growth inhibition of human promonocytic U937 cells and cervix carcinoma HeLa cells and mouse melanoma B16 cells, lymphocytic leukemia L1210 cells and Ehrlich ascites carcinoma (EAC) cells by berberine. Further we identified that berberine is able to promote the apoptotic death of cancer cell lines U937, L1210 and EAC and necrotic death of melanoma B16 cells. Apoptosis of U937 cells was induced through mitochondrial/caspase-dependent pathway (Jantová et al. 2006a; 2007; Letašiová et al.2006a,b). *In vivo* studies with transplanted melanoma B16 cells detected the significant reduction of tumor volume on day 16 at doses of 5 and 10 mg/kg ( Letašiová et al. 2005). Our studies also shown that berberine is able to produce superoxide anion radical and singlet oxygen ( $^1\text{O}_2$ )in the presence of UVA irradiation.

Berberine is poor water solubility, its an oral bioavailability is less than 5% and berberine is poorly absorbed in intestines, resulting in insufficient plasma concentration and low inhibiting effect on suppressing cancer cell growth, which seriously affected the application prospects of berberine as an anticancer drug. The other barriers of berberine oral bioavailability are P-glycoprotein mediated efflux, hepatobiliary re-extraction and metabolization by CYP2D6 and CYP3A4 in the intestine.

To enhance berberine bioavailability, intestine absorption and bioactivity, there are many modified berberine structure and prepared novel berberine analogues. The aim of the presented study was to evaluate cytotoxic effects of six new berberine derivatives (I to VI) using cancer cells B16 and L1210 and normal fibroblast NIH-3T3 cells. Cytotoxicity of derivatives was measured by MTT test. We found that berberine derivatives manifested a concentration- and time- dependent cytotoxic effects. Derivatives acted cytotoxically on tumor cell lines. The ability of berberine derivatives to induce apoptosis was studied by light microscopy. Tested derivative concentrations did not induce apoptosis in fibroblast cells NIH-3T3 during 72 h treatment, but the formation of „blebs“ in cancer cell lines was found. The most effective compound was derivative III, the IC50 values were in the range 0.6 - 58  $\mu\text{M}$ , and its activity was greater in comparison to the berberine. The lowest cytotoxicity was observed in ciprofloxacin (IC50 in the range of 130 to 200  $\mu\text{M}$ ). The change in structure of derivative III has led to increased anticancer activity compared to berberine. The change of structure in comparison to the berberine, did not significantly affect the cytotoxicity of derivatives I and II. The derivatives IV and VI were less effective than berberine. The derivative V containing berberine and ciprofloxacin skeleton in the structure, had a greater cytotoxic effect than ciprofloxacin after 72 h of action, but less than berberine alone.

### **Acknowledgements**

This work was supported by the Scientific Grant Agency of the Slovak Republic - Project VEGA/ 1/0041/15.

**Keywords:** Berberine derivatives, cytotoxicity, cancer cells, fibroblast cells, apoptosis

### **References**

Jantová, S.; Letašiová, S.; Brezová, V.; Čipák, E.; Lábaj, J. Photochemical and phototoxic activity of berberine on murine fibroblast NIH-3T3 and Ehrlich ascites carcinoma cells. *J. Photochem. Photobiol. B- Biology*. **2006c**, 85, 163–176.

Jantová, S.; Čipák, E.; letašiová, S. Berberine induces apoptosis through a mitochondrial/caspase pathway in human promonocytic U937 cells. *Toxicol In Vitro*. **2007**, 21, 25–31.

Letašiová, S.; Jantová, S.; Múčková, M.; Theiszová, M. Antiproliferative activity of berberine *in vitro* and *in vivo*. *Biomed. Pap. Med. Fac. Univ. Palacky Olomouc Czech Repub*. **2005**, 149, 461–463.

## HETEROLOGICKÁ EXPRESIA GÉNU KÓDUJÚCEHO ENDOLYZÍN BAKTERIOFÁGA ΦC31

Katarína Hribová<sup>1</sup>, Zuzana Šramková<sup>1,2</sup>

<sup>1</sup> *Katedra biológie, Fakulta prírodných vied, Univerzita sv. Cyrila a Metoda v Trnave, Nám. J. Herdu 2, Trnava, 917 01*

<sup>2</sup> *Ústav molekulárnej biológie, Slovenská akadémia vied, Dúbravská cesta 21, Bratislava, 845 51*

*hribova.katka@gmail.com*

### Úvod

Endolyzíny sú peptidoglykánové hydrolázy kódované bakteriofágmi a exprimované v baktériách počas terminálnej fázy bakteriofágového lytického cyklu, pričom spôsobujú lokálnu degradáciu bakteriálnej bunkovej steny. Endolyzíny sa počas evolúcie vyvíjali tak, aby spôsobili rýchlu a efektívnu lýzu hostiteľskej bunky zvnútra a tým zaistili prežitie fága. Endolyzíny kódované fágmi infikujúcimi Gram-pozitívne baktérie charakterizuje ich modulárna štruktúra - sú zložené aspoň z dvoch funkčne oddelených domén: enzymaticky aktívnej domény, ktorá sprostredkúva štiepenie špecifických väzieb a väzobnej domény nevyhnutnej pre naviazanie na substrát. Peptidoglykánové hydrolázy môžu byť na základe ich katalytickej aktivity a typu väzieb, ktoré v rámci peptidoglykánu hydrolyzujú, rozdelené prinajmenšom do 4 skupín: i) glykozidázy, ii) endopeptidázy, iii) amidohydrolázy a lytické transglykozylázy. Vďaka svojej špecifickosti majú endolyzíny veľký potenciál ako antimikrobiálne látky hlavne voči Gram-pozitívnym baktériám v rôznych odvetviach priemyslu.

Práca sa zameriava na produkciu predikovaného endolyzínu bakteriofága ΦC31 na účely biochemickej charakterizácie. Temperovaný fág ΦC31 infikuje široké spektrum streptomycét a experimentálne potvrdenie jeho endolyzínu prispieje k poznatkom o peptidoglykánových hydrolázach kódovaných v genómoch streptomycétových fágov a profágov.

Prvým dôležitým krokom pri charakterizácii proteínov je ich príprava v dostatočnom množstve a kvalite pre následné použitie v rôznych analýzach. Pre expresiu génov kódujúcich endolyzíny sú využívané heterologické expresné systémy, avšak pre každý endolyzín je nutné empiricky zistiť optimálne podmienky expresie a následne izolácie.

### Experimentálna časť

Sekvencia aktinobakteriofága ΦC31 je známa, má dĺžku 41,5 kb a dostupná v NCBI databáze pod prístupovým číslom NC\_001978 [1]. Väčšina produktov génov predikovaných v jeho genóme však doposiaľ nemá potvrdenú funkciu experimentálne, resp. ani predikovanú funkciu. Prvým krokom bola preto vlastná analýza genómu fága ΦC31 s cieľom určiť otvorené čítacie rámce s automatickou anotáciou.

Následne na základe výstupov *in silico* analýz bola navrhnutá nukleotidová sekvencia syntetického génu podľa sekvencie prirodzeného génu kódujúceho predikovaný endolyzín fága phiC31 – produkt gp50 (prístupové číslo NP\_047941.2), pričom „codon usage“ bol upravený a optimalizovaný pre potreby proteosyntetického aparátu hostiteľského expresného kmeňa - *Escherichia coli*. Syntetický gén bol vložený do vektora pET-15b (Novagen, USA). Proteín bol produkovaný v kmeňoch *E. coli*: BL21(DE3), OverExpress™ C43(DE3) (Lucigen, USA), OverExpress™ C43(DE3) pLysS (Lucigen, USA), expresia prebiehala 5 hodín pri 22 °C, ako induktor bol použitý

izopropyl  $\beta$ -D-1-tiogalaktopyranozid (IPTG). Následne bol proteín získaný metódou chemickej, ale aj mechanickej lýzy buniek a ďalej purifikovaný metódou IMAC.

### Výsledky a diskusia

Anotačným nástrojom BASys sa podarilo v oblasti genómu: 17105..18193 predikovať gén 50, ktorému nástroj priradil aj funkciu: N-acetylmuramoyl-L-alanín amidáza. Tento enzým má peptidoglykán amidohydrolázovú aktivitu (EC 3.5.1.28), ktorá sa vyskytuje medzi aktivitami charakterizovaných endolýzínov. Výstup automatickej anotácie bol potvrdený nástrojom BLAST: aminokyselinová sekvencia proteínu kódovaného génom 50 vykazuje vysokú podobnosť s aminokyselinovými sekvenciami endolýzínov iných fágov, a je možné predpokladať amidázovú aktivitu tohto nového endolýzínu.

Pri heterologickej expresii génu kódujúceho endolýzín sa testovalo viacero expresných kmeňov *E. coli*, pričom výrazná nadprodukcia bola zaznamenaná iba v kmeni BL21(DE3), avšak pre bunky mohlo veľké množstvo kópií mRNA pôsobiť stresujúco, čo môže mať za následok nesprávne zbalenie rekombinantného proteínu. Pri príprave lyzátu na purifikáciu sa použilo viacero metód lýzy, pričom ako najúspešnejšia sa ukázala mechanická metóda sonifikácie s použitím fosforečnanového tlmivého roztoku. Stabilita rekombinantného proteínu v lyzáte bola zabezpečená pridaním proteázových inhibítorov. Pre izoláciu rekombinantného proteínu bol vybraný kmeň BL21(DE3).

Pri purifikácii sa využila afinná chromatografia na imobilizovaných iónoch kovu použitím Ni-NTA náplne v kolónke s následným vytesňovaním rekombinantného proteínu stúpajúcou koncentráciou imidazolu. Úspešne bol izolovaný proteín zo supernatantu pripraveného sonifikáciou, z čoho možno usúdiť, že histidínová značka bola na N-konci proteínu dostupná a vytvorila správnu interakciu s kationmi niklu. Izolácia proteínu zo supernatantu pripravenom chemickou lýzou nebola úspešná zrejme z dôvodu nízkej koncentrácie rekombinantného proteínu v lyzáte.

### Záver

Cieľom práce bola identifikácia génu kódujúceho endolýzín v genóme bakteriofága  $\Phi$ C31, následne dizajn syntetického génu pre predikovaný endolýzín, jeho heterologická expresia v systéme *E. coli*, izolácia a purifikácia. Tieto kroky sú esenciálne pre biochemickú charakterizáciu predikovaného endolýzínu a potvrdenie predpokladov získaných z *in silico* analýz.

Všetky ciele sa podarilo úspešne splniť, pričom pre nadprodukciu rekombinantného proteínu sa najlepšie osvedčil expresný kmeň *E. coli* BL21(DE3), z ktorého sa podarilo proteín izolovať a purifikovať. Výsledkom práce bolo získanie rekombinantného proteínu pre ďalšie testy enzýmovej aktivity. V budúcnosti bude potrebná optimalizácia exprese pre získanie väčšieho množstva proteínu v solubilnej forme a v neposlednom rade podrobnejšia bioinformatická analýza proteínu.

### PodĎakovanie

Výskum bol finančne podporený grantom Fakulty prírodných vied UCM v Trnave (FPPV-37-2017) a Vedeckou grantovou agentúrou MŠVVaŠ SR a SAV (projekt VEGA 2/0123/14).

### Literatúra

- [1] SMITH, M.C.M.- BURNS N.R.- WILSON, S.E.- GREGORY, M.A. 1999. The complete genome sequence of the *Streptomyces* temperate phage  $\Phi$ C31: evolutionary relationships to other viruses. In *Nucleic Acids Research*. ISSN 0305-1048, 1999, vol. 27, no.10, p. 2145-2155.

## FENOTYPOVÁ CHARAKTERIZÁCIA MUTANTOV *TRICHODERMA ATROVIRIDE* DEFEKTNÝCH V PRODUKCII GABA

Noémi Molnárová, Svetlana Kryštofová

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

*nmolnarova@gmail.com*

### Úvod

Kyselina  $\gamma$ -aminomaslová (GABA) sa nachádza v rôznych druhoch mikroorganizmov, rastlín a živočíchov. U ľudí vykonáva funkciu takzvanej „ukľudňujúcej“ molekuly. Poruchy, ako napríklad Alzheimerova choroba, depresia či schizofrénia a iné psychické poruchy, boli spojené s jej nerovnováhou. Znalosť jej štruktúry nám pomáha tvoriť jej analógy na boj s týmito chorobami. Má taktiež aj diuretické účinky a klinické štúdie poukazujú na fakt, že napomáha znižovať krvný tlak hypertenzných pacientov. GABA má rôzne úlohy. V rastlinách sa zapája do signalizácie, odpudzovania bylinožravcov, reguluje pH a redox stav ako aj utilizáciu dusíka a uhlíka. V baktériách je súčasťou acidorezistentných systémov (GAD systémy). Huby chráni voči reaktívnym formám kyslíka, je spojená s fytopatogenitou, transportom chloridov a vytvára medzistupeň spájajúci metabolizmus dusíka a uhlíka v tzv. GABA skrate. GABA skrat je metabolická dráha, pri ktorej sa pôsobením GAD enzýmu vytvára GABA z L-Glutamátu, ktorá je následne katabolizovaná pomocou GABA-transaminázy na sukcinylsemialdehyd. Ten je katabolizovaný sukcinylsemialdehyddehydrogenázou na sukcinát, ktorý ďalej pokračuje do metabolickej dráhy Krebsovho cyklu.

### Metódy

V práci sme pracovali s kmeňmi *Trichoderma atroviride* defektnými v produkcii GABA (CCM F534, *Agad 10*, *Agad 21*). Sledovali sme rast a konídiáciu na PDA médiu pri kontrolnom neupravovanom pH a pri pH v škále 3 – 8 upravenom pomocou tlmivých roztokov. Rast sme pozorovali 12 dní pri teplote 25°C a kontinuálnom svetle. Pri druhom experimente sme použili Czapek – Doxovo médium kde bol  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  použitý ako zdroj dusíka. Škála pH sa pohybovala v rozmedzí od 3 po 6. Inkubácia trvala 4 dni pri teplote 25°C a kontinuálnom svetle.

### Výsledky

Rast *Trichoderma atroviride* v prvom experimente bol porovnateľný s kontrolou na médiu s pH 3. Pozorovali sme len malé zmeny v pigmentácii konídií, ktoré boli len o niečo svetlejšie. Zmeny medzi rodičovským kmeňom a mutantami 10 a 21 neboli pozorované. So zvyšujúcim sa pH sme pozorovali zníženie tvorby zreých konídií ako u rodiča tak aj u mutantných kmeňov. Mutantné kmene však produkovali viac zreých konídií, ako aj konídií vo všeobecnosti, ako rodičovský kmeň pri danom pH. Pri raste na Czapek – Doxovom médiu sme pozorovali pomalší rast všetkých troch kmeňov. Prejavil sa trend skoršej a zvýšenej konídiácie. Pozorovali sme derepresiu konídiácie po celom povrchu média pri pH 5 v porovnaní s PDA médiom. Taktiež sme pozorovali aj vyššiu odolnosť mutantov na stres spôsobený extracelulárnym pH v porovnaní s rodičom.



### **Záver**

Najvhodnejšie na rast *Trichoderma atroviride* sa nám počas experimentov ukázalo PDA médium s pH 3. Úloha GABA pri ochrane voči rôznym pH nebola potvrdená, čo nám naznačuje, že *Trichoderma atroviride* používa pravdepodobne iné molekulové mechanizmy na svoju ochranu. Pri raste *Trichoderma atroviride* na Czapek – Doxovom médiu sme pozorovali pomalší rast, čo môže byť spôsobené nižšou koncentráciou živín a potrebou bunky syntetizovať si ich de novo. Pri raste na tomto médiu došlo ku skoršej a zvýšenej tvorbe konídií u mutantných kmeňov pri pH 3 – 5, tie boli schopné lepšie sa vysporiadať so stresom počas konídiácie v porovnaní s rodičom. Tento jav nemá jasné vysvetlenie, no pravdepodobne sa jedná o pôsobenie viacerých faktorov.

### **Pod'akovanie**

Práca bola podporená Agentúrou pre vedu a výskum APVV-0719- 12 a KEGA 047STU-4/2016.

# ŠTÚDIUM VPLYVU ENVIRONMENTÁLNYCH FAKTOROV NA RAST A VÝVOJ GAD MUTANTOV *TRICHODERMA ATROVIRIDE*

Lucia Bieliková, Ing. Svetlana Kryštofová, PhD.

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

*lcbielikova@gmail.com*

## Úvod

Kyselina  $\gamma$ -aminobutánová (GABA) sa vyskytuje v mnohých organizmoch, od baktérií, kvasiniek a vláknitých húb až po rastliny, živočíchy a človeka. Biochemická dráha, pomocou ktorej sú generované molekuly GABA sa nazýva GABA skrat. V cykle sa glutamát premieňa na GABA za prítomnosti enzýmu glutamátdekarboxylázy. V ďalšom kroku je GABA transformovaná na sukcinátsemialdehyd a ten je ďalej premenený na sukcinát, ktorý sa zúčastňuje Kresbavho cyklu. Úlohy GABA v organizmoch sú rozdielne. V baktériách slúži ako komunikačná, ochranná a signálna molekula. V rastlinách sa podieľa okrem iného na regulácii osmózy a cytosolického pH, ovplyvňuje rast a vývoj a taktiež ako v prípade baktérií jej prislúcha ochranná funkcia. U živočíchov zohráva úlohu inhibičného neurotransmitra. Má diuretické, sedatívne a antidiabetické účinky. Reguluje krvný tlak, tep srdca a vylučovanie hormónov. Zatiaľ čo vo vyššie uvedeních organizmoch je funkcia GABA pomerne dobre objasnená, vo vláknitých hubách tomu tak nie je, aj keď jej prítomnosť ako aj prítomnosť samotného GABA skratu v týchto organizmoch bola preukázaná. Predpokladá sa, že plní funkciu ochrannej molekuly pri zvýšených teplotách, inhibitora rastu alebo je alternatívnym zdrojom výživy.

## Metódy

V práci sme pracovali s kmeňmi *Trichoderma atroviride* (CCM F534, *Agad 10*, *Agad 21*). Hlavným cieľom bolo sledovať vplyv vonkajších faktorov (teplota, svetlo) a zloženia média (kompletné médium, Czapek-Dox) na ich rast a konidiáciu. Médium bolo upravené na pH 3 citrátovým pufróm. Očkovanie prebiehalo prostredníctvom konidiálnych suspenzií, ktoré sa nanášali do stredu stuženého kultivačného média v Petriho miskách. Kultivácia prebiehala pri kontinuálnom osvetlení, pri teplotách 20 °C, 25 °C a 30 °C po dobu 5 alebo 7 dní.

## Výsledky

Z experimentov vyplynulo, že na oboch médiách optimálna teplota pre rast a konidiáciu všetkých troch kmeňov bola teplota 25 °C. Mutantné kmeňe *A gad 10*, *A gad 21* mali voči teplotám 20 °C a 30 °C pri pH 3 vyššiu mieru tolerancie ako rodičovský kmeň F 534, ktorý na minimálnom médiu pri týchto teplotách takmer vôbec nerástol. Zvýšená tolerancia mutantných kmeňov pri vyšších a nižších teplotách bola pozorovaná len v prípade, keď pH kultivačného média bolo 3. V prípade neupraveného pH, rast a konidiácia mutantov bola v porovnaní s rodičom oneskorená pri 30 °C a naopak urýchlená pri 20 °C.

## Záver

Z experimentov sa nedá jednoznačne určiť príčina odlišného správania mutantných kmeňov *Agad 10*, *Agad 21* pri vyšších a nižších teplotách na médiách s upraveným a neupraveným pH. Objasnenie si vyžaduje ďalšie experimenty. Zvýšená rezistencia pri neoptimálnych teplotách a

okolitom pH nemusí byť v konečnom dôsledku negatívny jav, pretože môže zabezpečovať prežívanie v prirodzenom prostredí týchto vláknitých húb.

**PodĎakovanie**

Práca bola podporená Agentúrou pre vedu a výskum APVV-0719- 12 a KEGA 047STU-4/2016.

# POHLAVNÉ ROZDIELY V EXPRESII ANGIOTENZINOGENU A miR21-5p A VPLYV PRENATÁLNEJ EXPOZÍCIE ANGIOTENZÍNU II A PRÍJMU SOLI V POTRAVE NA ICH EXPRESIU

Paulína Pidíková, Iveta Herichová

*Katedra živočíšnej fyziológie a etológie, Prírodovedecká fakulta Univerzity Komenského,  
Ilkovičová 6, 842 15 Bratislava 4*

*pidikova1@uniba.sk*

## Úvod

Kardiovaskulárne ochorenia (CVD) patria v Európe v súčasnosti medzi najčastejšie príčiny úmrtia u mužov (40% v roku 2015) aj u žien (49% v roku 2015). Medzi CVD sa radia mnohé akútne aj chronické ochorenia, pričom najviac sú zastúpené koronárna choroba srdca (CHD) a infarkt [1]. Jedným z možných prístupov pre lepšie pochopenie CVD, ich diagnostiku a liečbu je aj štúdium mikro RNA [2].

Zatiaľ čo úloha renín-angiotenzínového systému v patológii kardiovaskulárneho systému, mikro RNA (miRNA) sa len dostávajú do povedomia výskumníkov v tejto oblasti. miRNA sú malé nekódujúce jednovláknové molekuly RNA. Podieľajú sa na regulácii transkripcie na post-transkripčnej úrovni prostredníctvom rozpoznávania komplementárnej sekvencie na cieľovej mRNA. V súčasnosti sa ukazuje potenciál využitia miRNA ako markerov pri diagnostike rôznych ochorení [3]. Pre širšie uplatnenie miRNA v diagnostike je dôležité poznať profil expresie miRNA v jednotlivých orgánoch a jeho zmeny v závislosti na pohlaví, či veku u zdravých jedincov [4].

V našej práci sme sa zamerali na miR21-5p. Táto miRNA je exprimovaná v mnohých tkanivách vrátane srdca a ciev a je funkčne spojená s procesmi podporujúcimi bunkovú proliferáciu [5]. Pri niektorých CVD ako napr. srdcová hypertrofia alebo ischemická choroba srdca boli namerané zvýšené hladiny miR21-5p [6]. Bol preukázaný aj vzťah medzi angiotenzínom II (AngII) a expresiou miR21-5p [7]. V našej práci sme sa zamerali na expresiu miR21-5p a angiotenzinogénu (Ang) v pečeni, keďže pečeň je hlavný zdroj angiotenzinogénu v organizme, po prenatálnej expozícii AngII a pod vplyvom zvýšeného obsahu soli v potrave.

## Experimentálna časť

Na experiment boli použité dospelé samice potkana laboratórneho (Velaz, Praha). Zvieratá boli chované v akreditovanom zverinci Katedry živočíšnej fyziológie a etológie PRIF UK pri štandardných podmienkach, regulovanom svetelnom režime svetlo:tma 12:12, vodu a potravu mali zvieratá k dispozícii *ad libitum*. Samice boli rozdelené na kontrolnú skupinu a skupinu, ktorej bol pomocou osmotických minipump (ALZET) podávaný angiotenzín II (Calbiochem) v dávke 2µg/kg/h od 6. dňa gravidity. Obe skupiny dostávali štandardnú laboratórnu potravu. Po pôrode boli mláďatá z oboch skupín rozdelené do dvoch skupín – kontrolná skupina a skupina dostávajúca potravu s obsahom soli. Kontrolná skupina bola kŕmená štandardnou laboratórnou potravou, experimentálna skupina (matky aj mláďatá) dostávala potravu obsahujúcu 2% NaCl. Po odstavení boli mláďatá kŕmené rovnakou stravou ako ich matky. Mláďatá boli usmrtené vo veku 20 týždňov. Z odobratých vzoriek pečene bola následne vyizolovaná celková mRNA vrátane miRNA. Analýza expresie miRNA prebiehala pomocou real time PCR (StepOnePlus Real-Time PCR System Applied Biosystems) s

použitím univerzálneho (Qiagen) a špecifického primeru (5'-TAACAGTCTACAGCCATGGTCG-3') pre miR-21-5p a špecifických primerov pre stanovenie angiotenzinogénu (s primer: 5'-CTCAGGCCAAGCTGTCTACC-3' as primer: 5'-CGTAGATGGCGAACAGGAAC-3') a mastermixu pre amplifikáciu mRNA a miRNA (Qiagen). Dáta sme štatisticky vyhodnotili t-testom. Výskum bol schválený etickou komisiou PRIF UK v Bratislave a Štátnou veterinárnou a potravinovou správou Slovenskej republiky, pričom boli dodržané ustanovenia smernice Európskeho parlamentu a Rady (2010/63/EU).

### Výsledky a diskusia

Zaznamenali sme významne vyššiu expresiu Ang mRNA v pečeni u samcov v porovnaní so samicami. Prenatálna expozícia matiek AngII spôsobila pokles expisie Ang v pečeni u mláďat samičiek s potravou so zvýšeným obsahom soli. Tento pokles nebol pozorovaný u samcov vystavených rovnakému experimentálnemu zásahu.

V expresii miR21-5p sme pozorovali nesignifikantný trend k zvýšenej expresii u samíc v porovnaní so samcami. V skupine samíc ovplyvnenej AngII s vysokosolnou diétou bola expresia miR21-5p numericky vyššia ako u samcov vystavených rovnakým vplyvom na úrovni  $P=0,051$ . Prenatálna expozícia AngII ani zvýšený príjem soli významne neovplyvnili expresiu miR21-5p aj keď sme zaznamenali viaceré zaujímavé trendy, ktoré boli u samcov a samíc vždy protichodné. Nazdávame sa, že naše merania podporujú predpoklad, že regulácia krvného tlaku má od pohlavia závislé špecifiká, ktoré si zaslúžia ďalšiu pozornosť.

### Záver

Aj napriek tomu, že v našom experimente nevyšli významné rozdiely, môžeme pozorovať zaujímavé trendy v rozdielnej expresii miR21-5p medzi pohlaviami. V expresii Ang v pečeni boli pohlavné rozdiely významné. Pochopenie vzťahov medzi expresiou Ang, jej reguláciou prostredníctvom miRNA, pohlavnými rozdielmi a príjmom potravy môže priniesť nové pohľady na dôvody kardiovaskulárnych ochorení u mužov a žien.

### PodĎakovanie

Autori ďakujú Dr. P. Svitokovi a Prof. M. Zemanovi za poskytnutie biologického materiálu. Práca bola podporená grantami APVV-14-0318, APVV-0291-12, VEGA 1/0499/15 a APVV-16-0209.

### Literatúra

- [1] Townsend N.; Nichols M.; Scarborough P.; Rayner M.; Eur Heart J. 2015, 36:2696-2705.
- [2] Jiang Y.; Wang H. Y.; Li Y.; Guo S. H.; Zhang L.; Cai J. H.; Sci Rep. 2014, 4, 5026.
- [3] Hammond S. M.; Adv Drug Deliv Rev. 2015, 87, 3-14.
- [4] Kwekel J. C.; Vijay V.; Han T.; Moland C. L.; Desai V. G.; Fuscoe J. C.; Biol Sex Differ. 2017,8:6
- [5] Selcuklu S. D.; Donoghue M. T.; Spillane C.; Biochem. Soc Trans. 2009, (Pt 4):918-925
- [6] Cheng Y.; Zhang C.; J Cardiovasc Transl Res. 2010, 3, 251-255
- [7] Romero D. G.; Plonczynski M. W.; Carvajal C. A.; Gomez-Sanchez E. P.; Gomez-Sanchez C. E.; Endocrinology. 2008, 149, 2477-2483.

## FUNKČNÁ CHARAKTERIZÁCIA GABA SKRATU V *NEUROSPORA CRASSA*

**Martina Oravcová, Daniela Kasáková, Barbora Mosná, Svetlana Kryštofová**

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

*xoravcovam2@stuba.sk*

### Úvod

$\gamma$ -aminobutyrová kyselina, GABA, je neproteínová aminokyselina, ktorá sa vyskytuje vo všetkých živých organizmoch, od baktérií až po človeka. GABA sa tvorí z glutamátu enzýmom glutamátdekarboxylázou (GAD), ktorá je potom transformovaná na sukcinát enzýmami GABA transaminázou GABAT a sukcinylsialdehyddehydrogenázou (SSADH). Baktérie využívajú GABA pre medzidruhovú komunikáciu a ochranu voči kyslému pH. V rastlinách sa využíva pri regulácii osmózy a cytosolického pH, ovplyvňuje ich rast a vývoj. V živočíchoch zohráva úlohu inhibičného neurotransmitra. Zatiaľ čo v baktériách a živočíchoch je úloha GABA pomerne dobre objasnená, vo vláknitých hubách funkcia GABA zostáva menej jasná. Predpokladá sa, že GABA plní funkciu v odpovedi na vyššie teploty, v regulácii rastu alebo je alternatívnym zdrojom organického dusíka.

### Metódy

V práci bola použitá askomycétna huba *Neurospora crassa*: rodičovský kmeň,  $\Delta gad-1$ ,  $\Delta gabaT$ ,  $\Delta ssadh$ . Expresná analýza génov GABA skratu bola uskutočnená použitím kvantitatívnej RT-PCR a rozdelením PCR produktov na agarózovom géli. Fenotypová charakterizácia pozostávala z porovnávaní morfológických znakov počas asexuálneho a sexuálneho vývoja na dvoch rôznych typoch média (Vogelovo médium a médiu pre sexuálne kríženie, SCM). Metabolická analýza bola uskutočnená pomocou NMR spektroskopie. Fylogenetická analýza bola uskutočnená použitím programov BLAST, Clustal Omega alebo One Click.

### Výsledky

V genóme *N. crassa* sme identifikovali dva gény kódujúce glutamátdekarboxylázu, *gad-1* a *gad-2*. Expresná analýza ukázala signifikantné rozdiely v expresii génu *gad-2* v porovnaní s genóm *gad-1*, ktorého expresia bola výrazne nižšia v mycéliu a nebola detegovaná v konídiách. Fenotypovou analýzou sme nepozorovali významnejšie vývojové a morfológické zmeny medzi rodičom a kmeňom defektným v géne *gad-1*. NMR spektroskopiou sme zaznamenali výrazné koncentračné rozdiely v metabolitoch a intermediátoch medzi rodičom a kmeňmi blokovanými v produkcii a metabolizme GABA. Expresná analýza génov kódujúcich enzýmy GABA katabolizmu ukázala, že tieto gény majú rôznu úroveň expresie počas vývoja. Fenotypová aj metabolická analýza ukázala, že najzávažnejšie dôsledky spôsobuje defekt v expresii génu *ssadh*. Kmeň neschopný tvoriť SSADH pri submerznej kultivácii tvoril tenké polámané hýfy. Absencia aktivity SSADH vyústila počas sexuálneho vývoja dokonca do zrania susediacich peritécií za vzniku štruktúr s dvoma a viac vrcholmi.

### Záver

V tejto práci boli študované niektoré aspekty GABA skratu vo vláknitej hube *N. crassa*, ktorá ako jedna z mála húb disponuje rozsiahlou zbierkou mutantov pripravených UV mutagenézou ako aj

cielenou mutagenézou. Na začiatku práce sme identifikovali gény kódujúce GAD-1, GAD-2, GABAT a SSADH. V tejto práci sme navrhli a uskutočnili pilotné experimenty, ktoré sa týkali systematického štúdia fungálneho GABA skratu. Z fenotypovej analýzy vyplynulo, že gény GABA skratu mali vplyv na sexuálny a asexuálny vývoj a defekt v týchto génoch významne ovplyvnil koncentrácie metabolitov uhlíkového a dusíkového metabolizmu.

#### **PodĎakovanie**

Práca bola podporená Agentúrou pre vedu a výskum APVV-0719- 12 a KEGA 047STU-4/2016.

## VÝVOJ MYCÉLIA TRICHODERMA ATROVIRIDE SPREVÁDZANÝ ZMENOU $Ca^{2+}$ VÄZBOVÝCH VLASTNOSTÍ BUNKOVÝCH STIEN

**Jurkásová, A., Kontár, S., Šimkovič, M.**

*Ústav biochémie a mikrobiológie, Fakulta chemickej a potravinárskej technológie, Slovenska  
Technická Univerzita, Radlinského 9, 81237 Bratislava  
[xjurkasova@is.stuba.sk](mailto:xjurkasova@is.stuba.sk)*

### Úvod

Vláknité huby (VH) z rodu *Trichoderma* patria medzi pôdne mikroorganizmy, ktorých charakteristickou črtou je vysoká sekrečná aktivita a schopnosť uvoľňovať rozmanité metabolity a enzýmy [1]. Huby z tohto rodu sa využívajú na biologickú ochranu poľnohospodárskych plodín [1] a biotechnologickú produkciu homo-/heterológnych bielkovín [2]. *Trichoderma* slúži ako experimentálny model na štúdium konidiogenézy vyvolanej svetlom [3].

Bunková stena (BS) predstavuje u VH najväčšiu povrchovú štruktúru zloženú prevažne z polysacharidov a glykoproteínov, ktorá ako prvá prichádza do kontaktu s prostredím pri interakcii húb s okolím. BS zodpovedá za charakteristický rúrkovitý tvar hýf, podieľa sa na diferenciácii buniek, ochrane pred osmotickým a environmentálnym stresom a mnohých ďalších procesoch. Výskum  $Ca^{2+}$  homeostázy *Trichoderma atroviride* ukázal, že rast mycélia a jeho diferenciácia spustená svetlom je závislá od  $Ca^{2+}$  iónov [4,5]. Navyše, vysoká hladina mimobunkového  $Ca^{2+}$  vedie v submerznom mycéliu *T. atroviride* k tvorbe konidií [6]. Cieľom tejto práce bolo preskúmať či sa počas povrchového a submerzného rastu dochádza k zmenám akumulácii  $Ca^{2+}$  v povrchových štruktúrach hýf.

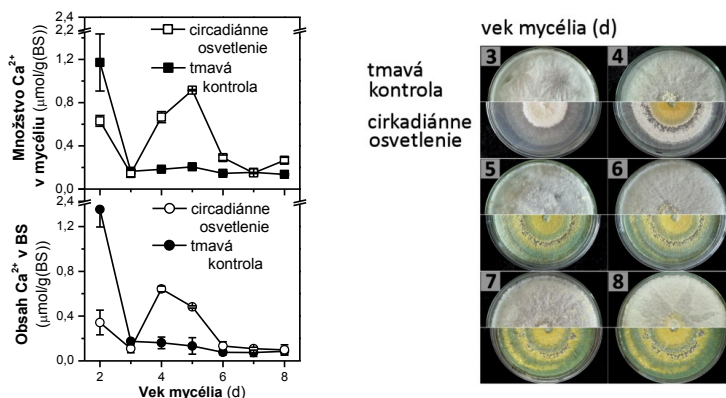
### Experimentálna časť

Na experimenty sa použila huba *Trichoderma atroviride* CCM F-534 zo Zbierky mikroorganizmov Univerzity T.G.Masaryka (Brno, ČR), ktorá sa kultivovala na stuženom alebo v kvapalnom Czapek-Doxovom (CzD) médiu za rôznych svetelných podmienok. Narastené mycélium sa dezintegrovalo mechanicky 2 spôsobmi a to buď trepaním (2500 ot/min) v prítomnosti balotíny (5 cyklov po 1 min pri 4°C) alebo roztieraním po vymrazení mycélia v kvapalnom  $N_2$ . Homogenát sa prefiltraval a premyl na polyamidovom site (s pórmí 43  $\mu m$ ) a myceliálny koláč sa použil na izoláciu BS podľa Rey a West [7].  $Ca^{2+}$ -väzbová kapacita BS sa zhodnotila pomocou  $^{45}Ca^{2+}$  izotopu. Obsah  $Ca^{2+}$  v mycéliu/BS sa určila, po termickom rozklade pri 900°C, chelatometricky s  $Ca^{2+}$ -špecifickou farbivkou Arzenázo III. Vizualizácia povrchovo viazaného  $Ca^{2+}$  v hýfach sa uskutočnila fluorescenčnou mikroskopiou s chlortetracyklínom (CTC).

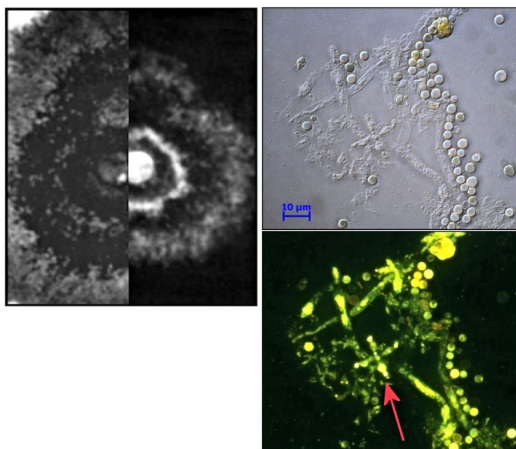
### Výsledky a diskusia

Meranie celkového množstva  $Ca^{2+}$  v mycéliu a v BS *T. atroviride* vyrasteného za rôznych svetelných podmienkach ukázalo, že kmeň *T. atroviride* F-534 vyrastený v tme vykazuje najvyšší obsah celkového  $Ca^{2+}$  v mycéliu a v BS v počiatočných fázach rastu kultivácie (do 3 dní) a v priebehu ďalšieho rastu obsah  $Ca^{2+}$  v mycéliu klesá a už nedochádza k výraznejším zmenám (Obr. 1). Svetlom spustená konidiácia spôsobila počas tvorby konidií ukladanie  $Ca^{2+}$  v mycéliu a v BS. Tieto pozorovania doplnila autorádiografia mycélia značeného s rádionuklidom  $^{45}Ca^{2+}$  (Obr. 2). Z obrázkov je zrejmé, že  $Ca^{2+}$  sa prednostne sústreďuje v konidálnych prstencoch vzdušného mycélia. Až mikroskopia mycélia ofarbeného s CTC, farbivkou schopnou chelátovať  $Ca^{2+}$  viazaný na bunkové povrchové štruktúry, odhalila prítomnosť  $Ca^{2+}$  iónov v konidiách a konidionosičoch, zatiaľ čo v hýfach je množstvo  $Ca^{2+}$  relatívne nízke.





**Obr. 1.** Grafická časť znázorňuje zmeny množstva Ca<sup>2+</sup> v mycelíu a v bunkových stenách (BS) *T. atroviride* F-534 počas vývoja povrchovej kultúry. Fotografická časť zachytáva makroskopický zvähľad kultúry použitej na izoláciu BS a určenie množstva Ca<sup>2+</sup> v mycelíu a v izolovanej BS.



**Obr. 2.** Autoradiografická (ľavý panel) a mikroskopická (pravý panel) detekcia rozloženia Ca<sup>2+</sup> v mycelíu a v hýfach *T. atroviride* F-534 za cirkadiálnych podmienok. Autoradiografická detekcia Ca<sup>2+</sup>: sa uskutočnila po skončení rastu na stuženej CzD pôde s <sup>45</sup>Ca<sup>2+</sup>; ľavá časť panela zachytáva makrovzhlľad (tmavé oblasti sú konidiálne prstence) a pravá časť panela predstavuje autoradiogram (biele oblasti sú konidiálne kruhy). Mikroskopická detekcia Ca<sup>2+</sup>: sa uskutočnila po farbení mycéliá s CTC. Vrchný obrázok je mikroskopický záber vo viditeľnej oblasti svetla, spodný z fluorescenčnej mikroskopie. Šípka ukazuje na fruktifikačné štruktúry.

### Záver

Naše pozorovania ukazujú, že rast a konidiácia vyvolaná svetlom vedú k zmenám množstva a distribúcie Ca<sup>2+</sup> v mycelíu a k zmenám Ca<sup>2+</sup>-väzbovej kapacity BS u *T. atroviride* F-534. Zvýšená akumulácia Ca<sup>2+</sup> sa zaznamenala v konídiách a fruktifikačných štruktúrach mycéliá.

### PodĎakovanie

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.; Schmol, M. *Appl Microbiol Biotechnol.* **2010**, 87: 787-799. [3] Steyaert, J.M.; Weld, R.J.; Mendoza-Mendoza, A.; Stewart, A. *Microbiology* **2010**, 156: 2887-900. [4] Kryštofová, S.; Varečka, L.; Betina, V. *Gen Physiol Biophys.* **1995** 14: 323-327 [5] Šimkovič, M.; Kryštofová, S.; Varečka, L. *Can J Microbiol.* **2000**, 46: 312-324. [6] Šimkovič, M., Ditte, P., Kurucová, A., Lakatoš, B., Varečka, L. *Can J Microbiol.* **2008**, 54: 291-298. [7] Rey, Y.Y.; West, C.A. *Plant Physiol.* **1992**, 99: 1169-1178.

## KORELÁCIA EXPRESIE miR-21-5p A HODINOVÝCH GÉNOV V NÁDOROVOM A PRILAHLOM TKANIVE PACIENTOV S KOLOREKTÁLNYM KARCINÓMOM.

Kristína Hasáková<sup>1</sup>, Jana Bezáková<sup>1</sup>, Marián Vicián<sup>2</sup>, Richard Reis<sup>2</sup>,  
Michal Zeman<sup>1</sup>, Iveta Herichová<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Univerzita Komenského v Bratislave, Prírodovedecká fakulta, Katedra živočíšnej fyziológie a etológie, Ilkovičova 6, 842 15, Bratislava, Slovenská republika

<sup>2</sup>Nemocnica Staré Mesto, I. chirurgická klinika Lekárskej fakulty Univerzity Komenského a Univerzitnej nemocnice, Mickiewiczova 13, 813 69, Bratislava, Slovenská republika

voglova2@uniba.sk

### Úvod

miRNA sú malé regulačné molekuly, ktoré sa nezúčastňujú transkripcie, ale regulujú génovú expresiu prostredníctvom väzby v 3' neprekladanej oblasti cieľových génov čím zabraňujú prepisu (silencing) a/alebo ovplyvňujú degradáciu regulovanej mRNA. Predpokladá sa, že miRNA vďaka svojim epigenetickým účinkom hrajú dôležitú úlohu v patogenéze viacerých ochorení vrátane nádorových ochorení. Na základe typu génu, ktorý inhibujú môžu jednotlivé miRNA pôsobiť ako tumor supresorové gény, alebo ako onkogény [1]. Najnovšie štúdie naznačujú, že zmenené profily expresie miRNA v nádoroch alebo plazme môžu slúžiť ako dôležité diagnostické markery [2]. Uvažuje sa tiež o využití silencingu realizovanom prostredníctvom malých nekódujúcich RNA v medicíne.

Súčasná industriálna spoločnosť veľmi často vyžaduje spôsob života, ktorý môže narúšať prirodzený priebeh endogénnych rytmov s periódou okolo 24h - cirkadiánnych rytmov. Jedným z následkov disrupcie cirkadiánnych rytmov je aj zvýšená náchylnosť na onkologické ochorenia u citlivých jedincov. Tieto asociácie boli potvrdené v experimentálnych aj epidemiologických štúdiách [3, 4]. Hlavný mechanizmus generovania cirkadiánnych rytmov predstavuje transkripčno-translačná spätno-väzobná slučka tzv. hodinových génov medzi ktoré patria aj gény *per2*, *cry1* a *cry2* a ktoré sú schopné ovplyvňovať svoju vlastnú expresiu [5]. Cirkadiánnny systém ovplyvňuje cez regulačné sekvencie v promótoroch veľké množstvo rytmicky exprimovaných génov, medzi ktoré patria aj gény zahrnuté v kontrole bunkovej proliferácie alebo apoptózy [6].

Cieľom našej práce bolo analyzovať vzťah medzi expresiou hodinových génov a miRNA v tkanive ľudského kolorektálneho karcinómu a príľahlých tkanivách čreva.

### Materiál a metódy

V našej štúdií bolo zahrnutých 64 pacientov oboch pohlaví s diagnostikovaným kolorektálnym karcinómom. Experimentálny protokol bol schválený Etickou komisiou a všetci pacienti zahrnutí v štúdií podpísali informovaný súhlas. Vzorky boli odoberané počas operácii a boli poskytnuté na základe spolupráce s Univerzitnou Nemocnicou Univerzity Komenského v Bratislave. Na analýzu bolo použité tkanivo odobraté z nádoru a príľahlých proximálnych a distálnych úsekov čreva. Z jednotlivých vzoriek bola vyizolovaná miRNA a mRNA. Expresia miR-21-5p a génov *per2*, *cry1* a *cry2* bola stanovovaná pomocou real time PCR [7]. Dáta boli štatisticky vyhodnotené pomocou regresnej analýzy a jednofaktorovej ANOVY s Tukey post hoc testom.

### Výsledky a diskusia

Expresia génov *per2* a *cry2* bola v tkanive kolorektálneho karcinómu signifikantne znížená oproti tkanivu príľahlého distálneho a proximálneho čreva. Expresia génu *cry1* nevykazovala signifikantné rozdiely medzi tkanivom nádoru a príľahlými úsekmi tkaniva. Po rozdelení kohorty pacientov podľa pohlavia sme evidovali medzi-pohlavné rozdiely v expresii hodinových génov. Rozdiely v expresii *per2* a *cry2*, ktoré sme pozorovali v celom súbore pacientov, boli prítomné len u mužských pacientov. Okrem toho sme identifikovali signifikantnú up-reguláciu expresie génu *per2* v oboch príľahlých tkanivách čreva u mužov v porovnaní so ženami.

Expresia miR-21-5p vykazovala signifikantnú up-reguláciu v nádorovom tkanive oproti obojmu príľahlým tkanivám. Pozorovali sme negatívnu koreláciu medzi expresiou *per2* a miR-21-5p v príľahom distálnom tkanive u pacientov s nádorom lokalizovaným v hrubom čreve avšak žiadna korelácia nebola pozorovaná v tkanive nádoru kolorektálneho karcinómu. Podobný trend v distálnom tkanive sme pozorovali aj v prípade korelácie expresie miR-21-5p a *cry2*.

Naše dáta potvrdzujú výsledky ďalších autorov, ktorí taktiež pozorovali zníženú expresiu *per2* a *cry2* v nádorovom tkanive oproti príľahlému zdravému tkanivu [8]. Podobne je popísaná aj up-regulácia miR-21 v kolorektálnom karcinóme [9]. Negatívna korelácia medzi *per2* a miR-21-5p značí regulačný vzťah medzi miR-21-5p a *per2*, ktorý môže byť fyziologický v histologicky zdravom tkanive, avšak v nádorovom tkanive už môže byť táto regulácia v dôsledkov zmenených procesov súvisiacich s karcinogenezou narušená. Na potvrdenie našich výsledkov sú však potrebné ďalšie funkčné analýzy vzťahov *per2* a miR-21-5p.

#### Záver

Výsledky našich analýz ukazujú zníženú expresiu *per2* a *cry2* v nádorovom tkanive a naopak zvýšenú expresiu miR-21-5p v kolorektálnom karcinóme. Negatívny korelačný vzťah bol pozorovaný na úrovni expresie *per2* a miR-21-5p v príľahom distálnom tkanive čreva pacientov s kolorektálnym karcinómom.

#### PodĎakovanie

Tento príspevok vznikol s podporou grantov: APVV-14-0318, VEGA 1/0499/15, APVV-16-0209, UK/137/2017.

#### Literatúra

- [1] Calin, G.A.; Croce, C.M. Nat. Rev. Cancer. **2006**, 6, 857-866.
- [2] Yang, J.; Ma, D.; Fesler, A.; Zhai, H.; Leamniramit, A.; Li, W.; Wu, S.; Ju, J. Oncotarget. **2016**, 8, 52403-52412.
- [3] Schernhammer, E. S.; Laden, F.; Speizer, F. E.; Willett, W. C.; Hunter, D. J.; Kawachi, I.; Colditz, G. A. J. Natl. Cancer Inst. **2001**, 93, 1563-1568.
- [4] Filipksi, E.; Lévi, F. Integr. Cancer Ther. **2009**, 8, 298-302.
- [5] Dibner, Ch.; Schibler, U.; Albrecht, U. Annu. Rev. Physiol. **2010**, 72, 517-549.
- [6] Matsuo, T.; Yamaguchi, S.; Mitsui, S.; Emi, A.; Shimoda, F.; Okamura, H. Science. **2003**, 302, 255-260.
- [7] Zeman, M.; Vician, M.; Monosíková, J.; Reis, R.; Herichová I. Mol Med Rep. **2008**, 1, 599-603.
- [8] Mazzoccoli, G.; Panza, A.; Valvano, M. R.; Palumbo, O.; Carella, M.; Paziienza, V.; Biscaglia, G.; Tavano, F.; Di Sebastiano, P.; Andriulli, A.; Piepoli, A. Chronobiol. Int. **2011**, 28, 841-851.
- [9] Slaby, O.; Svoboda, M.; Fabian, P.; Smerdova, T.; Knoflickova, D.; Bednarikova, M.; Nenutil, R.; Vyzula, R. Oncology. **2007**, 72, 397-402.

# MOLEKULÁRNE MECHANIZMY ROZVOJA MULTIDRUG REZISTENCIE A POTENCIÁLNE PROGNOSTICKÉ FAKTORY ODPOVEDE NA LIEČBU POUŽÍVANÚ PRI HEMATOONKOLOGICKÝCH OCHORENIACH

Luboš Janotka<sup>1,2</sup>, Lucia Messingerová<sup>1,2</sup>

<sup>1</sup>*Slovenská technická univerzita, Fakulta chemickej a potravinárskej technológie, Ústav biochémie a mikrobiológie, Radlinského 9, 812 37 Bratislava, Slovenská republika*

<sup>2</sup>*Slovenská akadémia vied, Ústav molekulárnej fyziológie a genetiky, Oddelenie transportných proteínov, Dúbravská cesta 9, 840 05 Bratislava, Slovenská republika*

*janotka.lubos@gmail.com*

## Úvod

Myelodysplastický syndróm predstavuje heterogénnu skupiny ochorení. K rozvoju MDS dochádza v dôsledku mutácie hematopoetickej kmeňovej bunky kostnej drene. Pri vysoko rizikovom MDS často nastáva progresia do akútnej myeloidnej leukémie a prognóza týchto pacientov je zlá<sup>1</sup>. V našej práci sme sa zamerali na dve liečivá zo skupiny hypometylačných látok – 5-azacytidín (AZA) a 5-aza-2'-deoxycytidín (DAC). Výrazným problémom pri liečbe MDS je rozvoj rezistencie. Časť pacientov je primárne rezistentná, u veľkej skupiny pacientov však dochádza aj napriek počiatočnej odpovedi k rozvoju sekundárnej rezistencie<sup>2</sup>. V laboratóriách na Ústave molekulárnej fyziológie a genetiky SAV bola pripravená sublinia SKM-1/AZA vykazujúca rezistenciu voči AZA<sup>3</sup>. Naším cieľom bolo zistiť cytotoxický efekt DAC na rezistentnú subliniu SKM-1/AZA. Medzi najčastejšie mechanizmy rezistencie patria aktívny bunkový eflux a poruchy mechanizmov apoptózy, preto sme sa v ďalšom zamerali na sledovanie expresie ABC transportérov a členov NF- $\kappa$ B signálnej dráhy<sup>4</sup>.

## Výsledky a diskusia

Najskôr sme v našej práci testom toxicity MTS určili toxický vplyv DAC na sledované bunkové línie. Po dobu 72h sme k bunkám každých 24 hodín bez výmeny média pridávali DAC v koncentráciách 0; 0,5; 1; 2 a 5  $\mu$ M. Podľa očakávaní, senzitívna línia vykazuje výrazný pokles viability. U rezistentnej sublinie sme so zvyšujúcim sa časom a koncentráciou pozorovali mierne zníženie viability buniek. Ďalej sme sledovali spôsob bunkovej smrti po 72h kultivácii s 0,5 a 1  $\mu$ M DAC. Pri senzitívnej línii sa opäť potvrdila citlivosť na toto liečivo. Podobné výsledky boli dosiahnuté aj v štúdií skúmajúcej vzorky primárnej AML<sup>5</sup>. Rezistentná sublinia v porovnaní s MTS testom vykazuje výraznejší pokles viability buniek v porovnaní s kontrolou. Podiel apoptotických buniek u rezistentných buniek je menej výrazný ako pri senzitívnej línii, ale tieto dáta by mohli nasvedčovať tomu, že tieto dve liečivá nevykazujú cross-rezistenciu. Podobný záver predpokladá aj Qin a kol., ktorý vo svojich štúdiách pozoroval bunkovú líniu rezistentnú voči AZA a zároveň senzitívnu voči DAC<sup>6,7</sup>. V inej štúdií bolo pozorovaných 14 pacientov rezistentných voči AZA, ktorí boli následne liečení DAC, pričom bola zaznamenaná klinicky signifikantná odpoveď<sup>8</sup>.

K inému záveru vo svojej práci prišli Imanishi a kol. Pripravili model AZA rezistentných bunkových sublinií, ktoré nevykazovali zníženú viabilitu ani pri kultivácii s 2  $\mu\text{M}$  DAC<sup>9</sup>.

Následne sme sa pomocou metódy RT-PCR zamerali na sledovanie zmien na molekulárnej úrovni. Konkrétne sme sledovali expresiu ABC transportérov, resp. členov NF- $\kappa$ B signálnej dráhy. Ako interná kontrola bol použitý  $\beta$ -aktín. Bunky boli kultivované 72h pri 0,5 a 1  $\mu\text{M}$  DAC. Pri senzitivnej bunkovej línii sme zaznamenali expresiu *BCRP* a *MRP1*, avšak nepozorovali sme expresiu *MDR1*. U rezistentnej sublinie sme naopak pozorovali iba expresiu *MDR1*. Mohlo by sa zdať, že práve P-gp (produkt expresie génu *MDR1*) bude zodpovedný za rezistenciu voči AZA, ale podľa štúdií Messingerovej a kol. a Imanashiho a kol. to tak nie je<sup>3,9</sup>. V senzitivnej línii sme pozorovali pokles expresie *NF- $\kappa$ B p50* (po 48 a 72 h), *RelB* (po 72 h) a *c-Rel* (po 48h - 0,5  $\mu\text{M}$  DAC a po 72h - 1  $\mu\text{M}$  DAC). Členovia NF- $\kappa$ B signálnej dráhy plnia v bunkách viacero úloh. Jednou z nich je regulácia expresie anti-apoptických proteínov<sup>10</sup>. Tieto zistenia teda korelujú s našimi výsledkami testov cytotoxicity. Na rozdiel od senzitivnej bunkovej línie u rezistentnej sublinie SKM-1/AZA sme pozorovali expresiu všetkých členov NF- $\kappa$ B signálnej dráhy. U všetkých génov pozorujeme nárast expresie po 24 h. Jediný gén, pri ktorom sme pozorovali pokles expresie bol *p50* (po 48 a 72h). Prítomnosť a nárast expresie členov NF- $\kappa$ B signálnej dráhy u SKM-1/AZA, by mohla vysvetliť zníženú citlivosť v porovnaní s SKM-1.

### Záver

V našej práci sme sledovali vplyv DAC na bunkovú líniu SKM-1 a jej rezistentnú subliniu SKM-1/AZA. Ako prvé sme stanovili cytotoxický vplyv DAC na dané bunkové línie. Zistili sme, že rezistentný variant SKM1/AZA vykazuje zníženú citlivosť na DAC v porovnaní s SKM-1, ale naše výsledky naznačujú, že dané dve liečivá nevykazujú cross-rezistenciu. Sledovali sme tiež zmeny na molekulárnej úrovni. Pozorovali sme expresiu ABC transportérov. Rezistentná sublinia na rozdiel od senzitivnej exprimovala *MDR1*, avšak expresia tohto génu nevysvetľuje zníženú citlivosť buniek. Ďalej sme sledovali expresiu členov NF- $\kappa$ B signálnej dráhy. U SKM-1/AZA sme zaznamenali na rozdiel od SKM-1 nárast expresie týchto génov. Avšak presné určenie mechanizmov rezistencie a odpovede na tieto liečivá si vyžiada ďalšie štúdium.

### Zoznam použitej literatúry

- [1] Raza, A.; Galili, N. *Nat. Rev. Cancer* **2012**, *12* (12), 849–859.
- [2] Derissen, E. J. B.; Beijnen, J. H.; Schellens, J. H. M. *Oncologist* **2013**, *18*, 619–624.
- [3] Messingerova, L.; Imrichova, D.; Kavcova, H.; Turakova, K.; Breier, A.; Sulova, Z. *Toxicol. In Vitro* **2015**, *29* (7), 1405–1415.
- [4] Housman, G.; Byler, S.; Heerboth, S.; Lapinska, K.; Longacre, M.; Snyder, N.; Sarkar, S. *Cancers (Basel)*. **2014**, *6* (3), 1769–1792.
- [5] Rosen, D. B.; Cordeiro, J. A.; Cohen, A.; Lacayo, N.; Hogge, D.; Hawtin, R. E.; Cesano, A. *Leuk. Res.* **2012**, *36* (7), 900–904.
- [6] Qin, T.; Castoro, R.; El Ahdab, S.; Jelinek, J.; Wang, X.; Si, J.; Shu, J.; He, R.; Zhang, N.; Chung, W.; Kantarjian, H. M.; Issa, J. P. J. *PLoS One* **2011**, *6* (8).
- [7] Qin, T.; Jelinek, J.; Si, J.; Shu, J.; Issa, J. P. J. *Blood* **2009**, *113* (3), 659–667.
- [8] Borthakur, G.; El Ahdab, S.; Ravandi, F.; Faderl, S.; Ferrajoli, A.; Newman, B.; Issa, J.-P.; Kantarjian, H. *Leuk. Lymphoma* **2008**, *49* (4), 690–695.
- [9] Imanishi, S.; Umezu, T.; Ohtsuki, K.; Kobayashi, C.; Ohyashiki, K.; Ohyashiki, J. H. *Biochem. Pharmacol.* **2014**, *89* (3), 361–369.
- [10] Gasparini, C.; Celeghini, C.; Monasta, L.; Zauli, G. *Cell. Mol. Life Sci.* **2014**, *71* (11), 2083–2102.

# Biotechnológia

## PRÍPRAVA PREKURZOROV ORGANICKEJ SYNTÉZY POMOCOU REKOMBINANTNÝCH BIOKATALYZÁTOROV

Katarína Grivalská, Zuzana Hegyi, Martin Rebroš

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

[kata.grivalska@gmail.com](mailto:kata.grivalska@gmail.com), [martin.rebros@stuba.sk](mailto:martin.rebros@stuba.sk)

Chirálné epoxidy a dioly, ktoré sa môžu použiť na výrobu opticky aktívnych chirálnych zlúčenín, sú dôležitými prekurzormi v modernej organickej chémii a farmácii. Hlavnou výzvou na vytvorenie opticky aktívnych chirálnych zlúčenín je nájsť vhodné katalyzátory, ktoré katalyzujú reakcie s vysokými výťažkami a vysokou stereo- a regio-selektivitou.

Katalytickú funkciu môže vykonávať buď jednoduchá, alebo zložená bielkovina. Enzýmy rovnako ako umelé katalyzátory používané v chémii, urýchľujú reakcie bez toho, aby pritom ovplyvnili rovnovážne zloženie zmesi, lebo zvyšujú rýchlosť reakcie obidvoma smermi.

V poslednom čase sa dostali do popredia záujmu mikrobiálne epoxidové hydrolázy, ktoré sa využívajú ako biokatalyzátory pri produkcii čistých enantiomérov z racemických epoxidov. Epoxid hydroláza je kofaktorovo nezávislý enzým, relatívne stabilný a nachádzajúci sa v širokom spektre organizmov od baktérií až po cicavce. Cis epoxidjantaran hydroláza (EH) sa využíva na prípravu L(+)- kyseliny vínnej, ktorá je používaná ako dôležitý medziprodukt na výrobu potravinárskych prísad a rôznych farmaceutických prípravkov. V porovnaní s natívnou produkciou EH je produkcia EH pomocou rekombinantných technológií výhodnejšia, predovšetkým z dôvodu väčších výťažkov ako aj z dôvodu jednoduchšej, rýchlejšej a lacnejšej manipulácie.

Táto práca bola zameraná na optimalizáciu produkcie rekombinantnej EH v BL21 (DE3) v rôznych médiách, sledovanie vplyvu teploty na produkciu rozpustnej formy EH. Gén epoxid hydrolázy z *Rhodococcus opacus* bol naklonovaný do plazmidu pET28b a následne bol exprimovaný v *E.coli* BL21 (DE3).

Pri produkcii rekombinantných proteínov v *E. coli* môže byť proteín produkovaný buď do cytosolu, alebo do inklúzných teliesok. Tvorba inklúzných teliesok môže byť zásadne ovplyvnená rýchlosťou nárastu biomasy, a teda zložením média, alebo aj teplotou kultivácie. V tejto práci bola sledovaná produkcia EH v médiách s rozdielnym zdrojom uhlíka, pri rôznych teplotách. Vzhľadom na to, že sa počas experimentov ukázalo, že EH je produkovaná majoritne do inklúzných teliesok, bolo následne potrebné EH z inklúzných teliesok solubilizovať a stanoviť jej aktivitu pomocou HPLC.

Na solubilizáciu rekombinantnej EH z inklúzných teliesok bola použitá 8 M močovina. Cieľom práce bolo získať rozpustný proteín s biologickou aktivitou, preto bolo potrebné previesť enzým EH z denaturačných podmienok 8 M močoviny do roztoku bez prídavku denaturačného činidla. Postupným znižovaním koncentrácie močoviny však došlo k precipitácii majoritného množstva EH, v dôsledku čoho bola izolácia aktívneho proteínu neúspešná. Na získanie aktívnej a rozpustnej formy proteínu bolo potrebné geneticky modifikovať gén epoxid hydrolázy z *Rhodococcus opacus* a následne ho opäť exprimovať v *E.coli* BL21 (DE3).

### **PodĎakovanie**

Táto záverečná práca vznikla v rámci projektu: " Dobudovanie infraštruktúry pre moderný výskum civilizačných ochorení", kód ITMS 26230120006.

### **Literatúra**

- [1] Liu, Z.; Li, Y.; Xu, Y.; Ping, L.; Zheng, Y.: Cloning, sequencing, and expression of a novel epoxide hydrolase gene from *Rhodococcus opacus* in *Escherichia coli* and characterization of enzyme, *Appl Microbiol Biotechnol* , **2007**, 74, 99-106.
- [2] Vodrážka, Z.: *Biochemie 1*, Academia, **1992**, ISBN 80-200-9439-4.
- [3] Weijers, C.A.G.M.; de Bont, J.A.M.: Epoxide hydrolases from yeasts and other sources: versatile tools in biocatalysis, *Journal of Molecular Catalysis B: Enzymatic*, **1999**, 6 (3), 199-214.



## EFFECT OF SOME *LACTOBACILLUS* SP. ON GLUTEN COMPOSITION IN THE RYE-WHEAT SOURDOUGH

Kvetoslava Romanová, Dana Urminská

Slovak University of Agriculture, Faculty of Biotechnology and Food Sciences, Department of  
Biochemistry and Biotechnology, Tr. A. Hlinku 2, 949 76 Nitra, Slovakia

zkacmarova@uniag.sk

### Introduction

Sourdough fermentation is a traditional biotechnological bread-making process. Sourdough is a mixture of flour and water spontaneously fermented by presented microflora, which is composed of mainly lactic acid bacteria (LAB) and yeasts. LAB are primarily involved in the development of characteristic sensory properties, increase a shelf-life of final product and acid production in it. *Lactobacillus* is the most common and adapted genus of LAB's group in sourdough [1].

Lactobacilli are fermentative bacteria metabolizing hexose sugars into different compounds, mainly lactic acid. Positive effect of bacterial metabolic activity is also associated with hydrolysis of proteins, especially prolamins. During sourdough fermentation, microbial acidification affects disruption of gluten disulfide bonds, thus, enhances its solubility [2]. Cereal prolamins such as wheat gliadins, rye secalins and barley hordeins are alcohol-soluble, proline-rich proteins causing problems for coeliac patients, because of their resistency to complete digestion by pancreatic and brush border proteases. Degradation of prolamins by lactobacilli may lead to reduction of their immunogenicity [3]. Acidification is substantial for activation of endogenous cereal proteases, which cleave cereal proteins into smaller peptide fragments. Intracellular specific peptidases produced by some *Lactobacillus* strains convert peptides into the di- and tri-peptides or free amino acids [4]. The exploitation of *Lactobacillus* strains selected according the prolyl-specific activity with combination of a fungal proteases may lead to elimination of celiac active sequences of cereal prolamins during sourdough fermentation and bread-making process [5].

The aims of study were to determine the ability of lactobacilli to acidify sourdoughs fermented by starter culture of selected *Lactobacillus* strains in combination with fungal proteases by measurement of pH and total titrable acidity. We also investigated changes in gliadin concentration in rye-wheat sourdoughs after lactic acid fermentation.

### Materials and methods

Two types of sourdoughs were prepared from commercially available rye-wheat flour mixture (ratio 8 : 2 (wt/wt), respectively) and tap water in ratio 1 : 2,5 (wt/v). The first control type of sourdough consisted of the flour mixture and tap water, the second experimental sourdough was prepared with addition of a starter culture (*Lactobacillus plantarum* CCM 3627, *L. plantarum* CCM 3626, *L. fermentum* CCM 7192 and *L. zymae* CCM 7241) containing a cell concentration of each *Lactobacillus* strains ca.  $10^8$  CFU / ml of tap water in combination with fungal enzyme complex Flavourzyme® as source of proteases.

Sourdoughs were fermented 24 hours at 37 °C. Measurement of pH and total titrable acidity (TTA) were performed every 4 hours of fermentation in fresh samples. The values of pH were determined by a pH-meter. Total titrable acidity (TTA) was measured on 5 g of sourdough samples homogenized with 45 ml of distilled water for 2 minutes and expressed in amount (ml) of 0.1 N

NaOH to achieve pH 8.3 using phenolphthalein. The ability of lactobacilli starter culture with combination of proteases to hydrolyse prolamins was detected by polyclonal and monoclonal antibodies. To determine the composition of proteins, SDS-soluble proteins from sourdoughs were analyzed by SDS-PAGE and Western blotting. The concentration of gluten was determined by R5 antibody-based sandwich and competitive ELISA in lyophilized samples.

### Results and discussion

The initial pH of control sourdough was 6.5 and decreased to value 4.1 after 24 hours fermentation. Experimental sourdough was characterized by initial and final pH value 6.2 and 3.6, respectively. Ability of acidification of cereal substrates by lactobacilli has been achieved in the similar fermentation experiments [6, 7]. Relatively high differences in terms of TTA were observed between sourdough samples. After fermentation, TTA values increased from 0.05 % and 0.3 % of lactic acid to 0.7 % and 1.9 % in control and experimental sourdoughs, respectively. The experimental sourdoughs had a lower pH and a higher TTA values, in comparison with control one.

Changes in protein patterns were observed and confirmed on SDS-PAGE gels. Western blot analysis showed complete loss of protein immunogenicity in fermented sourdough compared to the control sample. Degradation of gluten proteins was also demonstrated by ELISA tests, which showed a significant decrease in gluten concentration, but not their complete removal. Initial gluten concentration in time 0 hours was 132 g per kg of lyophilized sourdough. The final concentrations of gluten in control and experimental samples after 24 hours were 124 g / kg and 4 g / kg, respectively. There was a 95% decrease in gluten concentration in experimental sourdough during fermentation. In recent years, there have been several successful attempts to reduce the concentration of gluten during sourdough-making [8].

### Conclusion

Selected strains of *Lactobacillus* are metabolically, especially proteolytically active in cereal substrate and might, in combination with fungal proteases, reduce gluten immunogenic compounds during sourdough fermentation. The obtained results will be completed by amino acid analysis and detection of organic acids in sourdoughs.

### Acknowledgement

This work was supported by project KEGA 020SPU-4/2016.

### References

- [1] Moroni, A. V.; Dal Bello, F.; Arendt, E. K. *Food Microbiol.* **2009**, *26*, 676-684.
- [2] Chavan R. S.; Chavan S. R. *Compr. Rev. Food Sci. Food Saf.* **2011**, *10*, 169-182.
- [3] Caputo, I.; Lepretti, M.; Martucciello, S.; Esposito, C. *Enzyme Res.* **2010**, 1-9.
- [4] Gänzle M. G. *Food Microbiol.* **2014**, *37*, 2-10.
- [5] Nionelli, L.; Rizzello, C. G. *Foods.* **2016**, *5*, 1-14.
- [6] Kocková, M.; Gereková, P.; Petuláková, Z.; Hybenová, E.; Šturdik, E.; Valík, L. *Acta Chim. Slovaca.* **2011**, *4*, 78-87.
- [7] Thiele, C.; Grassl, S.; Gänzle, M. J. *Agric. Food Chem.* **2004**, *52*, 1307-1314.
- [8] Rizzello, C. G.; De Angelis, M.; Di Cagno, R.; Camarca, A.; Silano, M. Losito, I.; De Vincenzi, M.; De Bari, M. D.; Palmisano, F.; Maurano, F.; Gianfrani, C.; Gobbetti, M. *Appl. Environ. Microbiol.* **2007**, *73*, 4499-4507.

## Nové trendy v redoxnej biokatalýze

Lenka Hudecová, Kristína Markošová, Martin Rebroš

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

hudecova.lenuska @ gmail.com, martin.rebros@stuba.sk

Oxidoredukčné enzýmy predstavujú najvýznamnejšiu triedu enzýmov, ktorá zohráva kľúčovú rolu v redoxnej biokatalýze. Väčšina z nich pre svoju činnosť vyžaduje prítomnosť nikotínamidových koenzýmov. Nevýhodou ich použitia je vysoká cena, ktorá častokrát presahuje celkové výrobné náklady. V dôsledku toho, sa pre rozsiahlejšie aplikácie v priemyselnej oblasti hľadajú efektívne riešenia ich náhrady. Z hľadiska účinnosti, vysokej selektivity a ceny túto možnosť predstavujú enzymatické metódy, napríklad za použitia enzýmu formátdehydrogenáza (FDH)<sup>1</sup>. Formátdehydrogenáza je intracelulárny redoxný enzým, ktorý katalyzuje oxidáciu mravčanu na CO<sub>2</sub> za súbežnej redukcie nikotínamidadeníninukleotidu NAD<sup>+</sup> na NADH. Reakcia ponúka viacero výhod, ktoré ju predurčujú k často využívaným a výhodným spôsobom regenerácie kofaktorov<sup>2</sup>. V súčasnosti sa novým trendom stáva využitie syntetických kofaktorov, ktoré predstavujú ekonomicky výhodnú alternatívu prírodných kofaktorov<sup>3</sup>.

V rámci experimentálnej časti práce bola rekombinantná FDH produkovaná expresným systémom baktérie *Escherichia coli*. Bunky boli mechanicky dezintegrované pomocou kontinuálneho vysokotlakového dizruptora. Purifikácia enzýmu z hrubého enzýmového preparátu bola uskutočnená pomocou afinitnej chromatografie FPLC. Následne boli frakcie s purifikovaným enzýmom odsolené. Práca bola zameraná na testovanie afinity rekombinantného enzýmu FDH a komerčného preparátu FDH z *Candida boidinii* voči oxidovaným formám prírodných nikotínamidových, a 5 syntetickým kofaktorom pomocou UV VIS spektrofotometra. Zároveň bola skúmaná inhibícia použitých rozpúšťadiel. Prítomnosť enzýmu v jednotlivých vzorkách bola potvrdená pomocou elektroforézy v polyakrylamidovom géli. V práci bol skúmaný efekt pH na aktivitu purifikovaného enzýmu.

Výsledkom práce bola úspešná expresia rekombinantného proteínu FDH a optimalizácia kultivačnej teploty. Úspešne bola uskutočnená izolácia a purifikácia FDH. Elektroforetickým stanovením bola potvrdená produkcia žiadaného enzýmu vo vysokých koncentráciách. Rekombinantný enzým FDH preukázal afinitu voči NAD<sup>+</sup>. V závere práce bola stanovená optimálna hodnota pH pre FDH.

### PodĎakovanie

Táto práca vznikla vďaka podpore v rámci projektu: „Dobudovanie infraštruktúry pre moderný výskum civilizačných ochorení“, kód ITMS 26230120006.

### Literatúra

- [1] Liua, W.; Wang P. *Biotechnology Advances* **2007**, 25, 369–384
- [2] Tishkov, I. V.; Popov, O. V. *Biomolecular Engineering* **2006**, 23, 89–110
- [3] Paul, E. C.; Hollmann, F. *Applied Microbiology and Biotechnology* **2016**, 100, 4773–4778

## VYUŽITIE KETOREDUKTÁZ V BOKATALÝZE

Denisa Forraiová, Tatiana Petrovičová, Martin Rebroš

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

[denisa.forraiova@gmail.com](mailto:denisa.forraiova@gmail.com), [martin.rebros@stuba.sk](mailto:martin.rebros@stuba.sk)

Karbonylové reductázy, nazývané aj ketoreductázy, patria do aldo-ketoreductázovej nadrodiny, čo je skupina štruktúrne podobných proteínov, ktoré katalyzujú redoxné transformácie v biosyntéze, intermediárnom metabolizme a detoxikácii. Tieto proteíny môžeme nájsť v rastlinách, ale aj u organizmov siahajúcich od kvasiniek až po človeka. Ketoreductázy ponúkajú značné výhody ako katalyzátory pre stereoselektívnu redukciu ketónov. Ich základná reakcia nevyžaduje žiadne špeciálne podmienky (20-45°C, atmosférický tlak) a tieto enzýmy sú schopné katalyzovať syntézu buď *R*- alebo *S*-alkoholov z východiskového ketónu. V dôsledku toho sú enzymatické redukcie ketónov dôležitým chemickým nástrojom pri príprave prekursorov a intermediátov najmä vo farmaceutickom priemysle.

Ketoreductázy na katalýzu potrebujú kofaktory, najčastejšie NAD(P)H, ale kvôli ich vysokej cene je nevyhnutná ich regenerácia, aby bol proces výnosný. Pre priemyselné účely sú ketoreductázy zlúčené do dvoch enzymatických systémov s enzýmami na regeneráciu kofaktorov. Jedným z týchto enzýmov je glukózadehydrogenáza, ktorá katalyzuje oxidáciu  $\beta$ -D-glukózy na  $\beta$ -D-glukóno-1,5-laktón a simultánne sa redukuje kofaktor NAD(P)<sup>+</sup> na NAD(P)H. Túto redukovanú formu NAD(P)H môže opätovne využiť ketoreductáza, ktorá ho spätne oxiduje na NAD(P)<sup>+</sup> a tým sa vytvára systém vzájomnej regenerácie kofaktorov.

Cieľom tejto práce bolo zhodnotiť vlastnosti enzýmov ketoreductáza a glukózadehydrogenáza. Použitý bol bakteriálny kmeň *Escherichia coli* BL21(DE3), ktorý obsahoval plazmid pET 28b. Tento plazmid obsahoval gén pre glukózadehydrogenázu (GDH) alebo ketoreductázu (KRED), ktorý bol pod kontrolou T7 promótoru indukovaného pomocou IPTG. Enzýmy boli purifikované metódou afinitnej chromatografie a následne použité v experimentoch. V prípade ketoreductázy bola sledovaná jej substrátová špecificita a vplyv rôznych prídavkov rozpúšťadla dimetyl sulfoxidu na špecifickú aktivitu. Ďalej bola sledovaná stabilita obidvoch enzýmov pri rôznych podmienkach uskladnenia a taktiež boli uskutočnené experimenty, v ktorých bol využitý aj systém na regeneráciu kofaktora, kedy sme sledovali afinitu enzýmov k rôznym kofaktorom.

### Podakovanie

Táto práca vznikla vďaka podpore v rámci projektu: „Dobudovanie infraštruktúry pre moderný výskum civilizačných ochorení“, kód ITM 26230120006.

### Literatúra

- [1] Barski, O. A.; Tipparaju, S. M.; Bhatnagar, A. *Drug Metab. Rev.* **2008**, 40 (4), 553-624.
- [2] Moody, T. S.; Rozzell, J. D. *Organic Synthesis Using Biocatalysis* **2016**, ISBN 978-0-12-411518-7, 149-185.

- [3] Pongtharangkul, T.; Chuekitkumchorn, P.; Suwanampa, N.; Payongsri, P.; Honda, K.; Panbangred, W. *AMB Express* **2015**, 5:68.
- [4] Sührer, I.; Haslbeck, M.; Castiglione, K. *Process Biochem* **2014**, 49 (9), 1527-1532.

# ANTIBIOFILMOVÉ VLASTNOSTI BIOLOGICKY AKTIVNÍCH LÁTEK V KOMBINACI S NETERMÁLNÍM PLAZMATEM

**Bc. Eliška Sembolová, Ing. Eva Vaňková, Ph.D., Ing. Martina  
Paldrychová**

*Vysoká škola chemicko-technologická v Praze, Technická 5, 166 28 Praha 6*

*semboloe@vscht.cz*

## Úvod

Biofilmy *Pseudomonas* spp. jsou strůjci řady komplikací zahrnujících pooperační infekce, průběh cystické fibrózy, infekce žlučových cest, zubní kazy a další. Veliké riziko vzniká především v průběhu infekcí, způsobených touto bakterií, při nichž se dostávají metabolické produkty dále do těla pacienta. V tomto případě se mohou biofilmy tvořit také na různých typech implantátů, např. kloubních či zubních náhradách[1][2].

Tato práce je zaměřena na sledování aditivního účinku netermálního plazmatu a biologicky aktivních látek na vybrané kmeny bakterie *P. aeruginosa*. Ke vzniku biofilmu této bakterie byly jako nosiče použity kruhové disky vyrobené z  $\alpha\beta$  titanové slitiny Ti6Al4V, simulující často používaný materiál kloubních náhrad.

## Experimentální část

Pro sledování aditivního účinku byly vybrány takové expoziční časy působení netermálního plazmatu a koncentrace biologicky aktivní látky, které odpovídaly 50% inhibici buněk biofilmu. Antibiofilmové účinky netermálního plazmatu, biologicky aktivní látky, či jejich kombinace byly testovány na předem narostlém biofilmu *Pseudomonas* spp. na Ti6Al4V žetoněch.

Výsledky byly interpretovány na základě stanovení metabolické aktivity buněk biofilmu pomocí MTT, stanovení celkového množství biomasy biofilmu barvením KV a fluorescenční mikroskopii.

## Výsledky a diskuse

Nejlepšího výsledku bylo dosaženo v případě *P. aeruginosa* ATCC 15442, u které bylo dosaženo poklesu metabolické aktivity buněk biofilmu při působení 40 mg/l chitosanu na 55 % a při působení 15 minut netermálního plazmatu na 57 %, kombinací těchto hodnot antibiofilmových agens došlo k poklesu metabolické aktivity buněk biofilmu na 2 %.

## Závěr

Kombinací antibiofilmových agens bylo dosaženo posílení aditivního účinku u všech vybraných kmenů *Pseudomonas* spp. Dle našich výsledků je zřejmé, že netermální plazma lze brát jako plnohodnotnou alternativu či prostředek posilující účinek antibiofilmových agens.

**Literatura**

- [1] Sovak, G.; Weiss, A.; Gotman, J. Bone Joint Surg. Br. **2000**, 82(2), 290-296  
[2] Costerton, J. W.; Stewart, P. S.; Greenberg, Science **1999**, 284, 1318-1322

## INHIBICE TVORBY BIOFILMU PODMÍNĚNĚ PATOGENNÍCH MIKROORGANISMŮ

Petra Kašparová, Eva Vaňková, Olga Mat'átková

*Ústav biotechnologie*

*Fakulta potravinářské a biochemické technologie*

*Vysoká škola chemicko-technologická v Praze, Technická 3, Praha 6 – Dejvice*

*kasparop@vscht.cz*

### Úvod

Biofilm je společenství mikroorganismů pevně přichycených k pevnému povrchu a sobě navzájem pomocí extracelulární matrix [1]. Tato hmota je bohatá na řadu makromolekulárních látek, mezi nimiž převládají především sacharidy nebo extracelulární DNA a proteiny [2]. Schopnost různých mikroorganismů vytvářet biofilm a nadprodukovat tyto extracelulární polymerní látky je jedním z faktorů vysoké odolnosti těchto buněk k vlivům prostředí a zvýšené rezistenci k řadě komerčně využívaných antibiotik a biocidů [3,4]. Mezi tyto rezistentní mikroorganismy patří nejružnější podmíněné patogeny z řad bakterií i kvasinek. Mezi nejznámější patří methicillin- a oxacillin-rezistentní *Staphylococcus aureus*, vankomycin-rezistentní enterokoky, multi-rezistentní *Pseudomonas aeruginosa* nebo některé rezistentní kmeny *Candida albicans* [5,6]. Chronické infekce způsobené kolonizací nejružnějších medicínských implantátů těmito rezistentními druhy mikroorganismů představují významný problém současné medicíny. Léčba těchto infekcí se stala značnou terapeutickou výzvou a je vysoká snaha o hledání nových látek, které by byly účinné jak v prevenci adheze buněk tak i vhodné pro eradikaci již vzniklých biofilmů [1].

### Experimentální část

Byla sledována tvorba biofilmu *Staphylococcus aureus* DBM 3178, *Staphylococcus epidermidis* DBM 3179 a *Enterococcus faecalis* DBM 3075. Jako růstové médium byl použit Tryptone Soya Broth. Kultivace biofilmu probíhala v 96jamkových mikrotitračních destičkách po dobu 24 h při 37 °C a 150 RPM.

Vliv chitosanu, pterostilbenu, erythromycinu a tetracyklinu na tvorbu biofilmu byl sledován spektrofotometricky pomocí tří kolorimetrických metod. Byla sledována metabolická aktivita buněk biofilmu pomocí enzymatické přeměny žluté soli MTT (3-(4,5-dimethylthiazol-2-yl)-2,5-difényltetrazolium bromid) na fialovo-modrý formazan [7]. Dále byl stanoven obsah kyselých mukopolysacharidů v extracelulární matrix biofilmu pomocí 1% roztoku alcianové modři v 1% kyselině octové [8,9]. Celkový obsah biomasy biofilmu byl stanoven pomocí obarvení 0,1% roztokem krystalové violeti ve vodě [10].

### Výsledky

Tvorba biofilmu obou druhů stafylokoků byla nejvíce inhibována chitosanem v koncentraci 200 mg/l. Tato koncentrace způsobila snížení metabolické aktivity buněk *S. aureus* o 70 % a *S. epidermidis* o 97 %. Stejná koncentrace způsobila snížení celkového obsahu biomasy biofilmu *S. epidermidis* o 50 %. Pterostilben i tetracyklin měly značně stimulační účinek na tvorbu celkové



biomasy biofilmu obou stafylokoků. Erythromycin byl pouze mírně účinný proti *S. aureus* (400 mg/l způsobilo 30% inhibici tvorby biofilmu) a měl značně stimulační efekt na biofilm *E. faecalis*. Bylo zaznamenáno 80% snížení metabolické aktivity buněk biofilmu i celkového obsahu biomasy biofilmu *E. faecalis* při použití chitosanu (20 mg/l) nebo tetracyklinu (10 mg/l).

### Závěr

Chitosan byl účinný proti všem sledovaným druhům bakterií. Významné inhibice metabolické aktivity buněk bylo dosaženo i při použití pterostilbenu a tetracyklinu, ale jejich budoucí použití limituje indukční efekt tvorbu celkové biomasy biofilmu. Erythromycin (použitý jako pozitivní kontrola) byl podstatně méně účinný než ostatní sledované látky.

### Literatura

- [1] Costerton, J. W.; Stewart, P. S.; Greenberg, E. P. *Science* **1999** 284 (5418), 1318-1322.
- [2] Mah, T. F. C.; O'Toole, G. A. *Trends Microbiol.* **2001** 9 (1), 34-39.
- [3] Branda, S. S.; Chu, F.; Kearns, D. B.; Losick, R.; Kolter, R. *Mol. Microbiol.* **2006** 59 (4), 1229-1238.
- [4] Flemming, H.; Wingender, J. *Nature* **2010** 8, 623-633.
- [5] Bonhomme, J.; d'Enfert, C. *Curr. Opin. Microbiol.* **2013** 16 (4), 398-403.
- [6] Ishak, S. F.; Ghazali, A. R.; Zin, N. M.; Basri, D. F. *Am. J. Infect. Dis.* **2016** 12 (1), 1-10.
- [7] Riss, T. L.; Moravec, R. A.; Niles, A. L.; Duellman, S.; Benink, H. A.; Worzella, T. J.; Minor, L. *Cell Viability Assays*. 2013, from <https://www.ncbi.nlm.nih.gov/books/NBK144065/>.
- [8] Knudsen, G.; Sorum, H.; Press, C. M.; Olafsen, J. A. J. *Fish Dis.* **1999** 22, 409-418.
- [9] Semedo, M. C.; Karmali, A.; Fonseca, L. *Biotechnol. Prog.* **2015** 31 (6), 1526-1535.
- [10] Sabaeifard, P.; Abdi-Ali, A.; Soudi, M. R.; Dinarvand, R. *J. Microbiol. Meth.* **2014** 105, 134-140.

## KATALYTICKÁ AKTIVITA HEXÓZAMINIDÁZ

**Ema Pokorná, Helena Hronská**

*Ústav biotechnológie, Fakulta chemickej a potravinárskej technológie, STU,  
Radlinského 9, 812 37 Bratislava*

*ema.pokorna@gmail.com*

Hexózaminidázy sú enzýmy patriace do početnej skupiny glykozidových hydroláz. Nachádzajú sa prakticky vo všetkých živých organizmoch, pretože ich substráty – glykozidy – sú kľúčovými molekulami v rozmanitých biologických procesoch nevyhnutných pre život (sú nevyhnutnou súčasťou hormónov, alkaloidov, flavonoidov, sladidiel, antibiotík a mnohých ďalších zlúčenín).

Hexózaminidázy za normálnych okolností katalyzujú hydrolýzu glykozidovej väzby, avšak pri vhodných podmienkach sú schopné katalyzovať aj vytvorenie nových glykozidových väzieb, a to pomocou transglykozylácie alebo reverznej hydrolýzy. Takýmto spôsobom môžu byť efektívne pripravované glykozidy na potravinárske, kozmetické či farmaceutické účely. Veľkou výhodou hexózaminidáz je ich široká substrátová špecificita, dostupnosť a tiež schopnosť využívať oveľa lacnejšie substráty v porovnaní s ostatnými glykozidázami a glykozyltransferázami (**Slámová a kol., 2010**). Najväčší biosyntetický potenciál bol doteraz objavený u hexózaminidáz produkovaných vláknitými hubami (**Fialová a kol., 2004**).

Cieľom tejto práce bolo testovanie a porovnanie aktivity hexózaminidáz izolovaných z rozličných kmeňov vláknitých húb a ich špecificity ku rôznym substrátom. Po niekoľkodňovej kultivácii vybraných kmeňov vláknitých húb boli extracelulárne produkované hexózaminidázy purifikované pomocou FPLC a po vhodnom zakoncentrovaní použité na sledovanie enzymovej aktivity a substrátovej špecificity v laboratórnych podmienkach.

### Literatúra

[1] Slámová, K.; Bojarová, P.; Petrásková, L.; Křen, V.: What's in a name...?. *Biotechnology Advances*. **2010**, 28, 682-693.

[2] Fialová, P.; Weignerová, L.; Raulvolfova, J.; Příkrylová, V.; Pišvejcová, A.; Ettrich, R.; Kuzma, M.; Sedmera, P.; Křen, V.: Hydrolytic and transglycosylation reactions of N-acetyl modified substrates catalysed by  $\beta$ -N-acetylhexosaminidases. *Tetrahedron*. **2004**, 60, 693-701.

## ŠTÚDIUM SUBSTRÁTOVEJ ŠPECIFICITY REKOMBINANTNÝCH KETOREDUKTÁZ

**Dominika Gyuranová, Tatiana Petrovičová, Martin Rebroš**

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

[dominikagyuranova@gmail.com](mailto:dominikagyuranova@gmail.com), [martin.rebros@stuba.sk](mailto:martin.rebros@stuba.sk)

Ketoreduktázy (KREDs) sa zaraďujú medzi NAD(P)-závislé oxidoredukčné enzýmy, ktoré katalyzujú selektívnu redukciu širokej škály ketónov. Produktom týchto reakcií sú chirálne alkoholy, ktoré sa v súčasnosti využívajú ako prekurzory biologicky aktívnych látok a ich produkcia je zaujímavá najmä pre farmaceutický priemysel. Keďže pri výrobe liečiv sa vyžaduje vysoká čistota finálnych produktov, je potrebné syntetizovať chirálne prekurzory vo vysokom enantiomérom nadbytku (ee), a práve preto ponúka biotechnologická príprava týchto zlúčenín značnú výhodu v porovnaní s ich chemickou syntézou. KREDs sa vyznačujú vysokou regioselektivitou a enantioselektivitou – enantioméry prebytok (ee) dosahuje až 100 %.

Gény KREDs boli už identifikované vo viacerých druhoch mikroorganizmov, v prokaryotických aj eukaryotických bunkách. Avšak, z hľadiska biokatalýzy predstavuje použitie intaktných buniek riziko zníženia výťažku a ee v porovnaní s čistými enzýmovými preparátmi. Je to zapríčinené prítomnosťou iných enzýmov, ktoré spotrebúvajú kofaktor. Preto je výhodnejšie gény izolovať a klonovať ich do vhodných vektorov.

Pri hľadaní vhodného biokatalyzátora je často rozhodujúca cena. V prípade využitia KREDs sa na cene podpisuje najmä použitie kofaktora NADPH, ktorého cena je relatívne vysoká a vo veľkovýrobe predstavuje problém. Aj preto sú v súčasnosti mnohé štúdie zamerané na regeneráciu kofaktorov. Tento proces je založený na spriahnutí skúmanej reakcie, v ktorej dochádza k spotrebe požadovanej formy kofaktora, s inou reakciou, ktorá kofaktor obnovuje na jeho „pôvodnú“ formu. Z tohto hľadiska je zaujímavý enzým glukózadehydrogenáza (GDH), ktorá sa tiež zaraďuje medzi NAD(P)-závislé oxidoreduktázy. GDH oxiduje lacný substrát glukózu na glukono- $\delta$ -laktón, pričom spotrebúva oxidovanú formu koenzýmu (NADP<sup>+</sup>) a generuje redukovanú (NADPH), ktorú KREDs vyžadujú.

V tejto práci bola preskúmaná expresia génov KREDs a GDH v rekombinantných bunkách *Escherichia coli* a aktivita ich produktov vo forme intaktných buniek, hrubých enzýmových preparátov a purifikovaných enzýmov voči vybraným modelovým substrátom. Purifikované

enzýmy vykazovali najvyššiu aktivitu, a preto bola v ďalšom kroku optimalizovaná ich purifikácia pomocou afinitnej chromatografie. Čisté enzýmové preparáty boli použité na biotransformácie širokej škály substrátov –  $\beta$ -ketoesterov, acyklických, cyklických a aromatických ketónov. Následne bola vykonaná optimalizácia biotransformácií s regeneráciou kofaktora so substrátmi, voči ktorým vykazovala KRED najvyššiu afinitu.

**PodĎakovanie:**

Táto práca vznikla vďaka podpore v rámci projektu: „Dobudovanie infraštruktúry pre moderný výskum civilizačných ochorení“, kód ITM 26230120006.

**Literatúra:**

- [1] Goldberg, S.; Guo, Z.; Chen, S.; Goshwami, A.; Patel, R. N. *Enzyme and Microbial Technology* **2008**, 43, 544 – 549.
- [2] Hanson, R. L.; Goldberg, S.; Goshwami, A.; Tully T. P.; Patel, R. N. *Advanced Synthesis and Catalysis* **2005**, 347, 1073 – 1080.
- [3] Xu, Z.; Jing, K.; Cen, P. *Journal of Industrial Microbiology and Biotechnology* **2006**, 34, 83 – 90.
- [4] Zhu, D.; Mukherjee, Ch.; Rozzell, J. D.; Kambourakis, S.; Hua, L. *Tetrahedron* **2005**, 62, 901 – 905.

## 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 majú často neobjasnený význam pre ich producenta. Existujú však organizmy, ktorým pomáhajú zabezpečiť prosperitu v prostredí, a to inhibíciou konkurenčných mikroorganizmov. Sekundárne metabolity majú rozmanitú chemickú štruktúru, veľkými skupinami sú neribozomálne peptidy, polyketidy a terpény. *Trichoderma* sp. (teleomorfa *Hypocrea* sp.) je vláknitá huba obývajúca rôzne ekosystémy. Produkcia sekundárnych metabolitov je bližšie preskúmaná len u druhov s osekvenovaným genómom, *Trichoderma reesii*, *Trichoderma virens* a *Trichoderma atrovirens* (Kubicek et al., 2011). Hnedý mutant *Trichoderma viride* produkuje červenohnedý pigment do stuženého živného média. Pigment, definovaný ako metabolit antrachinónovej povahy, metabolit, radený medzi polyketidy.

Táto práca sa zaoberala sekundárnym metabolizmom hnedého mutantu *Trichoderma viride* CCM F-742. Izolovali sme sumu metabolitov po kultivácii na stuženom živnom médiu. Následne sme určovali prípadnú antimikrobiálnu aktivitu sekundárnych metabolitov hnedého mutantu voči vybraným modelovým G<sup>+</sup> (*Staphylococcus aureus*, *Staphylococcus epidermidis*) a G<sup>-</sup> (*Escherichia coli*, *Proteus vulgaris*, *Enterobacter cloacae*) baktériám, kvasinkám (*Candida albicans*, *Candida parapsilosis*, *Saccharomyces cerevisiae*) a fytopatogénnym vláknitým hubám (*Alternaria alternata*, *Fusarium culmorum*, *Botrytis cinerea*). Vykonali sme taktiež izoláciu metabolitov z rodičovského kmeňa *Trichoderma viride* CCM F-534 a aktivitu sme porovnali. Sumy metabolitov z celej kultivácie pri oboch druhoch boli podrobené preparatívnej TLC, pri ktorej sme metabolity rozdelili, porovnali a vyzisolovali frakcie s rôznou hodnotou R<sub>f</sub>. Opäť sme testovali antimikrobiálnu aktivitu daných frakcií na zástupcoch G<sup>+</sup> a G<sup>-</sup> baktérii, kvasiniek a vláknitých húb.

Na základe našich výsledkov TLC môžeme konštatovať, že sme vyzisolovali zmes metabolitov. Jednou zložkou z nich boli antrachinónové pigmenty. Zistili sme inhibičný účinok na kvasinky spôsobujúce klinicky významné infekcie. MIC 80 bola dosiahnutá pri *C. albicans* pri sume metabolitov z mycélia a kultivačného média. Pri *C. parapsilosis* prejavili inhibičný účinok tri frakcie metabolitov, metabolity z rodičovského kmeňa prejavovali inhibičný účinok v rozmedzí 20-30%, a to frakcie i suma metabolitov. V prípade baktérii sa inhibičný účinok nad 50% prejavil len u sumy metabolitov z hnedého mutantu *T. viride*, a to pri druhoch *S. aureus*, *S. epidermidis* a *E. coli*. Frakcie prejavili nižší inhibičný účinok alebo neinhibovali vôbec. Metabolity z rodičovského kmeňa mali nižšiu účinnosť v porovnaní s hnedým mutantom. Suma metabolitov inhibovala takmer na 20% rast *S. aureus*, *E. coli*. Niektoré frakcie metabolitov dosahovali rovnakú účinnosť, ale tento krát i pri *S. epidermidis*. Metabolity *T. viride* CCM F-742 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.

**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

## **Dokumenty a objekty dědičství**

# ŠTÚDIUM VYBRANÝCH OCHRANNÝCH PRVKOV V CENINOVEJ TLAČI

Miroslav Kováč

*Oddelenie polygrafie a aplikovanej fotochémie, Fakulta chemickej a potravinárskej technológie,  
Slovenská technická univerzita v Bratislave, Radlinského 9, 812 37 Bratislava*

*Miroslav.kovac66@gmail.com*

## Úvod

Dokumenty, ceniny a bankovky nadobúdajú vďaka svojmu obsahu a účelu istú hodnotu, pre ktorú sú často kopírované a falšované. Kombináciou viacerých ochranných prvkov, vyrábaných rozdielnymi technológiami, môžeme doceliť vyšší stupeň ochrany pred falšovaním.

V súčasnosti sa čoraz viac využívajú ochranné prvky so špeciálnymi tlačovými farbami, viditeľnými v infračervenom osvetlení. V infračervenej oblasti spektra sa vyznačujú charakteristickými optickými vlastnosťami, na základe ktorých je možné vytvárať ochranné prvky, ktorých falšovanie je značne zložitejšie a nákladnejšie.

## Experimentálna časť

V experimentálnej časti sme získali poznatky o vybraných prístrojoch, slúžiacich na skúmanie ochranných prvkov s infračervenými farbami. Na obrázku č.1 sú zobrazené vzorky tlačovín, ktorými sme dané prístroje skúmali.



Obr. 1: Skúmané vzorky tlačovín

Použitý prístroje:

- digitálna lupa s rôznymi zdrojmi osvetlenia MiScope (výrobca Zarbeco, LLC so sídlom v Randolph, New Jersey, USA),
- detektor infračervených farieb CT591 (výrobca Cash Tester, Ltd. so sídlom v Maarsen, Holandsko),
- infračervená kamera Hikvision DS-2CD2010F-I(W) (výrobca Hangzhou Hikvision Digital Technology Co., Ltd. so sídlom v Če-t'iang, Čína).



### **Výsledky a diskusia**

Laboratórnym experimentom sme skúmali vlastnosti troch prístrojov pri snímaní a pozorovaní infračervených farieb. Najprv sme zachytili obraz skúmaného objektu vo viditeľnej časti svetelného spektra a následne sme prepli daný prístroj do módu detekcie infračervenej oblasti spektra. Takto získané snímky sme porovnávali, čím sme získali množstvo informácií o použitých prístrojoch, ako aj o samotných vzorkách.

Jednotlivé prístroje sme popísali z hľadiska ich základných parametrov, náročnosti používania, technických požiadaviek a ich predností a nedostatkov. Dôležitým faktom, vyplývajúcim z experimentu, je náročnosť prístrojov na podmienky pri meraní. Odraz podsvietenia, kvalita archivovanej snímky alebo záznamu a možnosti zaostrovania objektívu výraznou mierou prispievajú k výsledkom analýzy.

### **Záver**

V prípade, že tlačiareň cenín bežne používa infračervené farby ako súčasť prevažnej väčšiny zákaziek, je vhodné investovať do kvalitného snímacieho zariadenia integrovaného do procesu tlače. Naopak, ak tlačiareň cenín nie je špecializovaná na tlač infračervenými farbami, z ekonomického hľadiska je alternatívou kvalitná kamera so špeciálnymi senzormi v oblasti cca 900 – 2000 nm s vysokým rozlíšením, schopná snímať veľkoplošne a zároveň uchovávať záznam v požadovanej kvalite. Experimentálne odskúšané zariadenia tejto podmienke nevyhovovali vo všetkých aspektoch [1].

### **PodĎakovanie**

Príspevok bol vytvorený v spolupráci so spoločnosťou Kasico, a.s., Bratislava, ktorá zabezpečila vzorky tlačovín a vytvorila vhodné pracovné podmienky.

### **Literatúra**

[1] KOVÁČ, M: Štúdium vybraných ochranných prvkov v ceninovej tlači. Bakalárska práca. FCHPT STU v Bratislave 2017.

# ŠTÚDIUM SPEKTRÁLNYCH VLASTNOSTÍ VÝTLAČKOV LASEROVÝCH TLAČIARNÍ VO FORENZNEJ, KRIMINALISTICKO-TECHNICKEJ ANALÝZE DOKUMENTOV

**Patricia Paračková**

*Slovenská technická univerzita, Fakulta chemickej a potravinárskej technológie, Oddelenie  
polygrafie a aplikovanej fotochémie  
Radlinského 9, 812 37 Bratislava*

*patka.parackova@gmail.com*

## Úvod

Forezná, kriminalisticko-technická analýza dokumentov je v súčasnej dobe významným postupom pri kriminalistických vyšetrovaniach listinných dôkazov. Často je potrebné dokázať, či bolo s nejakým dokumentom pripraveným digitálnou tlačou manipulované, teda dokázať, či je dokument originálny alebo je nejakým spôsobom pozmenený.

Predkladaná práca sa venuje skúmaniu spektrálnych vlastností výtlačkov farebných laserových tlačiarní vo Vis-NIR oblasti spektra pre kriminalisticko-technickú analýzu dokumentov. Zameriava sa na vplyv tepelného a svetelného starnutia na modelové výtlačky a na vyhodnotenie zmien, ktoré tieto typy starnutia vyvolávajú.

## Experimentálna časť

Experimentálna časť práce bola venovaná štúdiu vplyvov starnutia na spektrálne vlastnosti výtlačkov štyroch farebných laserových tlačiarní vo Vis a NIR oblasti.

Prvým krokom praktickej časti práce bolo vytvorenie modelového terča, ktorý obsahoval 16 plných plôch vytvorených z farieb CMYK a RGB so 100 % a 50 % krytím. Súbor vo formáte .pdf sa následne vytlačil na hárok kancelárskeho papiera formátu A4 na šiestich rôznych farebných tlačiarniach štyroch výrobcov.

Takto pripravené vzorky sa merali v oblastiach UV-Vis a NIR pomocou optovláknových spektrofotometrov. Výsledkom meraní boli spektrá predstavujúce závislosť optickej hustoty  $D$  od vlnovej dĺžky  $\lambda$ .

Po nameraní prvých spektrálnych dát boli vzorky vystavené urýchlenému tepelnému a svetelnému starnutiu, ktoré nám poskytli v krátkom čase informácie o zmenách, ktoré by pri prirodzenom starnutí trvali až niekoľko rokov. Tepelné starnutie prebiehalo v rozsahu niekoľkých dní, svetelné starnutie trvalo len niekoľko hodín.

## Výsledky a diskusia

Vyhodnotenie práce bolo zamerané na zistenie zmien, podobností a odlišností v spektrách jednotlivých výtlačkov pred a po procese starnutia.

Vo všeobecnosti je možné pozorovať rôzne zmeny a trendy v spektrách starnutých vzoriek. Ak je sledovanie zmien zamerané na Vis oblasť, charakteristickými prejavmi starnutia sú trend v poklese

optickej hustoty a posun pásov. Pre NIR oblasť je typický vznik nových alebo zánik pôvodných absorpčných maxím. Je možné pozorovať aj meniaci sa sklon krivky, resp. celého spektra.

### **Záver**

Pri porovnaní svetelného a tepelného starnutia vo Vis oblasti, je možné konštatovať, že spektrá jednotlivých výtláčkov z tepelného starnutia vykazujú súvislosť zmien s narastajúcim časom (pokles absorpčných maxím, hypsochrómny posun). Na druhej strane, Vis spektrá po svetelnom starnutí vykazujú dynamický nárast optickej hustoty v počiatočných štádiách, ktorá potom začne postupne klesať. Taktiež sa v spektrách prejavuje mierny hypsochrómny posun.

Zo spektier nameraných v NIR oblasti pre tepelné starnutie sa zistilo, že pri farebných výtláčkoch dochádza so starnutím najprv k rastu a neskôr k poklesu optických hustôt. Spektrá z tejto oblasti vykazovali určitú podobnosť, ktorá sa prejavila prítomnosťou absorpčných maxím v určitých oblastiach vlnových dĺžok.

Z experimentálneho hľadiska je svetelné starnutie v porovnaní s tepelným podstatne rýchlejšie. Expozície trvajú rádovo niekoľko minút, resp. hodín a nedochádza k tak výrazným zmenám papierovej podložky. Pri vizuálnom zhodnotení vplyvu tepelného a svetelného starnutia na vzorky je možné konštatovať, že tepelné starnutie má na papier podstatne deštruktívnejšie účinky ako svetelné.

Poznatky získané v tejto práci, nielen v oblasti metód merania, spracovania a vyhodnotenia spektier, ale aj starnutia vzoriek, je možné využiť v ďalšom štúdiu vlastností výtláčkov laserových tlačiarní.

### **Literatúra**

- [1] PANÁK, J. a kol. 2008. *Polygrafické minimum*. 3. vyd. Bratislava: Typoset, 2008. 264 str. ISBN 978-80-970069-0-7.
- [2] BELOVIČOVÁ, M. 2016. *Štúdium spektrálnych vlastností tonerov laserových tlačiarní vo forenznnej analýze dokumentov*. dizertačná práca. Bratislava: STU, 2016.
- [3] KOVÁČ, Š. – LEŠKO, J. 1980. *Spektrálne metódy v organickej chémii*. Bratislava: Alfa, 1980. 487 str. ISBN 63-231-80.

# ŠTÚDIUM STARNUTIA ZÁZNAMOVÝCH PROSTRIEDKOV V DOKUMENTOCH RAMANOVOU SPEKTROSKOPIOU

**Veronika Jankovičová, Silvia Stašková, 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*

*veronika.jankovicova13@mail.com*

## Úvod

Mnohé zachované záznamy o histórii ľudstva majú podobu dokumentov. Najčastejšia podoba dokumentov v súčasnosti je zhotovená na papieri alebo inej, napr. plastovej podložke s informáciou vytvorenou záznamovým prostriedkom. Zvýšená pozornosť pri kriminalisticko-technickom skúmaní dokumentov sa venuje hlavne tzv. sporným dokumentom, pri ktorých je potrebné vyvrátiť prípadne potvrdiť pochybnosti o ich pôvode, či pravosti. Z dôvodu nutnosti zachovania pôvodného dokumentu je snahou využívať najmä nedeštruktívne, prípadne mikrodeštruktívne metódy skúmania.

Cieľom práce bolo preštudovať vhodnosť metódy povrchovo zosilnenej Ramanovej spektroskopie ako semideštruktívnej metódy na sledovanie zmien, prebiehajúcich v atramentoch počas ich starnutia.

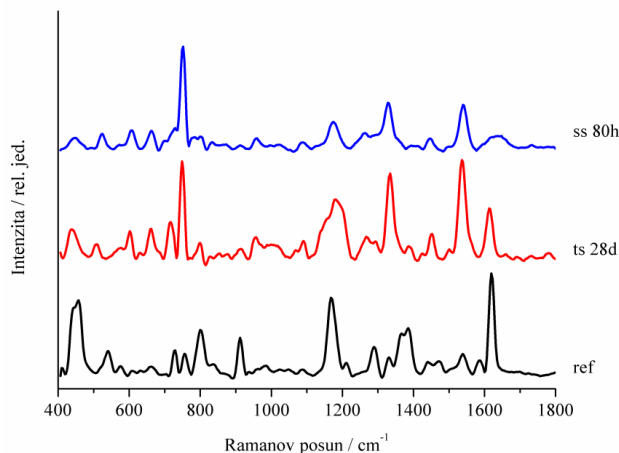
## Experimentálna časť

Ako modelové vzorky boli použité záznamové prostriedky s modrou farbou atramentu/pasty zo skupiny atramentových, gélových a guľôčkových pier nanesené na papierovú podložku. Vzorky boli podrobené urýchlenému svetelnému a tepelnému starnutiu, pomocou zvýšenia intenzity žiarenia a teploty. Následne sa tieto vzorky analyzovali spektroskopicky metódou povrchovo zosilnenej Ramanovej spektroskopie s použitím roztoku koloidného striebra aplikovaného priamo na povrch meranej vzorky za účelom zosilnenia signálu (potlačenia fluorescencie prítomných farbív). V experimentálnej časti sa vzájomne porovnávali Ramanove spektrá referenčných (nestarnutých), tepelne a svetelne starnutých vzoriek, pričom sa sledovali najvýraznejšie spektrálne zmeny v oblasti 400 – 1800  $\text{cm}^{-1}$ .

## Výsledky a diskusia

Na obr. 1 sú porovnané zmeny v spektrách rovnakej písacej látky pri rôznych druhoch a intervaloch starnutia (ts – tepelné starnutie, 28 dní; ss – svetelné starnutie 80 h). Vo všeobecnosti sa zistilo, že tepelné starnutie v daných intervaloch spôsobilo menej významné zmeny spektrálnych vlastností záznamových prostriedkov ako svetelné starnutie. Pri svetelnom starnutí takmer u všetkých vzoriek došlo k výraznej zmene spektrálnych vlastností už po 20 hodinách urýchleného starnutia. Svetelné starnutie malo väčší vplyv na farebnosť atramentu, pretože dochádza k degradácii organických farbív, ktoré pri starnutí blednú. Tepelné starnutie nespôsobilo výrazné zmeny farbotvornej zložky písacích prostriedkov. Malo však väčší vplyv na zmenu farby papierovej

podložky. Pri vyšších časoch starnutia bolo možné pozorovať žltnutie papiera, čo je prejav starnutia jeho jednotlivých zložiek.



Obr.1: Ramanove spektrá porovnávajúce spektrálne vlastnosti vzorky guľôčkového pera (ref) a rovnakého guľôčkového pera po svetelnom (ss) a tepelnom (ts) starnutí v maximálnych časoch starnutia.

### Záver

Na základe nameraných Ramanových spektier nie je možná jednoznačná identifikácia zloženia záznamových prostriedkov. Je však možné sledovanie zmien spektrálnych vlastností počas urýchleného starnutia. Získané spektrálne informácie sú užitočnými poznatkami pre kriminalisticko-technickú prax. Spolu s aplikáciou ďalších nedeštruktívnych spektroskopických metód (UV-VIS, FTIR spektroskopia, XRF analýza) a následným chemometrickým spracovaním údajov môžu byť nástrojom určenia zhody/odlišnosti záznamových prostriedkov pri skúmaní sporných dokumentov.

*Podakovanie. Projekt je výsledkom implementácie operačného programu Výskum a vývoj, projekt Centrum excelentnosti bezpečnostného výskumu, kód ITMS 26240120034.*

### Literatúra

1. PANÁK J., ČEPPAN M., DVONKA V., KARPINSKÝ E., KORDOŠ P., MIKULA M., JAKUCEWICZ S. Polygrafické minimum. Bratislava, 2000, ISBN 80-967811-2-X.
2. PARCIOVÁ S. Štúdium starnutia záznamových prostriedkov v dokumentoch. Diplomová práca, Bratislava, STU 2016.
3. EZCURRA M., GÓNGORA J.M.G., MAGUREGUI I., ALONSO R. Analytical methods for dating modern writing instrument inks on paper. *Forensic Science International* **197** (2010) 1-20.

## ČISTENIE POVRCHOV OBJEKTOV VÝTVARNÉHO UMENIA MODERNÝMI METÓDAMI

**Martina Fusková, Danica Stojkovičová**

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

*m.fuskova@hotmail.sk*

### Úvod

Práca sa zaoberá modernými metódami, ktoré sa využívajú pri čistení povrchov objektov kultúrneho dedičstva. Ide o ciele výber vhodnej čistiacej sústavy na odstránenie povrchovej nečistoty a zdegradovanej povrchovej vrstvy, ktorý sa vykonáva na základe poznatkov o materiáloch a chemických reakciách v nich. Celá práca je zameraná na využitie špecifickej databázy účinných chemických zlúčenín, ktorá dokáže navrhnúť reštaurátorom receptúry a postupy, ako vyčistiť daný povrch maľby alebo objektu na základe jednoduchých vstupných údajov.

### Experimentálna časť

Na čistenie obrazov sa v minulosti používali agresívne organické rozpúšťadlá, ktoré však narúšali aj farebnú vrstvu a tak tím amerických vedcov vedený Stavroudisom a Wolbersom vyvinuli šetrnejšiu metódu nazvanú MCP – Modular Cleaning Program. Pri aplikácii tejto metódy v praxi je však potrebná prítomnosť nielen reštaurátora, ale aj chemika, keďže metóda pracuje s chemickými systémami rôznych vlastností a vyžaduje hlbšie fyzikálno-chemické vedomosti a laboratórnu prax. V práci sme sa venovali aj čisteniu reálneho objektu – lakového povrchu olejomaľby a využili sme čistiace systémy na vodnej báze.

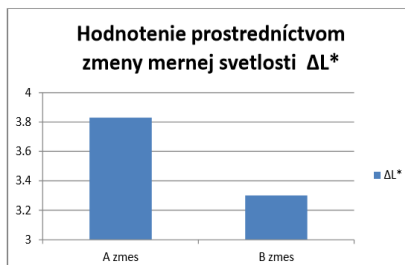
### Výsledky a diskusia

Objektom reštaurátorského zásahu bola olejomaľba Márie Magdalény, pochádzajúca zo súkromnej zbierky. Obraz je z prelomu 18. a 19. storočia a na povrchu sa nachádzala nerovnomerná vrstvička zožltnutého laku, na niektorých miestach s nánosom depozitu – prachu zabudovaného do povrchu materiálu. Na povrchu maľby bolo zamerané povrchové pH a to na 10 miestach. Z týchto hodnôt sme vypočítali aritmetický priemer, pričom výsledná hodnota priemerného pH bola 6.5. Z navrhovaných 4 čistiacich sústav na vodnej báze sme vybrali 2 čistiace zmesi: jednu s hodnotou pH 5,5 – zmes A a druhú s pH 7,5 – zmes B, obe pripravené podľa receptu z databázy. Pred čistením sme vybrané miesta presne označili, zaznamenali a spravili sme šablónu, ktorá zaručila, že budeme sledovať vždy rovnaké miesta. V práci sú uvedené výsledky zistení len z jednej oblasti – hnedého obrusu, na ktorom boli čistené 2 miesta - jedno zmesou A a druhé zmesou B (Obr. 1). Pomocou šablóny sme na

týchto miestach zmerali farebné súradnice. Po vyčistení sme opäť zmerali farebné súradnice a zmeny zaznamenali fotodokumentáciou aj výpočtom zmeny mernej svetlosti (Obr. 2).



Obr. 1 vpravo – časť obrazu pred čistením s vyznačenými miestami merania a čistenia, vľavo – detaily miest po očistení zmesou A a B



Obr. 2 Grafické zobrazenie zmeny mernej svetlosti  $\Delta L^*$  po čistení v miestach A a B

## Záver

Štúdium databázy bolo úspešné, pretože som našla v databáze vhodnú sústavu, ktorá jednoducho odstránila nečistoty z povrchu farebnej lakovej vrstvy. Myslím si, že program spája rýchlosť a efektivitu procesu čistenia, keďže dovoľuje konzervátorovi prípravu širokej škály testovacích čistiacich roztokov jednoduchými postupmi a v krátkom časovom úseku, s následným výberom optimálnej čistiacej zmesi. Po počiatočných problémoch sa nám podarilo získať prístup do databázy MCP, ktorá je voľne dostupná (pre zaregistrovaných užívateľov) a bez poplatkov približne od r. 2010, ale doposiaľ sa nevyužíva reštaurátorskou komunitou ani v zahraničí takým spôsobom, aký predurčuje jej potenciál. Podmienkou je totiž vytvorenie interdisciplinárneho tímu, ktorého členom je okrem reštaurátorov aj chemik – konzervačný vedec, priamo koordinujúci počiatočné práce chemického zamerania. Pôvodným nedostatkom tejto alternatívnej metódy čistenia povrchov obrazov bolo, že verzia programu, s ktorou sme pracovali bola úplne nová – aktuálna len od marca 2017, takže v nej ešte neboli dostupné niektoré časti, napríklad databázy Hansenových diagramov alebo hodnoty konštánt stability chelatačných činidiel, poprípade iných vlastností zlúčenín. Toto sa však postupom času v programe doplnilo a v súčasnosti je možné okrem čistiacich receptúr na vodnej báze využiť aj organické čistiace receptúry a tiež sú dostupné recepty gélových rozpúšťadiel.

## Literatúra

Modular Cleaning Program dostupný na: <http://palimpsest.stanford.edu/byauth/stavroudis/mcp/>

WOLBERS, R. Cleaning painted surfaces. *Aquaeos Methods*. London: Archetype Publications Ltd, 2000. ISBN 1-873132-36-0

STAVROUDIS, CH. 2013. *The Modular Cleaning Program in Practice: Application to Acrylic Paintings*. In *Smithsonian contributions to museum conservation*. 2013, Number 3. Dostupné na internete: <https://repository.si.edu/handle/10088/20501?show=full>

## Štúdium starnutia záznamov gumovacích pier v dokumentoch

Ivana Václaviková, Silvia Stašková, 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*

*ivana.vaclavikova13@gmail.com*

### Úvod

To, čo je dnes už pre nás bežným nástrojom, kedysi vnímali ľudia ako niečo vzácne. Takýmto nástrojom je aj pero – nástroj, ktorý napriek tomu, že sa dnes uprednostňuje počítačová technika, stále patrí k neodmysliteľnej súčasťi dokumentov. V súčasnosti sú populárnymi tzv. gumovacie perá s obsahom vymazateľného atramentu, ktorý je možné pomocou špeciálnej gummy odstrániť z povrchu podložky, na ktorý bol záznam gumovacím perom nanosený.

Cieľom práce bolo vykonať prieskum trhu týchto nových písacích prostriedkov a preštudovať ich vlastnosti. Zamerali sme sa na tri druhy písacích prostriedkov – atramentové, gélové a guľôčkové perá. Preštudovali sme vlastnosti náplní gumovacích pier a gumovacieho média – špeciálnej gummy.

### Experimentálna časť

Skúmali sa predovšetkým zmeny vlastností atramentov gumovacích pier vplyvom zvýšenej a zníženej teploty. Starnutie sa realizovalo v rôznych časových intervaloch. Po uplynutí stanovenej doby sme vzorku podrobili analýze voľným okom, mikroskopickému skúmaniu pomocou digitálnej lupy MiScope IR (Zarbecco, USA). Táto metóda nám umožnila lepšie sledovanie detailov. Na ďalšiu analýzu sme použili FTIR spektroskopiu, ktorou sa porovnávali spektrá jednotlivých záznamov pred a po starnutí.

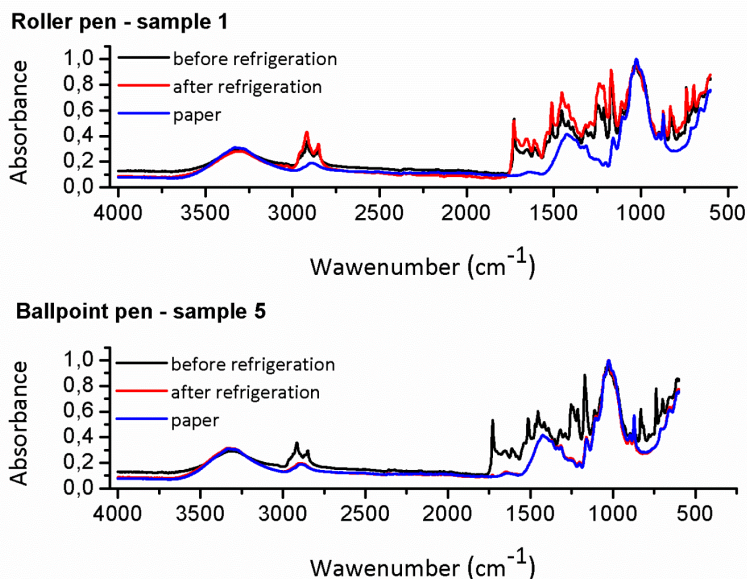
### Výsledky a diskusia

Predbežným experimentom sa preukázalo, že **nízka teplota** výrazne ovplyvňuje správanie sa atramentu gumovacieho pera, ale je odlišná pre rôzne druhy pier. Zistilo sa, že pri vložení *gumovaných* záznamov do mrazničky sa záznamy vzoriek atramentových pier a gélového pera „vrátili“ na povrch podložky, z čoho vyplýva, že po gumovaní časť atramentu ostáva v podložke papiera a následne migruje na jeho povrch. Gumovaný záznam vzorky guľôčkového pera zostáva nezmenený, preto sa predpokladá, že pri gumovaní dochádza k úplnému odstráneniu atramentu podložky. Experimentálne sa zistilo, že teplotná hranica vizualizácie vygumovaných záznamov leží v intervale <-16,5 °C; -11,5 °C>. Starnutie pri zníženej teplote mimo uvedeného intervalu nemá vplyv na napísaný záznam. Starnutie v mrazničke tak isto nemá vplyv na *nevygumované* záznamy.

Starnutie vplyvom **zvýšenej teploty** ukázalo, že záznamy vytvorené atramentovými a gélovými gumovacími perami pri 60 °C „zmizli“ a vplyvom laboratórnej teploty sa nevrátili do pôvodného stavu. Teplotu 60 °C pokladáme za hodnotu, pri ktorej sa mení stabilita týchto záznamových prostriedkov (dochádza k degradácii farbotoornej zložky). Záznam nanosený guľôčkovým perom ostáva nezmenený (stabilný). Zvýšená teplota 60 °C nemala žiaden vplyv na *gumované* záznamy.

Výsledky zistené počas starnutia pri zníženej aj zvýšenej teplote sa potvrdili aj mikroskopickým pozorovaním a IČ spektroskopiou. Na základe nameraných ATR-FTIR spektier sa identifikovala prítomnosť a zloženie atramentov na povrchu pred a po gumovaní (obr. 1).





Obr. 1 ATR-FTIR spektrá vygumovaných záznamov atramentového (hore) a gulôčkového pera (dolu) pred a po mrazení pri  $-16,5\text{ }^{\circ}\text{C}$ , porovnané s papierovou podložkou.

Súčasťou experimentu bola aj analýza gúm príslušných druhov pier. Zistili sa rovnaké vlastnosti gúm atramentového a gélového pera. Guma týchto záznamových prostriedkov obsahovala zmes polypropylénu a poly(styrén-etylén-butadiénu). Guma gulôčkového pera mala odlišné vlastnosti, rovnako ako v prípade vlastností náplne vzhľadom k ostatným analyzovaným perám. Pri identifikácii spektra gumy gulôčkového pera sa zistilo, že guma tohto pera je zložená zo zmesi poly(styrén-butadién) a silikónu.

### Záver

Získané poznatky sú cennými informáciami pri forenznom skúmaní sporných dokumentov, t.j. pri kriminalisticko-technických analýzách, ktorých cieľom je určiť originalitu záznamu, prípadne stanoviť, či bol dokument pozmenený.

*Podakovanie. Projekt je výsledkom implementácie operačného programu Výskum a vývoj, projekt Centrum excelentnosti bezpečnostného výskumu, kód ITMS 26240120034.*

### Literatúra

1. TSUJIO S., ERASABLE INK COMPOSITION, United States Patent, No.: US 6,458,192 B1, Oct. 1, 2002
2. PARCIOVÁ S. Štúdium starnutia záznamových prostriedkov v dokumentoch. Diplomová práca, Bratislava, STU 2016
3. BRUNELLE, R. L. Forensic examination of ink and paper, Thomas Books, Springfield, USA, 1984, ISBN 0-398-04935-1.

## STABILITA FLUORESCENČNÝCH KOLORANTOV VO VLÁKNACH

**Barbora Ďuricová, Viera Jančovičová**

*Slovenská technická univerzita, Fakulta chemickej a potravinárskej technológie,  
Oddelenie polygrafie a aplikovanej fotografie, Radlinského 9, 812 37 Bratislava*

*lbarboraduricova@gmail.com*

### Úvod

Materiály vyrobené na báze prírodných a chemických vlákien majú široké využitie vo všetkých oblastiach života. Vlákna sú z celosvetového hľadiska považované za dynamické, vysoko sa rozvíjajúce materiály. Výskum sa v súčasnosti zaoberá štúdiom takých vlákien, ktoré sú predovšetkým zaujímavé svojimi vlastnosťami, ako napríklad biodegradovateľnosť, netoxicitu a iné. Takéto vlákna sa využívajú pri výrobe ochranných alebo detských odevov a rôznych medicínskych aplikáciách. Táto práca je zameraná na charakterizáciu a štúdium svetelnej a tepelnej stability vlákien vyrobených z kyseliny polymliečnej (PLA) s obsahom fluorescenčného pigmentu. PLA patrí v súčasnosti k najpoužívanejším materiálom vo svetovom meradle vďaka širokej škále aplikácií. PLA je termoplastický polymér vyrobený z obnoviteľných zdrojov a je biologicky odbúrateľná.

### Experimentálna časť

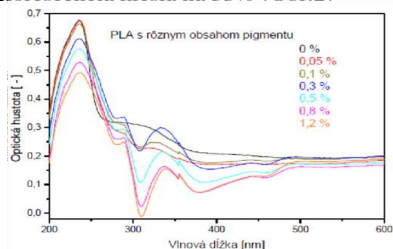
Práca je zameraná na charakterizáciu a štúdium svetelnej a tepelnej stability vlákien pripravených z kyseliny polymliečnej (PLA) s prídavkom fluorescenčného pigmentu a jej riešenie je súčasťou projektu APVV-14-0175 „Špeciálne aditívované vlákna a textílie“. Pri výrobe PLA vlákien bol fluorescenčný pigment pridávaný priamo do hmoty polyméru s cieľom pripraviť vlákna s multifunkčnými vlastnosťami obsahujúcimi pigment priamo vo svojej štruktúre a následne sa analyzovala jeho trvácnosť vo vláknach. Cieľom práce bolo charakterizovať vlákna na báze kyseliny polymliečnej PLA, ktoré obsahovali žltý fluorescenčný pigment RADGLO CHART EA – 30 ( 0,05%, 0,1%, 0,3%, 0,5%, 0,8%, 1,2%) pomocou UV/VIS, FTIR spektroskopie a kolorimetrie. Ďalej štúdium svetelnej stability vzoriek pri starnutí v komore Q-SUN a tepelnej stability vzoriek, ktoré boli starnuté pri 80 °C. Porovnával sa aj vplyv typu starnutia na zmeny fluorescencie vlákien s prídavkom pigmentu.

### Výsledky a diskusia

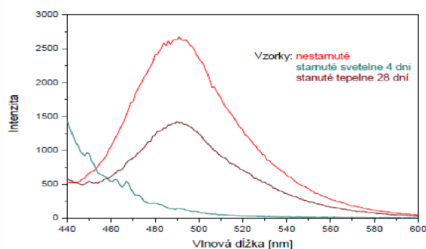
Pomocou UV/VIS, FTIR spektroskopie a kolorimetrie sa zistilo, že s rastúcim obsahom pigmentu, sa mení hodnota súradníc  $L^*$ ,  $a^*$ ,  $b^*$ . PLA mala súradnice typické pre bielu farbu, ale pri prídavku pigmentu dochádzalo k poklesu súradnice  $L^*$  (stmavnutie vzoriek) aj súradnice  $a^*$  (posun do zelenej oblasti), zatiaľ čo súradnica  $b^*$  naopak rastie (posun do žltej oblasti). V UV/VIS spektrách sa vytvára maximum pri 335 nm a pri 430 nm, ktoré so zvyšujúcim sa obsahom pigmentu rastie, zároveň sa prehĺbuje minimum pri 310 nm (Obr.1).

FTIR spektrá daných vzoriek sú veľmi podobné, aj pri vzorke s najvyšším obsahom pigmentu je pigment vidieť minimálne. Vzorky boli podrobené svetelnému starnutiu počas, ktorého

dochádzalo k výrazným farebným zmenám. V spektrách PLA s obsahom pigmentu dochádza v UV/VIS spektrách k zániku lokálneho minima a zároveň maxima, čo súvisí so zánikom fluorescence v dôsledku degradácie pigmentu. V FTIR spektrách pri svetelnom starnutí sú len minimálne zmeny. Pri kolorimetrických meraniach v priebehu svetelného starnutia dochádza u PLA bez obsahu pigmentu k poklesu súradnice  $L^*$  (stmavnutie vzoriek), súradnice  $a^*$  a  $b^*$  sa menili minimálne. V prípade vzoriek s obsahom pigmentu dochádza vo všetkých prípadoch k nárastu súradnice  $a^*$  (strata zelenej) a k výraznému poklesu súradnice  $b^*$  (strata žltej), čo je spojené s výrazným odfarbením vzoriek, čoho dôkazom sú aj vysoké hodnoty  $\Delta E^*_{ab}$ , ktoré s obsahom pigmentu rástli. V priebehu tepelného starnutia sa v UV/VIS spektrách pozorovali oveľa menšie a pomalšie zmeny ako v priebehu svetelného starnutia vzoriek. Hodnoty  $\Delta E^*_{ab}$  v priebehu starnutia pri samotnej PLA sú veľké, vo všetkých prípadoch PLA s obsahom pigmentu sú hodnoty  $\Delta E^*_{ab}$  menšie ako pri svetelnom starnutí, čo znamená, že zmeny farieb vzoriek neboli tak výrazne ako pri svetelnom starnutí. Rovnaký trend sme pozorovali aj pri meraní fluorescence. Počas svetelného starnutia v komore Q-SUN (4 dni) fluorescence na vzorke s obsahom pigmentu 0,8 % úplne zanikla, vplyv tepelného starnutia (28 dní) bol výrazne menší, fluorescence klesla na 53% (Obr.2)



Obrázok 1 UV/VIS spektrum PLA s rôznym obsahom pigmentu



Obrázok 2 Vplyv starnutia na fluorescenčné spektrá vzoriek PLA s obsahom pigmentu 0,8%

## Záver

Zistili sme, že tepelné starnutie pôsobí viac na PLA bez pigmentu ako na vzorky s obsahom pigmentu. Na koloranty pôsobí viac svetelné starnutie, kde dochádzalo k výrazným farebným zmenám, v UV/VIS spektrách dochádza k zániku lokálneho minima a zároveň maxima, čo súvisí so zánikom fluorescence v dôsledku degradácie pigmentu. Pri tepelnom starnutí sa správajú koloranty skôr ako stabilizátory PLA. Použité vlákna by mali slúžiť na výrobu ochranných odevov, no počas starnutia sa ukázalo, že ich farebná stabilita nie je dostatočná. Fluorescencia vlákien poklesla už po 2 dňoch starnutia, čo zodpovedá približne dvom rokom.

## Literatúra

1. Ďuricová, B.: Špeciálne koloranty použité vo vláknoch – bakalárska práca. Bratislava, 2017. 48 s.
2. Zollinger, H. Color Chemistry. Syntheses, Properties, and Applications of Organic Dyes and Pigments. 3. vydanie. Zürich: Wiley - VCH, 2003. 637 ISBN 3-906390-23-3.

## SVETELNÁ STABILITA TEMPEROVÝCH FARIEB

Klaudia Hložeková, Viera Jančovičová

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

*klaudia.hlozekova21@gmail.com*

### Úvod

Temperová farba je krycia farba, ktorá sa pripravuje zmiešaním práškového pigmentu s emulziou. Na dosiahnutie vyššej kvality sa pridávajú oleje. Sú dobre riediteľné vodou a majú vysoké krycie schopnosti. Po zaschnutí sú matné. Nevýhodou temperových farieb je blednutie a žltnutie.

Laboratórne pripravené žltkové tempéry a tempéry od firmy Umton boli charakterizované a skúmané meraním a interpretáciou FTIR spektier, UV-Vis spektier a zmenami optických vlastností formou  $L^*$ ,  $a^*$ ,  $b^*$  súradníc farebného priestoru v priebehu svetelného a tepelného starnutia [1].

### Experimentálna časť

Laboratórna príprava vaječných tempier pozostávala zo zmiešania 1 g slepačieho vajca s 0,1 g suchého pigmentu, kvapky levanduľového oleja, kvapky polymerizovaného oleja a pár kvapiek destilovanej vody na zriedenie. Vzorky vaječných tempier a tempier od firmy Umton boli nanosené na fotografický papier pomocou štetca s nylonovými vláknami.

Svetelné starnutie prebiehalo v komore Q-SUN Xe-1-S. Zariadenie Q-SUN xenon test chamber (Q-lab) využíva xenónový zdroj, ktorého spektrálne zloženie je podobné slnečnému svetlu. Expozícia počas jedného priemerného dňa v interiéri predstavuje obvykle 450 – 500 lx a trvá 12 h. Pre lepšiu kontrolu účinku teploty na starnutie vzoriek v komore Q-sun boli vzorky fotografických papierov a kolorantov umiestnené do sušiarne s ventiláciou, voľne zavesené na bavlnených nitiach, pri teplote 65 °C bez prístupu svetla [2].

Fourierova transformačná IČ spektroskopia (FTIR) je spektroskopická metóda používaná na identifikáciu funkčných skupín organických zlúčenín [3]. Infračervené spektrá boli merané na zariadení EXCALIBUR Series DIGILAB, FTS 3000 MX, technikou ATR v rozsahu vlnočtov 4000  $\text{cm}^{-1}$  až 600  $\text{cm}^{-1}$  s použitím nástavca s diamantom.

UV-Vis spektroskopia je analytická spektrálna metóda, ktorá sa používa na štúdium farebných zlúčenín a ich sústav. UV-Vis spektrá boli merané pomocou UV-Vis spektrofotometra (CECIL CE 3055, Veľká Británia) s integračnou sférou RSA-CL-30 (Labsphere, USA) s 11° nastavcom na vzorky pre odrazové merania (kalibračný štandard Spectralon™).

Farby sú definované pomocou  $L^*$ ,  $a^*$ ,  $b^*$  súradníc vo farebnom priestore CIELAB [4]. Kolorimetrické merania boli vykonané pomocou prístroja TECHKON SpectroDens. Merania  $L^*$ ,  $a^*$ ,  $b^*$  na vzorkách starnutých tepelne a svetelne sa robili pre každú farbu pätnásťkrát.

### Výsledky a diskusia

Vzorky farebných vrstiev boli podrobené svetelnému starnutiu po dobu 12 dní. Spomedzi tempier Umton sa ako najstabilnejšia javila tempera *kraplak tmavý*, kde po 12 dňoch urýchleného

starnutia sa dosiahla hodnota  $\Delta E^*_{ab}=3,7$ . Spomedzi pripravených žltkových temperov farieb bola najstabilnejšia tempera *kraplak svetlý*, u ktorej sa dosiahla hodnota  $\Delta E^*_{ab}=5,4$ . Najmenej stabilný bol *marenový lak* s hodnotou  $\Delta E^*_{ab}=42$ . UV-Vis spektrá a ich zmeny dobre korelovali so súradnicami  $L^*$ ,  $a^*$ ,  $b^*$ .

Vzorky boli podrobené tepelnému starnutiu počas 23 dní. V priebehu tepelného starnutia došlo k menším farebným zmenám ako pri svetelnom starnutí, ktoré bolo takmer o polovicu kratšie.

Pri všetkých žltkových temperách s výnimkou vzorky s *purpurínom* sa hodnota  $\Delta E_{ab}^*$  pohybovala medzi 6-8, čo zodpovedá akceptovateľnému farebnému rozdielu, len ak nie je možné priame porovnanie. U temperových farieb od firmy Umton - *permanentná červená svetlá*, *kraplak tmavý* - boli  $\Delta E_{ab}^*$  v intervale 2-4, čo zodpovedá akceptovateľnému farebnému rozdielu aj pri priamom porovnaní a pri *permanentnej červenej tmavej* bola  $\Delta E_{ab}^*=1,4$ , čo zodpovedá kritickej prave vnímateľnej farebnej zhode. Naopak  $\Delta E_{ab}^*$  pri svetelnom starnutí u všetkých okrem žltkovej tempery s *Alizarínom* – *Kraplakom svetlým* a temperou *Kraplak tmavý* od firmy Umton presiahla hodnotu 8, čo znamená, že farebné zmeny boli veľmi veľké [5] [6].

## Záver

Šesť laboratórne pripravených žltkových temperových farieb (*alizarín-kraplak svetlý*, *alizarín-kraplak tmavý*, *Carmine Naccarate*, *marenový lak*, *alizarín*, *purpurín*) a tri syntetické temperové farby od firmy Umton (*permanentná červená svetlá*, *permanentná červená tmavá*, *kraplak tmavý*) bolo podrobených tepelnému a svetelnému starnutiu pri teplote 65°C. Boli vyhodnotené optické (súradnice  $L^*$ ,  $a^*$ ,  $b^*$ ) a spektrálne vlastnosti (UV-Vis, FTIR) temperových farieb a kolorantov v práškovej forme a ich zmeny vplyvom umelého starnutia.

Pri svetelnom starnutí došlo k blednutiu všetkých farebných vrstiev, ktoré je sprevádzané nárastom súradnice  $L^*$ . V FTIR spektrách došlo k významnému poklesu až zániku pásu esterov pri 1740  $\text{cm}^{-1}$  a k zmenám v oblasti pásov peptidov (1633 a 1537  $\text{cm}^{-1}$ ), čo naznačuje masívnu degradáciu spojiva, najmä lipidov obsiahnutých v žltku aj olejoch. Pri tepelnom starnutí blednutie vzoriek bolo teda menej významné, čo potvrdili aj UV-Vis spektrá. V FTIR spektrách boli pozorované minimálne zmeny v oblasti esterov a významnejšie zmeny v oblasti pásov peptidov, môžeme teda predpokladať, že pri starnutí v tme prebieha primárne degradácia peptidov v spojive, pričom lipidy ostali zachované.

## Literatúra

- [1] HLOŽEKOVÁ, K. Príprava temperových emulzií a štúdium ich svetelnej stability – bakalárska práca, Bratislava, 2017. 60 s.
- [2] MACHATOVÁ, Z. Štúdium vlastností farebných štruktúr v kolorovanej fotografii – dizertačná práca, 2016, cit. str.: 39, 56. 194 s.
- [3] VORČÁKOVÁ, D. Vplyv spojív na fotochemickú stabilitu kyseliny karmínovej – bakalárska práca. Bratislava, 2015. 52 s.
- [4] ŠIMA, J. – ČEPPAN, M. – JANČOVIČOVÁ, V. – PROUSEK, J. – VELIČ, D. Fotochémia – Princípy a aplikácie. Bratislava: Vydavateľstvo STU, 2011, 337 s.
- [5] JANEGOVÁ, Z. Spektrálne vlastnosti farbív použitých v kolorovanej fotografii. bakalárska práca, Bratislava: 2012. 50 s.
- [6] PANÁK, J. – ČEPPAN, M. – DVONKA V. – KARPINSKÝ, L. – KONDROŠ, P. – MIKULA, M. – JAKUCEWICZ, S. Polygrafické minimum. Bratislava: Typoset, 2000. 264 s.

## PRÍPRAVA KYANOTYPOV A ŠTÚDIUM ICH STABILITY

Dušana Grešová, Zuzana Machatová, Viera Jančovičová

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

*dus.gres@gmail.com*

### Úvod

Predmetom práce je štúdium nestrieborných historických fotografických techník, ktoré aj v súčasnosti tvoria alternatívu ku klasickej halogenidostriebornej fotografii. Súčasťou práce je krátky teoretický súhrn vývoja fotografie so zameraním na nestrieborné fotografické techniky, konkrétne na kyanotypiu, čo znamená, že svetlomitlivú vrstvu netvorili halogenidy striebra, ale zlúčeniny železa. [1]

Kyanotypia je prvá technika vôbec, využívajúca železité soli vo forme svetlomitlivej vrstvy. Charakteristickým znakom kyanotypie je modré zafarbenie, spôsobené citlivosťou ferrikyanidu draselného na svetlo v kombinácii s citranom železito-amónnym. Pôsobením ultrafialového svetla sa redukuje časť železitých katiónov na katióny železnaté a tak sa tvoria zlúčeniny modrej farby. Pri vzniku hexakynoželezitanu železnato-draselného sa jedná o Turnbullovu modrú a ak vznikne hexakynoželezitan železito-draselný, výsledná farba bude Berlínska, resp. Pruská modrá. [2]

Práca sa zaoberá prípravou fotografického obrazu, zhotoveného dvoma postupmi. Ide o porovnanie historickej receptúry objavenej v roku 1842 Sirom J. Herschelom a novodobého modifikovaného receptu, upraveného podľa M. Wareho z roku 1994. [1]

### Experimentálna časť

Príprava modelovej vzorky podľa receptu Sira Herschela spočíva v príprave dvoch roztokov. Prvý zásobný roztok tvorí 25 g citranu železito-amónneho rozpusteného v 100 ml destilovanej vody. Druhý zásobný roztok sa pripraví rozpustením 10 g ferrikyanidu draselného v 100 ml destilovanej vody. Scitlivovací roztok sa pripraví zmiešaním ekvivalentného objemu oboch zásobných roztokov. Po zmiešaní sa už pracuje v obmedzených svetelných podmienkach. Vyvolávanie, ustaľovanie a následné pranie sa uskutočňuje vo vode a to aj v prípade vzoriek pripravených podľa Wareho. Toto spracovávanie trvá približne 10 až 20 minút, kým sa z papiera nevymyjú zvyšné soli trojmocného železa.

Wareho postup taktiež využíva 10 g ferrikyanidu draselného rozpusteného v 20 ml vody. Druhý roztok bude tvoriť v rovnakom množstve destilovanej vody rozpustený oxalát železito-amónny. Oba roztoky sa zahrievajú. K roztoku oxalátu sa ešte pridá 0,1 g dichromanu draselného. Následne sa roztoky zmiešajú a zmes sa nechá vychladnúť v tme a kryštalizovať. Odfiltrovaním vykryštalizovaného šťaveľanu železito-draselného sa pripraví druhý scitlivovací roztok.

Uvedenými postupmi a následnou expozíciou svetlomitlivých vrstiev cez senzimetrický klin boli pripravené vzorky s fotografickým obrazom rôznej denzity. Pomocou spektrokolorimetra a denzitometra TECHKON boli odmerané  $L^*$ ,  $a^*$ ,  $b^*$  súradnice a hodnoty denzít všetkých políčok oboch vzoriek. Na meranie absorpčných spektrier vzoriek bol použitý spektrofotometer EXCALIBUR series DIGILAB s nastavcom pre ATR techniku, so štandardnými nastaveniami. [1]

### Výsledky a diskusia

Pripravené vzorky boli podrobené umelému starnutiu v komore Q-sun po dobu 10 dní, pričom bola expozícia 4x prerušená. V každom prerušení boli vzorky uložené v tme po dobu 1-9 dní, kedy dochádzalo k „regenerácii“ modrého farbiva, čo vysvetľuje zmena  $L^*$ ,  $a^*$ ,  $b^*$  súradníc, ako aj pokles  $\Delta E^*_{ab}$  po každom uložení vzoriek v tme. Správanie sa vzoriek počas starnutia vykazovalo v oboch prípadoch prípravy podobné trendy.

V infračervených spektrách bol vo vzorkách pozorovaný komplex pásov  $\nu(\text{CN})$  skupín charakteristický pre modré farbivo kyanotypie. Počas urýchleného starnutia dochádzalo k úbytku ľavej polšírky pásu, spojeného s poklesom plôch pod pásmi pri  $2082\text{ cm}^{-1}$  a  $\sim 2107\text{ cm}^{-1}$ . Zmena pomeru pásu heaxanoželeznatenu železitého (pruská modrá) voči železnatému ( $\sim 2070\text{ cm}^{-1}$ , biela) bola spojená s dekoloráciou. Tieto zmeny korelovali s kolorimetrickými meraniami.

S cieľom sledovania regenerácie modrého farbiva, boli nové vzorky exponované po dobu 15 h v komore Q-sun a uložené v tme po dobu 22 dní. Následne sa sledovali zmeny optických vlastností. Najväčšie zmeny súradnice  $b^*$  boli pozorované v priebehu 1. dňa. Po 4 dňoch sa hodnota súradnice  $b^*$  ustálila a ani po 22 dňoch uloženia vzorky v tme sa už nevrátila do pôvodného stavu.

Vzorky boli taktiež podrobené tepelnému starnutiu v sušiarňi po dobu 10 dní. Meraním hodnôt  $L^*$ ,  $a^*$ ,  $b^*$  súradníc sa zistilo, že tento typ starnutia nemal vplyv na kvalitu modrého farbiva, ovplyvňoval predovšetkým svetlé miesta fotografického obrazu pri Wareho vzorkách, ktoré zožltli ( $b^* = 6,5$ ). V infračervených spektrách došlo k nárastu celkovej plochy pod pásmi  $\nu(\text{CN})$ , čo zodpovedá nárastu denzity na plochách s vyššími hodnotami počiatočných denzit. [1]

### Záver

Z uvedených výsledkov možno povedať, že vzorky pripravené postupom podľa Herschela sú svetelne stabilnejšie v oblasti nižších optických hustôt pôvodného fotografického obrazu, zatiaľ čo vzorky pripravené postupom podľa Wareho sú stabilnejšie v oblasti najvyšších optických hustôt. Fotografický obraz pripravený postupom podľa Herschela vykazoval vyššiu sýtosť modrej farby, čo sa prejavilo na súradnici  $b^*$ .

V čase prerušená expozície v komore Q-sun dochádzalo k obnoveniu farby, ktorá sa však ani po dlhšom čase uloženia vzorky v tme, nevrátila do pôvodného stavu. Pre regeneráciu vzoriek boli dôležité prvé štyri dni. Po ich uplynutí mali vzorky farebnú odchýlku  $\Delta E^*_{ab} = 2,5 - 4$ , pri ktorej bol farebný rozdiel len minimálny.

Pri tepelnom starnutí nedochádzalo k blednutiu vzoriek, naopak v oboch prípadoch prípravy fotografického obrazu došlo k nárastu denzity na najtmavších políčkach. Je možné, že uloženie svetelne zostarnutých vzoriek pri vyššej teplote v tme by napomohlo lepšej regenerácii farby. [1]

### Literatúra

- [1] Grešová, D.: Nestrieborné historické a alternatívne fotografické techniky – bakalárska práca. Bratislava 2017. 54 st.
- [2] Štanzel, T.: Historické fotografické techniky. Časť VII – Kyanotypie. Praha. Dostupné na internete: <http://www.ntm.cz/projekty/fototechniky/cs/index.php?text=seven> (cit. 04-13-2017).

## ČISTENIE POVRCHOV PAPIERA ÚČINKOM NÍZKOTEPLOTNEJ ATMOSFERICKEJ PLAZMY

Filip Hajdu, Zuzana Špacírová

*Slovenská Technická Univerzita v Bratislave, Fakulta chemickej a potravinárskej technológie,  
Ústav prírodných a syntetických polymérov, Oddelenie dreva, celulózy a papiera,  
Radlinského 9, 812 37 Bratislava, Slovenská republika*

*filiphajdu@gmail.com*

### Úvod

Rýchlosť degradácie kultúrneho dedičstva na Slovensku je rádovo rýchlejšia ako rýchlosť jej ochrany. Papier je jedným z hlavných nosičov kultúrnych, vedeckých a historických informácií. Aplikácia nízкотеплотnej plazmy (NTP) v oblasti zachovania kultúrnych objektov sa začala používať už koncom minulého storočia. V začiatkoch používania sa táto metóda ukázala ako vhodná na obnovu poškodených kovových artefaktov. Postupne sa s NTP začalo experimentovať aj na materiáloch ako sú jutové vlákna, priadze, či kamene. Cieľom práce bolo preskúmanie možnosti aplikácie NTP na konzervovanie papierových nosičov a dreva, taktiež overenie použitia ADRE (Atmospheric Discharge with Runaway Electrons) plazmy a plazmovej trysky na biologickú dekontamináciu. Okrem dekontaminačného účinku sa táto práca venovala aj degradačným účinkom plazmy na vzorky.

### Experimentálna časť

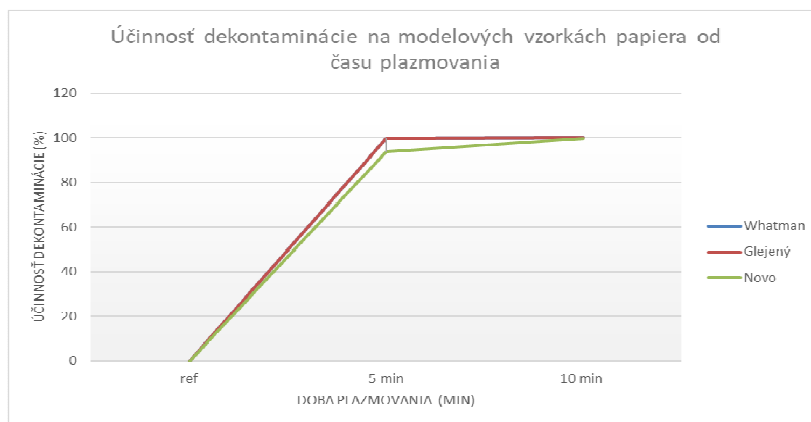
Nízкотеплотná plazma je čiastočne ionizovaný plyn, ktorého celková teplota ostáva na nízkej úrovni a jeho energia je zložená prevažne z voľných elektrónov. Dekontaminačný účinok plazmy je spôsobený viacerými procesmi, ktoré prebiehajú súčasne; a to: zvýšenie teploty, interakcia plazmových častíc so vzorkou a emisia UV žiarenia. Účinok plazmy sa sledoval v atmosférach plynov kyslíka, oxidu uhličitého a vzduchu pri prietoku 6 litrov za minútu. V experimente sa pracovalo na troch modelových vzorkách papiera Whatman, Novo a Glejený. Tieto tri vzorky boli zvolené z dôvodu rozdielného zloženia. Model Whatman pozostáva z čistej celulózy s vysokou čistotou bez prídavných látok a lignínu. Novo papier je tvorený z najväčšej časti mechanickej drevovinou (50-60 %) a je to kyslý drevený papier so 17 % obsahom lignínu. Glejený papier je strojne hladný drevený papier, ktorý je zmesou drevoviny (54 %), sulfitovej nebielenej buničiny (18 %) a zmesi sulfátovej a sulfitovej buničiny (13 %). Ošetrovanie plazmou prebiehalo v časových intervaloch 5, 10, 15, 20, 25, 30 a 45 minút. Mikrobiologické poškodenie sa sledovalo pomocou vláknitej huby *Penicillium chrysogenum*, ktorá reprezentuje rezistentné druhy vláknitých húb. Pomocou FTIR-ATR (Fourier-transform infrared spectroscopy) v rozsahu od 4000 – 400  $\text{cm}^{-1}$  a pri rozlíšení 4  $\text{cm}^{-1}$ , sa sledoval degradačný účinok NTP na sérii neočkovaných vzoriek. Vyhodnocovanie spektier bolo zamerané na charakteristické oblasti od 1730  $\text{cm}^{-1}$  (karboxylové skupiny) po 1650  $\text{cm}^{-1}$  (karbonylové skupiny).

### Výsledky a diskusia

Výsledky experimentu poukazujú na vplyv typu, zloženia a spôsobu zaglejenia papiera na dekontaminačný účinok ADRE plazmy. Z grafu na Obrázku 1 je zrejmé, že už 5 minútový účinok



plazmy v atmosfére kyslíka má na vzorky Whatman a Glejený 100 % dekontaminačný účinok. Pri vzorke Novo papiera je táto účinnosť 99,9 %. Porovnateľné výsledky sa dosiahli pri všetkých troch plynch. Merania kolóniových jednotiek prebiehalo na dvoch paralelných vzorkách a dezinfekčný účinok sa stanovoval vzhľadom na referenčnú naočkovanú vzorku.



**Obrázok 1** Závislosť dekontaminačnej účinnosti od rozdielneho času plazmovania na vzorkách Whatman, Glejený a Novo pri použití atmosféry kyslíka

Degradačný účinok sa sledoval pomocou FTIR- ATR analýzy, z ktorej bol následne určený index oxidácie. Ten zodpovedá intenzite absorpčných pásov v oblasti karbonylových a karboxylových funkčných skupín.

### Záver

Výsledkom experimentu bolo zistenie, že už 10 minútové ošetrenie je dostačujúce na 100 % dekontaminačnú účinnosť. Z vybraných plynov bol najúčinnnejší kyslík a degradačné účinky, určené pomocou indexu oxidácie boli po ošetrení plazmou minimálne.

### PodĎakovanie

Táto práca bola podporovaná Agentúrou na podporu výskumu a vývoja, na základe zmluvy číslo APVV-15-0460.

### Literatúra

- [1] Šipošová, N. Sledovanie dezinfekčných účinkov nízкотеплотnej atmosferickej plazmy na papierové nosiče informácií a dedičstvach. Diplomová práca, Slovenská technická univerzita, Bratislava, Slovenská republika, 2017.
- [2] Šmatko, L. Fyzikálno- chemická úprava lignocelulóзовých materiálov DCSBD a ADRE plazmového výboja. Dizertačná práca, Slovenská technická univerzita, Bratislava, Slovenská republika, 2013.
- [3] Lojewska, J.; Miśkowiec, P.; Lojewski, T.; Proniewicz, L.M. Cellulose Oxidative and Hydrolytic Degradation: In situ FTIR Approach. *Polym. Degrad. Stab.* **2005**, 88, 512-520.

## Identifikácia novodobých písacích látok s využitím optickej a fluorescenčnej mikroskopie

Veronika Žilinská

*Slovenská technická univerzita v Bratislave, Fakulta chemickej a potravinárskej technológie,  
Oddelenie polygrafie a aplikovanej fotochémie, Radlinského 9, 812 37 Bratislava*

*zilinskav@gmail.com*

### Úvod

Predmetom výskumu sú atramentové linky na papieri, ktoré sú skúmané optickou a fluorescenčnou mikroskopiou. Na začiatok sú spracované všeobecné poznatky o forenznej analýze a rozličné deštruktívne a nedeštruktívne metódy analýz, ktoré sa používali na rozbor dokumentov v minulosti a v súčasnosti. Cieľom práce je zaznamenanie a identifikácia jednotlivých písacích látok vo viditeľnom a ultrafialovom svetle. Identifikácia spočíva v odčítaní RGB farebných súradníc zo snímok a následnom prepočte súradníc do CIE  $L^*a^*b$  farebného priestoru. Údaje sú vynesené do grafov a spracované lineárnou regresiou.

### Experimentálna časť

Hlavným zámerom je výpočet farebných súradníc, u ktorých je predpokladaná lineárna závislosť použiteľná na identifikáciu neznámej písacej látky za účelom určenia možného falzifikátu. Druhotným cieľom je zhodnotenie fluorescence, na základe vizuálneho pozorovania ale aj farebných súradníc, a jej využiteľnosť v praxi. Experiment spočíva v zosnímaní atramentových liniek na kancelárskom papieri mikroskopom Leica DM2700M. Spracovanie údajov zahŕňa zmeranie šírky čiary, odpočet RGB farebných súradníc, ich prepočet do CIE LAB farebného priestoru a vytvorenie grafov funkčných závislostí.

### Výsledky a diskusia

Pre všetky kategórie pier sú zhotovené dva grafy predstavujúce závislosť mernej svetlosti  $L$  od farebných súradníc  $a$ ,  $b$ . Predpokladaná lineárna závislosť a diferenciácia vzoriek sa nepotvrdila a preto je táto analytická metóda vyhodnotená ako nevhodná. Môže poslúžiť iba ako pomocný nástroj na prvotný odhad alebo ako doplnok k inej analytickej technike. Podobne sa dá zhodnotiť aj použitie ultrafialového svetla, ktoré u vzoriek vyvolalo fluorescenciu. Vykazovanú fluorescenciu je možné vizuálne zhodnotiť ale je náročné spracovať údaje tak, aby boli použiteľné na identifikáciu.

### Záver

Touto prácou sme poukázali na zložitnosť a komplexnosť problému identifikácie písacích látok. Môžu existovať viac alebo menej účinné a spoľahlivé metódy analýzy písacej látky, ale nikdy

sa nemožno spoľahnúť na výsledky jednej metódy. Vždy je potrebné vypracovať komplexný analytický profil písacej látky, ktorý zohľadní jej chemické, fyzikálne a optické vlastnosti ale aj mnohé iné faktory.

#### **Literatúra**

[1] KOBILINSKY, L. 2012. Forensic chemistry handbook. New Jersey: Wiley, 2012. ISBN 978-0-471-73954-8

[2] PANÁK, J. - ČEPPAN, M. - DVONKA, V. et al. 2008. Polygrafické minimum. Bratislava: TYPOSET, s. r. o, 2008. ISBN: 978-80-970069-0-7

[3] SENIOR, S. et al. 2012. Characterization and Dating of Blue Ballpoint Pen Inks Using Principal Component Analysis of UV–Vis Absorption Spectra, IR Spectroscopy, and HPTLC, JOURNAL OF FORENSIC SCIENCES, Vol. 57, s. 1087-1093. 2012. [cit. 2016-10-12]. URL: <<http://onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1111/j.1556-4029.2012.02091.x/abstract>>

[4] SILVA, C. et al. 2013. Classification of blue pen ink using infrared spectroscopy and linear discriminant analysis, Microchemical Journal, Vol. 109, s. 122 – 127. 2013. [cit. 2016-9-12]. URL: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0026265X12000719>>

**Drevo, celulóza a papier**

## SEPARÁCIA ETANOLOVÉHO EXTRAKTU Z KÔRY SMREKA A IDENTIFIKÁCIA ZLOŽIEK V JEDNOTLIVÝCH FRAKCIÁCH

**Simona Miklošová**

*Slovenská Technická Univerzita v Bratislave, Fakulta chemickej a potravinárskej technológie,  
Ústav prírodných a syntetických polymérov, Oddelenie dreva, celulózy a papiera,  
Radtinského 9, 812 37 Bratislava, Slovenská republika*

*miklosova.s@gmail.com*

### Úvod

Najvrchnejšia časť kmeňa a konárov drevín sa nazýva kôra. Jej funkciou je chrániť vnútro kmeňa, a to najmä pred vyparovaním, rozdielnymi náhlymi výkyvmi teploty a taktiež pred mechanickým pôsobením. Tvorí vrstvu, ktorá chráni strom pred baktériami a plesňami a taktiež proti vode a vysychaniu. [1] V dnešnej dobe sa hľadajú alternatívne spôsoby využívania kôry. Vďaka schopnosti kôry absorbovať olej sa používa na elimináciu znečistenia vody, pláži a primorských prístavov. Hoci má nízku výhrevnosť, využíva sa na výrobu tepla, elektrickej energie a tiež pary. Je vhodná pri čistení odpadových vôd, na výrobu dosák, izoláciu striech a mnohé ďalšie. [2] Faktom je, že okrem vyššie uvedených využití, kôra obsahuje cenné extraktívne látky, ktoré plnia významné funkcie. Obzvlášť tieto látky stromovej kôry majú po vyextrahovaní široké využitie, a to najmä v kozmetike a medicíne. Tiež sú vhodné na výrobu farbív, živíc, lodných náterov, korku a latexových materiálov. [3, 4] V súčasnosti sa hľadajú čo najefektívnejšie metódy extrakcie a separácie týchto látok, lenže je to veľmi zložitý a časovo náročný proces.

### Experimentálna časť

Cieľom tejto práce bola separácia extraktívnych látok alebo skupín látok vo vzorke, získanej Soxhletovou extrakciou kôry smreka, prostredníctvom kolónovej chromatografie a analýza rozseparovaných extraktívnych látok pomocou GC/MS a následná identifikácia izolovaných zložiek v jednotlivých frakciách/vzorkách. Predmetom analýzy bol etanolový extrakt smrekovej kôry pripravený Soxhletovou extrakciou v lete v roku 2016. Ten bolo potrebné najskôr vhodne upraviť pre kolónovú chromatografiu. Taktiež bolo nutné si pripraviť sklenenú vyvolávaciu nádobu s vyvolávacím roztokom (toluén a metanol v pomere 10:1), ďalej detekčný roztok na identifikáciu a zvýraznenie škvŕn a následne pripraviť kolónu pre kolónovú chromatografiu. Princíp separácie spočíval v pomalom opatrnom prilievaní mobilnej fázy (toluénu) k stacionárnej fáze (silikagélu) po sklenenej tyčinke. Mobilná fáza pomaly pretekala kolónou a unášala so sebou vzorku. Odoberali sa frakcie v objeme 50 ml do Erlenmayerových baniek za súčasného dopĺňania toluénu z vrchu do kolóny. Každá frakcia bola podrobená chromatografii na tenkej vrstve. Na separáciu nepolárnych extraktívnych látok sa ako rozpúšťadlo použil čistý toluén. Následne frakcie sa detekovali pomocou TLC platničiek, pospájali sa identické frakcie a zahustili sa na vákuovej rotačnej odparke. Polárne extraktívne látky sa separovali podobným spôsobom s výnimkou použitia iného rozpúšťadla, teda zmesi toluénu a metanolu v pomere 9:1. Keďže koncentrácia látok v týchto frakciách bola veľmi malá bolo nutné najprv frakcie odpariť na menší objem na vákuovej rotačnej odparke a potom podrobiť TLC analýze. Nasledovalo pospájanie identických frakcií a opätovné zahustenie.

### Výsledky a diskusia

Vyššie uvedenými postupmi sa získalo 30 vzoriek. Každá vzorka sa podrobila GC/MS analýze za účelom kvalitatívnej aj kvantitatívnej identifikácie konkrétnych zložiek nachádzajúcich sa v jednotlivých vzorkách. Frakcie sa spojili na základe identických zložiek, vďaka čomu sa získalo výsledných 12 vzoriek z pôvodných 42 frakcií, separovaných nepolárnym rozpúšťadlom. V najvyššej miere bola zastúpená vzorka č.1, ktorá obsahovala 20 látok. Naopak, v najmenšom množstve bol zastúpený *Bis(2-etylhexyl)ftalát*, ktorý predstavoval vzorku č. 11 a netvoril ani jednu štvrtinu percenta. Polárnych frakcií bolo spolu 59. Z nich vzniklo pospájaním rovnakých látok 18 finálnych vzoriek odseparovaných polárnym rozpúšťadlom. Najviac zastúpenou vzorkou zo všetkých analyzovaných vzoriek nielen polárnych, ale aj nepolárnych bola vzorka č. 24. Tvorila 38,5 % hmotnosti časti vyseparovaných látok. Z hľadiska známych extraktívnych látok, táto vzorka obsahovala *α-cadinol*, *γ-sitosterol*, *4-Hydroxyoctahydro-1(2H)-naftalenón*, *(2E,4E)-3,7,11-Trimetyl-2,4,10-dodecatrién*, *kyselinu abieta-8(14),9(11),12-trién-18-ovú*, *Thunbergol* a *4,7,7-Trimetylbicyclo[4.1.0]hept-4-en-3-ol*, ktoré majú cytotoxické, antimykotické, protizápalové, antivírusové a mnohé ďalšie účinky a naopak najnižšie množstvo zabrala vzorka č. 13.

### Záver

Dospelo sa k záveru, že z hľadiska percentuálneho zastúpenia extraktov separovaných polárnymi a nepolárnymi rozpúšťadlami, jednoznačne v objekte skúmania, prevládajú zložky separované polárnymi rozpúšťadlami. Toto tvrdenie potvrdzuje tiež skutočnosť, že zložky separované polárnym rozpúšťadlom tvorili 84,1 % a extrakty separované nepolárnym rozpúšťadlom predstavovali 12,3 %.

### PodĎakovanie

Táto práca vznikla s podporou projektov: APVV-0393-14 a APVV-0460-15, financovaných Agentúrou na podporu výskumu a vývoja (APVV), Slovensko.

### Literatúra

- [1] Pereygin, L. M. *Náuka o dreve*, 2. vydanie; Slovenské vydavateľstvo technickej literatúry: Bratislava, 1965.
- [2] Harkin, J.; Rowe, J. *Bark and its Possible Uses*; U. S. Department of Agriculture, Forest Service and Forest Product Laboratory: Wisconsin, 1971.
- [3] Fengel, D.; Weger, G. *Wood: Chemistry, Ultrastructure, Reactions*; Walter de Gruyter: Berlin; New York, 1989.
- [4] Sav A Tree. <http://www.savatree.com/history-of-bark.html>. 1-800-341- 8733. (dostupné 19. februára, 2017)

## SUPERKRITICKÁ EXTRAKCIA SMREKOVEJ KÔRY

Alexandra Bohunická

*Slovenská Technická Univerzita v Bratislave, Fakulta chemickej a potravinárskej technológie,  
Ústav prírodných a syntetických polymérov, Oddelenie dreva, celulózy a papiera,  
Radlinského 9, 812 37 Bratislava, Slovenská republika*

*alexandra.bohunicka@gmail.com*

### Úvod

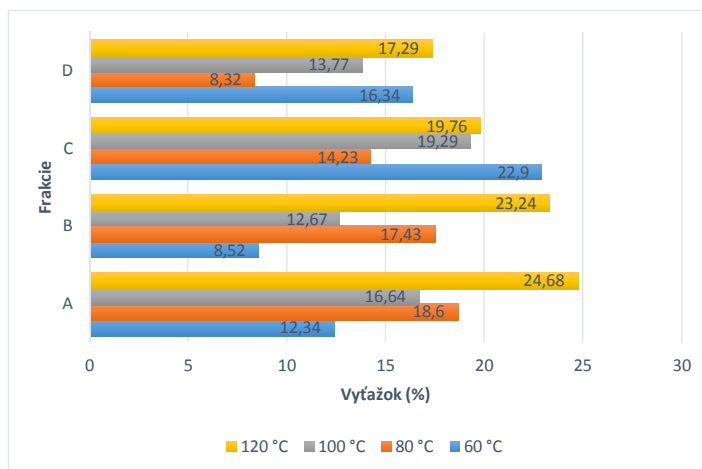
V celulózo-papierenskom priemysle vzniká zo spracovania stromov každoročne veľké množstvo odpadu biomasy, ktorá sa spaľuje a využíva sa len ako zdroj energie [1]. Tento odpad sa však dá využiť aj iným spôsobom – je možné z neho vyizolovať extraktívne látky [2], ktoré tvoria cennú surovinu na výrobu organických látok. Existuje viacero metód extrakcie tuhých látok: Soxhletova extrakcia, mikrovlnná extrakcia (MAE), zrýchlená extrakcia rozpúšťadlami (ASE), Soxtecova extrakcia a superkritická fluidná extrakcia (SFE) [2]. Táto práca sa venovala získavaniu extraktov z kôry smreka obyčajného (*Picea Abies*), nakoľko extrakcia látok z prírodných zdrojov patrí k jedným z najviac študovaných v oblasti metód extrakcie nadkritickými tekutinami [3]. Smreková kôra obsahuje masťné kyseliny, terpény, vosky, steroly, polysacharidy, stilbény, glukozidy, taníny a flavonoidy [4].

### Experimentálna časť

Na extrakciu sa použila smreková kôra, ktorá bola rozčlenená na štyri rôzne frakcie (A:  $0,5 \text{ mm}$ , B:  $0,5 \geq 1,0 \text{ mm}$ , C:  $1,0 \geq 1,4 \text{ mm}$ , D:  $1,4 \geq 2,0 \text{ mm}$ ) podľa veľkosti častíc. Extrakcia smrekovej kôry sa vykonala metódou superkritickej fluidnej extrakcie s oxidom uhličitým a prídavkom etanolu ako polárneho rozpúšťadla. Na extrakciu sa navázilo vždy 50 g vzorky zvolenej frakcie a pridalo sa 100 ml etanolu (jemná rafinácia). Doba extrakcie trvala vždy 1 hodinu. Jednotlivé merania sa vykonali pre všetky frakcie (viď Tabuľka 1) pri teplotách ( $60 \text{ }^\circ\text{C}$ ,  $80 \text{ }^\circ\text{C}$ ,  $100 \text{ }^\circ\text{C}$ ,  $120 \text{ }^\circ\text{C}$ ) a pri konštantnom tlaku ( $7000 \text{ psi}$ ). Zo získaných extraktov sa na vákuovej rotačnej odparke odparil etanol. Nakoľko extrakty, ktoré sme získali touto metódou obsahujú zlúčeniny s rôznou prchavosťou sme pred identifikáciou zložiek museli jednotlivé extrakty derivatizovať metódou metylácie pomocou DMF-DMA (N,N-dimetylformamid-dimetylacetál). Jednotlivé zložky extraktov (derivatizovaných i nederivatizovaných vzoriek) sme identifikovali metódou GS/MS s plynovým chromatografom Agilent 7890A a s hmotnostným detektorom 5975C.

### Výsledky a diskusia

Vo vzorkách derivatizovaných i nederivatizovaných sa identifikovali nasledovné skupiny látok: terpény, terpenoidné alkoholy, živичné kyseliny, masťné kyseliny, vosky a iné zlúčeniny. V nederivatizovaných vzorkách v porovnaní s derivatizovanými sa nachádzali hlavne sekviterpény a sekviterpenoidy. Najväčšie zastúpenie v derivatizovaných i nederivatizovaných extraktoch mala kyselina abietová a jej izoméry.



Obrázok 1 Výťažky jednotlivých frakcií

## Záver

Cieľom práce bolo získanie extraktov zo smrekovej kôry pomocou superkritickej extrakcie a následná identifikácia zložiek derivatizovaných i nederivatizovaných vzoriek. Zistila sa prítomnosť viacerých skupín látok. Taktiež sa sledoval vplyv teplôt a veľkosť mletia jednotlivých frakcií na výťažok extrakcie. S rastúcou teplotou rástlo aj množstvo vyextrahovaných látok.

## PodĎakovanie

Táto práca vznikla s podporou projektov APVV 0850-11 a APVV-14-0393, financovaných Agentúrou na podporu výskumu a vývoja, Slovensko a aj vďaka podpore pre projekty: Národné centrum pre výskum a aplikácie obnoviteľných zdrojov energie (ITMS: 26240120016), Dobudovanie Národného centra pre výskum a aplikácie obnoviteľných zdrojov energie (ITMS: 26240120028).

## Literatúra

- [1] Domingues, R. M. A.; Sousa, G. D. A.; Freire, C. S. R.; Silvestre, A. J. D.; Pascoal Neto, C. *Eucalyptus Globulus* Biomass Residues from Pulping Industry as a Source of High Value Triterpenic Compounds. *Ind. Crops Prod.* **2010**, *31*, 65-70.
- [2] Ház, A.; Jablonský, M.; Vrška, M.; Straková, M.; Sládková, A.; Šurina, I. Extraktívne látky z biomasy- zdroj chemických zlúčenín s pridanou hodnotou. In *Vybrané procesy pri spracovaní dreva, X. medzinárodné symposium*, Zvolen, SR, 11.-13. september 2013.
- [3] Reverchon, E.; De Marco, I. Supercritical fluid extraction and fractionation of natural matter. *J. Supercrit. Fluids* **2006**, *38*, 146-166.
- [4] Kreps, F.; Burcova, Z.; Schmidt, S.; Jablonský, M.; Sládková, A.; Ház, A.; Šurina, I. Isolation of Biologically Active Compounds of Norway Spruce (*Picea abies*). In *6<sup>th</sup> international scientific conference – renewable energy sources*, Tatranské Matliare, SR, May 31 - June 2, 2016.



## OCHRANA DREVA PROTI DREVOKAZNÉMU HMYZU

Jaroslava Čeriová, Petra Strižincová, Lenka Filipová

*Slovenská Technická Univerzita v Bratislave, Fakulta chemickej a potravinárskej technológie,  
Ústav prírodných a syntetických polymérov, Oddelenie dreva, celulózy a papiera,  
Radlinského 9, 812 37 Bratislava, Slovenská republika*

*ceriovaj@gmail.com*

### Úvod

Kôra a lyko plnia ochrannú funkciu kmeňa stromu a izolujú biologicky aktívne delivé pletivá pred nepriaznivými vplyvmi vonkajšieho prostredia. Kôra je bohatá na organické živiny, a preto je cieľom množstva organizmov ako hmyzu, stavovcov, húb a baktérií [1]. Hmyz (*Insecta*) je najpočetnejšie zastúpená trieda živočíchov v biosfére. Z hľadiska významu pre človeka ho rozdeľujeme na úžitkový a škodlivý. Hmyz, ktorý napáda dreviny požerkami a drevo je zdrojom jeho výživy, nazývame drevokazný hmyz. Drevokazný hmyz napáda živé a mŕtve stromy, guľatinu, rezivo a rozličné drevárske výrobky. Medzi najvýznamnejšie patria druhy z radov chrobáky, blanokrídlowce, motýle a termity. Pre život hmyzu musia byť splnené základné životné podmienky, medzi ktoré radíme faktory trofické, abiotické, biologické i antropogénne [2].

Aplikácia chemických látok sa používa ako preventívna ochrana dreva na zvýšenie jeho trvanlivosti. Medzi biocídy patria toxické a netoxické insekticídy a rastlinné extrakty. V práci Juraja Galka a kol. Usmernenie Lesníckej ochrannárskej služby ku kontrole, ochrane a obrane voči drevokaznému hmyzu sa využíva špeciálny vosk (KVAAE), používaný v laboratórnych podmienkach na Slovensku od roku 2013. Ošetrovanie ihličnatých sadeníc voskom predstavuje ekologickú alternatívu k chemickej ochrane. Zložky používané v KVAAE sú založené predovšetkým na rafinovaných nesyntetických látkach, ktoré nie sú pre životné prostredie škodlivé. Cieľom práce bolo pripraviť rastlinné extrakty zo smrekového ihličia a kôry a identifikovať látky, ktoré sa nachádzajú v napadnutých a zdravých vzorkách.

### Experimentálna časť

Materiálom na experimenty boli vzorky zdravého a napadnutého ihličia a kôry smreka obyčajného (*Picea Abies*) z Tatranského národného parku. Izolácia extraktívnych látok sa uskutočnila dvomi metódami a to destiláciou vodnou parou a zrýchlenou extrakciou rozpúšťadlami s cieľom určiť zastúpenie prítomných látok.

Destiláciu vodnou parou sa získali z napadnutého a zdravého ihličia prchavé organické látky. Frakcia ihličia s veľkosťou 1 mm sa v destilačnej banke zaliata deionizovanou vodou s prídavkom cyklohexánu s časom varenia 5 hodín. Produktom destilácie bola vodná fáza a organická fáza (extrakt), ktoré sa následne od seba oddelili.

Druhou separačnou metódou bola významná extrakčná metóda získavania extraktívnych látok, zrýchlená extrakcia rozpúšťadlami (Accelerated Solvent Extraction - ASE). Extrakčná metóda ASE sa vykonala na zariadení DIONEX ASE 350. Kôra zo smrekového dreva bola extrahovaná pri nasledovných podmienkach: rozpúšťadlo 96% etanol, teplota 100°C, tlak 10 MPa, 8 min, 3 cykly.

Kvalitatívna a kvantitatívna analýza extraktívnych látok kôry a ihličia sa uskutočnila pomocou metódy GC/MS. Táto metóda predstavuje kombináciu plynovej chromatografie GC a hmotnostnej spektrometrie MS. Pred analýzou bolo potrebné extrakty z kôry podrobiť derivatizácii. Derivatizácia je dôležitá metóda pri spracovaní nestabilných a neprchavých látok. Ide o reakciu,

ktorej produktom je derivát so štruktúrou podobnou, ale nikdy nie rovnakou ako pôvodná zlúčenina. Derivatizáciou prevedieme zlúčeniny s vysokým bodom varu na prchavejšie deriváty.

### Výsledky a diskusia

Extraktý získané zo stromovej hmoty rozličnými metódami predstavujú zložité a komplexné zmesi rôznych chemických látok. Identifikované látky sa líšia kvantitatívne a kvalitatívne pri derivatizovaných i nederivatizovaných vzorkách napadnutej a zdravej smrekovej kôry. Počet identifikovaných zlúčenín bol pri nederivatizovanej zdravej smrekovej kôre 42 a derivatizovanej kôre 37. Pri napadnutej nederivatizovanej smrekovej kôre sme identifikovali 40 zlúčenín a pri derivatizovanej 28. Medzi najdôležitejšie patria látky s cytotoxickým a insekticídny účinkom. V zdravej derivatizovanej kôre sa objavili zlúčeniny ako metylabietát, metyldehydroabietát, L- $\alpha$ -terpineol, metylbehenát a metylester 15-metoxydehydroabietovej kyseliny. V napadnutej derivatizovanej kôre sa spomenuté zlúčeniny stále nachádzali, avšak v inom percentuálnom zastúpení. V zdravej nederivatizovanej kôre sa nachádzali dôležité zlúčeniny ako kamfén, 3-karén, terpineol, kadinol T, metyldehydroabietát. V napadnutej derivatizovanej kôre sa nachádzali zlúčeniny (+)-3-karén, L- $\alpha$ -terpineol,  $\alpha$ -kadinol a metyl dehydroabietát. Zlúčeniny identifikované v zdravom ihličí s insekticídnymi vlastnosťami sú (+)-2-bornanón, izoborneol,  $\alpha$ -terpinyl acetát, metylsalicylát, 2-tridekanón, D-karvón, 1-hexadekanol, karyofylén oxid, spirojatamol,  $\alpha$ -kadinol. Pri identifikácii látok z napadnutého ihličia nastal pokles v zastúpení alebo úplné vymiznutie spomenutých látok [4, 5].

### Záver

Identifikáciou látok v smrekovej kôre a ihličí sme objavili množstvo látok s pridanou hodnotou, ktoré majú repelentný účinok, teda odpudzujú jedince od dreveného materiálu. Tieto látky nakoľko vykazujú toxické účinky pre drevokazný hmyz by mohli byť využívané pri preventívnom ošetrovaní sadeníc alebo ako čisté látky v prostriedkoch proti hmyzu, ktoré strom sám vylučuje pri svojej ochrane. Živica je viditeľná ochrana pri poranení stromu čerpaťou *Pinaceae*. Je tvorená prchavými 10-uhlíkovými monoterpénmi a 15-uhlíkovými seskviterpénmi, 20-uhlíkovými diterpénmi a ich derivátmi. Vykryštalizované diterpény vytvoria mechanickú bariéru proti fytofágom, pretože zmes stvrdne. Konštitutívna obranyschopnosť je tak závislá len na množstve uskladnenej živice, jej chemickom zložení a na účinku na fytofágov [6]. Identifikáciou látok, o ktoré najviac ochudobňuje drevokazný hmyz drevnú hmotu vieme navrhnúť látky, ktoré by sa preventívne používali ako ošetrovanie sadeníc pred poškodením.

### Literatúra

- [1] Blažej, A.; Šutý, L.; Košík, M.; Krkoška, P.; Golis, E. *Chémia dreva*; Alfa: Bratislava, 1975.
- [2] Reinprecht, L. *Ochrana dreva*; Technická univerzita vo Zvolene: Zvolen, 2008.
- [3] Galko, J. *Usmernenie Lesníckej ochrannárskej služby ku kontrole, ochrane a obrane sadeníc pred poškodením tvrdoňom smrekovým a lykokazmi rodu Hylastes*; Národné lesnícke centrum: Banská Štiavnica, 2013.
- [4] Čeriová, J. Identifikácia látok extrahovaných účinkom mikrovlnného žiarenia. Diplomová práca, Slovenská technická univerzita, Bratislava, Slovenská republika, 2016.
- [5] Jablonsky, M.; Nosalova, J.; Sladkova, A.; Haz, A.; Kreps, F.; Valka, J.; Miertus, S.; Frečer, V.; Ondrejovic, M.; Sima, J.; Surina, I. Valorisation of Softwood Bark Through Extraction of Utilizable Chemicals. *Biotechnol. Adv.* **2017**, *35*, 726-750.
- [6] Jakuš, R.; Blaženc, M. *Princípy ochrany dospelých smrekových porastov pred podkôrnym hmyzom*; Ústav ekológie lesa, Slovenská akadémia vied: Zvolen, 2015.

## OCHRANA DREVA PROTI HUBÁM A PLESNIAM

Ivana Škumátová, Marta Šturdíková

*Slovenská Technická Univerzita v Bratislave, Fakulta chemickej a potravinárskej technológie,  
Ústav prírodných a syntetických polymérov, Oddelenie dreva, celulózy a papiera,  
Radlinského 9, 812 37 Bratislava*

ivask243@gmail.com , marta.sturdikova@gmail.com

### Úvod

Drevo je prírodný materiál, ktorý produkujú rastúce stromy. Samotné drevo ako aj výrobky z neho podliehajú počas života rôznym vonkajším biotickým a abiotickým škodcom. Medzi abiotické patrí UV žiarenie, poveternostné podmienky, požiare a iné. Ku biotickým radíme drevo znehodnocujúce huby, plesne, drevokazný hmyz a morské organizmy. V súčasnosti sa ochrana dreva realizuje prevažne syntetickými prostriedkami. Syntetické fungicídy sú aj napriek škodlivým vplyvom viac rozšírené ako prírodné fungicídy. Problémom týchto prostriedkov je ich negatívny vplyv na životné prostredie. Najznámejšie syntetické fungicídy sú hlavne na báze aniónov a kationov ako striebro, meď, nikel, fluór alebo ich kombinácie, organické fungicídy sú kreozoty, organokovy, kvartérne amóniové zlúčeniny a iné. Do potenciálnych prírodných fungicidov patria esenciálne éterické oleje, drevný ocot, rastlinné oleje, tálový olej, chitozán alebo drevné extrakty. Tieto fungicídy inhibujú rast a život drevokazných húb. Sú zámerne používané na odstránenie drevo znehodnocujúcich húb. Ich účinnosť môže byť zameraná buď na celú skupinu drevokazných húb alebo pre konkrétny typ hniloby. K dispozícii sú impregnačné látky, ktoré sú už vo forme hotových produktov, ktoré sa riedia najčastejšie vodou alebo samostatné fungicídy, ktoré sú súčasťou ochranných náterov.

Kôra stromov sa v dnešnej dobe využíva ako zdroj energie, nakoľko vzniká ako vedľajší produkt pri spracovaní dreva. Extraktívne látky z kôry môžu pôsobiť ako inhibítory, napr. taníny, stilbény alebo môžu pôsobiť ako stimulatory t.j. látky, ktoré potrebujú huby na rast a prežitie napr. vitamíny A a H. V závislosti na polarite rozpúšťadla pri extrakcii kôry sa očakáva, že dôjde k nejakej predseparácii. Použitím rôznych rozpúšťadiel dosiahneme, že niektoré zložky budú vo väčšom alebo menšom zastúpení. Polarita rozpúšťadla rozhoduje o tom aké typy chemických zlúčenín dokáže rozpustiť a s akými inými rozpúšťadlami alebo kvapalnými zlúčeninami je miešateľné. Zvyčajne polárne rozpúšťadlá najlepšie rozpúšťajú polárne zlúčeniny a nepolárne rozpúšťadlá najlepšie rozpúšťajú nepolárne zlúčeniny. Naším cieľom práce bolo otestovať selektivnosť extrakcie rôznych rozpúšťadiel na vzorke rozomletej kôry smreka pre účely zistenia látok, ktoré by mohli mať biologické vlastnosti a následne extrakty otestovať ako potenciálne prírodné fungicídy.

### Experimentálna časť

Pri experimente sa použila smreková kôra rozomletá na 1,4 – 1 mm. Ako rozpúšťadlo sa používal benzén, toluén, metanol, acetón, acetonitril, n-hexán, etylester kyseliny octovej, tetrahydrofurán, izoamylacetát, izopropylalkohol a izooktán. Extrakcia bola vykonaná pomocou ultrazvuku. Následne sa vykonala aj chromatografia na tenkej vrstve, čím sa zistila selektivita daných rozpúšťadiel.

Testovanie odolnosti takto pripravených extraktov voči drevokazným hubám - trámovka premenlivá (*Gleophyllum trabeum*) a trúdnikovec pestrý (*Trametes versicolor*) sa vykonávala

pomocou diskovej difúznej metódy. Metóda spočíva v aplikácii antimikrobiálnej látky na papierový disk uložený na sladinovom agare, v ktorom je naočkované inokulum. Po inkubácii sa zmerali sterilné inhibičné zóny a porovnali sa so štandardom (flukonazol v dávke 50 µg na disk).

### Výsledky a diskusia

Po aplikácii extraktov v dávke 1mg na disk sa antifungálny účinok zo žiadnych testovaných extraktov u daných drevokazných hubách neprejavil. Extrakty zo smrekovej kôry by podľa iných literárnych zdrojov mohli mať fungicídny účinok. Nevylučuje sa, že niektoré látky nachádzajúce sa vo vzorke, môžu mať antagonistické účinky alebo daný extrakt obsahoval menšie množstvo účinnej látky. Ďalšou z možností, prečo sa neprejavil žiadny fungicídny účinok je, že kôra mohla zoxidovať vplyvom dlhého státia. Pre ďalšiu prácu by bolo potrebné pravdepodobne zvoliť inú extrakčnú metódu ako napr. superkritickú extrakciu alebo zrýchlenú extrakciu rozpúšťadlom ASE alebo inú koncentráciu rozpúšťadla a extraktu. Taktiež by bolo potrebné použiť ako vzorku čerstvú kôru.

### Pod'akovanie

Táto práca bola 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 podpore projektu Bark Extra: Štúdium možností získavania extraktívnych zlúčenín a ich využitia (Program na podporu mladých výskumníkov).

### Literatúra

- [1] Reinprecht, L. *Ochrana dreva*; Technická univerzita vo Zvolene: Zvolen, 2008.
- [2] Feng, S.; Cheng, S.; Yuan, Z.; Leitch, M.; Xu, CH. Valorization of Bark for Chemicals and Materials: A review. *Renewable Sustainable Energy Rev.* **2013**, *26*, 560-578.
- [3] Koukal, M.; Novotný, V.; Zdeněk, M. *Ochrana dřeva, dřevěných výrobků a konstrukcí*; Dům techniky ČSTVS České Budějovice: České Budějovice, 1987.
- [4] Gabastona, J.; Richarda, T.; Biaisa, B.; Waffo-Teguo, P.; Pedrota, E. Stilbenes from Common Spruce (*Picea abies*) Bark as Natural Antifungal Agent. *Ind. Crops Prod.* **2017**, *103*, 267-273.

## FRAKCIONÁCIA EXTRAKTOV KÔRY A IDENTIFIKÁCIA ICH ZLOŽENIA

Ivan Koles

*Slovenská Technická Univerzita v Bratislave, Fakulta chemickej a potravinárskej technológie,  
Ústav prírodných a syntetických polymérov, Oddelenie dreva, celulózy a papiera,  
Radlinského 9, 812 37 Bratislava, Slovenská republika*

*ivan.koles94@gmail.com*

### Úvod

Slovenská republika sa svojou lesnatosťou (42 %) radí medzi krajiny Európy s najvyšším podielom lesov voči rozlohe štátu. Najrozšírenejším ihličnatým stromom na Slovensku je smrek obyčajný (*Picea abies*), ktorý sa využíva v drevospracujúcom priemysle. Odpadom tohto priemyslu je stromová kôra, ktorá sa zatiaľ používa hlavne ako zdroj energie a v malom v rastlinnej výrobe a lesných škôlkach [1]. Kôra je však významným zdrojom cenných chemických zlúčenín, ktoré by sme z nej mohli izolovať, a ktoré by mohli mať väčšiu hodnotu ako je energia získaná jej spaľovaním. Tieto zložky je z kôry možné získať, okrem iných spôsobov, napríklad destiláciou, ale najmä rôznymi extrakčnými metódami [2]. Získané destiláty alebo extrakty však obsahujú veľmi komplexné zmesi rôznych chemických zlúčenín. Tieto zložité zmesi, aby bolo možné využiť pridanú hodnotu jednotlivých zložiek, je nevyhnutné rozdeliť, teda vyizolovať jednotlivé zložky. Táto práca sa preto venovala separácii extraktov pomocou rôznych chromatografických metód.

### Experimentálna časť

Študoval sa extrakt smrekovej kôry, ktorý sa získal Soxhletovou extrakciou s etanolom (jemná rafinácia). Na predseparáciu vzorky sa použila extrakcia do n-hexánu za pomoci mechanického miešania. Navážilo sa 50 g extraktu získaného Soxhletovou extrakciou, ktorý sa dal na olejový kúpeľ (88 °C) a pridalo sa 200 ml n-hexánu. Po 30 min a dekantácii hornej vrstvy sa znova pridalo 200 ml n-hexánu. Tento krok sa opakoval 3-krát. Získalo sa 12,5 g n-hexánového extraktu-

Pri stĺpcovej chromatografii sa kolóna naplnila za mokra 70 g silikagélu. Navážilo sa 2,6 g n-hexánového extraktu, ktorý sa rozpustil v 2 ml toluénu a po sklenej tyčinke sa opatrne nalial na vrch kolóny. Následne sa kolóna uzavrela uzáverom, ktorý bol napojený na čerpadlo, ktoré kontinuálne prečerpávalo toluén, ku ktorému sme na zvýšenie polarity pridali metanol. Jednotlivé frakcie sa zbierali po približne 200 ml do erlenmeyerových baniek.

Pri tenkovrstvovej chromatografii bola použitá vzostupná komora, kde vyvíjacou sústavou bol roztok toluén – metanol (5:1). Ako detekčný roztok sa použil ceričito-molybdénový komplex, kde pri zahriatí teplovzdušnou pištoľou bezfarebný molybdén oxiduje organické zlúčeniny a pri tom sa sám redukuje a tvoria sa na modro sfarbené škvrny.

### Výsledky a diskusia

Z pôvodných 50 g extraktu získaného Soxhletovou extrakciou sme získali 12,5 g (25 %) n-hexánového (nepolárneho) extraktu. Odobralo sa 39 frakcií, ktoré sa následne kontrolovali pomocou plynovej a tenkovrstvovej chromatografie. Tenkovrstvovou chromatografiou sa určovala efektivita delenia a príbuznosť zloženia frakcií. Zistili sme, že sa vo vzorke nachádza veľa látok s blízkymi štruktúrami ako sú vyššie mastné kyseliny, uhľovodíky C13 – C19, kondenzované nasýtené uhľovodíky, terpenoidy, tuky, ktoré sa nedajú jednorázovo rozdeliť, a teda jednotlivé frakcie sú stále bohaté na rôzne zlúčeniny a bolo by potrebné ich deliť ďalšími separačnými metódami.

### Záver

Cieľom tejto práce bolo štúdium rôznych spôsobov frakcionácie extraktov z kôry. Zistilo sa, že vzhľadom na komplexnosť zloženia extraktov smrekovej kôry, je použitie tenkovrstvovej chromatografie - TLC (delenie vzorky na platničke) veľmi účinným spôsobom predbežnej charakterizácie extraktov. Zistilo sa, že nepolárne zložky získané extrakciou v toluéne sú fotosenzibilné, nakoľko pri chromatografickom delení na silikagéli sa platničky vystavené dennému svetlu menili a pôvodne bezfarebné zložky stmavli a objavili sa ako málo výrazné škvrny. Aj napriek vynaloženému veľkému úsiliu, nebolo možné získať jednotlivé zlúčeniny z extraktov v čistom stave. Tieto extrakty sa však podarilo rozdeliť na čiastočne obohatené frakcie separovaných látok. Analýzou frakcií metódou GC/MS sa jednotlivé zložky frakcií identifikovali. Z výsledkov práce vyplýva, že v ďalšom riešení bude nutné overiť aj iné metódy, ako je stĺpcová chromatografia, na separáciu jednotlivých látok frakcií, čo nebolo možné kvôli príbuznosti štruktúr látok.

### PodĎakovanie

Táto záverečná práca vznikla s podporou projektov APVV 0850-11 a APVV-14-0393, financovaných Agentúrou na podporu výskumu a vývoja, Slovensko. Táto práca bola realizovaná aj vďaka podpore pre projekty: Národné centrum pre výskum a aplikácie obnoviteľných zdrojov energie (ITMS: 26240120016), Dobudovanie Národného centra pre výskum a aplikácie obnoviteľných zdrojov energie (ITMS: 26240120028), 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.

### Literatúra

- [1] Nunes, E.; Quilhó, T.; Pereira, H. Anatomy and Chemical Composition of Pinus Pinaster Bark. *IWA Journal* **1996**, *17*, 141-150.
- [2] Wang, L.; Weller, C. L. Recent Advances in Extraction of Nutraceuticals from Plants. *Trends Food Sci. Technol.* **2006**, *17*, 300-312.

# DVOJSTUPŇOVÉ SPLYŇOVANIE LIGNOCELULÓZOVEJ BIOMASY

Dalibor Galan

*Slovenská Technická Univerzita v Bratislave, Fakulta chemickej a potravinárskej technológie,  
Ústav prírodných a syntetických polymérov, Oddelenie dreva, celulózy a papiera,  
Radlinského 9, 812 37 Bratislava, Slovenská republika*

*galandalibor@gmail.com*

## Úvod

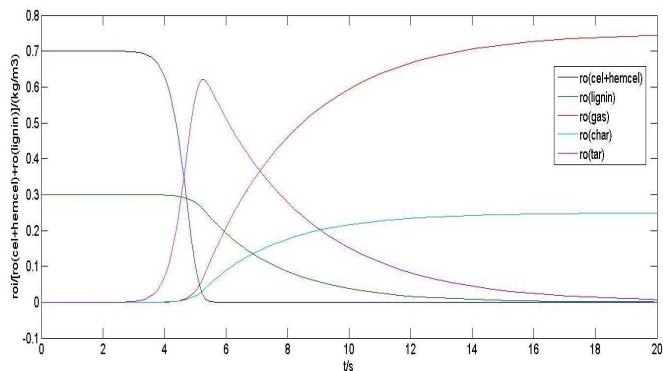
Využívanie biomasy na energetické účely má v súčasnosti čoraz väčšiu atraktivitu. Celosvetovým trendom je znižovanie emisií, t. z. používanie čoraz menšieho množstva fosílnych palív z dôvodu ochrany zdravia a energetickej bezpečnosti obyvateľstva. Ďalším veľmi dôležitým aspektom presadzovania takéhoto druhu energie je obnoviteľnosť suroviny – biomasy.

Pyrolýza je termochemický rozklad vstupujúcej suroviny v pyrolýznom reaktore. Je to proces, pri ktorom sa biomasa (prípadne aj iná surovina) zahrieva na pyrolýznu teplotu bez prítomnosti kyslíka a ako výsledok rozkladu vznikajú produkty v plynnej, v kvapalnej (bioolej) a pevnej fáze (tuhý zvyšok). Vo všeobecnosti pyrolýzny proces možno rozdeliť na dve hlavné fázy a to primárnu a sekundárnu pyrolýzu.

Splyňovanie je proces premeny kvapalnej a pevnej suroviny (prípadne aj s plynnou surovinou) v podobe tzv. sirupu, na syntézny plyn. Čiže výsledkom splyňovacieho procesu má byť produkt, ktorý je možné použiť jednoducho na energetické spracovanie. Je to termochemický proces, veľmi podobný spaľovaniu, treba si však uvedomiť, že oproti spaľovaniu, splyňovanie ukladá energiu do novovzniknutých väzieb vzniknutého syntézneho plynu, kým pri spaľovaní sa väzby naopak rušia.[1]

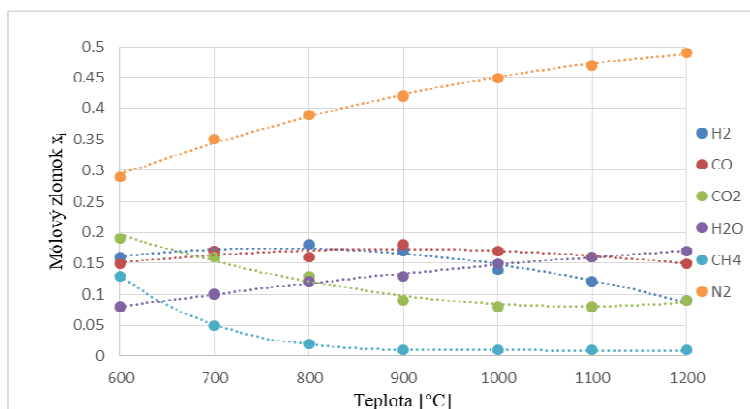
## Experimentálna časť

Najpodstatnejšou časťou celej práce bolo reálne namodelovanie procesu. Dôraz sa kládol na vytvorenie modelu, ktorý by bol univerzálny pre akúkoľvek lignocelulózovú surovinu. Preto sme sledovali pyrolytický rozklad z hľadiska rozkladu holocelulózy a lignínu.



**Obrázok 1** Koncentračné zloženie v pyrolýznom reaktore v závislosti od dĺžky trvania pyrolýzy

V prípade splyňovacieho kroku sa proces modeloval tzv. výťažkovým modelom. Cieľom bolo získať zloženie vyprodukovaného syntézneho plynu.[3]



Obrázok 2 Zloženie syntézneho plynu v závislosti od teploty splyňovania

## Výsledky

Hlavné zvolené a vypočítané výsledky:

- Hmotnostný tok vstupnej biomasy: 10 000 kg/h (základ výpočtu)
- Pyrolýzna teplota: 550 °C
- Stupeň premeny: 99,05 %
- Splyňovacia teplota: 1111,3°C (teplota pri najnižšom obsahu CO<sub>2</sub>)
- Zloženie syntézneho plynu v hm. %: 1,00 % vodík, 18,36 % oxid uhoľnatý, 14,48 % oxid uhličitý, 11,79 % voda, 0,62 % metán, 54,17 % dusík
- Hmotnostný tok splyňovacieho média: 26 691,5 kg/h (vzťahnutý na základ výpočtu)
- Hmotnostný tok vyrobeného syntézneho plynu: 36 560 kg/h (vzťahnutý na základ výpočtu)
- Výpočty boli overené aj elementárnou materiálovou bilanciou t. j. bilanciou prvkov

## Záver

Matematickým namodelovaním oboch splyňovacích stupňov sme získali základ na bilancovanie a prevádzku takejto jednotky. Získali sme prevádzkové parametre na splyňovanie 10 t/h lignocelulózovej biomasy. Výhodou modelu je jeho univerzálnosť. Tiež za pozitívum možno považovať, že z drevnej biomasy nízkej kvality a z odpadovej biomasy možno vyrobiť produkt s pridanou hodnotou a to syntézný plyn, ktorý možno použiť napr. do turbín na výrobu elektrickej energie.

## Literatúra

- [1] Basu, P. *Biomass Gasification, Pyrolysis and Torrefaction*, 2nd ed.; Academic Press: Cambridge, 2013.
- [2] Park, CH. P.; Atrey, A. A.; Baum, H. R. Experimental and Theoretical Investigation of Heat and Mass Transfer Processes During Wood Pyrolysis. *Combust. Flame* **2010**, *157*, 481-494.
- [3] Wu, K. T.; Chein, R. Y. Modeling of Biomass Gasification with Preheated Air at High Temperatures. *Energy Procedia* **2015**, *75*, 214-219.



# VPLYV SPÔSOBU ZRÁŽANIA LIGNÍNU NA JEHO VLASTNOSTI A MOŽNOSTI NASLEDOVNÉHO VYUŽITIA AKO NÁHRADY ADHEZÍV V PRIEMYSLE

**Anton Lisý, Nikola Chupáčová**

*Slovenská Technická Univerzita v Bratislave, Fakulta chemickej a potravinárskej technológie,  
Ústav prírodných a syntetických polymérov, Oddelenie dreva, celulózy a papiera,  
Radlinského 9, 812 37 Bratislava, Slovenská republika*

*tono.lisy@gmail.com*

## Úvod

Lignín je prírodný polymér zložený z C-9 fenypropánových jednotiek, navzájom poprepájaných v priestorovej sieti. Patrí medzi základné zložky drevnej hmoty, ktorá okrem neho obsahuje aj celulózu, hemicelulózy a v malom množstve extraktívne látky. Pri procese výroby buničiny dochádza k delignifikácii, pričom lignín odchádza vo forme čierneho lúhu, zatiaľ čo celulóza a hemicelulózy tvoria hlavnú zložku finálneho produktu - buničinu. Takto vzniknutý čierny lúh sa v 90% prípadoch využíva len ako zdroj tepla a energie, čo je vzhľadom na jeho významné zloženie neefektívne zužitkovanie. V prípade, ak sa z neho lignín izoluje, bude lacnou surovinou pre ostatné druhy priemyslu, ktoré ho môžu ďalej spracúvať na hodnotnejšie produkty. V súčasnosti sú dostupné tri priemyselné technológie izolácie lignínu z čierneho výluhu a to LignoBoost (Švédsko), LignoForce (Kanada) a SLRP (USA). Lignín má veľké využitie v priemyselnom odvetví napríklad ako disperzné činidlo, aditívum, zdroj chemikálii alebo ako činidlo zabraňujúce prašnosti ciest.

Táto práca sa venuje využitiu a izolácií lignínu z čierneho výluhu a následnej charakterizácii takto vyrážaných lignínov. Experimentálna časť sa ďalej zaoberá adhezívnymi vlastnosťami lignínov a ich porovnanie s komerčným lepidlom.

Dôležitým faktorom bude optimalizácia tlaku a teploty kvôli plastifikácii lignínu, ktorá zlepšuje vlastnosti daného materiálu, ale len v určitom rozsahu teplôt a tlakov.

## Experimentálna časť

Lignín použitý v tejto práci bol izolovaný z čierneho výluhu dodaného firmou OP Papírna, s.r.o. (Olšany, Česká republika), ktorá ho pripravila bezsírnyim postupom z jednoročných rastlín. Čierny výluh bol zriedený deionizovanou vodou v pomere 2:1. Izolácia lignínu bola realizovaná prídavkom kyseliny do vopred určeného pH, v závislosti od použitej kyseliny. Následne sa produkt premýval deionizovanou vodou až do neutrálneho pH, dosušil sa pomocou lyofilizátora. Ako kyseliny sa v tomto experimente použili kyselina sírová ( $w = 96\%$ ), kyselina dusičná ( $w = 65\%$ ), kyselina chlorovodíková ( $w = 35\%$ ) a ľadová kyselina octová. Kyselina sa aplikovala pomocou byrety, za neustáleho miešania a sledovania teploty výluhu. Bol pozorovaný jemný nárast teploty v dôsledku pridávania koncentrovanej kyseliny do roztoku a pri pH 7-9 v závislosti od kyseliny dochádzalo k peneniu.

Takto izolovaný lignín sa charakterizoval pomocou elementárnej analýzy (Vario Macro Cube, Elementar), stanovil sa obsah sušiny a popola (Tappi T211 om-02). Taktiež bola vykonaná termická analýza a stanovila sa teplota bodu topenia. Na toto stanovenie bola využitá bodotávka Micro heating table BOËTIUS. Meranie pH bolo uskutočnené pomocou pH metra Mettler Toledo

FE20/FG2. Termická analýza sa uskutočnila na zariadení Mettler Toledo TGA/DSC 1, pred samotným meraním sa lignín homogenizoval na trecej miske. Meranie bolo realizované v podmienkach redukčnej atmosféry, ktorá bola zabezpečená dusíkom a následne s oxidačnou atmosférou, ktorú zabezpečoval stlačený vzduch. Prietok plynu počas merania bol 50 ml/min pre redukčnú atmosféru a 100 ml/min pre oxidačnú atmosféru. Ako ochranný plyn váh prístroja sa použil argón s ustáleným prietokom. Zvolený program regulácie teplôt bol rovnaký pre obidve merania a síce, vzorka sa ustálila po dobu troch minút pri 30 °C izotermicky. Nasledoval ohrev na teplotu 800 °C s krokom 10 °C za minútu, pričom po dosiahnutí teploty sa vzorka tri minúty izotermicky ohrievala pri 800 °C.

### Záver

Vyhodnotením týchto meraní sa získali údaje, poukazujúce na jednotlivé kvality izolovaných lignínov. Avšak z pozorovaných údajov vieme povedať, že na relevantné vyhodnotenie tohto experimentu, bude potrebné oveľa väčšie množstvo meraní. Taktiež nami izolovaný lignín môže nahradiť lepidlá a adhezíva v určitých oblastiach priemyslu, ale bez chemickej modifikácie jeho štruktúry je celkové nahradenie za zachovania pôvodných kvalít jednotlivých zmesí nerealizovateľné. Avšak predpokladáme, že prídavkom určitého množstva lignínu do zmesi, môžeme nahradiť určitú časť daného adhezíva, za zachovania alebo vylepšenia vlastností danej zmesi. Táto téma bude predmetom ďalšieho výskumu.

### PodĎakovanie

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. Autori tiež ďakujú za finančnú podporu získanú z STU grantovej schémy na podporu Excelentných teamov mladých výskumníkov, projekt č. 1663.

### Literatúra

- [1] Zajonc, O.; Frydrych, J.; Jezerska, L. Pelletization of Compost for Energy Utilization. *IERI Procedia* **2014**, *8*, 2-10.
- [2] Durán, M.; Moya, M.; Umaña, E.; Jiménez, G. Plastification of Cellulosic Wastes. Recent Adv. Environ. Compat. Polym., Int. Cellucon Conf., 11th, Woodhead Publishing 2001.
- [3] Santiago-Medina, F.; Foyer, G.; Pizzi, A.; Caillol, S.; Delmotte, L. Lignin-derived Non-toxic Aldehydes for Ecofriendly Tannin Adhesives for Wood Panels. *Int. J. Adhes. Adhes.* **2016**, *70*, 239-248.
- [4] Yu, B.; Chang, Z.; Zhang, Y.; Wang, Ch. Preparation and Formation Mechanism of Size-Controlled Lignin Based Microsphere by Reverse Phase Polymerization. *Mater. Chem. Phys.* **2018**, *203*, 97-105.

## **BIOKOMPOZITY NA BÁZE DREVNÝCH VLÁKIEN Z RECYKLOVANÉHO PAPIERA NA IZOLAČNÉ ÚČELY**

**Nikola Skubanová, Radko Tiňo**

*Slovenská Technická Univerzita v Bratislave, Fakulta chemickej a potravinárskej technológie,  
Ústav prírodných a syntetických polymérov, Oddelenie dreva, celulózy a papiera,  
Radlinského 9, 812 37 Bratislava*

*skubanova.n@gmail.com*

### **Úvod**

V súčasnej dobe sa vo svete používajú rôzne izolačné materiály. Každý izolačný materiál by mal spĺňať nasledujúce požiadavky: dlhodobá životnosť, dobrý tepelný odpor a ľahká manipulácia. Mnohé z nich sa predávajú ako lacné a komerčne dostupné. Väčšina z nich je vyrábaná z fosílnych surovín alebo sa pri ich výrobe používajú škodlivé látky, ktoré majú nepriaznivý vplyv na životné prostredie. Biokompozitné materiály na báze prírodných buničínových vlákien si získavajú v poslednom období čoraz väčšiu priazeň. Vo väčšine prípadov sa druhotné buničínové vlákna v súčasnosti používajú vo forme fúkanej izolácie. Vďaka technológii fúkania je konštrukcia skutočne izolovaná aj v neprístupných miestach. Nevznikajú žiadne odrezky a odpad. Táto izolácia je ekologická a vyznačuje sa veľmi dobrými tepelno-izolačnými vlastnosťami. Jej nevýhodou je nutnosť použitia špeciálnej technológie na inštaláciu.

### **Experimentálna časť**

Cieľom práce bolo navrhnúť spôsob vytvorenia bioizolačného sendvičového panelu, použiteľného ako ďalší možný druh tepelnej izolácie, ktorý by nahradil formu fúkanej buničínovej izolácie. Bioizolant bol zhotovený z druhotných vlákien pochádzajúcich z recyklovaného papiera, z kyseliny polymliečnej a z prídavku bórxu, ktorý by zabraňoval horeniu. Veľmi významnou úlohou po vytvorení bioizolačných sendvičových panelov bolo testovanie ich tepelnoizolačných vlastností.

### **Výsledky a diskusia**

Podarilo sa nám vyrobiť a otestovať desať bioizolačných panelov s rôznymi hrúbkami, ktoré mali dominantný vplyv na tepelnoizolačné vlastnosti, ich celkovú kompaktnosť a homogenitu. Z nameraných fyzikálnych parametrov, ako sú súčiniteľ tepelnej a teplotnej vodivosti a merná objemová tepelná kapacita, sme zostrojili grafy závislosti týchto parametrov od rôznych hrúbok panelu, vyplývajúcich z rôzneho stupňa stlačenia panelu vo vyhriatom lise počas procesu lisovania. Následne sme hodnotili, ktorý z bioizolačných panelov sa svojimi hodnotami najviac približuje ku hodnotám komerčne dostupných izolačných materiálov.

### **Záver**

Z výsledkov tohto experimentu vyplýva, že novovytvorený „sendvičový“ panel zhotovený z druhotných buničínových vlákien, zhomogenizovaný a previazaný s vláknami PLA, bolo možné vyrobiť. Bioizolačný panel s hrúbkou 11,5 cm s kartónom v strednej vrstve sa svojou hodnotou

najviac približoval ku hodnote komerčne dostupnej celulózovej izolácii. Zistili sme, že čím kompaktnější a homogénnejšia je vzorka, tým je vyššia hustota daného materiálu vyrobeného z rovnakého množstva vlákni.

#### **Literatúra**

- [1] Química: Bioproductos a Partir de Biomasa, Influencia de las Fibras Naturales en Composites Biodegradables. [http://www.suschem-es.org/docum/pb/asambleas/2009\\_5a\\_fibras\\_naturales\\_javier\\_garcia\\_jaca\\_cidemco.pdf](http://www.suschem-es.org/docum/pb/asambleas/2009_5a_fibras_naturales_javier_garcia_jaca_cidemco.pdf) (dostupné 20. novembra, 2017)
- [2] Barker, W. A. *Wood structural panels in wood handbook*; McGraw-Hill companies: New York 2002.

# **BIOKOMPOZITNÉ PANELY NA BÁZE BUNIČINOVÝCH VLÁKIEN A DREVNÝCH DÝH PRE IZOLAČNÉ ÚČELY**

**Lívia Drdajová**

*Slovenská Technická Univerzita v Bratislave, Fakulta chemickej a potravinárskej technológie,  
Ústav prírodných a syntetických polymérov, Oddelenie dreva, celulózy a papiera,  
Radlinského 9, 812 37 Bratislava, Slovenská republika*

*liviadrdejova82@gmail.com*

## **Úvod**

V súčasnosti je na trhu mnoho dobre dostupných izolačných materiálov s prijateľnou cenou. No vo veľkej miere sú vyrábané z fosilných palív alebo pri ich výrobe sú využívané látky, ktoré nepriaznivo vplyvajú na životné prostredie.

Hlavným cieľom tejto práce bolo využiť prírodné obnoviteľné zdroje na tvorbu nových izolačných produktov, ktoré by boli vhodne využívané v stavebníctve. Pomocou drevnej dyhy, buničínových vlákien z recyklovaného papiera a ostatných lignocelulóзовých materiálov vyrobiť panel, ktorý by bol využiteľný ako určitý druh tepelnej popríklad zvukovej izolácie. A jeho vlastnosti by boli porovnateľné s vlastnosťami komerčne dostupných izolačných materiálov.

Nato, aby izolácia bola použiteľná, musí spĺňať určité parametre. Preto bolo potrebné premerať ich fyzikálne vlastnosti pri rozdielnych hrúbkach a porovnať s vlastnosťami komerčných izolácií.

## **Experimentálna časť**

Pri tejto práci sme vyrábali nový izolačný biokompozitný panel. V prvom prípade takýto panel pozostával z hmoty, ktorá obsahovala buničínové vlákna z recyklovaného papiera a rozvláknenu kyselinu polymliečnu. Danú zmes sme zhomogenizovali pomocou laboratórneho mixéra a na prednú a zadnú časť sme aplikovali drevnú dyhu pomocou lepidla v spreji. Posledným krokom pri ich príprave bolo ich lisovanie na požadovanú hrúbku.

Ďalšou úlohou bolo vyrobiť pomocou drevnej dyhy a vlnitej lepenky izolačný panel, ktorý by bol vhodne využiteľný v stavebníctve. Pri jeho výrobe sme postupovali tak, že po narezaní drevných dýh a vlnitej lepenky na danú veľkosť cca rozmer A5, nasledovalo ich spájanie. Uskutočnili sme to pomocou lepidla na papier. Po nanosení lepidla medzi vrstvy, boli vzorky vložené do lisu na ich dokonalé zlepenie.

Na jednotlivé produkty bol aplikovaný retardér horenia na zabezpečenie ochrany voči ohňu, hmyzu či plesniam.

Nakoniec sme zmerali fyzikálne parametre jednotlivých panelov a porovnali tieto vlastnosti s vlastnosťami komerčne dostupných izolácií.

## **Výsledky a diskusia**

Cieľom práce bolo vytvoriť nový kompozitný materiál z prírodných obnoviteľných zdrojov, ktorý by sa dal efektívne využiť v stavebnom priemysle. Použitím drevnej dyhy vytvoriť panely, či už ako náhrada fúkanej celulózovej izolácie alebo za prítomnosti vlnitej lepenky, ako nový izolačný panel. Kedy by tieto vytvorené panely tvorili ďalší druh tepelnej popríklad zvukovej izolácie.

Nato, aby sme daný experiment vykonali, bolo potrebné si vyrobiť panely o rôznych hrúbkach a vrstiev, keďže rozdielne hrúbky prírodných izolácií majú veľký vplyv pri vedení tepla. Takisto bolo potrebné premerať fyzikálne parametre použitých materiálov pri výrobe izolačných dosiek. Hodnota súčiniteľa tepelnej vodivosti( $\lambda$ ) drevnej dyhy a vlnitej lepenky vykazuje vyššie hodnoty, čím dochádza k lepšiemu vedeniu tepla. Taktiež bolo zistené, že pridanie bórxu na materiál, len nebadane ovplyvňuje hodnotu  $\lambda$ .

Na základe porovnania fyzikálnych veličín t.j. súčiniteľ tepelnej vodivosti, tepelný odpor(R) a hustota ( $\rho$ ) niektorých vybraných tepelno-izolačných materiálov a našich vyrobených panelov je zrejmé, že naše vzorky majú výrazne vyššie hodnoty  $\lambda$  oproti komerčne používaným izoláciám. Tým sa vyznačujú horšími tepelno-izolačnými vlastnosťami.

V budúcnosti by bolo potrebné vykonať na našich izolačných paneloch testy horenia, tlenia či otestovať zvukovo-izolačné charakteristiky.

### **Záver**

Pri výrobe panelov z drevnej dyhy o rôznych hrúbkach, či už s použitím buničínových vlákien alebo iných lignocelulóзовých materiálov, v našom prípade vlnitej lepenky, sme dospeli k záveru, že je možné vyrobiť samonosné izolačné panely z lignocelulóзовých vláknitých materiálov v kombinácii s vlnitou lepenkou a drewnou dyhou.

Nevyhnutnosťou na to, aby nami pripravené izolačné panely mohli byť využívané v širšom meradle, je potrebné ďalšie testovanie a ich optimalizácia. Bude potrebné otestovať ešte vplyv ich hrúbky na ich protipožiarne vlastnosti (horenie či tlenie materiálu), zvukovo- izolačné charakteristiky, a v neposlednom rade aj tlmiači účinok pri zmenách vlhkosti a teploty v interiéroch. Keďže dyha je vyrobená z dreva a má tendenciu deformovať sa pôsobením vlhkosti, takisto bude potrebné otestovať aj takéto riziko poškodenia izolačných panelov a navrhnuť možnosti ako mu predchádzať.

### **Literatúra**

- [1] Böhm, M.; Reisner, J.; Bomba, J. *Materiály na bázi dřeva*; Česká zemědělská univerzita v Praze: Praha, 2012.
- [2] Požgaj, A.; Chovanec, D.; Kurjatko, S.; Babiak, M. *Štruktúra a vlastnosti dřeva*; Příroda: Bratislava, 1997.
- [3] Pluhař, J.; Beneš, V. *Konstrukční a nástrojové materiály*; České vysoké učení technické v Praze: Praha, 1980.

# SPEKTROSKOPICKÁ ANALÝZA ROZPUSTNÉHO LIGNÍNU V HLBOKO EUTEKTICKÝCH ROZPÚŠŤADLÁCH

**Maroš Grošík, Aleš Ház**

*Slovenská Technická Univerzita v Bratislave, Fakulta chemickej a potravinárskej technológie,  
Ústav prírodných a syntetických polymérov, Oddelenie dreva, celulózy a papiera,  
Radlinského 9, 812 37 Bratislava, Slovenská republika*

*marosgrosik18@gmail.com*

## Úvod

Signifikantnou súčasťou biomasy je lignín. Tvorí 15 až 35 % drevnej substancie (1). Jeho potenciál súvisiaci s obnoviteľnosťou predstavuje ročná produkcia biomasy. Podiel biomasy prepočítanej na množstvo uhlíka je  $100 \cdot 10^9$  ton C/rok, z toho podiel pripadajúci lignínu je v rozsahu 15 až  $27 \cdot 10^9$  ton C/rok (2). Izolácia lignínu z biomasy je dôležitá pre jeho ďalšie chemické spracovanie a využitie. Hlboko eutektické rozpúšťadlá (DES) sa ukazujú ako sľubný prostriedok pri jeho separácii od ostatných zložiek biomasy (3).

## Experimentálna časť

Experimentálna časť bola najprv orientovaná na charakterizáciu zloženia dreva a kôry smreka obyčajného (*Picea abies*). Pri stanovení extraktívnych látok sa použila norma NREL/TP-510-42619. Množstvo holocelulózy sa stanovilo metódou podľa Wiseho. Na stanovenie množstva lignínu sa aplikovala štandardná metóda TAPPI T222 om-02 a stanovenie popola sa zrealizovalo normou TAPPI T 211. Pre porovnanie výsledkov sa robili vždy 2 merania.

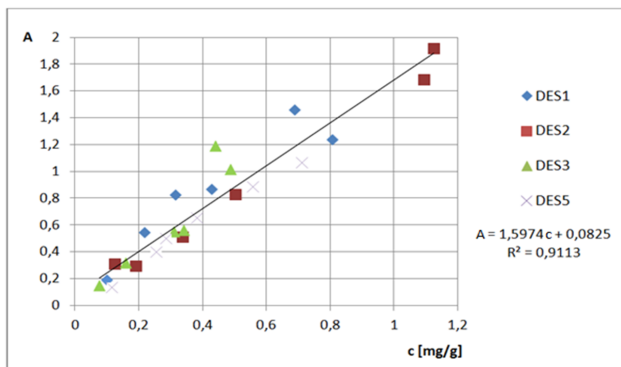
Následne druhá časť bola zameraná na lignín. Krať lignín (ďalej v tejto časti len „lignín“) poskytnutý švédskou spoločnosťou RISE Invenia AB, sa postupne rozpúšťal v siedmich rôznych typoch DES, pričom v každej DES sa rozpúšťalo sedem rôznych návažkov lignínu. Pomocou UV/Vis spektroskopie sa zisťoval UV/Vis profil lignínu rozpusteného v rôznych DES a zisťovala sa tak možnosť využitia UV/Vis spektroskopie na kvantifikáciu množstva lignínu rozpusteného v DES. Súčasťou experimentálnej časti bolo aj 2D HSQC NMR meranie acetylovaného lignínu, kde sa zisťovala jeho chemická štruktúra.

## Výsledky a diskusia

Keďže práca sa užšie zameriava na lignín, zastúpenia ostatných zložiek dreva sa nebudú uvádzať. Percentuálne zastúpenie lignínu v dreve smreka obyčajného je  $25,1 \pm 0,7$  % a pre kôru  $33,2 \pm 0,2$  %.

Zo siedmich použitých DES mali rozpúšťaciu schopnosť iba štyri, preto sa na UV/Vis spektrálnu analýzu použili len štyri typy DES. Z UV/Vis profilu lignínu rozpusteného v DES sa určilo, že maximum absorbcie nastáva pri vlnovej dĺžke v rozsahu od 240 do 270 nm. Vzorky s nižšou koncentráciou mali iný UV/Vis profil ako ostatné. Naopak, vzorky s vyššou koncentráciou vykazovali ešte sekundárne maximum pri 370 – 380 nm. Pri vlnovej dĺžke 440 nm, odporúčanej podľa zdroja (4), sa zobrazili závislosti absorbcie rozpustného lignínu od koncentrácie rozpustného lignínu. Najprv v konkrétnych typoch DES, potom pre všetky DES spoločne.

Vyplynulo, že so stúpajúcou koncentráciou lignínu v DES stúpa aj jeho absorbanca a to lineárne. Keďže smernice týchto závislostí sú približne rovnaké, vytvorila sa všeobecná závislosť absorbancie rozpustného lignínu od koncentrácie rozpustného lignínu pre všetky štyri typy DES, ako ukazuje Graf 1.



**Graf 1** Závislosť absorbancie rozpustného lignínu od koncentrácie rozpustného lignínu v rôznych typoch DES pri vlnovej dĺžke 440 nm a laboratórnej teplote

### Záver:

Hlboko eutektické zmesi sa ukazujú ako sľubný prostriedok pri dekonštrukcii lignocelulózovej biomasy (3). Ich veľký potenciál spočíva v nahradení energeticky náročných postupov odstraňovania lignínu a selektívnosti týchto zmesí. Uplatnenie môžu nájsť v tých častiach chemického priemyslu, kde je požiadavka na frakcionáciu biomasy vysoká, prípadne chceme získať veľmi čisté produkty. Lignín môže nájsť široké uplatnenie nielen na poli energetiky, ale aj na poli chemického priemyslu, napr. výrobou fenolov, vanilínu, adhezív, lepidiel, antioxidantov a mnohých ďalších produktov. Z grafickej závislosti vyplýva, že so stúpajúcou koncentráciou lignínu v DES stúpa aj absorbanca roztoku a to lineárne. Preto je UV/VIS spektroskopická metóda vhodná na kvantifikáciu množstva lignínu, ktorý sa extrahuje z biomasy pomocou DES. Taktiež bolo dôležitým zistením, že rozpustenie lignínu pomocou DES a jeho následné vyžrážanie nespôsobuje chemické zmeny v štruktúre lignínu.

### Literatúra:

- [1] Blažej, A.; Šutý, L.; Košík, M.; Krkoška, P.; Golis, E. *Chémia dreva*; Alfa: Bratislava, 1975
- [2] Sun, N.; Rodríguez, H.; Rahman, M.; Rogers, R. D. Where are Ionic Liquid Strategies most Suited in the Pursuit of Chemicals and Energy from Lignocellulosic Biomass?. *R. Soc. Chem.* **2011**, *47*, 1359-7345.
- [3] Jablonský, M.; Škulcová, A.; Haščičová, Z.; Majová, V. Príspevok hlboko eutektických zmesí v separačných procesoch. In *IV. medzinárodná vedecká konferencia- Aplikácie analytických metód v environmentálnom a požiarnom inžinierstve*, Hodruša-Hámre, SR, 12.-14. september 2016.
- [4] Kline, L. M.; Hayes, D. G.; Womac, A. R.; Labbe, N. Simplified Determination of Lignin Content in Hard and Soft Woods via UV- Spectrophotometric Analysis of Biomass Dissolved in Ionic Liquids. *BioResources* **2010**, *5*, 1366-1383.



# **BIOKOMPOZITNÉ LIGNOCELULÓZOVÉ MATERIÁLY - CHEMICKÁ MODIFIKÁCIA BUNIČINOVÝCH VLÁKIEN**

**Michal Šašura**

*Slovenská Technická Univerzita v Bratislave, Fakulta chemickej a potravinárskej technológie,  
Ústav prírodných a syntetických polymérov, Oddelenie dreva, celulózy a papiera,  
Radlinského 9, 812 37 Bratislava, Slovenská republika*

*miso.sasura@gmail.com*

## **Úvod**

Otázky životného prostredia, ako napríklad znečistenie a obmedzené množstvo prírodných zdrojov, viedli v posledných rokoch k zvýšenému dopytu po obnoviteľných materiáloch. Celulóza, ktorá je hlavnou zložkou všetkých rastlinných materiálov je homopolymér zložený z D-glukopyranózových jednotiek viazaných  $\beta$  (1  $\rightarrow$  4) glykozidickými väzbami. Vzhľadom na jej netoxické, obnoviteľné, biologicky odbúrateľné a ľahko modifikovateľné vlastnosti predstavuje zdroj materiálov pre rôzne priemyselné procesy (1). Celulóza je semikryštalický polysacharid s veľkým množstvom hydroxylových skupín, čo spôsobuje jej hydrofilnú povahu. Ak sa použije ako výstuž hydrofóbných matric tak výsledkom je veľmi slabé prepojenie medzi vláknom a matricou a nízka odolnosť voči absorpcii vlhkosti. Nedostatočné medzifázové viazanie medzi vláknami a matricou polyméru znižuje ich potenciál ako spevňujúce činidlá pre ich hydrofilnú povahu. Chemické modifikácie sa používajú na optimalizáciu rozhrania vlákien (2). V tejto práci sa využila metóda acetylácie celulózy reakciou celulózy s acetanhydridom za použitia katalyzátora kyseliny sírovej. Acetylácia prírodných vlákien je esterifikačná metóda spôsobujúca ich plastifikáciu. Polymérne hydroxylové skupiny bunkovej steny sú nahradené acetylovými skupinami, ktoré modifikujú vlastnosti týchto polymérov tak, aby sa stali hydrofóbnymi. Výsledkom je odolnosť bunkovej steny voči vlhkosti, zlepšenie rozmerovej stability a jej degradácia v prostredí (2). Produktom acetylácie celulózy je acetát celulózy.

## **Experimentálna časť**

V experimentálnej časti sa vykonala príprava dvanástich vzoriek acetylovanej celulózy. Na každú vzorku sa použilo 5g buničiny dodanej od firmy Greencell s.r.o a Bukocel a.s., 15 ml acetanhydridu a katalyzátor kyselina sírová. Sledoval sa účinok rozdielného prídavku katalyzátora a to v množstvách: 20  $\mu$ l, 40  $\mu$ l, 60  $\mu$ l, 80  $\mu$ l ako aj rozdielny reakčný čas, ktorý bol 15 min, 30 min, a 60 min. Vzorky sme pomocou hydraulického lisu premenili z práškovej formy do kompaktných tabliet. Vykonali sa merania napučievania vodou, kontaktného uhla zmáčania a FT-IR analýza.

## **Výsledky a diskusia**

Ako prvé sa vykonalo meranie napučievania vlákien. Porovnávalo sa napučievanie čistej, nemodifikovanej buničiny s modifikovanými vzorkami. Čistá buničina vykazuje relatívne napučievanie okolo 84 %. Najmenšiu hodnotu relatívneho napučievania 68 % vykazovala vzorka s reakčným časom 60 min. a množstvom použitého katalyzátora 20  $\mu$ l. Najväčšiu hodnotu vykazovala vzorka s reakčným časom 15 min a množstvom použitého katalyzátora 80  $\mu$ l. Z výsledkov je jasne vidieť, že predĺžovanie reakčného času a znižovanie prídavku katalyzátora sa prejaví znížením napučievania vlákien. Nasledovalo meranie kontaktného uhla zmáčania, ktorý poskytuje informácie o tom, či je daný povrch materiálu hydrofilný alebo hydrofóbný. Ak je

hodnota kontaktného uhla väčšia ako  $90^\circ$  tak je povrch materiálu hydrofóbny a ak je menšia ako  $90^\circ$  tak je povrch hydrofilný (4). V tejto práci boli povrchy všetkých dvanástich produktov hydrofilné. Najvyššiu hodnotu ( $66,7 \pm 0,9$ ) $^\circ$  dosiahol produkt s reakčným časom 1 hodina a množstvom katalyzátora 40  $\mu\text{l}$ . Najnižšiu hodnotu ( $55,0 \pm 1,3$ ) $^\circ$  dosiahol produkt s reakčným časom 15 min. s množstvom použitého katalyzátora 20  $\mu\text{l}$ . Všetky produkty s reakčným časom 1 hodina sa dostali nad úroveň  $60^\circ$  a naopak všetky produkty s reakčným časom 15 min sa nedostali nad úroveň  $60^\circ$ . Z meraní vyplýva, že predĺžovaním reakčného času sa zvyšuje hodnota kontaktného uhla zmáčania, rola katalyzátora v tomto prípade nehráe dôležitú úlohu. Posledným meraním bolo vykonanie infračervenej spektroskopie s Fourierovou transformáciou. Porovnali sa vzorky čistej buničiny a acetylovanej buničiny ako aj jednoduché acetylované produkty medzi sebou. Dôležité pre nás boli štyri charakteristické oblasti a to valenčné vibrácie OH skupiny pri  $3434\text{ cm}^{-1}$ , vibrácie karbonylovej skupiny C=O prítomnej v esteri pri  $1751\text{ cm}^{-1}$ , CH vibrácie v  $-(\text{C}=\text{O})-\text{CH}_3$  pri  $1374\text{ cm}^{-1}$  a vibrácie C-O v acetylovej skupine pri  $1236\text{ cm}^{-1}$ . Pri nemodifikovanej buničine pozorujeme intenzívny pás patriaci valenčným vibráciám OH skupiny, kdežto absorbné pásy patriace acetylovej skupine nie sú prítomné. U acetylovanej buničiny sledujeme nárast intenzity absorbných pásov patriacich acetylovej skupine a zároveň sledujeme pokles intenzity absorbného pásu patriaceho valenčným vibráciám OH skupiny, čo je logické v dôsledku substitúcie OH skupín v buničine za acetylové skupiny. So zvyšujúcim množstvom katalyzátora a predĺžovaním reakčného času sa zvyšovali aj intenzity absorbných pásov patriacich acetylovej skupine a klesali intenzity absorbných pásov patriacich OH skupine.

### Záver

V práci sa vykonal pokus modifikácie buničiny za účelom sledovania zmien vlastností buničiny. Buničínové vlákna boli podrobené chemickej reakcii acetylácie. Vytvorilo sa 12 produktov, ktoré sa odlišovali dĺžkou reakčného času a množstvom použitého katalyzátora kyseliny sírovej pre reakcii acetylácie. Jednotlivé produkty sa podrobili meraniam napučievania vlákien a kontaktného uhla zmáčania aby sa zistili ich hygroskopické vlastnosti. Ďalej sa vykonala FT-IR analýza aby sa zistila prítomnosť charakteristických absorbných pásov, respektíve poklesy alebo nárasty intenzít týchto absorbných pásov. V budúcnosti by sa tento pokus mohol rozšíriť o zakomponovanie acetylovanej celulózy do kompozitu a sledovanie jeho vlastností. Produkt by mohol mať teoretické využitie v praxi.

### Literatúra

- [1] Li, J.; Zhang, L. P.; Peng, F; Bian, J.; Yuan, T. Q.; Xu, F.; Sun, R. C. Microwave-Assisted Solvent-Free Acetylation of Cellulose with Acetic Anhydride in the Presence of Iodine as a Catalyst. *Molecules* **2009**, *14*, 3551-3566.
- [2] Pickering, K. L.; Aruan Efendy, M. G., Le T. M. *Composites* **2016**, *83*, 98–112.
- [3] Bledzki, A. K.; Mamun, A. A.; Lucka-Gabor, M.; Gutowski, V. S. The Effects of Acetylation on Properties of Flax Fibre and its Polypropylene Composites. *eXPRESS Polym. Lett.* **2008**, *2*, 413–422.
- [4] Wang, S.; Jiang, L. Definition of Superhydrophobic States. *Adv. Mater. (Weinheim, Ger.)* **2007**, *19*, 3423-3424.

# **Ekonomika a manažment**

## KORUPCIA AKO FAKTOR OVPLYVŇUJÚCI KVALITU PODNIKATEĽSKÉHO PROSTREDIA NA SLOVENSKU

**Bc. Dávid Packa, Bc. Veronika Rákošová**

*Fakulta chemickej a potravinárskej technológie STU v Bratislave  
Radlinského 2101/9, 812 37 Bratislava-Staré mesto*

packa.david@hotmail.sk

V danej práci som sa venoval hlavne korupcii. Pozeral som sa na jej mieru z pohľadu Európskej únie rovnako ako aj na to ako ovplyvňuje kvalitu podnikateľského prostredia na Slovensku. Korupciu tiež vnímam ako jeden z najsilnejších faktorov ovplyvňujúcich každodenný život všetkých z nás. Úrady, súdy a vymožitelnosť práva čo v konečnom dôsledku rovnako ovplyvňuje aj podnikateľské prostredie.

Cieľom mojej práce bolo preskúmať problematiku korupcie a zistiť viac o aktuálnej situácii na Slovensku, jej vývine a riešení, a tiež o príkladoch korupcie pri vybavovaní a realizácii štátnych zákaziek. Okrajovo sa budem zaoberať aj konkurencieschopnosťou Slovenska na základe indexu globálnej konkurencieschopnosti ako najkomplexnejším hodnotiacim kritériom národnej konkurencieschopnosti vo svete.

Pri spracovaní tejto témy som využil viaceré metódy získavania informácií. Hlavným zdrojom bola rešerš z kníh, článkov a analýz získaných na internete. Získané informácie som následne sumarizoval metódou syntézy, analýzy a dedukcie.

Na záver predstavím príklad korupcie z reálneho prostredia na Slovensku.

### **PodĎakovanie**

Chcel by som sa poďakovať Ing. Martine Kúperovej za motivovanie zúčastniť sa ŠVK, Zuzane Hlávkovéj a Pavlovi Szaláiovi za ich inšpiratívny workshop a tiež Ing. Jane Plchovej, PhD. za jej rady a pomoc pri vypracovaní tejto práce.

### **Literatúra**

- [1] Hafner, Marco, Jirka Taylor, Emma Disley, Sonja Thebes, Matteo Barberi, Martin Stepanek and Mike Levi. The Cost of Non-Europe in the area of Organised Crime and Corruption: Annex II - Corruption. European Union, 2016. [https://www.rand.org/pubs/research\\_reports/RR1483.html](https://www.rand.org/pubs/research_reports/RR1483.html).
- [2] The Impact of Corruption; Independent board-based anti-corruption commission <http://www.ibac.vic.gov.au/docs/default-source/unpublished-docs/the-impact-of-corruption-20140626.pdf?sfvrsn=15.pdf?sfvrsn=2>
- [3] The Effects of Corruption on Business; Linda Ray : <http://smallbusiness.chron.com/effects-corruption-business-52808.html>

## ANALÝZA PREPOJENIA AFFILIATE MARKETINGU A MODELU ŤAŽENIA KRYPTOMENY

**Bc. Daniel Kováč**

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

*Eldanielo.kov@gmail.com*

V tomto študentskom vedeckom projekte budeme rozoberať prepojenie Affiliate marketingu a modelu ťaženia kryptomeny. Cieľom práce je ukázať na základe analýz význam a efektivitu využitia spojenia týchto dvoch spôsobov zarabania prostredníctvom internetu.

Affiliate marketing – provízny marketing je pomerne mladý spôsob marketingu. Obdobne ako reklamné bannery funguje prostredníctvom internetového prehliadača a snaží sa presvedčiť užívateľa k určitému kroku, napríklad k nákupu služby alebo produktu. Provízie sa pohybujú v rozmedzí od 6 – 12%, pričom pri online hrách táto provízia je približne až 35%.

Kryptomeny sú meny ktoré, získava užívateľ za to, že sa prostredníctvom svojej výpočtovej techniky zúčastňuje na zložitých výpočtoch, ktoré tretia strana potrebuje pre svoje biznis účely. Podľa podielu na vyriešení tejto úlohy je užívateľom pridelený určitý počet kryptomien, ktorých hodnota je určovaná na burze.

Na analýzu prepojenia príjmu z Affiliate marketingu a modelu ťaženia kryptomien som si vybral reálnu webovú stránku „mobil.sk“, ktorá svojimi parametrami vyhovuje pre naše potreby. Pre affiliate je konverzia z celkových návštevníkov zhruba 1 – 7%. My budeme počítať s 2%. Provízia je rovná v priemere 8% a priemerná cena produktu je 70,- \$.

Pri modeli ťaženia kryptomien je pravdepodobnosť, že užívateľ bude súhlasiť s jej ťažbou zhruba 30 - 40%. My budeme rátať so 40%.

Výsledky experimentu sú uvedené v nasledujúcej tabuľke:.

**Tabuľka.: Analýza príjmov a ich podielu na celkovom príjme z AM a ťaženia kryptomeny.**

Príjmy z Affiliate marketingu(AM)		Príjmy z ťaženia kryptomeny	
Priemer. cena/produkt	70	Cena Krypt. Meny	96
Konverzia	2%	Priemer hashrate	35 h/s
Provízia	8%	Čas na stránke	480 s
Počet návštev /deň	209	Úspešnosť ťaženia	40%
Príjem za 1 deň	23,41	Príjem za 1 deň	0,021
Príjem za 1 mesiac	702,24	Príjem za 1 mesiac	0,63
Podiel na príjme	99,9%	Podiel na príjme	0,1%

*Zdroj: vlastné spracovanie*

Ako možno vidieť, príjmy z ťaženia kryptomeny sú zanedbateľné v porovnaní s príjmami z AM. Výnosy z ťaženia kryptomeny sú tiež ovplyvnené tým, že prevažná väčšina využíva zariadenia s nízkou výpočtovou silou (mobily, tablety, notebooky) a nie výkonné hracie pc.

Na základe tejto štúdie môžem skonštatovať, že sa momentálne neoplatí prepojiť tieto dva modely a to kvôli zhoršeniu reputácie stránky (následná strata zákazníkov) a nízkemu podielu na celkových príjmoch pri vysokých počiatočných nákladoch na zavedenie modelu. Tento model by sa

mohol využiť v prípade použitia na sektor hráči a IT, kde by sa aj vďaka motivačnému systému návštevníci so silnou výpočtovou technikou zdržiavali na stránke dlhšiu dobu.

#### **PodĎakovanie**

Tento príspevok vznikol s podporou Ing. Jana Plchová, PhD.

#### **Literatúra**

- [1] Thiyagesh, M. Simple Monero Miner – Coin Hive. [online]. 8/10 2017. [cit.: 2017-10-15]. Dostupné na internete: <<https://wordpress.org/plugins/simple-monero-miner-coin-hive/>>.
- [2] BCEG. Monero Javascript Mining XMR CPU Power Blockchain?. [online]. 15/10 2017. [cit.: 2017-10-15]. Dostupné na internete: <<https://bitcoinexchangeuide.com/coinhive/>>.
- [3] JonathanMH. Testing Coin Hive Crowd Source Monero Mining. [online]. 22/09 2017. [cit.: 2017-10-15]. Dostupné na internete: <<https://jonathanmh.com/testing-coin-hive-crowd-source-monero-mining/>>.
- [4] Stear K. Coinhive for Monero Mining: who needs ads!?. [online]. 26/9 2017. [cit.: 2017-10-15]. Dostupné na internete: <<https://community.rsa.com/community/products/netwitness/blog/2017/09/26/monero-mining-who-wants-ads>>.
- [5] Plus500. Monero CFD. [online]. 15/10 2017. [cit.: 2017-10-15]. Dostupné na internete: <<https://adblockplus.org/blog/kicking-out-cryptojack>>.
- [6] Self.Monero. Some advice for all you guys using coin-hive. [online]. 23/9 2017. [cit.: 2017-10-15]. Dostupné na internete: <<https://www.gizmodo.com.au/2017/09/how-to-stop-pirate-bay-and-other-sites-from-hijacking-your-cpu-to-mine-cryptocoins/>>.
- [7] Aimmonitor. Média. [online]. 15/10 2017. [cit.: 2017-10-15]. Dostupné na internete: <<https://aimmonitor.sk/>>.
- [8] Wikipedia. Blockchain. [online]. 13/10 2017. [cit.: 2017-10-15]. Dostupné na internete: <<https://en.wikipedia.org/wiki/Blockchain>>.

# EKONOMICKÁ EFEKTÍVNOSŤ INVESTIČNÝCH PROJEKTOV PODNIKU

**Radoslav Ragan**

**SLOVENSKÁ TECHNICKÁ UNIVERZITA V BRATISLAVE  
FAKULTA CHEMICKEJ A POTRAVINÁRSKEJ TECHNOLOGIE**

*radoragan@gmail.com*

## Úvod

Na zveľadenie, ale aj udržanie majetku, je potrebné jeho časť investovať do zdrojov, ktoré podniku prinesú nový vyšší kapitál, alebo vrátia straty z iných aktivít. Pomocou porovnania ekonomických parametrov viacerých možných investícií vyberieme tú správnu, pre našu situáciu.

Cieľom práce je hodnotenie efektívnosti investičného projektu podniku, na základe faktorov ovplyvňujúcich výber investičného projektu a metód ich zhodnocovania a porovnávaní. V práci je demonštrovaný postup pri výbere investícií a parametre použité na ich porovnanie s následným vyhodnotením jednotlivých projektov a ich rizikových faktorov.

## Metodika práce

Objektom vyhodnocovania tejto práce sú tri rôzne investičné projekty súvisiace s rozšírením produkcie chemického reaktora. Jedná sa o čerpadlá na vodu, ktorými bolo nutné dosiahnuť určitého výkonu, s čím súviseli následné možné príjmy a výdavky.

Najskôr bolo potrebné urobiť prieskum trhu a nájsť produkty odpovedajúce nášmu požadovanému výkonu, vo vhodnej cenovej relácii.

Po výbere vhodných projektov bolo nutné vyhodnotiť ich jednotlivé ekonomické parametre, definované v dostupnej literatúre a ich komparáciou vybrať najvýhodnejší z projektov. Rovnakým spôsobom sa porovnávali aj rizikové faktory pri analýze citlivosti.

## Hodnotenie ekonomickej efektívnosti investičných projektov

Existuje viacero metód, prostredníctvom ktorých sa posudzuje vhodnosť investičných projektov, pričom sa prihliada na finančné kritéria výberu investičných projektov podľa ich vzťahu k prioritám podniku.

## Analýza citlivosti investičných projektov

Cieľom analýzy citlivosti je vyhodnotiť vplyv jednotlivých faktorov súvisiacich s ekonomickými parametrami danej investície, nájsť najzávažnejší z nich a určiť kritické hranice, ktoré by spôsobili negatívny vplyv danej investície na celkovú hodnotu podniku.

## Záver

Porovnaním základných ekonomických parametrov jednotlivých projektov a ich rizikových faktorov sme vybrali najvhodnejšiu a najefektívnejšiu investíciu z ponúkaných. Reálne je možné zefektívniť výrobu aj inými spôsobmi, nielen zvýšením prietoku chladiča (napríklad jeho

prestavbou a predĺžením alebo zmenou typu toku.). Avšak návrh celého reaktora a chladiaceho aparátu spolu s ekonomickým vyhodnotením každej jeho časti na presnú analýzu je mimo rozsahu našej práce.

### Literatúra

[1] MIKA, V. *Mikroekonómia. Vybrané prednášky z mikroekonómie a podnikovej ekonomiky pre študentov bezpečnostného manažmentu*. Žilina : Vydavateľstvo EDIS, Fakulta špeciálneho inžinierstva ŽU v Žiline, 2005. s. 114. ISBN 80-8070-113-X.

[2] VLACHYNSKÝ, K. a i. *Podnikové financie*. Bratislava : Vydavateľstvo IURA EDITION, 2009. s. 524. ISBN 978-80-8078-258-0.

[3] BONDAREVA, I. - ZATROCHOVÁ, M. *Podnikové financie. Teoretické a praktické aspekty riadenia*. Bratislava : Vydavateľstvo Spektrum, STU, 2017. s. 150. ISBN 978-80-227-4680-9.

[4] VOCHOZKA, M. a i. *Podniková ekonomika*. 1. vyd. Praha : Grada Publishing, 2012. s. 576. ISBN 978-80-247-4372-1.

[5] HERZKA, P. - KAJANOVÁ, J. *Ekonomika a manažment podniku*. 1. vyd. Bratislava : Vydavateľstvo STU, 2010. s. 206. ISBN 978-80-227-3268-0.

[6] SYNEK, M. a i. *Manažerská ekonomika*. 5. vyd. Praha : Grada Publishing, 2011. s. 480. ISBN 978-80-247-3494-1.

[7] KRÁLEVIČ, J. - VLACHYNSKÝ, K. *Finančný manažment*. 2. vyd. Bratislava : Vydavateľstvo IURA EDITION, 2006. s. 455. ISBN 80-8078-042-0.

[8] KNÁPKOVÁ, A. - PAVELKOVÁ, D. *Finanční analýza*. Praha : Grada Publishing, 2010. s. 205. ISBN 978-80-247-3349-4.

[9] MAJTÁN, Š. a i. *Aktuálne problémy podnikovej sféry 2013. Zborník vedeckých prác*. Bratislava : Vydavateľstvo Ekonóm, 2013. s. 586. ISBN 978-80-225-3636-3.

[10] BARAN, D. a i. *Podnikové financie*. 1. vyd. Bratislava : Vydavateľstvo STU, 2005. ISBN 80-227-2204-9.

[11] VŠCHT, Praha. Výroba arómátů z pyrolýzního benzínu. *petroleum.cz*. [Online] VŠCHT Praha. [Dátum: 22. Október 2017.] <http://www.petroleum.cz/zpracovani/zpracovani-ropy-56.aspx>.

[12] GRUNDFOS. Cenníky Grundfos. *sk.grundfos.com*. [Online] [Dátum: 22. Október 2017.] <http://sk.grundfos.com/about-us/Grundfos-CR-a-SR/Ceniky.html>.

[13] BAFRNEC, M. a i. *Chemické inžinierstvo I*. 1. vyd. Bratislava : Vydavateľstvo MALÉ CENTRUM, STU, 1999. s. 440. ISBN 80-967064-3-8.

[14] SPP. Výpočet ceny elektriny SPP. *spp.sk*. [Online] [Dátum: 22. Október 2017.] <http://www.spp.sk/sk/male-podnikanie-a-organizacie/elektrina/ceny/vypocet-celkovej-ceny-elektriny/>.

[15] VLACHYNSKÝ, K. Analýza citlivosti investičných projektov. *Finančný manažment v praxi*. 1, 2010.



# MARKETINGOVÝ VÝSKUM V PODNIKTEĽSKEJ PRAXI

**Bc. Roberta Ilašenková**

*Slovenská technická univerzita, Fakulta chemickej a potravinárskej technológie*

*roberta.ilasenkova@gmail.com*

## Úvod

V dnešnej dobe neustáleho technologického pokroku je trhu typická situácia, že ponuka prevyšuje dopyt a trh ovláda spotrebiteľ, ktorý svojím nákupným správaním rozhoduje o prežití výrobcov. Podobná situácia je aj na našom trhu s pivom. Momentálne tento trh ovládajú nadnárodné giganty, ale čoraz viac sa vďaka zmenám v nákupnom správaní spotrebiteľov a ich dopytu dostávajú do popredia malé lokálne pivovary. Z pohľadu prerazenia na trh a udržaniu sa na ňom, je pre podniky nevyhnutné sa na ňom zorientovať a oboznámiť sa s aktuálnou situáciou. Na získanie týchto informácií je potrebné vykonať marketingový výskum. Ak je správne zrealizovaný a výsledky z neho plynúce patrične využité, môže podnik zvýšiť percento svojej úspešnosti na trhu.

V rámci mojej práce zrealizujem marketingový výskum pre spoločnosť Liptovár- malý slovenský pivovar a reštaurácia. Vznikol zo spoločnej myšlienky variť vlastné pivo vyštudovaného právnikovi Mariána Kokoruďa a Igora Richtárika v marci roku 2015 v slovenskom regióne Liptov.

## Experimentálna časť

Pred samotným vypracovaním praktickej časti práce som si problematiku marketingového výskumu osvojila štúdiom odbornej literatúry. Marketingový výskum je proces získavania, spracovania a vyhodnotenia získaných informácií o trhu. Samotný proces marketingového výskumu sa skladá z piatich krokov, ktoré som v mojej práci naplnila nasledovne

**1. definovanie marketingového problému a cieľov výskumu-** hlavným cieľom môjho marketingového výskumu bolo zistiť záujem Slovákov o pivo malých pivovarov, to znamená získať odpovede na otázky:

- či majú ľudia radi pivo,
- či radi skúšajú nové druhy,
- čo ovplyvňuje ich rozhodovanie pri výbere piva,
- akí ľudia majú záujem o malé pivovary.

**2. zostavenie plánu výskumu-** pre moju prácu som si ako metódu zhromažďovania informácií zvolila dotazovanie pomocou mnou vytvoreného dotazníka; dotazník pozostával z 13 otázok (otvorené, uzavreté, poloopené/polouzavreté)

**3. zhromaždenie informácií-** dotazovanie prebiehalo online formou v období od 17.4.2016 do 14.5.2016 predovšetkým prostredníctvom sociálnej siete Facebook, kde som sa zameriavala na skupiny spojené s mojimi záujmami (pivo, pivári); prieskumu sa zúčastnilo 136 respondentov,

**4. ich štatistické spracovanie a analýza-** na vyhodnotenie získaných primárnych údajov som použila štatistické metódy; percentuálne vyhodnotenie som pretransformovala do vizuálnej podoby koláčových grafov

**5. prezentácia výsledkov** vrátane praktických odporúčaní.

### **Výsledky**

Po spracovaní odpovedí z dotazníka zameraného na výskum záujmu Slovákov o malé lokálne pivovary som dospela k nasledovným záverom:

- Veľká väčšina opýtaných obľubuje pivo.
- Pivo pijú približne rovnako rady ženy aj muži.
- Najväčší záujem o pivo malých pivovarov majú opýtaní vo veku od 18 do 30 rokov.
- Len veľmi málo ľudí je verných svojej obľúbenej značke.
- Najrozhodujúcejším faktorom pri výbere piva je originalita a následne po nej kvalita surovín.
- Takmer polovica respondentov preferuje pivo malých lokálnych pivovarov.

### **Záver**

Vďaka tejto práci som nadobudla vedomosti potrebné na vykonanie kvalitného marketingového výskumu a takisto skúsenosť s praktickým využitím jednej z jeho metód. Získala som relevantné informácie, ktoré boli použité ďalej pri tvorbe reklamnej kampane spoločnosti Liptovár.

Spoločnosť Liptovár má veľkú šancu udržať sa na trhu ak bude prichádzať stále s novými, originálnymi chuťami. Vo svojom podniku zabezpečí nefajčiarske prostredie, najmä šikovnú a vľúdnú obsluhu, ktorá bude servírovať dobre vychladené pivo a do svojej ponuky zaradiť prehliadku pivovaru.

### **Literatúra**

KOTLER, P. 2007, Marketing management, 1. vyd. Praha: Grada Publishing a.s., 2007 788s. ISBN 978-80-247-1359-5

KOZEL, R. 2006, Moderní marketingový výzkum, 1. vyd. Praha: Grada Publishing a.s., 2006 277s. ISBN 80-247-0966-X

KRETTNER, A. 1997, Marketingový výskum trhu, 1. vyd. Košice: Kredit s.r.o., 1997 74s. ISBN 80-88787-21-1

MACHKOVÁ, H. 2006, Mezinárodní marketing [online]. 2, rozš. A přeprac. vyd. Praha: Grada, 2006 [cit. 2017-03-22]. Dostupné na internete: <[https://books.google.sk/books?id=4eSJy3jb8JAC&printsec=frontcover&hl=sk&source=gbs\\_ge\\_summary\\_r&cad=0#v=onepage&q&f=false](https://books.google.sk/books?id=4eSJy3jb8JAC&printsec=frontcover&hl=sk&source=gbs_ge_summary_r&cad=0#v=onepage&q&f=false)> ISBN 80-247-1678X

## RIADENIE ĽUDSKÝCH ZDROJOV NA PRINCÍPE MERANIA A RIADENIA ENTROPIE V SOCIÁLNO SYSTÉME

**Bc. Matúš Jozef Bizoň**

*Slovenská technická univerzita, Fakulta chemickej a potravinárskej technológie*

*bizonmatus@gmail.com*

Predmetom záujmu tejto práce bolo preskúmať nový prístup k riadeniu ľudského kapitálu – špirálový manažment. Od ostatných prístupov k riadeniu sa odlišuje hlavne rozdeľovaním podniku na živý – sociálny a neživý – technický subsystém. Cieľom práce bolo previesť teoretické poznatky získané štúdiom odbornej literatúry z tejto oblasti do praxe a vykonať meranie sociálneho kapitálu v reálnom podniku. Merania boli uskutočnené vo vývojovom oddelení spoločnosti Nestlé Slovensko s.r.o. so sídlom v Prievidzi. Pri meraní požadovaných parametrov bol využitý subjektívny pocitový benchmarkingový porovnávací dotazník. Pred samotným meraním boli respondentom prezentované a vysvetlené všetky informácie potrebné k pochopeniu pojmov a vzťahov používaných v špirálovom manažmente, čo je nevyhnutným predpokladom úspešnej realizácii týchto meraní. Konkrétne meranie prebiehalo formou vyplnenia špeciálneho dotazníka, v ktorom každý zamestnanec v štyroch otázkach hodnotil, ako vníma svojich kolegov. Namerané údaje sme vyhodnotili a podarilo sa nám tak kvantifikovať počiatočný stav ľudského kapitálu v nami skúmanom pracovnom kolektíve. Boli získané údaje o rozdelení zamestnancov do energetizačných stavov, ich sociálnej entropii a potenciály. Z výskumu vyplynulo, že oddelenie je veľmi dobre riadené a takmer vo všetkých nameraných hodnotách pozitívne prevyšuje slovenský priemer. Podstatné však je, že na základe týchto údajov bolo možné manažmentu odporučiť konkrétne spôsoby a metódy riadenia pre ďalší efektívny rozvoj tohto oddelenia, čo by nám iná metóda manažmentu neumožnila. S odstupom jedného roku od počiatočného merania sociálneho kapitálu bol s vedúcou vývojového oddelenia vykonaný hĺbkový rozhovor zameraný na zistenie prínosu výsledkov výskumu pre účely riadenia oddelenia, ako aj jej vnímanie zhody nameraných parametrov so stavom oddelenia.

**Kľúčové slová:** špirálový manažment; energetické stavy; potenciál; entropia.

### **Literatúra:**

Dravecký, J., 2014. Základy managementu, študijný text. Levoča: IJP, PF KU, 2014.

Interné materiály spoločnosti LOTES Centrum, s.r.o., 2016

Kopčaj, A., 1997. Košatění bohatství. Ostrava: Silma '90, 1997. ISBN 80-902358-0-8

Kopčaj, A., 2007. Spirálový management. Praha: Alfa Publishing, 2007. ISBN 978-80-86851-71-6

Krempaský, J., 2010. Samovývoj a manažment, In: Management a komplexita. Ostrava: TU Ostrava, 2010.

Plochová, J., 2013. Nástroje zvyšovania úrovne ľudského kapitálu vo firme, In: Rielik. Praha: VŠE Praha, 2013.

Plochová, J., Polakovič E., 2015. Špirálový manažment – nový pohľad na riadenie organizácie, In: MANEKO. Bratislava: ÚM STU, 2015.

## **ORGANIZOVANIE VEĽTRHU FIRIEM CHEMDAY 2017**

**Zuzana Černá, Mária Mičíková, Attila Múčka, Žofia Chlebová**

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

*zuzanaa.cerna@gmail.com, maria.micikova1@gmail.com, mucsix1992@gmail.com,  
zofka.chlebova@gmail.com*

Študenti našej fakulty prišli s iniciatívou vytvorenia projektu, ktorý by umožnil bližšie prepojenie vzdelávacieho procesu na FCHPT STU s potrebami a požiadavkami firiem, ktoré sa v budúcnosti stanú našimi zamestnávateľmi. Cieľom veľtrhu firiem organizovaného pod názvom ChemDay je :

- vytvorenie partnerských vzťahov medzi firmami – zamestnávateľmi na jednej strane a študentmi fakulty na strane druhej;
- motivovať študentov k efektívnejšiemu a cieľavedomejšiemu štúdiu určitého odboru, pre ktorý už v priebehu štúdia nachádzajú uplatnenie v praxi;
- skĺbiť požiadavky fakulty na znalosti a zručnosti študentov s reálnymi potrebami firiem na profil absolventa;
- umožniť firmám spolupracovať so svojimi budúcimi zamestnancami už v priebehu ich vysokoškolského štúdia;
- umožniť študentom plynulý prechod z univerzity na trh práce a zlepšiť ich uplatniteľnosť a praxi.

My, ako študenti bakalárskej formy štúdia, ktorí máme záujem prehľbovať svoje vzdelanie v oblasti ekonomiky a manažmentu podniku, sme využili možnosť stať sa spoluorganizátormi tejto akcie, ktorá nám umožňuje prakticky si vyskúšať prácu v tíme, ktorý realizuje pomerne veľkú a významnú akciu v reálnom ekonomickom prostredí – v spolupráci s významnými podnikmi chemického a potravinárskeho priemyslu.

Akcia sa uskutoční na pôde našej fakulty dňa 14.11.2017 za účasti 17 firiem z oblasti chemického, farmaceutického a potravinárskeho priemyslu. Zúčastnené firmy budú mať na akcii možnosť predstaviť svoju činnosť, ale najmä ponúknuť študentom možnosť spolupráce a participácie na riešení svojich špecifických úloh a problémov už počas ich štúdia, resp. predstaviť im možnosti ich ďalšieho uplatnenie vo firme po jeho ukončení.

Do organizovania akcie Chemday sme sa zapojili začiatkom semestra, keď sme sa pripojili k študentskej organizácii Klub Sokrates, ktorá akciu iniciovala a zabezpečila informovanosť a oslovenie firiem. Pri organizovaní akcie takéhoto rozsahu bolo potrebné vytvoriť organizačnú štruktúru, aby sme všetci študenti, ktorí sa na organizovaní akcie zúčastňujeme mali jasne určené povinnosti a právomoci, aby naša práca bola čo najviac efektívna. Jednotlivé činnosti potrebné k zabezpečeniu akcie sme rozdelili do oblastí: Technické zabezpečenie akcie, Marketing, Financie a Administratíva a jasne sme zdefinovali ciele jednotlivých oddelení. Všetky činnosti sú koordinované teamleadrom, ktorý je zodpovedný za efektívne dosiahnutie výsledkov tímu ako celku. Každý z náš štyroch

pracuje v jednej zo spomenutých oblastí. Pod technickú realizáciu spadá vybavenie stánkov a komunikácia so spoločnosťami, zabezpečenie stravy pre reprezentantov spoločností a ďalšie realizačné záležitosti, ako stoly a stoličky v stánkoch, ich umiestnenie, vybavenie prezentačných miestností atď.

Marketing má hlavne na starosti propagovanie udalosti a komunikáciu s vedením fakulty a jednotlivými oddeleniami. Projekt je propagovaný plagátmi a bannermi umiestnenými v budove fakulty, prostredníctvom Facebook-ovej udalosti. Ďalej sa uverejnil článok vo fakultnom časopise Radikál a vývesky sú umiestnené aj na študentskom domove Mladá Garda.

Oddelenie financií rieši vystavovanie odoslaných a úhradu došlých faktúr, sleduje stav finančných prostriedkov určených na akciu a dbá na dodržiavanie rozpočtu, prípadne ho mení podľa potreby. Administratíva rozdáva úlohy, určuje deadline-y a kontroluje, či sú úlohy splnené do určeného termínu.

Organizácia akcie ChemDay, prípravy na ktorú v týchto dňoch vrcholia, je pre nás možnosťou overiť si v praxi svoje organizačné a komunikačné zručnosti ako aj prácu v tíme pri organizovaní reálneho projektu v reálnom ekonomickom prostredí. Učíme sa na vlastných skúsenostiach, že pri organizovaní projektov väčších rozmerov treba jasne zdefinovať organizačnú štruktúru, vymenovať zodpovedných vedúcich jednotlivých úsekov a určiť ich zodpovednosť, právomoci a povinnosti. Máme možnosť v praxi získať skúsenosti z práce manažéra, ktorý koordinuje správne fungovanie tímu a usmerňuje členov tímu, sleduje dodržiavanie termínov na splnenie úloh a v prípade potreby hľadá adekvátne riešenie vzniknutého problému.

Veríme že chemický veľtrh ChemDay dopadne úspešne, splní požiadavky všetkých zúčastnených strán a nám štyrom prinesie aj cenné skúsenosti, ktoré budeme môcť využiť v budúcnosti.

## KOMUNIKÁCIA TATRA BANKY A VÚB BANKY VOČI ŠTUDENTOM

Bc. Martina Gáliková, Bc. Ivana Hrevušová

*Slovenská technická univerzita v Bratislave, Fakulta chemickej a potravinárskej technológie*

*galikova.martinag@gmail.com, ivana.hrevusova@gmail.com*

### Úvod

Podľa Zákona o bankách je banka právnická osoba so sídlom na území Slovenskej republiky založená ako akciová spoločnosť, ktorá prijíma vklady (zverenie peňažných prostriedkov, ktoré predstavujú záväzok voči vkladateľovi na ich výplatu) a poskytuje úvery (dočasné poskytnutie peňažných prostriedkov v akejkoľvek forme vrátane faktoringu a forfaitingu) a ktorá má na výkon týchto činností Národnou bankou Slovenska udelené tzv. bankové povolenie. Iná právna forma banky sa zakazuje. Banka môže okrem týchto činností vykonávať aj ďalšie bankové činnosti, ak ich má uvedené v bankovom povolení. Banky podľa počtu klientov rozdeľujeme na malé a veľké banky, a podľa poskytovaných služieb na univerzálne a špeciálne banky. Najväčšiu banku na území Slovenskej republiky zastrešuje Tatra Banka, a.s., hneď na druhom mieste sa nachádza Slovenská Sporiteľňa, a.s. a tretiu najväčšiu banku predstavuje VÚB banka, a.s.. Všetky tri banky sú univerzálne a zároveň predstavujú medzi sebou najväčšiu konkurenciu.

Pod pojmom bankový účet sa rozumie finančný účet v banke, ktorý zaznamenáva finančné operácie medzi klientom a bankou. Finančná situácia je nepretržite sledovaná, pričom stav na účte môže byť kladný s kreditným zostatkom, alebo záporný s debetným zostatkom a teda dlhom voči banke. Študent na Slovensku má možnosť využiť študentský bankový účet, ktorý v súčasnosti poskytuje takmer každá banka. Vyznačuje sa niekoľkými výhodami a podmienkami, ktoré si každá banka špecifikuje individuálne.

### Experimentálna časť

Táto časť sa venuje nasledovným problematikám:

- I. Analýza SWOT a porovnanie študentských účtov, ktoré poskytujú Tatra Banka, a.s. a VÚB Banka, a.s
- II. Porovnanie postoja jednotlivých bánk voči klientom po skončení štúdia a možnosti nadväznosti na študentské účty
- III. Podpora študentov a ich vzdelávania zo strany bankovej inštitúcie
- IV. Porovnanie študentských účtov na Slovensku a v zahraničí
- V. Vyvodenie záverov a návrhy na zlepšenie aktuálnej situácie na bankovom trhu v oblasti produktov pre študentov a následnej nadväznosti bažných účtov na Slovensku

Tatra Banka aj VÚB banka poskytujú študentské účty, ktoré si môžu založiť všetci študenti. Porovnanie bolo zamerané na aspekty, ktoré by mohli ovplyvniť potenciálneho klienta, akými sú napríklad vekové rozpätie používania študentského účtu, minimálna zostatková hodnota na účte, mesačné poplatky alebo rôzne výhody vychádzajúce z vlastníctva účtu v danej banke či rôzne technologické inovácie uľahčujúce prístup a operácie s účtom.

Po skončení štúdia prichádza opätovné rozhodovanie z veľkého množstva bežných účtov. Rozdiely, ktoré ponúka VÚB banka, a.s. a Tatra Banka, a.s. pre mladých ľudí sú úzko súvisiacou problematikou, ktorú absolvent musí zohľadniť.

Obe banky sú silnou konkurenciou aj čo sa týka ich služieb, aktivít a projektov, ktoré organizujú pre študentov a školské inštitúcie. Ich snaha pramení najmä vo finančnej podpore vo forme grantov, pre zlepšenie formy vzdelávania a rozvoj mladých talentov.

Poskytovanie účtov študentom funguje takmer v celom svete, a práve preto bolo taktiež uskutočnené porovnanie medzi slovenskými a zahraničnými bankami. Zamerali sme sa na nemeckú banku Deutsche Bank a banku z USA Santander Bank. Pri porovnávaní sme brali do úvahy rozdiely aj podobnosti v politickej a ekonomickej situácii danej krajiny.

## **Záver**

Analýzou SWOT sme zhodnotili silné a slabé stránky, príležitosti a hrozby jednotlivých bánk, pričom cieľom bolo identifikovať príležitosti na trhu, ako jedným z indikátorov inovácie produktu študentských účtov. Následne sme porovnali ponuky vybraných bankových inštitúcií na Slovensku, ako aj v porovnaní so zahraničnými bankami a porovnávaním sme vyvodili výsledky týkajúce sa návrhov zmien a inovácií. Taktiež sme uskutočnili návrh projektu pre náš študijný odbor I – RTP, v snahe v budúcnosti získať ponúkaný grant Tatra banky, a.s. - Kvalita vzdelávania.

## **Zdroje**

SLÁVIK, Š. Strategický manažment. Bratislava: Elita, 2009. 403 s. ISBN 978-80-89393-08-4

<https://www.tatrabanka.sk/sk/personal/ucet-platby/studenti.html>

<http://www.nadaciatatrabanky.sk/index.php/grantove-programy/kvalita-vzdelavania/>

[https://www.vub.sk/sk/osobne-financie/ucty-platby/ucty/ucty-pre-mladych/#tab\\_2](https://www.vub.sk/sk/osobne-financie/ucty-platby/ucty/ucty-pre-mladych/#tab_2)

<http://banky.sk/bezne-ucty-a-baliky-sluzieb/>

[https://www.deutschebank.co.in/student\\_account.html](https://www.deutschebank.co.in/student_account.html)

<http://www.santander.co.uk/uk/current-accounts/student-graduate-current-accounts/123-student-current-account>



## HODNOTENIE ŽIVOTNÉHO CYKLU VYBRANÉHO VÝROBKU Z POHĽADU JEHO VPLYVU NA STRATEGICKÝ MANAŽMENT PODNIKU

**Bc. Dominika Moravčíková, Bc. Veronika Sanitrová**

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

[d.moravcikova.12@gmail.com](mailto:d.moravcikova.12@gmail.com), [vsanitrov@yahoo.com](mailto:vsanitrov@yahoo.com)

### Úvod

Základom každého podnikania je produkt a služba. V súčasnosti, kedy trhová ekonomika ponúka veľké množstvo rôznych produktov často aj podobných, je veľmi dôležité, aby podnikateľ odhadol potreby a požiadavky zákazníka. Cieľom podniku je teda dosiahnuť to, aby ponuka produktov alebo služieb bola odlišná od ostatných a aby zlepšil spôsob, ktorým sa usadí na cieľovom trhu. Za produkt sa považuje všetko, čo môže byť ponúkané na trhu, aby upútalo pozornosť potencionálneho odberateľa s úmyslom získať ho pre nákup alebo spotrebu, čo môže viesť k uspokojeniu túžby, priania alebo potreby. Patria sem fyzické predmety, služby, osoby, miesta, organizácie a myšlienky. Výrobkovo orientovaná firma pozerá na produkt ako na manifestáciu svojich zdrojov a schopnosti ich využiť. Riadenie životného cyklu je jednou z kľúčových úloh riadenia marketingu a predaja. Životný cyklus výrobku je obdobie od vývoja nového produktu až po stiahnutie z trhu. Predstavuje 4 hlavné fázy vývoja:

1. zavedenie
2. rast
3. zrelosť
4. pokles

### Experimentálna časť

V práci sa venujeme aplikácii konceptu životného cyklu výrobku na opis jednotlivých fáz jeho životného cyklu. Cieľom experimentálnej časti je na základe teoretických poznatkov z danej problematiky a výsledkov nášho prieskumu zo sekundárnych zdrojov charakterizovať jednotlivé fázy životného cyklu vybraného produktu slovenskej spoločnosti Alfa Bio s.r.o., konkrétne tofu. Životný cyklus tohto produktu sledujeme v rámci obdobia od samotného založenia podniku až po súčasný stav výrobku na trhu.

### Výsledky

Na základe výsledkov prieskumu sme zistili, že dlhodobo najpredávanejším tofu výrobkom spoločnosti Alfa Bio s.r.o je Tofu biele/natural. Potvrdilo sa nám, že v uvádzacej fáze prevyšovali náklady nad výnosmi, čo bolo umocnené aj trendami v období založenia podniku. Vo fáze rastu sa zvyšovalo povedomie o zdravom životnom štýle, dopyt začal vzrastať a tiež sa na trhu objavila prvá konkurencia. V priebehu ďalšieho obdobia začali investície do nových modernejších a väčších zariadení rásť a výrobok sa začal predávať aj na českom, poľskom a maďarskom trhu.

### **Záver**

Úlohou práce bolo poukázať na dôležitosť analýzy životného cyklu v procese rozhodovania a tvorbe marketingovej stratégie podniku. Zistili sme, že sledovanie jednotlivých fáz životného cyklu výrobku je jedným z hlavných faktorov v rozhodovaní podniku. Podnik tieto fázy hodnotí podľa výnosnosti (tržieb a zisku). V každej fáze sa mení množstvo predaných výrobkov, čo sa následne odzrkadľuje aj na pohybe ceny. V konečnom dôsledku sa zmení tržba, čo zapríčiní aj zmenu zisku. Okrem uvedených všeobecných tendencií vývoja má každé odvetvie i svoje špecifiká. Existujú odvetvia, ktoré prechádzajú predčasne do štádia ústupu po prekonaní prvého alebo začiatkom druhého štádia, a to najmä vplyvom substitučných odvetví, vedecko-technického rozvoja alebo zahraničných konkurentov, prenikajúcich na domáci trh. Iné odvetvia, nachádzajúce sa v štádiu ústupu, dostávajú nové impulzy a prekonávajú krízový vývoj a nastupuje nové štádium dozrievania. Spoločnosť Alfa Bio s.r.o. sa v období jej existencie musela vysporiadať s rôznymi požiadavkami trhu na ich produkty. V poslednom roku uviedla na trh rôzne príchuťové novinky tofu výrobkov, čím si zvýšila svoje povedomie u zákazníkov.

### **Literatúra**

- [1] KOTLER,P. - ARMSTRONG,G. Marketing. Praha: Grada Publishing, a.s., 2004. ISBN: 80-247-0513-3
- [2] SAKÁL,P. - PODSKLAN,A. Strategický manažment. Bratislava: Vydavateľstvo STU, 2004. ISBN: 80-227-2153-0
- [3] SHURTLEFF,W. - AOYAGI,A. History of Tofu and Tofu Products (965CE to 2013). Lafayette: Soyinfo Center, 2013. ISBN: 978-1-928914-55-6
- [4] Lunter.sk [cit. 2017-10-22]  
URL: <http://www.lunter.com/>

## PODNIKATEĽSKÁ ČINNOSŤ ŠTUDENTSKEJ PODNIKATEĽSKEJ SPOLOČNOSTI MUVINAJT

**Bc. Barbora Dubeňová, Bc. Adriána Brenkusová**

*Slovenská technická univerzita, Fakulta chemickej a potravinárskej technológie*

[dubenovabaska@gmail.com](mailto:dubenovabaska@gmail.com), [adriana.brenkusova@gmail.com](mailto:adriana.brenkusova@gmail.com)

### ÚVOD

Vedomosti o podnikaní, ale najmä skúsenosti s reálnou podnikateľskou činnosťou – teda s tým, čo všetko je potrebné premyslieť a zabezpečiť, aby sa dobrý nápad, dobrá myšlienka dostali do praxe, sú dôležité nielen pre budúcich podnikateľov, ale aj zamestnancov firiem všetkých veľkostí. Sme preto radi, že sme v rámci svojho štúdia zameraného na ekonomiku a manažment chemického priemyslu mali možnosť rozvíjať aj svoje podnikateľské myslenie a zručnosti.

Jedným z programov, ktorý umožňuje študentom prehlbovať podnikateľské schopnosti a umožňuje im reálny kontakt s podnikaním je program Povolanie podnikateľ, ktorý na Slovensku zastrešuje nezisková organizácia Junior Achievement. Podnikanie študentských skupín v rámci tohto programu sprostredkúva študentom reálnu skúsenosť s podnikaním, teda podnikanie v reálnom ekonomickom prostredí ale v simulovaných legislatívnych podmienkach.

Podnikateľské vzdelávanie v programe Povolanie podnikateľ je založené na princípe „learning by doing“, teda „učenie sa činnosťou“. Študenti zapojení do tohto programu svoj podnikateľský nápad nielen pretvoria do formy podnikateľského plánu, ale ten aj skutočne zrealizujú, pričom počiatočný kapitál získavajú upisovaním akcií vlastnej študentskej akciovej spoločnosti. Po ukončení svojej podnikateľskej činnosti vyplatia akcionárom ich vklad a v prípade dosiahnutia zisku aj dividendy.

V rámci tohto programu sme ako tím študentov tím založili študentskú akciovú spoločnosť MuviNajt, o činnosti a prínosoch ktorej chceme informovať v rámci tohtoročnej ŠVK.

### EXPERIMENTÁLNA ČASŤ

Cieľom činnosti našej študentskej spoločnosti MuviNajt bolo podnikanie v oblasti služieb zameraných na voľnočasové aktivity. Konkrétne sme sa rozhodli na základe výskumu trhu prísť s produktom, ktorý vyplní medzeru na trhu v oblasti kultúrnych podujatí na študentskom internáte Mladá Garda. Predmetom podnikania spoločnosti MuviNajt bola organizácia filmových večerov s rôznou tematikou. Cieľom našej podnikateľskej činnosti nebolo len dosiahnutie zisku, ale aj získanie praktických skúseností s prácou v tíme a zabezpečenie a koordinovanie všetkých činností spojených s našou podnikateľskou činnosťou.

Pred založením spoločnosti bolo veľmi potrebné vytvoriť podnikateľský plán. Tento podnikateľský plán bol tvorený v tímoch, kde každý tím mal svojho zodpovedného vedúceho. Títo vedúci boli zároveň aj zodpovednými osobami za jednotlivé oddelenia. Tieto oddelenia boli:

Finančné oddelenie – jeho hlavnou úlohou bola tvorba počiatočného rozpočtu a kalkulácie vstupných nákladov, vypočítanie a rozdelenie miezd pre zamestnancov, odvod daní do štátneho rozpočtu.

Marketingové oddelenie – jedným z jeho úloh bol internetový prieskum vo forme dotazníkov, ktorého sa zúčastňovali najmä študenti tohto internátu, propagácia jednotlivých filmových večerov a následné zisťovanie spätnej väzby od zúčastnených.

Technická podpora – jednou z hlavných úloh tohto úseku bolo technické zabezpečovanie samotného premietania, rezervácia miestnosti, bezpečnosť pracovníkov

Personálne oddelenie – jeho hlavnou úlohou bola výpomoc pri vyplácaní miezd a spracovávaní informácií o nich, vedenie dochádzky a záznamov o akcionároch podniku, robenie zápisníc na valných zhromaždeniach, vnášať do kolektívu jednotu, vytrvalosť, snahu ísť ďalej a dosahovať čo najlepšie výsledky, myslieť ako kolektív a tak prekonať aj tie najväčšie prekážky.

Po vytvorení tohto podnikateľského plánu bolo ďalej potrebné upísať akcie a založiť tak samotnú firmu. Táto firma bola založená ako akciová spoločnosť s počtom upísaných akcií 100. Ďalej nasledovalo schvaľovanie valné zhromaždenie, kde akcionári odhlasovali podnikateľský plán a ciele spoločnosti.

## **VÝSLEDKY A DISKUSIA**

Organizované tematické filmové večery boli na internáte veľmi populárne, o čom svedčil aj fakt, že na premietaniach sa zúčastňovalo čoraz viac ľudí. Naša firma MuviNajt usporiadala celkovo tri filmové podujatia s rôznym tematickým zameraním. Keďže takéto podujatia sa doteraz na internáte Mladá Garda nekonali, ich úspešnosť sme hodnotili jednotlivito podľa počtu zúčastnených študentov. Účasť študentov na akciách sa neustále zvyšovala, čo nás taktiež motivovalo k usporiadaniu ďalších. Jednej akcie sa v priemere zúčastnilo 60 ľudí. Vstupenka na filmový večer bola v hodnote 2 EUR. V ponuke bolo taktiež rýchle občerstvenie vo forme bufetu, kde si ľudia mohli kúpiť napr. hot dog, pukance, pivo, čipsy atď. Bufet sa však najviac podieľal na zisku firmy MuviNajt, pretože sme nemali žiadneho iného konkurenta.

## **ZÁVER**

Vďaka podniku MuviNajt, sme si osvojili základné návyky mladých podnikateľov, naučili sme sa pracovať v tíme, riešiť krízové situácie, vytvárať kompromisy, no hlavne sme zistili, čo všetko je potrebné pri vzniku a následnom fungovaní firmy. Aj keď cieľom nebolo len dosiahnutie zisku, spoločnosti MuviNajt sa to podarilo. MuviNajt sa rýchlo adaptovala do podnikateľského prostredia, a tak vytvorila úspešnú a fungujúcu študentskú spoločnosť, čím sa jej podarilo pozdvihnúť kultúrny život na vysokoškolskom internáte.

# **Environmentálne inžinierstvo**

## METODY TESTOVÁNÍ ANTIKOROZNÍ ÚČINNOSTI NÁTĚROVÝCH HMOT EKOLOGICKÝCH KOMPOZITNÍCH PIGMENTŮ

MIKEŠOVÁ Z., KALEDOVÁ A.

*Ústav chemie a technologie makromolekulárních látek, Fakulta chemicko-technologická,  
Univerzita Pardubice, Studentská 95, 532 10 Pardubice, Česká republika*

*st38370@student.upce.cz*

### **Abstrakt:**

Jako metody testování antikoročních vlastností nátěrových hmot byly zvoleny modifikované postupy laboratorních zkoušek v atmosféře kondenzované vlhkosti, mlhy roztoku chloridu sodného, oxidu siřičitého a cyklické zkoušky se střídáním teplot a koročních vlivů. Celková ochranná účinnost nátěrových filmů byla testována na vzorcích epoxyesterové nátěrové hmoty s obsahem netoxických pigmentů. Oxypolymeračně zasychající organické povlaky s obsahem kompozitního pigmentu na bázi zinkferitu a vodivého polymeru polyanilinu (PANI) a *para*-fenylendiaminu (PPDA) byly zkoumány jako možná ekologická varianta antikoročních nátěrů k průmyslově využívaným pigmentům.

*Klíčová slova: antikoroční účinnost, kompozitní pigment, nátěrová hmota, koroze*

### **Úvod:**

Antikoroční nátěrové hmoty se často používají i k ochraně kovových materiálů před korozí. Organický povlak vytvořený aplikací nátěrové hmoty je podroben po dobu své životnosti podmínkám okolního prostředí. Během této periody však bývá organický povlak vystaven vlivům povětrnosti. Dochází pak ke stárnutí povlaku a ztrátě jeho ochranných i dekorativních vlastností. K ověření životnosti nátěru, tj. doby, po kterou organický povlak odolává působení všech degradačních vlivů a plní své ochranné a dekorativní funkce, slouží testy organických povlaků vytvářených pomocí nátěrových hmot. Vlastní predikce životnosti nátěrů je pak velmi specifický a náročný multidisciplinární obor. Většina vyvinutých metod se proto snaží napodobit v laboratoři působení přirozených atmosférických podmínek, které jsou zodpovědné za destrukci živých i neživých systémů. Do určité míry ochranným nátěrem může být i nátěrový film o dostatečné tloušťce s obsahem bariérových pigmentů, který je omezeně propustný kapalinám a plynům. Vhodnou pigmentací antikorozními pigmenty lze docílit zpomalení prostupu korozního média k povrchu chráněného podkladového materiálu. Antikoroční vlastnosti se nejčastěji stanovují pomocí normovaných metod v komorách neutrální solné mlhy, komoře s SO<sub>2</sub> mlhou a v komoře 100% relativní vlhkosti vzduchu.

### **Experimentální část:**

Mezi nejčastěji v praxi využívané metody testování antikoročních vlastností nátěrových hmot patří postupy s neutrální či okyselenou solnou mlhou 5% roztoku NaCl. Jako jedna z metod postupů ověření antikoroční účinnosti byla proto zvolena zkouška v atmosféře neutrální solné mlhy vycházející z normy ČSN EN ISO 7253. Podmínkami, které byly ve zkušební komoře navoleny byly zvýšená teplota (35 °C), kondenzovaná vlhkost při 40 °C a přítomnost chloridových iontů jako iniciátoru koroze uhlíkové oceli (NaCl). Touto zkouškou je napodobena expozice materiálů

korozním účinkům v atmosféře přímořských oblastí nebo v okolí pozemních komunikací v zimním období. Dalším způsobem testování antikoročních vlastností připravených nátěrových hmot byl zvolen postup s expozicí vzorků v atmosféře kondenzované vlhkosti s obsahem SO<sub>2</sub>. Tato urychlená korozní zkouška se používá k zjištění odolnosti nátěrových povlaků vůči působení oxidu siřičitého a téměř 100% relativní vlhkosti. Kondenzovaná vlhkost spolu s obsahem SO<sub>2</sub> simuluje atmosféru v průmyslově znečištěných lokalitách, tato zkouška byla provedena dle normy ČSN ISO 32 31. Třetí metodou testování antikoročních vlastností nátěrových filmů byla zvolena cyklická korozní zkouška se střídáním tzv. teplotních šoků. Testované nátěrové filmy s obsahem čtyř různých pigmentů obsahujících vodivé polymery (takzvaný kompozitní Pigment 1 až Pigment 4, při čtyřech rozdílných koncentracích v polymerním filmu) byly po expozici kondenzované vlhkosti podrobeny 30 periodicky se střídajícím cyklům. Cykly byly zvoleny na fázové kroky, kde prvním bylo působení vyšší teploty (60 °C po dobu 8 hodin) a působení neutrální solné mlhy po dobu 16 h. Druhý cyklus tvořily fáze působení nízkých teplot, kdy byly panely uloženy do mrazícího boxu při (-20 °C na 8 h) a následně byly opět exponovány solné mlze po dobu 16 h. Tato zkouška byla odvozena navíc z norem ČSN 67 3098 a ČSN 67 3094.

Hodnocení korozních projevů testovaných nátěrů na ocelových panelech třídy 11 bylo provedeno dle norem ASTM (D 1654, D 610, D 714, D 523). Následně byla vypočtena celková ochranná účinnost nátěrových filmů, zahrnující jejich korozní i mechanickou odolnost dle následujícího vzorce:

$$\text{Celková ochranná účinnost} = \frac{A + B + C + D + E}{5}$$

kde: *A* - hodnotící číslo přilnavosti, *B* - hodnotící číslo koroze v ploše podkladu, *C* - hodnotící číslo koroze v ploše nátěrového filmu, *D* - hodnotící číslo koroze zkušebního řezu, *E* - hodnotící číslo pro prokorodování nátěrového filmu

Tabulka 1: Celková ochranná účinnost testovaných nátěrových filmů (tloušťka suchého nátěru = 100 ± 10 μm)

Ochranný film/pigment	Celková ochranná účinnost [body]		
	Metoda testování v atmosféře NaCl	Metoda testování v atmosféře SO <sub>2</sub>	Metoda cyklické zkoušky s využitím teplotních šoků
Pigment 1	20	68	45
Pigment 2	42	72	45
Pigment 3	24	59	30
Pigment 4	36	62	28
Pojivo	34	47	29

*Pozn.: Pigmenty 1 - 4 se od sebe liší použitým vodivým polymerem a výchozí surovinou pro syntézu kompozitního pigmentu*

V tabulce jsou obsaženy vybrané výsledky celkové ochranné účinnosti pro nátěrové hmoty vyvíjených kompozitních pigmentů pro jednotlivé metody zkoušení. Jak lze vypožorovat, připravené nátěrové povlaky vykazují velmi dobrou celkovou ochrannou účinnost. V porovnání se samostatným nepigmentovaným pojivem na bázi epoxyesterové pryskyřice byla u zkoumaných vzorků určená vyšší celková antikoroční účinnost především u korozních testů v SO<sub>2</sub> komoře a u cyklické zkoušky zaměřené na teplotní šoky.

#### Závěr:

Byly testovány nátěrové filmy s předpokládanými antikoročními vlastnostmi a byla vyhodnocena jejich antikoroční a celková ochranná účinnost. Výsledky korozních testů nám dávají mimo jiné odpověď na otázku, do kterého prostředí bude daný polymerní film nevhodnější.

## HYDRATAČE BIOCHARU ZÍSKANÉHO Z MIKROVLNNÉ PYROLÝZY VODÁRENSKÝCH KALŮ

Marta Jemelková<sup>a</sup>, Jan Ševčík<sup>b</sup>, Petr Hlavínek<sup>b</sup>, Jiří Kučerík<sup>a</sup>

<sup>a</sup>*Ústav chemie a technologie ochrany životního prostředí, Fakulta chemická, Vysoké učení  
technické v Brně, Purkyňova 118, 61200 Brno*

<sup>b</sup>*Admas, Fakulta stavební, Vysoké učení technické v Brně, Purkyňova 139, 61200 Brno)*

*xcjemelkova@fch.vut.cz*

### Úvod

Biochar je stabilní, porézní, na uhlík bohatý produkt, vznikající při tepelném rozkladu (nejčastěji pyrolýzou) organického materiálu [1]. K tomuto ději dochází za minimálního či žádného přístupu kyslíku, při poměrně nízkých teplotách (<700 °C) [2]. Kromě pyrolýzy se pro pokročilou metodu ohřevu používá mikrovlnná pyrolýza, jejíž princip je založen na účincích rychle se měnícího mikrovlnného záření [3]. Biochar díky své struktuře a vlastnostem představuje vhodné řešení pro zlepšení úrodnosti půd a nabízí se tedy jeho využití v zemědělství. Přednostmi biocharu jsou hlavně porozita a s ní spojená zvýšená schopnost zadržet živin a vody. Cílem této práce je studie interakce mezi vodou a biocharem s pomocí diferenční skenovací kalorimetrie s využitím postupů z dřívějších studií jiných organických materiálů [4],[5].

### Experimentální část

Zdrojem kalu pro výrobu biocharu byla ČOV Brno Modřice. Kal byl smíchán se zeolitem a dřevěnými pilinami. Zeolit působí jednak jako katalyzátor, jednak jako absorbant mikrovlnného záření po odparu obsažené vlhkosti. Dřevěné piliny regulují vlhkost vstupního materiálu.

Biochar byl rozdrcen a smíchán s destilovanou vodou a poté 2x přefiltrován. Získaný filtrační koláč byl sušen po dobu 4 dnů při teplotě cca 110 °C.

Pro tuto práci byly použity dva přístupy interakce biocharu s vodou: metoda přímého přidavku vody a adsorpce vzdušné vlhkosti. Pro metodu přidavku byly vzorky naváženy do pěti hliníkových pánviček (Al Tzero). Z množství biocharu bylo spočteno množství vody, ta byla napipetována ke vzorku v daném poměru k hmotnosti suchého biocharu, tj. hmotnost vody na hmotnost sušiny v poměru: 0,2; 0,4; 0,5; 0,9 a 1. Ihned po přidání vody byla pánvička vždy hermeticky uzavřena. Teplotní program DSC obsahoval chlazení z 30 °C na – 50 °C s rychlostí 10 °C/min a následný ohřev na 110 °C s rychlostí 5 °C/min. Tímto byl ukončen první cyklus měření.

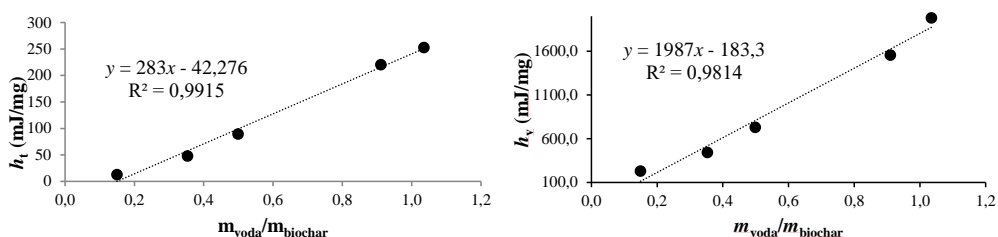
Druhý experiment byl zaměřen na odpařování s teplotním programem chlazení z 30 °C na – 50 °C s rychlostí 10 °C/min a následným ohřevem na 200 °C 10 °C/min. U tohoto experimentu byla každá pánvička propíchnuta a vložena manuálně do pisky DSC bezprostředně před spuštěním měření. Poté byla pánvička ihned po skončení experimentu zvážena na analytických váhách, kvůli zjištění hmotnosti odpařené vody.

Pro metodu relativních rychlostí byly vzorky biocharu skladovány v exikátorech o různých relativních vlhkostech vzduchu: 92 %, 75 %, 62 %, 43 % a 25 %. Proces vážení vzorků do pánviček, režim ohřevů a chlazení se shodoval s předcházející metodou přidavku.



## Výsledky a diskuze

Na základě získaných hodnot byl sestaven graf závislosti změny měrné entalpie tání na relativním hmotnostním zlomku vody (Obrázek 1). Body byly následně proloženy přímkou a byla získána výsledná rovnice regrese. Podle ní je směrnice přímky rovna měrnému skupenskému teplu tání vody, jejíž tabelovaná hodnota činí cca 334 mJ/mg [5]. Experimentálně zjištěná hodnota 283 mJ/mg se od tabulkové hodnoty liší, což je způsobeno vlivem biocharu na strukturu ledu. Je známo, že při tvorbě ledu dochází ke zvětšení objemu vody, která je v biocharu přítomna v rigidních pórech, jejichž objem se nemění. Z tohoto důvodu dochází k nedokonalé krystalizaci [4]. Na obrázku 2 je znázorněna závislost vypařovací entalpie na množství vody v biocharu. Také v tomto případě by měla být směrnice rovna výparné entalpii vody, která je za normálních podmínek 2200 mJ/mg. Změřená entalpie je nižší, což naznačuje, že voda je v biocharu vázaná slaběji.



Obrázky 1,2 Závislost změny měrné entalpie tání/vypařování na hmotnostním zlomku vody.

## Závěr

Biochar je charakteristický mnoha vlastnostmi jako výměna iontů, podpora tvorby agregátů či zadržování vody. Tyto faktory mohou mít pozitivní vliv na úrodnost půdy. Z výsledků měření lze usoudit, že právě zadržování a uvolňování vody je pravděpodobně důsledkem slabé interakce mezi vodou a biocharem. To může mít vliv na relativně snadné uvolňování a přijímání vody, což úzce souvisí s transportem živin ve vodě rozpuštěných, který by díky této skutečnosti byl rychlejší.

## Poděkování

Tato práce vznikla za podpory projektů FCH-S-17-4766 a LO1408 " AdMaS UP - Pokročilé stavební materiály, konstrukce a technologie " Ministerstvo školství, mládeže a tělovýchovy ČR - Národní program udržitelnosti I.

## Literatura

- [1] Beesley, L.; Moreno-Jiménez, E.; Gomez-Eyles, J. L.; Harris, E.; Robinson, B.; Sizmur, T. A. *Environmental Pollution* **2011**, 159 (12), 3269-3282.
- [2] Jin, J.; Kang, M.; Sun, K.; Pan, Z.; Wu, F.; Xing, B. *Sci Total Env* **2016**, 550, 504-513.
- [3] Qian, K.; Kumar, A.; Zhang, H.; Bellmer, D. *Renewable and Sustainable Energy Reviews* **1502**, 42, 1055-1064.
- [4] Mlčoch, T.; Kučerík, J. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry* **1309**, 113 (3), 1177-1185.
- [5] Průšová, A.; Šmejkalová, D.; Chytil, M.; Velebný, V.; Kučerík, J. *Carbohydrate Polymers* **2010**, 82 (2), 498-503.

## VYUŽITIE VODNÝCH RASTLÍN V PROCESE ČISTENIA PROSTREDIA OD VYBRANÝCH TYPOV LIEČIV A NANOČASTÍC

**Jakub Paškevič, Paula Brandeburová, Tomáš Mackuľak**

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

*jkb.paskevic@gmail.com*

### Úvod

V mojej práci išlo o preskúmanie využiteľnosti rastlín v procese čistenia odpadových vôd od látok zvaných mikropolutanty. Bol skúmaný prienik nanočastíc do rastliny *Egeria Najas*. Povrch rastliny v nanosvete, možné cesty do rastliny pre nanočastice a ich možnú kumuláciu v rastline. Taktiež bola overená možná fototoxicita použitých modifikovaných nanočastíc. Ďalej sa sledovali zmeny koncentrácie vybraných liečiv, drog a ich metabolitov po čistení vzorky odpadovej vody rastlinou. Na toto čistenie bola použitá taktiež rastlina *Egeria Najas*.

### Experimentálna časť

V práci bola použitá vodná rastlina *Egeria Najas* ako na sledovanie prieniku nanočastíc do rastliny, tak aj na sledovanie procesu čistenia odpadovej vody biologickými procesmi v rastlinách. Nanočastice, ktorých prienik sme sledovali boli Zeolit Silobloc S700 modifikované eoziénom, fluoresceínom, 7-hydroxykumarínom a metylénovou modrou. Do erlenmayerovej banky s vodou sa vložila rastlina a modifikované nanočastice. Takto boli na magnetickom miešadle premiešavané a následne tak ponechané 3 dni pri teplote 20°C. Na sledovanie povrchu rastliny bol použitý elektrónový mikroskop JEOL JSM 7500F, ktorým je možné pozorovať povrch rastliny v nanorozmeroch. Na overenie či nanočastice skutočne do rastliny prenikli bol použitý konfokálny mikroskop Zeiss LSM 510 a na zistenie potenciálnej fototoxicity použitých modifikovaných nanočastíc (eoziénom a fluoresceínom) bol použitý EPR spektroskop Bruker EMX. V ďalšej časti experimentu boli zostavené simulačné akváriá s odpadovou vodou a rastlinou, a následne boli tak ponechané pri teplote 20°C 3 dni. Pomocou HPLC – MS/MS systému sa namerala koncentrácia vybraných liečiv, drog a ich metabolitov v odpadovej vode pred, a po čistení rastlinou.

### Výsledky a diskusia

Analýzou elektrónovým mikroskopom sme dokázali pozorovať povrch rastliny v nanometrových dĺžkach a určiť ako pravdepodobnú cestu nanomateriálov do rastliny prieduchy. Tieto orgány sú väčšie ako nanočastice, a tak nepredstavujú pre ne rozmerovú bariéru. Taktiež sme pozorovali výrazne členitý povrch rastliny v nanosvete a tieto výčnelky označili ako miesta, kde je možné zachytávanie nanočastíc. Ďalšou analýzou konfokálnym mikroskopom sme dokázali, že nanočastice do rastliny skutočne prenikli a zostali v nej akumulované. Robili sa dve pozorovania tromi rôznymi modifikáciami nanočastíc. V prvom prípade išlo o modifikáciu metylénovou modrou, ktorá ale emitovala v rovnakých vlnových dĺžkach ako chlorofyl, a tak bolo potrebné analýzu overiť. Preto sme použili modifikáciu eoziénom a fluoresceínom. Na základe snímkov týchto meraní a 3D prierezu rastliny sme skutočne dokázali prienik častíc do rastliny a aj akumuláciu smerom k osi rastlinnej stonky. Po overení prieniku modifikovaných nanočastíc do rastliny sa overovala potenciálna fototoxicita, ktorú sme pomocou elektrónovej paramagnetickej rezonancie skutočne dokázali. V prípade nanočastíc modifikovaných fluoresceínom a eoziénom sme

dokázali vznik singletového kyslíka, ktorý môže narušovať bunkovú štruktúru, a tak sa stávajú fototoxickými. V druhej časti experimentu, v ktorej sme používali rastlinu na čistenie odpadovej vody od liekov, drog a ich metabolitov sme v prípade mnohých látok zaznamenali vysoké účinnosti čistenia, no boli aj látky, ktoré dokázali biologickým procesom rastliny odolávať. Napríklad morfin, amfetamín alebo kokaín sme dokázali odstrániť takmer úplne. Odstraňovanie diklofenaku dosahovalo účinnosť 39%, tramadolu 33%, metamfetamínu 65%, O-Desmetylvenflaxínu 32%, azitromycínu 14%, sulfapyridínu 33%, a tak ďalej.

### **Záver**

Naším cieľom bolo dokázať prienik nanočastíc do rastliny čo sa nám úspešne podarilo. Taktiež sme zhodnotili možné cesty tohto prieniku a preskúmali povrch rastliny. Následne sa nám podarilo potvrdiť fototoxicitu použitých modifikovaných nanočastíc, a tak ich potenciálne nebezpečenstvo v biologických systémoch. A v druhej časti experimentu, kde sme odstraňovali lieky, drogy a ich metabolity z odpadovej vody, sa nám podarilo dosiahnuť pri vybraných druhoch látok pomerne vysokých účinností, pri niektorých dokonca aj takmer úplné odstránenie. Kvôli tomuto všetkému pokladám túto biologickú cestu odstraňovania mikropolutantov z prostredia za perspektívnu, nenáročnú a ekologickú. No je potrebné pokračovať vo výskume a vyriešiť sériu ďalších otázok, ako napríklad do akej miery je rastlina schopná kumulácie týchto látok, pomocou akých procesov sa ich vieme zbaviť, a či je táto metóda perspektívna v prípade odstraňovania nanočastíc.

### **PodĎakovanie**

Táto práca vznikla vďaka grantovej schéme na podporu mladých výskumníkov v podmienkach STU v Bratislave: Nanomateriály – inovatívny postup odstraňovania mikropolutantov, a grantovej schéme na podporu excelentných tímov mladých výskumníkov v podmienkach STU v Bratislave: Mikropolutanty a rezistentné kmene baktérií, ich monitoring a možnosti použitia inovatívnych postupov na ich odstránenie – nanomateriály a železany. Práca vznikla na základe projektu Agentúry na podporu výskumu a vývoja APVV-0372-12 a Vega 1/0631/15.

### **Literatúra**

1. SUAVÉ, S., DESROSIERS, M. A review of what is an emerging contaminant. *Chemistry Central Journal*, 8, 2014, s: 8 – 15
2. AI, J., BIAZAR, E., JAFARPOUR, M. et al. Nanotoxicology and nanoparticle safety in biomedical designs. *International Journal of Nanomedicine*, 6, 2011, s: 1117 – 1127
3. LUBY, Š. Pohľady do nanosveta. Vydavateľstvo Matice Slovenskej, s.r.o. 2015. ISBN: 978-80-8115-207-8

# POUŽITIE ČISTÉHO KYSLÍKA A OZÓNU NA ODSTRÁNENIE LIEČIV Z ODPADOVÝCH VÔD

Zuzana Sameliaková, Lucia Ivanová, Igor Bodík

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

Zuzsameliakova@gmail.com

## Úvod

Otázka obsahu liečiv a drog v odpadových vodách spolu s otázkou ich účinného odstránenia je veľmi diskutovaná téma vo svete ale aj u nás na Slovensku. A to z toho dôvodu, že súčasné čistiareň odpadových vôd sú navrhované na odstraňovanie uhlíka, dusíka a fosforu, ktoré pritekajú na čistiareň v niekoľkých desiatkach mg/l a nie sú teda schopné odstrániť ng liečiv, ktoré sú obsiahnuté v týchto vodách (Mackuľak *et al.*, 2016). Vysoký výskyt mikropolutantov vedie k zvýšenej chorobnosti, toxicite, rezistencii mikroorganizmov voči antibiotikám a tiež pozorujeme ich nepriaznivý dopad na správanie sa a reprodukciu vodných živočíchov (Anderson *et al.*, 2013).

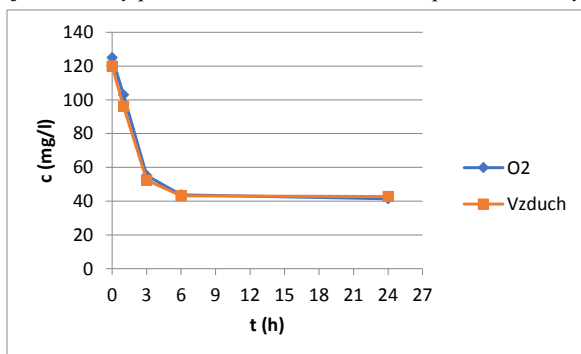
## Experimentálna časť

24 hodinové kinetické testy a všetky chemické analýzy sme vykonali na laboratórnom modeli, ktorý pozostával z dvoch paralelne umiestnených odmerných valcov, ktoré predstavovali reaktory na reálnej čistiarni odpadovej vody. Obidva reaktory boli naplnené aktivovaným kalom a odpadovou vodou z ČOV Devínska Nová Ves v pomere 1:1. Vzorky sa z reaktorov odoberali v čase 0h, 1h, 3h, 6h a 24h. Po 24. hodinách sme na dočistenie zaviedli po dobu 60 min. silnejšie oxidovadlo – ozón. Časť vzoriek sme použili na určenie rýchlosti nitrifikácie a rýchlosti odstraňovania organického znečistenia. Druhá časť vzoriek bola prefiltrovaná, zamrazená pri -20 °C a zaslaná na analýzu drog a liečiv. Na ich analýzu sa použila SPE kvapalinová chromatografia spojená s tzv. „hybrid quadrupole-Orbitrap“ hmotnostným detektorom s vysokým rozlíšením (Horáková, 2007).

## Výsledky a diskusia

Na posúdenie miery odstránenia organického znečistenia sme uskutočnili meranie CHSK pre oba reaktory. Ako si môžete všimnúť na grafe č.1 v čase 0 hodín bola koncentrácia CHSK v oboch reaktoroch podobná, pričom výrazný pokles organického znečistenia bol v prípade oboch reaktorov zaznamenaný počas prvých troch hodín experimentu a ďalej sa jeho koncentrácia výrazne nemenila.

**Graf č.1** Časový priebeh odstraňovania CHSK pre vzduch a kyslík ako oxidačné činidlá



V prípade reaktora, v ktorom pôsobil vzduch sa dosiahla účinnosť odstránenia 64,42 %. V reaktore s pôsobením čistého kyslíka to bolo 66,88 %. Z daných účinností by sme mohli konštatovať, že čistý kyslík je o niečo lepšie oxidovadlo ako samotný vzduch, pretože má o 2,46% lepšiu účinnosť. Toto číslo je však na tento úsudok primálne, pretože daný rozdiel mohol byť spôsobený aj chybou merania. Rovnakú tendenciu ako CHSK malo aj stanovenie amoniakálového dusíka.

Z liečiv určených na liečbu kardiovaskulárnych ochorení sme v najvyšších koncentráciách analyzovali lieky telmisartan (2900 ng/l), valsartan (2200 ng/l) a irbesartan (1100 ng/l) v oboch reaktoroch. Pôsobením vzduchu sa podarilo veľmi účinne odstrániť liečivo bisoprolol, metoprolol a valsartan a to s 96,69 %, 99,0 % a 99,72% účinnosťami. V prípade použitia čistého kyslíka nebola zaznamenaná vyššia účinnosť odstránenia týchto látok. Liečivo irbesartan dosiahlo iba 23,08 % účinnosť odstránenia v prípade reaktora s čistým kyslíkom. Na jeho účinné odstránenie nepostačuje ani čistý kyslík ani vzduch a preto, sme na dočistenie zaviedli silnejšie oxidovadlo – ozón, ktorý už po hodinovom pôsobení dokázal znížiť koncentráciu tohto liečiva zo 700 ng/l na 84 ng/l, čo predstavuje 88 % účinnosť. U karbamazepínu, ktorý je určený na ochorenia nervovej sústavy sme dokonca po 24. hodinách pozorovali nárast koncentrácie – došlo k sorpcii liečiva na kal. Účinne ho dokázal odstrániť až ozón (97,73 %). Extrémne zle sa vzduchom a kyslíkom odstraňovalo aj liečivo oxazepam (1 a 4 %). Antibiotiká sa odstraňovali pomerne jednoducho už pôsobením čistého kyslíka (96,92% - 99,49 % účinnosti). Azitromycín a klaritromycín sa nachádzali v najvyšších koncentráciách. V najnižšej koncentrácii a zároveň s najnižšou účinnosťou odstraňovania sa nameralo antibiotikum klindamycín. Pôsobenie ozónu účinnosť ich odstránenia ešte zlepšila. V skupine cytostatiká sa účinnosť odstraňovania výrazne zlepšila až po použití ozónu a to platilo pre obe zlúčeniny – sulfametoxazol aj trimetoprim. U trimetoprimu sa dosiahla účinnosť dokonca až 97,78 %. U antihistaminík liečivo fexofenadín dosiahlo pôsobením kyslíka iba 40 % účinnosť a u liečiva cetirizín prišlo k rastu koncentrácie z 1600 ng/l na 1900 ng/l. Túto rastúcu tendenciu potlačil až vplyv ozónu, kedy koncentrácia cetirizínu prudko klesla na 20 ng/l., čo predstavuje 98,95 %. Drogy boli v odpadovej vode obsiahnuté vo veľmi nízkych koncentráciách (s výnimkou kofeínu), preto ich odstránenie bolo účinné už pri použití vzduchu a čistého kyslíka.

## Záver

Výsledky 24 hodinových kinetických testov ukázali, že čistý kyslík je o niečo silnejšie oxidovadlo ako vzduch, čo ale nemusí znamenať, že jeho aplikácia odstráni organické znečistenie účinnejšie. Druhá časť experimentu opisuje analýzu drog a liečiv v odpadovej vode a spôsoby ich odstraňovania pomocou vzduchu, kyslíka a ozónu. Experiment ukázal, že pomocou vzduchu a kyslíka sa pomerne jednoducho odstraňujú liečivá zo skupín kardiaká, antibiotiká a drogy. Naopak veľmi ťažko sa pomocou nich odstraňovali cytostatiká, antihistaminiká a lieky pôsobiace na nervovú sústavu. V prípade týchto skupín bolo nutné zaviesť ozón na dočistenie.

## Literatúra

ANDERSON, Julie C., et al., 2013. Performance of a constructed wetland in Grand Marais, Manitoba, Canada: Removal of nutrients, pharmaceuticals, and antibiotic resistance genes from municipal wastewater. *Chemistry Central Journal*, 2013, 7.1: 54.

HORÁKOVÁ, M., 2007. Analytika vody. 2. vyd. *Praha: VŠCHT*, 2007. ISBN 978-80-7080-520-6.

MACKULAK, Tomáš, et al., 2016. Wastewater analysis: the mean of the monitoring of frequently prescribed pharmaceuticals in Slovakia. *Environmental monitoring and assessment*, 2016, 188.1: 18.



# Odstraňovanie vybraných syntetických špecifických látok z vody

Flóra Kováčová, Karol Šimkovič, Ján Derco

*Oddelenie environmentálneho inžinierstva FCHPT STU Bratislava, Radlinského 9, 812 37  
Bratislava*

[xkovacsovaf@stuba.sk](mailto:xkovacsovaf@stuba.sk)

## Úvod

Voda je nevyhnutnou podmienkou života na Zemi. "Sine aqua deest vita" čiže, "Bez vody niet života". Táto myšlienka presne vyjadruje význam vody pre našu planétu. Znečistenie vodného prostredia sa stalo v súčasnej dobe obrovským problémom.

Pred niekoľkými rokmi sa začali vyvíjať nové technológie na čistenie odpadových vôd. Medzi tieto netradičné technológie patrí aj ozonizácia a kombinované procesy s využitím ozónu. V našej práci sme sa zamerali na odstraňovanie a transformáciu vybraných syntetických špecifických látok (BTEX) procesmi a využitím ozónu. Zlúčeniny BTEX patria medzi ropné uhľovodíky. Tieto látky sú prchavé a výbušné. Niektoré z nich majú karcinogénne vlastnosti. Okrem samotného O<sub>3</sub> sme študovali aj kombinovaný proces ozonizácie s prídavkom nanočastic nulmocného železa (nanoželeza, resp. nZVI).

## Experimentálna časť

Našou úlohou bolo mineralizovať, resp. transformovať BTEX zložky v modelovej vode. Využívali sme procesy ozonizácie, samotného využitia nZVI a kombinovanej ozonizácie s prídavkom nZVI. Účinnosti poklesu obsahu BTEX zložiek, hodnoty adsorpčnej mohutnosti a objemovej rýchlosti znižovania obsahu týchto zložiek sme vyhodnotili graficky.

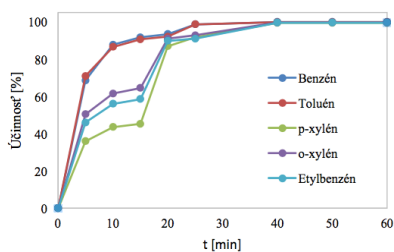
## Výsledky a diskusia

### Kombinovaný proces ozonizácie s prídavkom nanoželeza

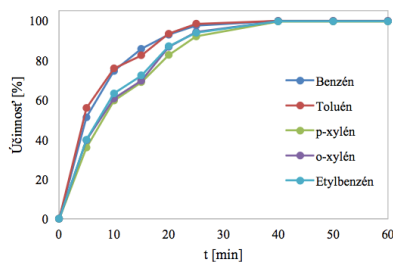
Z obr. 1 vyplýva, že v procese O<sub>3</sub>/nZVI sme znížili mineralizáciu obsah BTEX zložiek o 99,5 až 99,9 %. Najrýchlejšie klesal obsah týchto zložiek počas prvých piatich minút. Po piatich minútach sa najrýchlejšie eliminoval toluén, dokázali sme znížiť 70,9 % tejto látky.

### Samotná ozonizácia

Účinnosti poklesu obsahu BTEX zložiek v priebehu ozonizácie sú zobrazené na obr. 2. Ozonizáciou sme znížili obsah BTEX zložiek o 99,6 až 99,9 %. Aj v tomto procese sa najrýchlejšie eliminovali jednotlivé zložky počas prvých piatich minút.

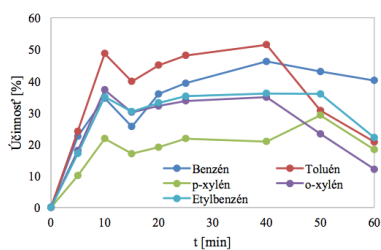


Obr. 1.



Obr. 2.

### Odstraňovanie BTEX pomocou nanoželeza



Proces so samotným ZVI ( $0,6 \text{ mM.l}^{-1}$ ) sa ukázal ako neefektívny. Na konci experimentu sme zistili, že sme dokázali znížiť obsah benzénu s 40,2 % účinnosťou. O-xylén bol eliminovaný s najnižšou účinnosťou, s účinnosťou len 12,1 %.

### Záver

V bakalárskej práci sme sa zamerali na štúdium využitia ozónu a nZVI pri odstraňovaní jednotlivých zložiek BTEX. Zamerali sme sa na ich nízke koncentrácie, resp. Ich mineralizáciu a transformáciu pri sanáciách podzemných vôd. Z výsledkov vyplýva, že zo sledovaných metód boli dosiahnuté najväčšie účinnosti pri procese samotnej ozonizácie a v kombinovanom procese  $\text{O}_3/\text{nZVI}$ . Pri oboch metódach boli dosiahnuté približne rovnaké hodnoty účinnosti eliminácie zložiek BTEX. Počas samotnej ozonizácie boli namerané 99,6 až 99,9 % účinnosti znižovania obsahu sledovaných látok. V kombinovanom procese  $\text{O}_3/\text{nZVI}$  bola nameraná účinnosť od 99,5 po 99,9 %. V oboch prípadoch bol najrýchlejšie eliminovaný toluén.

### PodĎakovanie

Táto práca bola finančne podporovaná Agentúrou na podporu výskumu a vývoja na základe Zmluvy č. APVV-0656-12 a agentúrou VEGA finančnou podporou grantu VEGA 1/0859/14.



# ANAERÓBNA STABILIZÁCIA ČISTIARENSKÉHO KALU A INTENZIFIKÁCIA TOHTO PROCESU PRIDÁVANÍM EXTERNÝCH SUBSTRÁTOV

**Michaela Božoňová, Miroslav Hutňan**

*Oddelenie environmentálneho inžinierstva, FCHPT STU, Radlinského 9,821 37 Bratislava*

*mimabozon@gmail.com*

## Úvod

Práca sa zaoberá návrhom kalového hospodárstva čistiarne odpadových vôd (ČOV) s kapacitou 120 000 ekvivalentných obyvateľov a možnosti intenzifikácie tohto procesu prostredníctvom pridávania externých substrátov spoločne so surovým kalom do stabilizačnej nádrže. Pridávajú sa dva rôzne substráty - surový glycerín, z výroby bionafty a kukuričné výpalky, ktoré sú vedľajším produktom pri destilácii bioetanolu. Výpalky obsahujú vyššie koncentrácie dusika a fosforu, čo sa môže prejavovať aj na kvalite kalovej vody odchádzajúcej z procesu [1]. Tá sa následne privádza naspäť do ČOV na vstup do aktivačnej nádrže. Vysoký nárast koncentrácií oboch spomínaných prvkov môže spôsobiť problémy v ďalšom procese čistenia odpadových vôd.

## Experimentálna časť

V prvej časti práce sme sa venovali návrhu modelu ČOV s kapacitou 120 000 EO a jej kalového hospodárstva. Do čistiarne vstupuje odpadová voda s objemovým prietokom 18 000 m<sup>3</sup>/d. Prechádza čistiacim procesom z ktorého vystupuje 165 m<sup>3</sup>/d primárneho kalu a 552,8 m<sup>3</sup>/d prebytočného kalu. Primárny kal sa gravitačne zahusťuje na 132 m<sup>3</sup>/d. Prebytočný kal sa zahusťuje dvomi rôznymi spôsobmi, gravitačne a strojne. Pri gravitačnom zahutnení opúšťa nádrž 273,6 m<sup>3</sup>/d prebytočného kalu, pri strojnom iba 202,8 m<sup>3</sup>/d prebytočného kalu. Zmiešaním oboch prúdov vzniká surový kal, ktorý vstupuje do stabilizačnej nádrže. Stabilizácia prebieha za mezofilných podmienok pri teplote 37°C a zdržnej dobe 16 dní v prípade strojného zahutnenia prebytočného kalu a iba 12 dní v prípade gravitačného zahutnenia prebytočného kalu, čo nie je dostatočne dlhá doba na stabilizáciu surového kalu a stabilizácia nebude účinná. Pri stabilizácii sa produkuje bioplyn a stabilizovaný kal. Množstvo vyprodukovaného bioplynu bude 1915,1 m<sup>3</sup>/d. Pri spálení bioplynu v kogeneračnej jednotke typu Cento L230 bude elektrický výkon 235 kW a tepelný výkon 269 kW. Tepelný výkon potrebný pri kalovom hospodárstve je však až 333 kW a z toho dôvodu je potrebné teplo dodávať z iných zdrojov.

V druhej časti práce sú okrem surového kalu do stabilizačnej nádrže pridávané aj externé substráty - glycerín a výpalky. Stabilizácia prebieha pri dvoch rôznych zaťaženiach stabilizačnej nádrže. V prvom prípade pridávame spolu so surovým kalom do stabilizačnej nádrže surový glycerín. Pri zaťažení 1,5 kg/m<sup>3</sup>d (SŽ) sa vyprodukuje 143,4 m<sup>3</sup>/h bioplynu. Jeho spálením v kogeneračnej jednotke Cento L410 vznikne elektrický výkon 410 kW a tepelný výkon 487 kW. Na ohrev surového kalu je spotrebované 314,7 kW tepelnej energie, z čoho vyplýva, že kalové hospodárstvo v tomto prípade bude energeticky samostatné a zvyšok nespotrebovanej energie sa môže predávať do verejnej siete. Pri zaťažení stabilizačnej nádrže 3 kg/m<sup>3</sup>d (SŽ) sa vyrobí až 240 m<sup>3</sup>/h bioplynu. V tomto prípade sa bude bioplyn spaľovať v KGJ Quanto D800 s tepelným výkonom 858 kW a elektrickým výkonom 800 kW. Na kalové hospodárstvo je potrebné dodať 318,7 kW energie. V druhom prípade pridávame ako externý substrát výpalky. Pri zaťažení stabilizačnej nádrže 1,5 kg/m<sup>3</sup>d (SŽ) sa vyprodukuje 115 m<sup>3</sup>/h bioplynu, ktorý sa bude spaľovať v KGJ MP 400 BCU. Tepelný výkon bude 392 kW a elektrický výkon 332 kW. Na prevádzku kalového hospodárstva sa spotrebuje 370 kW tepelnej energie. Posledným prípadom je zaťaženie 3 kg/m<sup>3</sup>d (SŽ) stabilizačnej nádrže. Množstvo vyprodukovaného bioplynu je 168,5 m<sup>3</sup>/h a tento plyn sa bude spaľovať v KGJ Cento L500 s elektrickým výkonom 500 kW a tepelným výkonom 566 kW. Tepelný výkon potrebný na ohrev kalu bude 460 kW.

V tretej časti práce sme študovali zmenu kvality kalovej vody pri pridávaní externého substrátu. Pri pridávaní kukuričných výpalkov v procese anaeróbnej stabilizácie je možné očakávať až 2,5-násobný nárast koncentrácie celkového fosforu a koncentrácia dusíka by sa mala zvýšiť o 100%.

## Záver

V experimentálnej časti sa nám na základe získaných hodnôt potvrdilo, že pridávanie externého substrátu je vhodným spôsobom intenzifikácie kalového hospodárstva. Vo všetkých štyroch prípadoch, kedy sme pridávali do stabilizačnej nádrže externý substrát, boli hodnoty objemového prietoku bioplynu vyššie ako v prípade, keď sme externý substrát nepridávali. Taktiež tieto procesy dokázali vyprodukovať dostatok energie na to, aby fungovali bez iného zdroja energie, zatiaľ čo v prípade, keď sme pridávali len surový kal, by sme museli dodávať energiu z externých zdrojov (napr. zemný plyn). Tým sme ušetrili náklady na prevádzku. Čo sa týka zmeny kvality kalovej vody, pri pridávaní výpalkov musíme v prevádzke rátať so zvýšenými požiadavkami na odstraňovanie dusíka a fosforu. Môže sa to prejaviť napríklad zvýšenou spotrebou kyslíka na nitrifikáciu, externého zdroja uhlíka na denitrifikáciu a zrážacieho činidla na odstraňovanie fosforu [2].

## Literatúra

- [1] HUTŇAN, M. – BODÍK, I. Definovanie technologických možností aplikácie výpalkov ako substrátu pre zvyšovanie produkcie bioplynu. Bratislava: Asociácia čistiarenských expertov SR. 2014. s. 16.
- [2] DRTIL, M. – HUTŇAN, M. Technologický projekt. Bratislava: Vydavateľstvo STU, 2013. ISBN 978-80-89597-11-6, s. 53-121.

## ODSTRAŇOVANIE LIEČIV A DROG Z VÔD PROCESOM ADSORPCIE

**Kristína Hencelová, Kristína Párkánšzká, Lucia Ivanová, Petra Szabová, Igor  
Bodík**

*Oddelenie environmentálneho inžinierstva FCHPT STU Bratislava, Radlinského 9, 812 37  
Bratislava*

*[kristinahencelova@gmail.com](mailto:kristinahencelova@gmail.com), [kriszti.parkanszky@gmail.com](mailto:kriszti.parkanszky@gmail.com)*

### Úvod

V súčasnosti sa do životného prostredia dostávajú významné koncentrácie mikropolutantov, akými sú najmä pesticídy, liečivá, drogy, hormóny a ich metabolity. Liečivá a drogy sa do odpadovej vody dostávajú hlavne z domácností, nemocníc a domovov dôchodcov. Z tohto dôvodu sa do popredia dostáva monitoring, ako aj štúdie správania sa týchto látok [1-2].

Lieky a drogy sú odolné voči bežným čistiarenským postupom, teda prejdú procesom čistenia s minimálnym odstránením (biodegradácia, sorpcia) a následne sa môžu dostávať do podzemných a povrchových vôd, čiže do celého ekosystému. Moderné metódy čistenia odpadových vôd sú zatiaľ technologicky aj finančne náročné.

Medzi progresívne procesy v technológii čistenia vody patrí aj adsorpcia. Je to fyzikálno-chemický proces odstraňovania rozpuštených látok z roztokov ich akumuláciou na vhodnom medzifázovom rozhraní. Molekuly adsorbátu môžu byť viazané na povrch adsorbentu van der Waalsovými silami alebo chemickými väzbami. K najpoužívanejším adsorpčným médiám patrí aktívne uhlie a zeolity [3-4].

Cieľom tejto práce je zistiť účinnosť použitia procesu adsorpcie pri odstraňovaní liečiv a drog z vôd.

### Experimentálna časť

Odpadová voda bola rovnomerne rozdelená po 200 ml do štyroch kadičiek. V jednej kadičke bola odpadová voda s 5 g aktívneho uhlia a v ďalších troch kadičkách bola odpadová voda s 20 g zeolitu. Obsah všetkých kadičiek bol miešaný magnetickým miešadlom. Vzorky sa odobrali z pôvodnej odpadovej vody po 10 min miešania odpadovej vody s aktívnym uhlím, po 10, 30 a 120 min miešania odpadovej vody so zeolitom.

### Výsledky a diskusia

Pri analýze bolo v pôvodnej vzorke odpadovej vody identifikovaných 95 liečiv, drog a ich metabolitov. Koncentrácia týchto látok sa pohybovala medzi hodnotami 0,64 až 850 ng.l<sup>-1</sup>.

Adsorpcia na aktívnom uhlí bola účinnejšia pri Karbamazepíne a Diklofenaku, na zeolite pri Azitromycíne a Kodeíne. Pri MDMA a Morfine bola účinnosť adsorpcie na oboch adsorbentoch približne rovnaká.

Najvyššiu účinnosť odstraňovania 99,7 % vykazoval Azitromycín pri adsorpcii na zeolite. Pri adsorpcii na aktívnom uhlí najvyššiu účinnosť odstraňovania 88,6% vykazoval Sertralín.

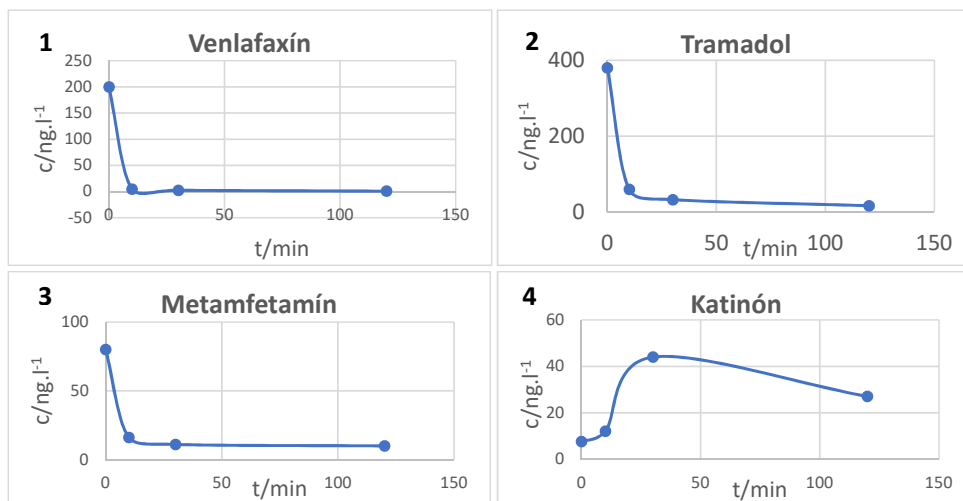
Nezmenená koncentrácia po adsorpcii na aktívnom uhlí bola zaznamenaná pri Terbinafíne a po adsorpcii na zeolite pri Biperidéne.

Nárast koncentrácie po adsorpcii na aktívnom uhlí aj na zeolite vykazoval Kofeín.

**Tabuľka č. 1:** Koncentrácie vybraných liečiv a drog pred a po adsorpcii

Liečivo, droga	Počiatočné koncentrácie	Aktívne uhlie	Zeolit		
		10 min	10 min	30 min	120 min
Azitromycín	300	99	0,89	<0,62	<0,92
Karbamazepín	450	170	510	1000	500
Kodeín	33	7,4	3,7	2,2	<3,4
Diklofenak	800	280	770	950	420
MDMA	17	2,8	2,8	1,5	1,8
Morfín	10	<4,8	<4,9	<11	<4,2

\*všetky koncentrácie sú uvedené v jednotkách  $\text{ng.l}^{-1}$



**Graf 1,2,3,4:** Priebeh adsorpcie na zeolite vybraných liečiv a drog

### Záver

Práca potvrdzuje využitie procesu adsorpcie pri odstraňovaní liečiv a drog z vôd. Účinnosť adsorpcie závisí najmä od adsorbátu, výberu adsorbentu, a teploty. Výsledky ukazujú, že prevažná väčšina liečiv a drog podlieha adsorpcii, ale jej účinnosť sa líši pri jednotlivých liečivách a drogách.

### Literatúra

- [1] Birošová L., Mackuľak T., Bodík I., Ryba J., Škubák J., Grabic R.: Pilot study on seasonal occurrence and distribution of antibiotics and drug resistant bacteria in wastewater treatment plants in Slovakia. *Science of the Total Environment*, 490, (2014), 440-444.
- [2] Párkánzka K., Mackuľak T.: Dopad drog a psychoaktívnych liečiv na vodný ekosystém. Bakalárska práca, 2016
- [3] Prousek J.: Rizikové vlastnosti látok. 2. Vyd. STU, Bratislava 2005
- [4] Bodík I. a kol.: Laboratórium odboru II – environmentálne technológie. FCHPT STU, Bratislava 2016

# VYUŽITÍ HETEROGENNÍ UV-FOTOKATALÝZY PRO ZPRACOVÁNÍ ODPADNÍCH VOD OBSAHUJÍCÍCH ORGANICKÁ BARVIVA – VLIV pH A IONTOVÉHO PROSTŘEDÍ

**M. Smolný, V. Trousil, J. Cakl**

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

*marek.molny@gmail.com*

Odpadní vody z textilního průmyslu obsahují ionty anorganických sloučenin a zbytky organických barviv. Barviva se obvykle vyznačují nízkou biodegradabilitou a vysokou toxicitou, což komplikuje jak vypouštění, tak i případné další zpracování odpadních vod. Heterogenní fotokatalýza je jedním z takzvaných „pokročilých oxidačních procesů“, při nichž jsou generovány velmi reaktivní hydroxylové radikály, které oxidují organické látky přítomné v odpadních vodách. Koncovými produkty procesů jsou obvykle neškodný oxid uhličitý a voda.

Tento příspěvek se zabývá experimentálním ověřením možnosti využití heterogenní UV fotokatalýzy pro odstranění modelového barviva z odpadní vody a studiem vlivu vybraných parametrů, zejména pH a iontového prostředí, na tento proces. Při studiu bylo použito barvivo methyloranž neboli sodná sůl 4-dimethyl aminoazoben-4-sulfonové kyseliny, které je typickým představitelem azobarviv. Fotokatalytické experimenty byly provedeny ve vsádkovém míchaném reaktoru a jako katalyzátor byl použit oxid titaničitý anatasového typu P-25 (Degussa, Německo). Jako zdroj ultrafialového záření byly použity LED diody s velmi úzkým rozmezím emitovaných vlnových délek (typ CBM-120 od Luminus Devices, USA). Toto diodové pole obsahuje 12 LED diod s celkovým zářivým tokem 6,5 W a vlnovou délkou emitovaného záření  $365 \text{ nm} \pm 10 \text{ nm}$ .

Při experimentech byl sledován vliv pH a složení zpracovávané odpadní vody na rychlost její dekolizace. Pro stanovení aktuální koncentrace barviva byla využita VIS spektrofotometrická měření absorbance při vlnové délce absorpčního maxima barviva (463nm). Dále byl sledován celkový organický uhlík (TOC) a chemická spotřeba kyslíku  $\text{CHSK}_{\text{Cr}}$  v reakční směsi. Vliv anorganických iontů na interakce mezi částicemi katalyzátoru a barvivem byl hodnocen na základě měření závislosti zeta potenciálu použitého katalyzátoru na pH a iontovém prostředí. Z naměřených hodnot absorbance, TOC a  $\text{CHSK}_{\text{Cr}}$  a závislosti zeta potenciálu částic katalyzátoru na vybraných procesních faktorech byly vyvozeny závěry o reakční kinetice fotokatalýzy.

## **Literatura:**

[1] Characterization of textile wastewater; J. Hussain, I. Hussain, M. Arif. Journal of Industrial Pollution Control; 2004; 20; 137-144.

[2] Parameters affecting the photocatalytic degradation of dyes using  $\text{TiO}_2$ -based photocatalysts: A review; U.G. Akpan, B.H. Hameed; Journal of Hazardous Materials; 2009; 170; 520-529.

[3] Photocatalytic Degradation of Methyl Orange in Aqueous TiO<sub>2</sub> Suspensions; P. Niu; Asian Journal of Chemistry; 2013; 25; 1103-1106.

[4] TiO<sub>2</sub>-assisted photocatalytic degradation of azo dyes in aqueous solution: kinetic and mechanistic investigations A review; I. K. Konstantinou, T. A. Albanis; Applied Catalysis B: Environmental; 2004; 49; 1-14.

# Fermentačné technológie

## VLIV BOSWELLOVÝCH KYSELIN NA BIOFILM RODU CANDIDA

M. Vrublevskaya, I. Kolouchová, L. Gharwalová

Ústav biotechnologie, VŠCHT, Technická 5, 16628 Praha

Vrublevm@vscht.cz

### Úvod

Nejčastěji vyskytující se kvasinkové infekce způsobené zástupci rodu *Candida* nazýváme kandidosy. Tyto kvasinky tvoří biofilmy, které jsou rezistentní k širokému spektru antibakteriálních látek, včetně antibiotik, antiseptik a průmyslových biocidů[1]. Rozmanité rostlinné materiály a fytochemikálie disponují antimikrobiální aktivitou. Řadíme mezi ně i boswellové kyseliny izolované z rostlin rodu *Boswellia*[2].

### Experimentální část

V této práci byly testovány účinky boswellových kyselin na kvasinky rodu *Candida*: *Candida krusei* CCM 8271, *Candida parapsilosis* CCM 8260, *Candida parapsilosis* CCM 8276 a *Candida albicans* CCM 2091. Analogicky byly prováděny pokusy s použitím běžného antifungálního léčiva, flukonazolu, což umožnilo porovnat jejich aktivitu vůči patogenním kmenům rodu *Candida*. Minimální inhibiční koncentrace (MIC80) boswellových kyselin a antibiotika flukonazolu byly pro suspenzní populace kvasinek rodu *Candida* určeny pomocí mikrokultivačního zařízení Bioscreen C. Vliv boswellových kyselin a flukonazolu na adhezi kvasinek rodu *Candida* byl testován metodou MTT a metodou krystalové violeti (KV).

### Výsledky a diskuze

Bylo prokázáno, že boswellové kyseliny jsou schopny potlačit růst suspenzní populace *Candida parapsilosis* CCM 8260 (MIC80 = 500 mg/l). Výrazný vliv boswellových kyselin na uvolňování buněk z biofilmu byl pozorován již po aplikaci nižších koncentrací u kvasinky *Candida parapsilosis* CCM 8260. Metabolická aktivita a množství biomasy *Candida albicans* CCM 2091 byly sníženy vlivem koncentrace 100 mg/l boswellových kyselin o 50% oproti kontrole. Kyselina 11-keto- $\beta$ -boswellová vykazovala ve studii[3] vysoce efektivní antimikrobiální účinky proti aerobním a anaerobním bakteriím jako *Streptococcae* a *Corynebacteria*. Proti *Candida albicans* a *Candida krusei* však nepůsobila, přičemž vliv této látky na biofilm těchto mikroorganismů studován nebyl. Také bylo zjištěno[4], že flukonazol vykazuje antibiofilmovou aktivitu jen vůči biofilmu *C. albicans* zatímco na biofilmy *C. krusei* a *C. glabrata* nepůsobí v daném koncentračním rozsahu vůbec. V naší studii bylo dále prokázáno, že při aplikaci flukonazolu v nejvyšších koncentracích (75 a 100 mg/l) u *Candida parapsilosis* CCM 8260 došlo ke snížení metabolické aktivity buněk o 50% oproti kontrolní populaci.

### Závěr

Vzhledem k výsledkům této práce a výsledkům četných studií zabývajících se touto problematikou se kombinace běžně používaných antifungálních látek (flukonazolu) s boswellovými kyselinami jeví jako zajímavá alternativa při léčbě infekcí způsobených rodem *Candida*.



**Literatura**

- [1] Pfaller, M. A.; Diekema, D. J., *Clin Microbiol Rev* **2007**, 20, 133-163.
- [2] Schillaci, D.; Arizza, V.; Dayton, T.; Camarda, L.; Di Stefano, V., *Lett Appl Microbiol* **2008**, 47, 433-438.
- [3] Weckesser, S.; Engel, K.; Simon-Haarhaus, B.; Wittmer, A.; Pelz, K.; Schempp, C. M., *Phytomedicine* **2007**, 14, 508-516.
- [4] Maiolo, E. M.; Tabin, U. F.; Borens, O.; Trampuz, A., *Antimicrob Agents Chemother* **2014**, 58, 2709-2717.

## OPTIMALIZÁCIA PRODUKCIE A IZOLÁCIE FORMÁTDEHYDROGENÁZY

Zuzana Rosenbergová, Kristína Markošová, Martin Rebroš

*Fakulta chemickej a potravinárskej technológie Slovenskej Technickej Univerzity v Bratislave,  
Radlinského 9, 812 37 Bratislava*

*rosenbergova.susana@gmail.com, martin.rebros@stuba.sk*

Využívanie enzýmových transformácií v priemyselných procesoch má stúpajúcu tendenciu. Jednou z najväčších predností enzýmov ako biokatalyzátorov je ich selektivita - na rozdiel od chemických katalyzátorov dokážu vykonať zmeny v štruktúre substrátu na konkrétnom mieste a vytvárať čisté enantioméne produkty. Ďalšou výhodou je ich nízka toxicita a vysoká efektivita – vo veľmi malom množstve dosahujú vysoké reakčné rýchlosti<sup>1</sup>.

Medzi enzýmy s potenciálom na využitie v priemyselnej syntéze patria oxidoreduktázy, ktoré katalyzujú asymetrickú redukciu karbonylovej skupiny alebo sprostredkujú oxygénáciu väzby C-H. Väčšina enzýmov patriacich do tejto skupiny vyžaduje prítomnosť pyridínového kofaktora NAD(P)<sup>+</sup>/NAD(P)H. Vysoká cena týchto kofaktorov znemožňuje ich využívanie v stechiometrických množstvách, preto je nutné zabezpečiť ich *in situ* regeneráciu – najčastejšie enzymatickú. Najefektívnejšie by bolo zabezpečiť regeneráciu kofaktora samotným produkčným enzýmom s využitím lacného sekundárneho substrátu. V praxi sa však častejšie využíva regenerácia pyridínových kofaktorov pomocou sekundárneho enzýmu s vysokou špecificitou pre sekundárny substrát, ktorý nie je utilizovaný samotným produkčným enzýmom<sup>2</sup>.

Redukované formy pyridínových kofaktorov sú drahšie a menej stabilné ako ich oxidované formy. Regenerácia NADH bola intenzívne skúmaná najmä v súvislosti s produkciou chirálnych alkoholov. Zlatým štandardom v tejto oblasti je formátdehydrogenáza, ktorá je na tento účel využívaná priemyselne. Medzi výhody použitia formátdehydrogenázy patrí oxidácia formátu až na oxid uhličitý – reakcia je ireverzibilná, čo spôsobuje posun rovnováhy k neustálej redukcii NAD<sup>+</sup> na NADH<sup>2</sup>.

Táto práca bola zameraná na optimalizáciu produkcie, izolácie a uskladnenia formátdehydrogenázy (FDH). FDH bola produkovaná v rekombinantnej baktérii *Escherichia coli*. Indukcia produkcie enzýmu bola spúšťaná pomocou izopropyl-β-D-1-tiogalaktopyranozidu (IPTG) a izolácia bola uskutočnená prostredníctvom afinitnej chromatografie.

Boli porovnávané rôzne spôsoby uskladnenia na základe aktivity enzýmu v uskladnených vzorkách. Aktivita formátdehydrogenázy bola stanovená spektrofotometricky na základe narastajúcej koncentrácie redukovanej formy kofaktora NAD<sup>+</sup>, ktorá má absorpčné maximum pri 340 nm.

### Podakovanie

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 a s príspevom grantu VEGA evid. č. 2/0090/16.

### Literatúra

- [1] Bugg, T. D. H. Introduction to enzyme and coenzyme chemistry, 2nd ed.; Blackwell Publishing, 2004
- [2] Van der Donk, W. A.; Zhao, H. Recent development in pyridine nucleotide regeneration, *Curr Opin Biotechnol*, 2003, 14 (4), 421-426

## PRÍPRAVA REKOMBINANTNÝCH ENZÝMOV POMOCOU *PICHIA PASTORIS*

Nikola Homolová, Kristína Markošová, Martin Rebroš

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

*nikolahomolova@gmail.com, martin.rebros@stuba.sk*

Práca bola zameraná na produkciu enzýmu mangánperoxidáza pomocou rekombinantnej kvasinky *Pichia pastoris*. Táto kvasinka patrí medzi metylotrofné kvasinky, pre ktoré je charakteristické, že dokážu utilizovať metanol ako zdroj uhlíka<sup>1</sup>. *Pichia pastoris* je v súčasnosti jedným z najpoužívanějších mikroorganizmov na prípravu rekombinantných enzýmov. Jej použitie je výhodné z viacerých dôvodov. Pri kultivácii rastie do vysokých bunkových hustôt a produkuje hlavne extracelulárne enzýmy, ktorých izolácia je oveľa jednoduchšia ako je to v prípade intracelulárnych enzýmov. *Pichia pastoris* je schopná posttranslačných modifikácií ako sú glykozylácia, tvorba disulfidových väzieb alebo proteolytické spracovanie proteínov<sup>2</sup>. Jedným z rekombinantných enzýmov, na ktorých prípravu sa používa *Pichia pastoris*, je mangánperoxidáza. Tento enzým patrí medzi peroxidázy, ktoré degradujú lignín prítomný v dreve a pôde, pričom na jeho degradáciu sa vyžaduje prítomnosť  $Mn^{2+}$  iónov, ktoré sú oxidované na  $Mn^{3+}$  ióny. V prírode je tento enzým produkovaný takmer všetkými bazídiomycétami, ktoré spôsobujú tzv. biele hniloby<sup>3</sup>. Keďže tieto huby produkujú enzým v malých množstvách, na zvýšenie produkcie je výhodný expresný systém *Pichie pastoris*. Mangánperoxidáza je enzým, ktorý vyžaduje ako prostetickú skupinu molekulu hému. Keďže kvasinka *Pichia pastoris* si ju nedokáže sama nasyntetizovať, je potrebné ho počas kultivácie pridávať do média.

Experimentálna časť práce bola zameraná na optimalizáciu prídavkov hému vo forme hemínu v rámci série kultivácií rekombinantnej kvasinky *Pichia pastoris*. Tieto prídavky boli optimalizované s cieľom zvýšenia aktivity mangánperoxidázy. Aktivita enzýmu bola meraná spektrofotometricky, kde bol v čase sledovaný nárast absorbancie farebného produktu. Pomocou Bradfordovej metódy bola zistená koncentrácia proteínov, ktoré sa nachádzali vo vzorkách. Na dokázanie prítomnosti mangánperoxidázy bola uskutočnená gélová elektroforéza na polyakrylamidovom géli. Pomocou vysokoúčinnnej kvapalinovej chromatografie bola meraná koncentrácia metanolu, ako induktora AOX1 promótoru.

V práci boli optimalizované rôzne prídavky hemínu na zvýšenie aktivity mangánperoxidázy. Optimalizovalo sa najvhodnejšie rozpúšťadlo pre hemín. Podarilo sa zistiť optimálnu koncentráciu hemínu a taktiež formu prídavku hemínu pre zvýšenie aktivity mangánperoxidázy.

### PodĎakovanie

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.

### Literatúra

- [1] Cereghino, J.L.; Cregg, J.M. *FEMS Microbiology Reviews* **2000**, 24, 45-66.
- [2] Daly, R.; Hearn, M.T.W. *Journal of Molecular Recognition* **2005**, 18, 119-138.
- [3] Hofrichter, M. *Enzyme and Microbial Technology* **2002**, 30, 454-466.

## **SLEDOVANIE MLIEČNEJ FERMENTÁCIE ŠŤAVY ZO SLNEČNICE HLŪZNATEJ POUŽITÍM MLIEČNEJ BAKTÉRIE *L.PLANTARUM PCS26* - PRODUKCIA SYMBIOTICKÉHO FERMENTOVANÉHO NÁPOJA**

**Krstevska Katerina<sup>o1</sup>, Dimitrovski Darko<sup>o1</sup>, Elena Velickova<sup>o1</sup>, Tomaz  
Langerholc<sup>o2</sup>, Eleonora Winkelhausen<sup>o1</sup>**

<sup>o1</sup> *Oddelenie Potravinárskej Technológie a Biotechnológie, Technologická a Hutnícká  
fakulta, ŠU "Sv. Cyril a Metod", Ruger Boškovič 16, 1000 Skopje, Macedónsko*

<sup>o2</sup> *Oddelenie Mikrobiológie, Biochémie a Biotechnológie; Poľnohospodárska fakulta a prírodné  
vedy, ŠU "Univerzita v Maribore", Pivola 10, 2311 Hoce, Slovinsko*

*kate.krstevska6419@gmail.com*

Neustále rastúci dopyt po vegetariánskych a bezlaktózových produktoch, najmä v rozvinutých krajinách, viedol k zvýšeniu potreby probiotických nemliečnych nápojov. Mnohé výskumy venovali svoj čas fermentácii zeleninových a ovocných štiav mliečnymi baktériami.

Slnečnica hľuznatá (*Helianthus tuberosus*) je zelenina ktorá nevyžaduje priaznivé klimatické a pôdne podmienky pre rast. Je bohatým zdrojom inulínu, vitamínov B, vápnika, horčíka a draslíka. Je dostupná a lacná surovina. Vďaka svojim vlastnostiam je potenciálnym substrátom na kvasenie.

*Lactobacillus plantarum PCS26*, cieľový probiotický kmeň, bol použitý na fermentáciu šťavy zo slnečnice hľuznatej. Vyhodnotená bola kinetika rastu bakteriálneho kmeňa počas fermentácie, ako aj jeho prežitie počas skladovania pri chladiacich teplotách resp. 4 °C. Počas fermentácie sa sledoval pokles pH hodnoty ako indikátor produkcie bakteriálnej kyseliny mliečnej.

Ukázalo sa, že šťava zo slnečnice hľuznatej je vynikajúcim zdrojom živín pre rast *L.planarum PCS26*. Kmeň dosiahol viac ako 10<sup>10</sup> CFU / ml za 12 hodín. Najintenzívnejší rast (exponenciálna fáza) bol pozorovaný po 7 hodine, čo zodpovedá špecifickej rýchlosti rastu 1,8 h<sup>-1</sup>. Po 12. dni stacionárna fáza prebiehala výrazne pomalším rastom (0,08 h<sup>-1</sup>), trvajúcim až do 24 hodín, po ktorých sa pozorovala redukcia životoschopných buniek. Hodnota pH sa počas fermentácie zmenila z počiatočnej hodnoty 6,5 na hodnotu 4,6. Pokles pH spojený s produkciou kyseliny mliečnej, pokračoval počas stacionárnej fázy rastu kultúry.

Prežitie kultúry vo fermentovanej šťave bolo pozorované počas 16 dní skladovania pri 4 °C. Koncentrácia *L.plantarum PCS 26* vo fermentovanej šťave z slnečnice hľuznatej bola vyššia ako 10<sup>10</sup> CFU / ml počas 22 dní skladovania pri 4 °C.

Senzorická analýza bola vykonaná v dvoch fázach s účelom úpravy farby šťiav. Cieľom prvej fázy bol výber ovocnej na zlepšenie farby fermentovanej šťavy. Druhá fáza bola vykonaná s účelom stanovenia optimálnej koncentrácie vybranej ovocnej šťavy. Najlepšie výsledky ukázala zmes šťavy z 50% fermentovanej šťavy zo slnečnice a 50% čistej šťavy z čučoriedok, ktorá si zachovala svoje probiotické vlastnosti (viac ako  $10^6 CFU/ml$ ) počas 15 dní.

## PRÍPRAVA A CHARAKTERIZÁCIA ŠPECIÁLNYCH PÍV

Hana Gajdošíková, Júlia Čaplová, Daniela Šmogrovičová

*Slovenská Technická Univerzita v Bratislave, Fakulta chemickej a potravinárskej technológie,  
Ústav biotechnológie, Radlinského 9, 812 37 Bratislava*

*hana.gajdosikova@gmail.com*

### Úvod

Pivo je obľúbeným kvasným nápojom, ktorý sa vyrába zo štyroch základných surovín, a to zo sladu, chmeľu, vody a pivovarských kvasiniek. Použitie ďalších prísad ako napr. bylín, korenia či medu slúži nielen na dochucovanie pív, ale aj na zvýšenie ich antioxidačnej aktivity. Antioxidačná aktivita závisí na prítomnosti zlúčenín - antioxidantov, ktoré sa vyznačujú antiradikálnymi a antioxidačnými vlastnosťami. Prirodzene sa vyskytujú v slade a chmeli. Najväčšiu skupinu týchto látok v pive tvoria polyfenoly. Pivá, ktoré obsahujú aj inú prísadu okrem základných surovín, sa nazývajú špeciálne pivá.

Cieľom práce bolo pripraviť a charakterizovať špeciálne pivá pripravené v laboratórnych podmienkach. Vyhodnotil sa vplyv použitej bylinky a jej návažku, kvasinky a sladu na analytické parametre pív a ich antioxidačnú aktivitu.

### Experimentálna časť

Pripravilo sa 24 druhov špeciálnych mladín s koncentráciou pôvodného extraktu 10%. Použité boli dva svetlé slady. 12 mladín bolo pripravených z plzenského sladu, ktorý sa pridával v množstve 0,25 kg na 1 l nálevu, 12 mladín sa pripravilo z kombinácie plzenského sladu v množstve 25 % (0,075 kg) a viedenského sladu v množstve 75 % (0,175 kg) na 1 l nálevu. Rmutovanie prebiehalo v prístroji Braumeister Spiedel infúznou metódou. Mladiny obsahovali prídavok bylinky v množstve 1,33 g, 2,66 g, a 4 g na 1 l mladiny, alebo boli len chmelené. Prídavanými bylinkami boli mäta pieporná, zelený čaj a baza čierna. Pridávali sa počas chmeľovaru a to v dvoch dávkach. Na chmelenie sa použil chmeľ odrody Žatecký poloraný červeňák v podobe peliet a obsahom 3,9 %  $\alpha$ -horkých kyselín. Pridával sa v troch dávkach v celkovom množstve 4 g na 1 l sladiny. Chmeľovar mal trvanie 90 minút. Po chmeľovare sa mladiny nechali vychladieť. Následne sa zakvasili dvomi kmeňmi spodných kvasiniek *Saccharomyces pastorianus* Saflager S-23 a Saflager W-34/70 v koncentracii 0,92 g/l. Hlavné kvasenie prebiehalo po dobu 10 dní pri teplote 11 °C. Výsledkom fermentácie boli mladé pivá. Mladiny a vyčírené mladé pivá boli použité na analýzy.

### Výsledky

Stanovili sa základné analytické parametre mladín a mladých pív – skutočný extrakt, koncentrácia etanolu, horkosť, obsah redukujúcich a celkových sacharidov, koncentrácia celkových polyfenolov a antioxidačná aktivita.

Skutočný extrakt je nižší v mladých pivách než v mladinách, pretože fermentáciou došlo ku skvaseniu sacharidov. V pivách z kombinácie viedenského a plzenského sladu bol dosiahnutý vyšší skutočný extrakt. Pri stanovení koncentrácie etanolu sa sledoval najmä vplyv použitého

kmeňa kvasinky. Po porovnaní ich fermentačnej schopnosti možno povedať, že kvasinka W-34/70 produkuje viac etanolu než kvasinka S-23, pretože mladé pívá ňou kvasené obsahujú v priemere o 8,7 % viac etanolu ako mladé pívá kvasené kvasinkou S-23. Horkosť pripravených mladín je 34 až 66 jednotiek EBU, pri mladých pívách je horkosť 27,4 až 42,5 j. EBU. Celkové množstvo sacharidov v mladinách sa pohybuje v rozmedzí od 54,8 až 177,2 g/l, v dôsledku skvasenia redukujúcich cukrov počas fermentácie je ich obsah v mladých pívách nižší. Kvasinka S-23 spotrebovala väčšie množstvo sacharidov, preto viac sacharidov obsahujú mladé pívá kvasené kvasinkou W-34/70. Pívá pripravené z kombinácie sladov obsahujú 1,5-násobne viac sacharidov než pívá pripravené z plzenského slad. Koncentrácia redukujúcich sacharidov bola vyššia v pívách pripravených z plzenského slad, a to priemerne 1,23-krát viac než v pívách pripravených z kombinácie viedenského a plzenského slad. Mladé pívá obsahujú menej redukujúcich sacharidov, čo je spôsobené ich čiastočným skvasovaním počas fermentácie. Kvasinka W-34/70 mala v priemere o 2,2 g/l vyššiu výťažnosť redukujúcich sacharidov než kvasinka S-23. Pri stanovení celkových polyfenolov sa zaznamenal vplyv prídavku bylinky – čím väčší návažok, tým viac polyfenolov pripravené pívá obsahujú. Najviac polyfenolov sa nachádza v mladinách a mladých pívách s 12 g návažkom zeleného čaju. Mladiny s 12 g návažkom zeleného čaju pripravené z plzenského slad i z kombinácie sladov majú oproti prislúchajúcej mladine bez prídavku bylinky 2,6-krát viac polyfenolov. Antioxidačná aktivita sa stanovila metódami ABTS a DPPH. Najvyššia antioxidačná aktivita sa zaznamenala v pívách obsahujúcich zelený čaj a najmenšia vo vzorkách s prídavkom mäty piepornej. Pri oboch metódach bola najvyššia antioxidačná aktivita spomedzi mladín stanovená pri 12 g návažku zeleného čaju. Trend vzrastu antioxidačnej aktivity vplyvom návažku sa zaznamenal aj v mladých pívách. Počas fermentácie sa antioxidačná aktivita znížila.

### Záver

Práca sa zameriava na výrobu špeciálnych pív v laboratórnych podmienkach za použitia dvoch typov svetlých sladov, dvoch kmeňov spodných pivovarských kvasiniek, chmeľu a troch bylínok, ktoré sa pridávali v 4 rôznych návažkoch. Vyhodnotením analytických parametrov a taktiež antioxidačnej aktivity mladín a mladých pív sa sledoval vplyv použitých surovín. Zistený bol vplyv návažku a druhu bylinky najmä na koncentráciu celkových polyfenolov a antioxidačnú aktivitu. Pívá s návažkom 12 g zeleného čaju obsahujú najviac polyfenolov, a taktiež vykazujú najvyššiu antioxidačnú aktivitu. Mladé pívá kvasené kvasinkou W-34/70 obsahujú priemerne o 8,7 % viac etanolu ako pívá kvasené kmeňom S-23. Kvasinka W-34/70 mala v priemere o 2,2 g/l vyššiu výťažnosť redukujúcich sacharidov než kvasinka S-23. Viac redukujúcich sacharidov (1,23-krát) obsahovali pívá pripravené z plzenského slad. Množstvo celkových sacharidov je 1,5-krát vyššie v pívách pripravených z kombinácie sladov. Pívá pripravené z kombinácie sladov mali tiež vyšší skutočný extrakt.

### Literatúra

- [1] Basařová, G. a kol. *Pivovarství: Teorie a praxe výroby piva*; Praha: VŠCHT, 2010.
- [2] Hasík, T. *Svět piva a piva světa*. Praha: Grada Publishing, 2013.
- [3] Zhao, H.; Li, H.; Sun, G.; Yang, B.; Zhao, M. Assessment of endogenous antioxidative compounds and antioxidant activities of lager beers. *J. Sci. Food Agric.* 2013, 93 (4), 910-917.

## VPLYV ČISTEJ KULTÚRY *Saccharomyces cerevisiae* NA SENZORICKÝ PROFIL RUŽOVÉHO ODRODOVÉHO VÍNA CABERNET SAUVIGNON

Kinga Bedeová<sup>a\*</sup>, Ivan Špánik<sup>b</sup>, Katarína Furdíková<sup>a</sup>

<sup>a</sup>*Slovenská Technická Univerzita v Bratislave, Fakulta chemickej a potravinárskej technológie,  
Ústav biotechnológie, Radlinského 9, 812 37 Bratislava*

<sup>b</sup>*Slovenská Technická Univerzita v Bratislave, Fakulta chemickej a potravinárskej technológie,  
Ústav analytickej chémie, FCHPT STU, Radlinského 9, 812 37 Bratislava*

[\\*kingabede@gmail.com](mailto:*kingabede@gmail.com)

### Úvod

Víno je prírodný produkt, ktorý vzniká vďaka mnohým biochemickým reakciám prebiehajúcim počas zrenia a spracovania hrozna. Výsledkom týchto reakcií je vznik rôznych senzoričky aktívnych látok, ktoré prispievajú k vôni vína. Aróma je veľmi dôležitou súčasťou organoleptickej kvality vína. Je to komplexná interakcia medzi viacerými prchavými chemickými zlúčeninami, ktorej výsledkom je finálna aróma a chuť. Látky zodpovedné za arómu vína buď vznikajú počas fermentácie a ďalšieho spracovania, alebo pochádzajú priamo z bobúľ hrozna. K tým najvýznamnejším prchavým látkam vína patria estery, vyššie alkoholy, prchavé organické kyseliny, terpenoidy, karbonylové a sírne zlúčeniny. Okrem arómy patrí medzi hlavné ukazovatele vína aj farba, ktorá závisí hlavne od technológie výroby ako aj od odrody viniča. Zameraním práce bola komplexná charakterizácia aromatického profilu vín, ako aj senzoričkových a farebných vlastností ružového odrodového vína Cabernet Sauvignon vo vzťahu k použitým kmeňom čistých kultúr kvasiniek.

### Experimentálna časť

V práci boli použité vzorky muštu a vín odrody Cabernet Sauvignon, fermentované autochtónnymi čistými kultúrami *Saccharomyces cerevisiae* – CS-NDK-V1, CS-NDK-V2 a CS-NDK-V3. Na meranie a vyhodnotenie farebných vlastností vín bola použitá modifikovaná Somersova metóda. Senzorická analýza výsledných vín bola vykonaná použitým desaťbodového úsečkového testu. Analýza aromatického profilu bola uskutočnená pomocou dvojrozmernej plynovej chromatografie, ktorej predchádzala mikroextrakcia vzorky z head space na mikrovlákno, pričom na vlastnú extrakciu bolo použité kapilárne vlákno. Podobnosť resp. odlišnosť vzoriek bola analyzovaná štatistickou disperznou metódou analýzy odchýlok medzi skupinami ANOVA a analýzou hlavných komponentov PCA s využitím softvéru Statistica 10 (StatSoft. Inc.).

### Výsledky a diskusia

Na posúdenie vplyvu kvasinkových kmeňov na výslednú farbu vína sa vykonala analýza farebných parametrov vzoriek. Všetky vína mali červený odtieň, na výslednú farbu vína mali všetky použité kmene podobný vplyv.

Pri senzoričkom hodnotení arómy vín dominovali ovocné tóny, hlavne jahody a jahodového džemu s najintenzívnejším prejavom vo vzorkách fermentovaných kmeňmi *S.cerevisiae* CS-NDK-V2 a CS-NDK-V3. Pri poslednej vzorke prevládala aróma maliny.



Vo vzorkách bolo celkovo identifikovaných 104 prchavých organických zlúčenín, ktoré možno zaradiť do skupín: estery (42), vyššie alkoholy (23), terpenoidy (14), karbonylové zlúčeniny (9), prchavé kyseliny (8), sírne zlúčeniny (3), laktóny (2), naftalénové zlúčeniny (2) a prchavý fenol (1). 92 z týchto zlúčenín sa nachádzalo v skúmaných vzorkách vín, a tie majoritné boli podrobené štatistickej analýze. Najpočetnejšiu skupinu látok detegovaných vo vzoriek ružových vín (41) prispievajúcich k vôni a chuti predstavovali estery. Väčšina týchto látok vzniká počas alkoholového kvasenia. Analýzou hlavných komponentov esterového profilu vín bolo zistené, že pre CS-NDK-V1 bola charakteristická vysoká produkcia ovocných esterov ako metyldekanóat alebo 2-fenetylacetát, pričom pri CS-NDK-V2 hlavne produkcia esterov s jablkovou arómou ako hexylacetát a 3-hexenylacetát. Pri kvasinke CS-NDK-V3 bola zistená tvorba rôznych esterov kyseliny oktánovej, tiež so sladkou ovocnou, jablkovou vôňou. Koncentrácia vyšších alkoholov vo víne sa mení v závislosti od podmienok kvasenia, no najmä od druhov kvasiniek. Spomedzi všetkých identifikovaných vyšších alkoholov boli majoritné ovocný izoamylalkohol a citrusovo-kvetinový 1-oktanol, ktoré boli produktmi kmeňa CS-NDK-V3. Pri CS-NDK-V2 bola zistená produkcia ovocného 1-nonanolu a 1-heptanolu, pričom pri CS-NDK-V1 skôr produkcia 2-nonanolu a 2-etylhexanolu s citrusovou arómou. K ovocnému charakteru vzoriek vín prispievali aj terpenoidy, z ktorých dominovali ružovo-ovocný  $\beta$ -damascenón, ako aj citrusovo-kvetinový linalol a  $\beta$ -farnezén, ktoré sme mohli sledovať pri kvasinkovom kmeni CS-NDK-V1. Pre CS-NDK-V2 bol charakteristický zvýšený obsah citrusovo-kvetinového nerolidolu a  $\alpha$ -ionénu, pričom pri CS-NDK-V3 hlavne nerolu a terpinen-4-olu. Za kyslú, syrovú a masťnú arómu vína boli zodpovedné hlavne prchavé organické kyseliny. Najvyššia produkcia týchto látok bola sledovaná pri kmeni CS-NDK-V1 a CS-NDK-V2, pričom kvasinkový kmeň CS-NDK-V3 produkoval len kyselinu hexánovú.

### Záver

Zameranie tejto práce bola detailná analýza senzorického profilu ružového vína odrody Cabernet Sauvignon a posúdenie vplyvu autochtónnych čistých kultúr kvasiniek *Saccharomyces cerevisiae* použitých pri jeho výrobe. Na posúdenie vplyvu konkrétnych kvasinkových kmeňov na aromatický profil vína bola použitá metóda PCA, ktorá porovnávala hodnoty  $A_{rel}$  jednotlivých zlúčenín. Na základe tejto analýzy sa zistilo, že pre víno fermentované kmeňom CS-NDK-V1 bolo charakteristické vysoký obsah linalolu,  $\beta$ -damascenónu a kyseliny n-dekánovej. Kmeň CS-NDK-V2 sa vyznačoval zvýšenou produkciou ovocného etyldekanóatu, hexylacetátu a vysokým množstvom nerolidolu, kým pri kmene CS-NDK-V3 bolo sledované prítomnosť zvýšeného množstva terpinen-4-olu, izoamyloktanoátu, izoamylalkoholu a kyseliny hexánovej.

### Literatúra

- [1] Furdíková, K.; Makyšová, K., Špánik, I. Effect of Indigenous *S.cerevisiae* Strains on Higher Alcohols, Volatile Acids, and Esters in Wine. *Czech Journal of Food Sciences*. **2017**, 35 (2), 131-142
- [2] Furdíková, K.; Bajnociová, L.; Malík, F.; Špánik, I. Investigation of volatile profile of varietal Gewürztraminer wines using two-dimensional gas chromatography. *Journal of Food and Nutrition Research*. **2017**, 56 (1), 73-85

### Pod'akovanie

Táto práca bola podporovaná Agentúrou na podporu výskumu a vývoja na základe zmluvy č. APVV-15-0333. Pod'akovanie patrí taktiež vinárstvu Natural Domin & Kušický, s.r.o. za spoluprácu a poskytnutie vzoriek vín.

## BIOTRANSFORMÁCIA LIMONÉNU NA *TRANS*- KARVEOL POMOCOU BAKTÉRIÍ *RHODOCOCCUS* *SP.*

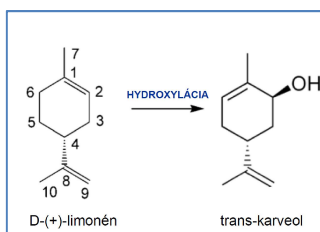
Dominika Šilhárová, Helena Hronská

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

[dominika.silharova@gmail.com](mailto:dominika.silharova@gmail.com)

V súčasnosti v priemysle narastá záujem o terpény. Je to hlavne z toho dôvodu, že sú veľmi reaktívne, ľahko dostupné a pomerne lacné. Terpény sú tvorené izoprénovými jednotkami (2-metyl-1,2-butadién). Využívajú sa napríklad v parfumérskom alebo potravinárskom priemysle, dôležitú úlohu však zohrávajú aj v medicíne ako prevencia pred rakovinou. K terpénom patrí aj substrát použitý v biotransformačnej reakcii. Limonén je cyklický monoterpén, tvoriaci jednu z hlavných zložiek pomarančového oleja. Využíva sa ako ochucovadlo a pôsobí chemopreventívne a chemoterapeuticky (Jing a kol., 2013).

Biotransformačné reakcie využívajú mikroorganizmy, ktoré transformujú substrát na žiadaný produkt, v našom prípade *trans*-karveol, ktorý patrí do skupiny terpenoidov (kyslíkaté deriváty terpenov). Má širokospektrálne využitie v rôznych odvetviach priemyslu. V kozmetike sa pridáva do šampónov, či telových vôd, no uplatnenie našiel aj v prípravkoch na čistenie domácností. Taktiež má pozitívne účinky pri liečbe rakoviny (Bhatia, S.P. a kol., 2008). Reakcia prebieha na D-limonéne na 6 pozícií pomocou kľúčového enzýmu indukovaného parami etylbenzenu v bunkách *Rhodococcus sp.* a vzniká *trans*-karveol. Analýza produktu prebieha pomocou plynovej chromatografie (Wang a kol., 2009).



### PodĎakovanie

Práca bola podporená finančnými prostriedkami projektu VEGA 2/0090/16.

- [1] Jing, L. a kol., In European Journal of Pharmacology, **2013**, p. 46-56
- [2] Bhatia, S.P. a kol., In Food and Chemical Toxicology, **2008**, p.85-87
- [3] Wang, Z.; Lie, F.; Lim, E.; Li, K.; Lia, Z., Adv. Synth. Catal. **2009**, 351, 1849 – 1856

## VLIV EXTRAKTU *VITIS VINIFERA* NA BIOFILM RODU *CANDIDA*

Bc. Jana Drbohlavová, Ing. Irena Kolouchová Ph. D.,  
Ing. Martina Paldrychová

Ústav biotechnologie, VŠCHT Praha, Technická 5, 16628 Praha

Drbohlaj@vscht.cz

### Úvod

Kvasinky rodu *Candida* jsou v současnosti stále častěji identifikovány jako lidské patogeny často kolonizující různé typy materiálů (Silva a kol., 2011). Tvorba biofilmů a s ní související rostoucí rezistence mikroorganismů ukazuje na potřebu hledání nových antibiofilmových látek, které by mohly inhibovat tvorbu biofilmů, případně přispěly k odstranění již vytvořeného biofilmu (Kagan a kol., 2014). Jednou z možných alternativ je použití sekundárních metabolitů rostlin, například polyfenolů. V současné době se pozornost přesunula k rostlinným polyfenolům z extraktu *Vitis vinifera* a *Polygonum cuspidatum*. Tyto rostliny obsahují velké množství polyfenolových látek, například resveratrolu, polydatinu a jejich strukturních analogů.

### Experimentální část

V této práci byla sledována možnost inhibice tvorby biofilmu rodu *Candida* (*Candida albicans* DBM 2164, *Candida albicans* ATCC 2091) přírodními látkami, konkrétně aplikace extraktu *Vitis vinifera* (extrakt z modrých hroznů) obohacený resveratrolem pocházejícím z *Polygonum cuspidatum* (Křídlatka japonská). Byly stanoveny minimální inhibiční koncentrace pro adhezující buňky (MBIC<sub>80</sub>) pomocí redukci tetraziolové soli.

Pro stanovení obsahu biomasy a exopolysacharidů (EPS) po aplikaci extraktu *Vitis vinifera* byla použita metoda barvení krystalovou violetí. Dále byla sledována adheze v přítomnosti čistého resveratrolu a byla porovnána s účinností extraktu *Vitis vinifera*.

### Výsledky a diskuze

Extrakt *Vitis vinifera* obsahuje kromě resveratrolu další polyfenolové látky. Z důvodu porovnávání výsledků bylo použito extraktu *Vitis vinifera* vztaženo na obsah resveratrolu. V této práci byla sledována inhibice tvorby biofilmu a EPS u kvasinek *Candida albicans* (DBM 2164, ATCC 2091). Extrakt *Vitis vinifera* v DMSO inhiboval tvorbu biofilmu a EPS u kvasinky *Candida albicans* ATCC 2091 po aplikaci koncentrace 50 mg/l resveratrolu o více než 70 % oproti kontrole a metabolická aktivita adhezovaných buněk se snížila o 70 % po aplikaci 150 mg/l resveratrolu. U kmene *Candida albicans* DBM 2164 byl extrakt *Vitis vinifera* rozpuštěný v DMSO ještě účinnější a inhiboval tvorbu biofilmu a EPS o 80 % po aplikaci 50 mg/l resveratrolu a metabolická aktivita adhezovaných buněk se snížila o 80 % po aplikaci 75 mg/l resveratrolu oproti kontrole. Dále byl porovnán účinek extraktu *Vitis vinifera* v DMSO a čistého *trans*-resveratrolu. Po aplikaci resveratrolu došlo k inhibici tvorby biofilmu a EPS u kmene *Candida albicans* DBM 2164 o více než 80 % po aplikaci 200 mg/l resveratrolu, tedy 4x vyšší dávky než při aplikaci extraktu z *Vitis vinifera*, a po aplikaci stejné koncentrace, tedy 200 mg/l se metabolická aktivita adhezovaných buněk snížila jen o 40 % oproti kontrole. U kmene *Candida albicans* ATCC 2091 čistý resveratrol

inhiboval tvorbu biofilmu a EPS po aplikaci koncentrace 200 mg/l resveratrolu o více než 80 % oproti kontrole a metabolická aktivita byla snížena o 60 % oproti kontrole po aplikaci stejné koncentrace. Extrakt *Vitis vinifera* účinněji inhiboval tvorbu biofilmu a EPS již při aplikaci čtvrtinových koncentrací, než které byly nutné pro stejný inhibiční efekt použitím samotného *trans*-resveratrolu. Dá se tedy uvažovat o podpůrném vlivu i jiných látek polyfenolové povahy, které jsou přítomné v komplexním extraktu z modrých hroznů *Vitis vinifera*. Účinky resveratrolu jsou publikovány pouze pro suspenzní buňky kvasinky *Candida albicans* (Lee a kol., 2015). Resveratrol je však prokázaným inhibitorem tvorby biofilmu gram-negativních bakterií (Lee a kol., 2013). Z výsledků je patrné, že vliv resveratrolu na tvorbu biofilmu bakterií je účinnější než u kvasinek rodu *Candida*.

### Závěr

Z výsledků je patrné, že extrakt *Vitis vinifera* účinněji inhiboval adhezi kvasinek *Candida albicans* (DBM 2164, ATCC 2091) než čistý *trans*-resveratrol. Aplikace přírodních polyfenolových látek by mohla být jedním z řešení problémů rezistence rodu *Candida* vůči antibiotikům.

### Literatura

- Kagan, S. ; Jabbour, A. ; Sionov, E. ; Alquntar, A. A. ; Steinberg, D. ; Srebnik, M. ; Nir-Paz, R. ; Weiss, A. ; Polacheck, I. (2014). "Anti-*Candida albicans* biofilm effect of novel heterocyclic compounds." *Journal of Antimicrobial Chemotherapy* **69**(2): 416-427.
- Lee, J.-H.; Cho, H. S.; Joo, S. W.; Chandra Regmi, S.; Kim, J.-A.; Ryu, Ch.-M.; Ryu, S. Y.; Cho, M. H.; Lee, J. (2013): "Diverse plant extracts and *trans*-resveratrol inhibit biofilm formation and swarming of *Escherichia coli* O157: H7." *Biofouling: The journal of bioadhesion and biofilm research* **29**(10): 1189-1203.
- Lee, J. and D. G. Lee (2015). "Novel antifungal mechanism of resveratrol: apoptosis inducer in *Candida albicans*." *Current Microbiology* **70**(3): 383-389.
- Silva, S. ; Negri, M. ; Henriques, M. ; Oliveira, R. ; Williams, D. W. ; Azeredo, J. (2011). "Adherence and biofilm formation of non-*Candida albicans* *Candida* species." *Trends in Microbiology* **19**(5): 241-247.

## MIKROBIÁLNA PRODUKCIA ARABITOLU

Anna Gibalová, Ľudmila Krištofiková

*Fakulta chemickej a potravinárskej technológie, Slovenská Technická Univerzita v Bratislave,  
Radlinského 9, 812 37 Bratislava*

*anka.gibalova@gmail.com, ludmila.kristofikova@stuba.sk*

Arabitol je zlúčenina, ktorá sa prirodzene vyskytuje v prírode. Potenciál tohto polyolu je vysoký pre jeho rozsiahle využitie v chemickom, farmaceutickom, či potravinárskom priemysle ako prírodné nízkokalorické sladidlo s antikariogénnymi vlastnosťami. Používa sa na výrobu imunosupresívnych glykolipidov, herbicidov, liekov a tiež slúži ako východiskový materiál pre výrobu chemických látok ako je arabinová a xylónová kyselina, xylitol a iné. Arabitol je možné vyrobiť chemickou syntézou, avšak z ekologického a ekonomického hľadiska sa zaujímavou stáva jeho biotechnologická mikrobiálna výroba, ktorá v menšej miere zaťažuje životné prostredie. Arabitol produkujú osmotolerantné kvasinky pod vplyvom osmotického stresu. Zmenou kultivačných podmienok vieme zamedziť vzniku vedľajších produktov, čo uľahčuje separáciu a purifikáciu arabitolu. Pri produkcii mikroorganizmy využívajú lacné a dostupné substráty ako sú sacharidy a glycerol<sup>1,2</sup>.

Glycerol je vhodný substrát, lebo z látky, ktorá bola niekedy cenná a žiadaná, sa v súčasnej dobe stáva odpadový produkt, ktorý je potrebné likvidovať. S rastom populácie na Zemi rapidne stúpa spotreba palív a dochádza k vyčerpávaniu neobnoviteľných zdrojov energie. Preto sa za prioritu kladie využívanie obnoviteľných zdrojov. Medzi „zelené“ palivá patrí aj bionafta, ktorej produkcia sa každým rokom zvyšuje. Nežiaducim efektom spojeným s jej používaním je ale fakt, že pri výrobe vzniká vo veľkých množstvách ako vedľajší produkt glycerol. Tým sa glycerol stáva výzvou pre biotechnologické aplikácie. Zo skoro bezcenného glycerolu - „odpadu“, tak môžeme získať priemyselne významné látky s vyššou pridanou hodnotou, po ktorých je veľký dopyt, ako napríklad arabitol<sup>3,4</sup>.

Preto bola táto práca zameraná na priemyselne zaujímavú látku – arabitol a jeho prípravu biotechnologickou cestou. Ako substrát bol zvolený glycerol a optimalizovali sa kultivačné podmienky pre producenta *Candida quercitrusa* NBRC 1022 s cieľom zefektívniť proces produkcie arabitolu. Optimalizované boli základné kultivačné podmienky – koncentrácia substrátu, hodnota pH a pomer dusíka a fosforu v kultivačnom médiu.

### Literatúra

- [1] Kordowska-Wiater, M. Production of arabitol by yeasts: current status and future prospects, *Journal of Applied Microbiology*, **2015**, 199, 303-314.
- [2] Kumdam, H.; Murthy, S. N.; Gummedi, S. N. Arabitol production by microbial fermentation – biosynthesis and future applications, *International Journal of Sciences & Applied Research* **2014**, 1, 01-12.
- [3] Koganti, S. a kol., Production of arabitol from glycerol: strain screening and study of factors affecting production yield, *Appl Microbiol Biotechnol*, **2011**, 90, 257-267.
- [4] Yoshikawa, J. a kol., Production of D-arabitol from raw glycerol by *Candida quercitrusa*, *Appl Microbiol Biotechnol*, **2014**, 98, 2947-2953.

# Fyzikálna chémia

## KAMPTOTECÍN A JEHO AKTÍVNE CENTRÁ

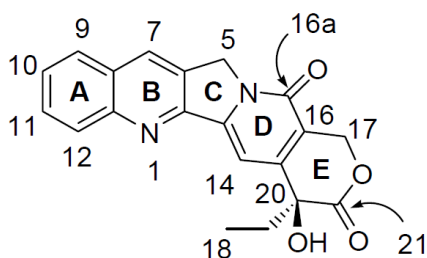
Bc. Marek Štekláč

Ústav fyzikálnej chémie a chemickej fyziky, Fakulta chemickej a potravinárskej technológie,  
Slovenská technická univerzita, Radlinského 9, 812 37 Bratislava

msteklac@gmail.com

### Úvod

Kamptotecín (CPT) (obr.1) je látka, ktorá bola izolovaná z kôry a kmeňa stromu *Camptotheca acuminata*, voľne rastúceho v Číne. Ide o inhibítor enzýmu topoiizomerázy I, ktorého deriváty sa používajú ako kancerostatiká vo farmaceutickom priemysle [1-3]. CPT sa vyskytuje v dvoch formách, laktónovej (stála pri  $\text{pH} < 5,5$ ) a karboxylovej (stála pri  $\text{pH} > 9$ ), pričom rovnovážna koncentrácia laktónovej formy vo fyziologickom roztoku je približne 5% [4].



Obrázok 1 – Štruktúra (S)-kamptotecínu

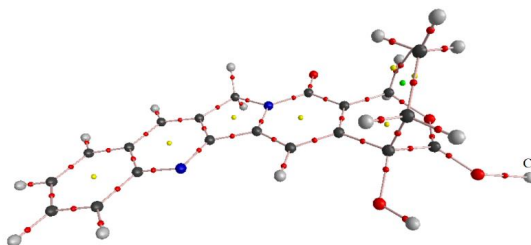
Táto práca je zameraná na kvantovochemické štúdium CPT v jeho laktónovej forme, s cieľom testovania antioxidačnej aktivity jeho jednotlivých aktívnych centier pomocou metódy založenej na ich schopnosti tvorby komplexov s iónom  $\text{Cu}^{2+}$  a následnou kvantifikáciou prenosu elektrónovej hustoty  $\text{CPT} \rightarrow \text{Cu}^{2+}$ .

### Experimentálna časť

Optimalizácie geometrií študovaných komplexov  $[\text{CuCPT}]^{2+}$  v dubletovom základnom elektrónovom stave sa vykonali na úrovni DFT metód (hybridný funkcionál B3LYP) s použitím bázy 6-311G\* pre všetky polohy  $\text{Cu}^{2+}$  voči heteroatómom nachádzajúcim sa v molekule CPT. V prípade dusíkov, nachádzajúcich sa v kruhoch CPT, boli skúmané polohy v rovine a nad rovinou kruhu. Pre takto optimalizované geometrie bola následne vykonaná AIM analýza [5] väzby Cu – heteroatóm. Ako parametre pri porovnávaní jednotlivých komplexov bola zvolená interakčná energia ( $E_{int} = E_{komplex} - E_{\text{Cu}(II)} - E_{\text{CPT}}$ ), spinová hustota na medi a Laplacián elektrónovej hustoty v kritickom bode väzby Cu – heteroatóm ( $\Delta\rho_{BCP}$ ) ako miera redistribúcie elektrónovej hustoty. Vyššie spomenuté výpočty boli vykonané prostredníctvom programov GAUSSIAN 03 [6] a GAUSSIAN 09 [7], pričom na AIM analýzu bol použitý softvér AIM2000 [8].

### Výsledky a diskusia

Na základe porovnania interakčných energií jednotlivých komplexov, ako aj na základe hodnôt  $\Delta\rho_{BCP}$  väzieb Cu – heteroatóm, je možné usudzovať relatívne nízku aktivitu oboch dusíkov v porovnaní s kyslíkmi.



Obrázok 2 – Molekulový graf optimalizovanej geometrie komplexu  $\text{CuCPT}$  s  $\text{Cu}^{2+}$  na kyslíku  $\text{O}_{akt}$  (modrá – N, čierna – C, červená – O, šedá – H)

Z hľadiska interakčnej energie sa ako najvýhodnejšia pozícia na tvorbu väzieb javí kyslík laktónového kruhu, resp. kyslík na karboxylovom uhlíku C-21, pričom optimalizácia geometrií oboch komplexov konverguje do rovnakého usporiadania (obr.2). K najvyššiemu prenosu elektrónovej hustoty dochádza v prípade, keď sa  $\text{Cu}^{2+}$  koordinuje na kyslík uhlíku C-20, resp. v prípade vyššie spomínaného usporiadania.

**Tabuľka 1** – Hodnoty interakčnej energie, Laplaciánu elektrónovej hustoty, spinovej hustoty a vzdialenosti od heteroatómov pre jednotlivé komplexy CPT s  $\text{Cu}^{2+}$

Heteroatóm	N1kolmo	N1rovina	N4kolmo	N4rovina	O <sub>lakt</sub>	O-16a	O-20	O-21
$E_{int}$ [kJ mol <sup>-1</sup> ]	-1158,45	-1158,45	-1112,53	-1120,41	-1193,08	-1135,74	-1132,01	-1193,08
$\Delta\rho_{BCP}$ [e Bohr <sup>-5</sup> ]	0,5075	0,5077	-	-	-	0,6463	0,5672	0,6280
Spin. hustota [e Bohr <sup>-3</sup> ]	0,0038	0,0039	-0,1903	0,0159	0,0030	0,0321	0,0001	0,0031
$d$ [Å]	1,8891	1,8889	3,5622	3,4426	3,0087	1,8581	1,9075	1,8725

## Záver

Z dosiahnutých výsledkov vyplýva, že najaktívnejším centrom pre tvorbu väzieb na CPT je kyslík karboxylového uhlíku C-21. V dôsledku aktivity iba laktónovej formy CPT možno predpokladať, že reakcie prebiehajúce na CPT sú istým spôsobom späté s existenciou laktónového kruhu. Tento predpoklad spolu s výsledkami výpočtu pre komplex s  $\text{Cu}^{2+}$  na kyslíku laktónového kruhu dáva pomerne jasnú predstavu o inhibícii enzýmu topoizomerázy I molekulou CPT. Získané výsledky môžu byť ďalej použité na interpretáciu reakcií CPT a jeho derivátov v ľudskom tele a na návrhy mechanizmov týchto reakcií, čo má praktický význam pri ďalšom výskume zameranom na tento typ kancerostatík.

## PodĎakovanie

Predkladaná práca vznikla s podporou projektu VEGA č. 1/0598/16.

## Literatúra

- [1] M.E. Wall, M.C. Wani, C.E. Cook, K.H. Palmer, H.T. McPhail, G.A. Sim, J. Am. Chem. Soc. 88 (1966) 3888.
- [2] Y.H. Hsiang, L.F. Liu, Cancer Res. 48 (1988) 1722.
- [3] R. Garcia Carbonero, J.G. Supko, Clin. Cancer Res. 8 (2002) 641.
- [4] Z. Mi, T.G. Burke, Biochemistry 33 (1994) 10325.
- [5] R.F.W. Bader, Atoms in Molecules: a Quantum Theory, Clarendon Press, Oxford, 1990.
- [6] Frisch, M.J.; a iní. GAUSSIAN 03, Revision C.02, Wallingford CT: Gaussian, Inc., 2004.
- [7] Frisch, M. J.; a iní. GAUSSIAN 09, Revision D.01, Wallingford CT: Gaussian, Inc., 2009.
- [8] F. Biegler-König, J. Schönbohm, D. Bayles, J. Comput. Chem. 22 (2001) 545–559, Available from: [www.aim2000.de](http://www.aim2000.de).



# **BUTANOLYSIS: COMPARISON OF POTASSIUM BUTOXIDE AND POTASSIUM HYDROXIDE AS CATALYST FOR TRANSESTERIFICATION OF RAPESEED OIL**

**M. Musil, F. Skopal, A. Vávra**

*Department of Physical Chemistry, Faculty of Chemical Technology,  
University of Pardubice, Studentska 95, 532 10 Pardubice, Czech Republic*

e-mail: Martin.musil1@student.upce.cz

## **1. INTRODUCTION**

Biodiesel is generally esters of higher fatty acid and low-molecular alcohol, usually methanol. The use of common abbreviation FAME (fatty acid methyl ester) is usually accepted in the industry especially because of the use of various oils. These esters are clear, yellow liquid with a viscosity slightly higher compared to petroleum-derived diesel. The production of biodiesel is a system of three consecutive equilibrium reactions, however, use a large excess of butanol is in equilibrium considerably shifted towards the products. In the case of alkaline catalysis, it occurs in each step of reaction as side reactions with the catalyst, so-called saponification. The resulting crude heterogeneous reaction mixture is composed of the ester and glycerol phase. The actual transesterification with butanol is homogeneous. Unlike in heterogeneous methanolysis, the miscibility of the oil and methanol is considerably limited. In heterogeneous transesterification is alkali catalyst dissolved only in the methanol phase. Thus, the reaction proceeds only in the oil dissolved in methanol and on the methanol-oil interface. Homogeneity of butanolysis is achieved by less polar character of butanol. Our labor studies practical use of catalyst KOH and potassium tert-butoxide and separation after reaction. We have not found any study using the tert-butoxide for transesterification of vegetable oil as a catalyst. Main novelty of labor is complete comparison of both catalysts. Moreover, it is focused on differences between separations of crude reaction mixture after reaction with both catalysts.

## **2. EXPERIMENTAL PART**

The apparatus is comprised of a one-liter four-necked flask with a bottom stopcock outlet, and a side arm on the fourth neck serving to connect the vacuum pump. Two more holes are occupied by heating coils serially connected to a thermostat. The pressure is measured by a pressure gauge. In the last neck, it is arranged by a temperature sensor together with the capillary supply of carbon dioxide from a gas cylinder or from the low pressure reservoir. Between the pump and the reaction flask, it is placed under ice cooled reservoir in which the condensed butanol was collected. In all experiments, a constant batch size with 251 g of rapeseed oil was used. The mass fraction of catalyst to oil ratio was equal to 0.188. The reaction temperature was 30 °C. The desired amount of rapeseed oil was firstly weighted and then poured into the reactor. Molar ratio butanol to oil was 16.5:1. The reaction was initiated by mixing both solutions in the reactor. After the reaction, the stirred reaction mixture was saturated with carbon dioxide to convert active catalyst to inactive

$\text{KHCO}_3$ . Then, the whole reactor was evacuated to 1,5 kPa. After that, the thermostat was set at 120 °C and excess butanol was distilled off.

### 3. RESULTS AND DISCUSSION

A series of experiments were conducted and the results of subsequent analysis were compared. Then, separation under specific conditions, were verified according to described method above. Another objective of this study, which was also fulfilled, was to evaluate the advantages and disadvantages of each treatment with both catalysts. When evaluating the mechanical properties of the catalysts KOH, because it was supplied in pellet form, it was easier to dose and better soluble in butanol. After dissolution, the solution was a clear alcoholate. Butoxide was supplied in a powder form, which is hygroscopic and therefore lumps formed and they could not be dissolved. It was therefore necessary to select only a free flowing share. In the calculated amount of butanol, it is impossible to dissolve butoxide and so it is necessary to warm up to 50 °C. After dissolution, the solution remained yellow, and it was necessary to cool it to desired temperature which is the reaction temperature. In addition, KOH can be rather preferable in terms of the price and availability than butoxide. Separation was carried out only by sedimentation in a gravitational field, but its course greatly dependent on the parameters such as initial temperature of separation, the type of catalyst and the addition of water. For KOH, the suitable parameters are separation start temperature at 25 °C and addition of water determined by spectrophotometric titration. Water was added to the crude reaction mixture in order to increase the hydrophobic effect of ester phase to a glycerol phase. For butoxide catalyzed reactions, adding water could not be applied. In the spectrophotometric titration of the mixture, it was initially unresponsive. After application of the water addition at 25 °C, a stable emulsion was formed. During separation at 25 °C without addition of water, it results in a very cloudy mixture with slow sedimentation. After 5 days, the mixture was clear and finally separated. A small amount of a clear and brown crude glycerol phase and large amount of ester phase were obtained. This ester phase was diluted by glycerol as it was browner compared with a pure ester phase. Dilution also caused increased viscosity and higher density. Experiment which was separated at 80 °C, the separation was proceed faster and therefore ester phase contained large amount of potassium. The ester phase was cloudy. Moreover, the dependences of conversion on time for both catalysts were measured. From these curves, it can be seen that transesterification with KOH is faster and the conversion of 98% is reached just after 12 minutes. When using butoxide, the same conversion was reached after 30 minutes. From the point of the reaction rate, KOH is more active catalyst.

### 4. CONCLUSION

Alkaline catalyzed transesterification of rapeseed oil with butanol were conducted. Butanol residue can cause separation problems because it acts as a cosolvent of the both phases. In reaction with catalyst KOH, water was added to accelerate the separation. For butoxide, this procedure was not realizable. Addition of water resulted in the formation of a stable emulsion. If the crude reaction mixture after debutanolisation is poured into a separatory funnel without cooling and without the addition of water, there is a relatively rapid separation. The separated ester layer was significantly turbid and contained a higher amount of potassium. Butoxide catalyst is worse than the KOH catalyst. Thus, it should not be used in the industry for the transesterification of vegetable oils. Separation reaction with KOH can be applied in the industry into already existing apparatus for methanolysis, but not with butoxide. Reaction with use of butoxide is slower than with use of KOH. For industrial production of fatty acids butyl ester 15 minutes of reaction time is enough with use of KOH. Almost none of the samples meet with the standard EN 14214 although quality of the esters is much closer. This standard was designed for fatty acid methyl esters having slightly different properties. The problem causes a higher viscosity, water content and potassium content.

# **BUTANOLYSIS: COMPARISON OF POTASSIUM BUTOXIDE AND POTASSIUM HYDROXIDE AS CATALYST FOR TRANSESTERIFICATION OF RAPESEED OIL**

**M. Musil, F. Skopal, A. Vávra**

*Department of Physical Chemistry, Faculty of Chemical Technology,  
University of Pardubice, Studentska 95, 532 10 Pardubice, Czech Republic*

e-mail: Martin.musil1@student.upce.cz

## **1. INTRODUCTION**

Biodiesel is generally esters of higher fatty acid and low-molecular alcohol, usually methanol. The use of common abbreviation FAME (fatty acid methyl ester) is usually accepted in the industry especially because of the use of various oils. These esters are clear, yellow liquid with a viscosity slightly higher compared to petroleum-derived diesel. The production of biodiesel is a system of three consecutive equilibrium reactions, however, use a large excess of butanol is in equilibrium considerably shifted towards the products. In the case of alkaline catalysis, it occurs in each step of reaction as side reactions with the catalyst, so-called saponification. The resulting crude heterogeneous reaction mixture is composed of the ester and glycerol phase. The actual transesterification with butanol is homogeneous. Unlike in heterogeneous methanolysis, the miscibility of the oil and methanol is considerably limited. In heterogeneous transesterification is alkali catalyst dissolved only in the methanol phase. Thus, the reaction proceeds only in the oil dissolved in methanol and on the methanol-oil interface. Homogeneity of butanolysis is achieved by less polar character of butanol. Our labor studies practical use of catalyst KOH and potassium tert-butoxide and separation after reaction. We have not found any study using the tert-butoxide for transesterification of vegetable oil as a catalyst. Main novelty of labor is complete comparison of both catalysts. Moreover, it is focused on differences between separations of crude reaction mixture after reaction with both catalysts.

## **2. EXPERIMENTAL PART**

The apparatus is comprised of a one-liter four-necked flask with a bottom stopcock outlet, and a side arm on the fourth neck serving to connect the vacuum pump. Two more holes are occupied by heating coils serially connected to a thermostat. The pressure is measured by a pressure gauge. In the last neck, it is arranged by a temperature sensor together with the capillary supply of carbon dioxide from a gas cylinder or from the low pressure reservoir. Between the pump and the reaction flask, it is placed under ice cooled reservoir in which the condensed butanol was collected. In all experiments, a constant batch size with 251 g of rapeseed oil was used. The mass fraction of catalyst to oil ratio was equal to 0.188. The reaction temperature was 30 °C. The desired amount of rapeseed oil was firstly weighted and then poured into the reactor. Molar ratio butanol to oil was 16.5:1. The reaction was initiated by mixing both solutions in the reactor. After the reaction, the stirred reaction mixture was saturated with carbon dioxide to convert active catalyst to inactive

$\text{KHCO}_3$ . Then, the whole reactor was evacuated to 1,5 kPa. After that, the thermostat was set at 120 °C and excess butanol was distilled off.

### 3. RESULTS AND DISCUSSION

A series of experiments were conducted and the results of subsequent analysis were compared. Then, separation under specific conditions, were verified according to described method above. Another objective of this study, which was also fulfilled, was to evaluate the advantages and disadvantages of each treatment with both catalysts. When evaluating the mechanical properties of the catalysts KOH, because it was supplied in pellet form, it was easier to dose and better soluble in butanol. After dissolution, the solution was a clear alcoholate. Butoxide was supplied in a powder form, which is hygroscopic and therefore lumps formed and they could not be dissolved. It was therefore necessary to select only a free flowing share. In the calculated amount of butanol, it is impossible to dissolve butoxide and so it is necessary to warm up to 50 °C. After dissolution, the solution remained yellow, and it was necessary to cool it to desired temperature which is the reaction temperature. In addition, KOH can be rather preferable in terms of the price and availability than butoxide. Separation was carried out only by sedimentation in a gravitational field, but its course greatly dependent on the parameters such as initial temperature of separation, the type of catalyst and the addition of water. For KOH, the suitable parameters are separation start temperature at 25 °C and addition of water determined by spectrophotometric titration. Water was added to the crude reaction mixture in order to increase the hydrophobic effect of ester phase to a glycerol phase. For butoxide catalyzed reactions, adding water could not be applied. In the spectrophotometric titration of the mixture, it was initially unresponsive. After application of the water addition at 25 °C, a stable emulsion was formed. During separation at 25 °C without addition of water, it results in a very cloudy mixture with slow sedimentation. After 5 days, the mixture was clear and finally separated. A small amount of a clear and brown crude glycerol phase and large amount of ester phase were obtained. This ester phase was diluted by glycerol as it was browner compared with a pure ester phase. Dilution also caused increased viscosity and higher density. Experiment which was separated at 80 °C, the separation was proceed faster and therefore ester phase contained large amount of potassium. The ester phase was cloudy. Moreover, the dependences of conversion on time for both catalysts were measured. From these curves, it can be seen that transesterification with KOH is faster and the conversion of 98% is reached just after 12 minutes. When using butoxide, the same conversion was reached after 30 minutes. From the point of the reaction rate, KOH is more active catalyst.

### 4. CONCLUSION

Alkaline catalyzed transesterification of rapeseed oil with butanol were conducted. Butanol residue can cause separation problems because it acts as a cosolvent of the both phases. In reaction with catalyst KOH, water was added to accelerate the separation. For butoxide, this procedure was not realizable. Addition of water resulted in the formation of a stable emulsion. If the crude reaction mixture after debutanolisation is poured into a separatory funnel without cooling and without the addition of water, there is a relatively rapid separation. The separated ester layer was significantly turbid and contained a higher amount of potassium. Butoxide catalyst is worse than the KOH catalyst. Thus, it should not be used in the industry for the transesterification of vegetable oils. Separation reaction with KOH can be applied in the industry into already existing apparatus for methanolysis, but not with butoxide. Reaction with use of butoxide is slower than with use of KOH. For industrial production of fatty acids butyl ester 15 minutes of reaction time is enough with use of KOH. Almost none of the samples meet with the standard EN 14214 although quality of the esters is much closer. This standard was designed for fatty acid methyl esters having slightly different properties. The problem causes a higher viscosity, water content and potassium content.

## DISOCIATÍVNY ELEKTRÓNOVÝ ZÁCHYT NA MOLEKULÁCH HEXAFLUOROPROPYLÉN OXIDU

D. Kollárová<sup>1,2</sup>, J. Fedor<sup>2</sup>, M. Fárník<sup>2</sup>

<sup>1</sup> Vysoká škola chemicko-technologická v Praze, Technická 5, 16628 Praha 6

<sup>2</sup> Ústav fyzikální chemie J. Heyrovského AV ČR, v. v. i., Dolejškova 2155/3, 18223 Praha 8

kollarod@gmail.com

### Úvod:

Cieľom tejto práce bolo zistiť, či by hexafluoropropylén oxid (HFPO) mohol naradiť vo vysokonapäťových spínačoch fluorid sírový (SF<sub>6</sub>), ktorý sa radí medzi skleníkové plyny.

SF<sub>6</sub> je bezfarebný, nehorľavý plyn, bez chuti a zápachu, ktorý je za normálnych podmienok inertný. V priemysle sa využíva vďaka svojej schopnosti zachytiť voľné elektróny, čím poskytuje vhodné izolačné a spínacie prostredie v elektrických rozvádzačoch. Tento plyn má ale 23000-krát väčšiu hodnotu potenciálu globálneho otepľovania (GWP) ako oxid uhličitý (CO<sub>2</sub>), čím výrazne prispieva ku skleníkovému efektu. [1] Behom životnosti rozvádzača môže dôjsť k úniku SF<sub>6</sub>, čím sa plyn následne dostane do atmosféry. Aby sa zamedzilo jeho úniku do prostredia, je najlepšie danú látku vôbec nepoužívať. Preto na našom ústave skúmame plyny, ktoré by mohli tento skleníkový plyn v budúcnosti nahradiť.

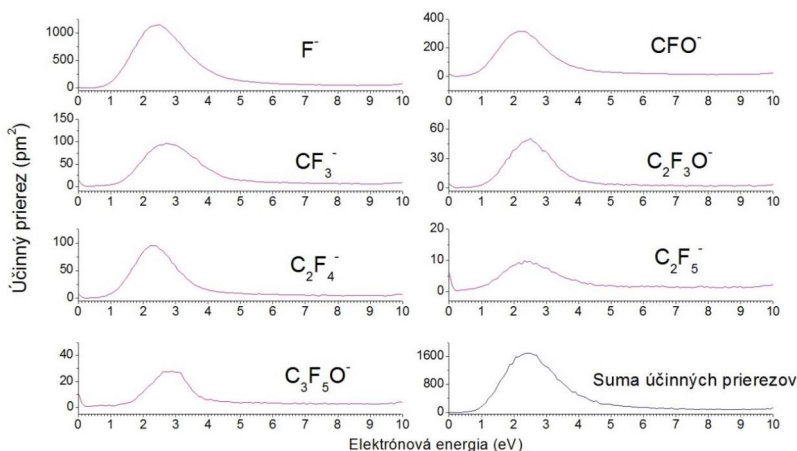
Jednou z našich uvažovaných náhrad bol plynný HFPO (C<sub>3</sub>F<sub>6</sub>O). Ide o fluorovaný medziprodukt, bez farby a zápachu, ktorý sa používa na syntézu rôznych fluorovaných látok. Fluorované zlúčeniny sa vyznačujú tým, že znižujú povrchové napätie látok, čím zabezpečujú neprilnavosť materiálu. Vďaka tejto vlastnosti sa používajú napríklad na výrobu pneumatík, lubrikantov, rôznych závitov či povrchov, ktoré je nutné chrániť.

Z HFPO sa napríklad vyrába perfluoropolyéter K (Krytox) aniónovou polymerizáciou, pri ktorom dochádza k otvoreniu epoxidového kruhu. V priemysle sa na tento nukleofilný attack menej substituovaného uhlíku používa fluoridový ión (CsF) v prítomnosti tetraglymu. [2]

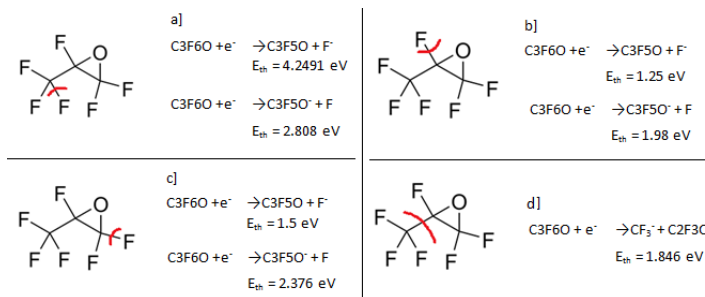
V našom experimente sme použili aparáturu disociatívneho elektrónového záchytu (DEA), kde sa molekula HFPO zráža s voľnými elektrónmi. Reakcia záchytu elektrónu viedla k vzniku dočasného záporne nabitého iónu v excitovanom stave, ktorý sa disocioval na neutrálnu molekulu a stabilný záporný ión, ktorý sme detekovali. Jedným z najdôležitejších parametrov reakcie je účinný prierez, ktorý určuje pravdepodobnosť interakcie elektrónu s molekulou a je definovaný ako plocha v pm<sup>2</sup>.

### Experimentálna časť a výsledky:

V našom experimente sme detekovali záporne nabité fragmenty HFPO (Obrázok 1). Následne sme urobili výpočty optimalizácie molekuly, pomocou programu GAUSSIAN 09 s použitím bázy B3LYP/6-31+G\*, aby sme zistili kde presne dochádza k štiepeniu (Obrázok 2).



Obrázok 1: Závislosť DEA účinných prierezov HFPO na elektrónovej energii.



Obrázok 2: Vypočítané threshold energie pre rôzny spôsob fragmentácie

### Záver:

Účinný prierez pre molekulu HFPO ( $4143 \text{ pm}^2 \cdot \text{eV}$ ) nám vyšiel 74-krát menší ako pre  $\text{SF}_6$  ( $305863 \text{ pm}^2 \cdot \text{eV}$ ), čo znamená, že sa nebude dať použiť ako náhrada do vysokonapäťových spínačov. Napriek tomu sa nám molekula pomocou elektrónov štiepila a dokonca dochádzalo k otvoreniu epoxidového kruhu. Sledovaný jav nám týmto otvoril cestu pre ďalšie štúdium molekuly, ktoré bude prebiehať na aparátúre s klastrami.

### Pod'akovanie:

Tento príspevok vznikol za podpory grantu GAČR 17-04844S.

### Literatúra:

- [1] Powell, A. H.; Friday, A.; Dean, R. J. *Environmental aspects of the use of Sulphur Hexafluoride*; ERA Technology Ltd: UK, January 2002.
- [2] Nuyken, O.; Pask, S., Ring-Opening Polymerization—An Introductory Review. *Polymers* **2013**, 5 (2), 361.

## STUDIUM INTERAKCE POLYKATIONTŮ A ANIONTOVÝCH TENZIDŮ

Jana Szabová, Sabína Jarábková, Filip Mravec

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

*xcszabovaj@fch.vut.cz*

### Úvod

Za interakcí polykationtů a aniontových tenzidů stojí převážně elektrostatické síly, a to právě díky opačným nábojům obou komponent. Kromě elektrostatických interakcí se v tomto systému, díky amfifilní povaze tenzidů, objevují i interakce hydrofobní. Elektrostatické interakce zapříčiňují akumulaci nepolárních částí tenzidů okolo polykationtu. Důsledkem je agregační proces při koncentraci tenzidu, která je o několik řádů nižší než kritická micelární koncentrace (CMC) v čistém rozpouštědle bez elektrolytů. Tyto asociáty si můžeme přirovnat k „minimicelám“, kterým se nejbližší říká micely indukované polyelektrolytem. Pro charakterizaci systému se místo kritické micelární koncentrace používá označení kritická agregační koncentrace (CAC) [1].

Při zvyšující se koncentraci tenzidu se systém snaží stabilizovat díky vyloučení gelové fáze a dochází tak ke vzniku fázově separovaného hydrogelu. Takto vzniklé hydrogely obsahují již zmíněné micely indukované polyelektrolytem, které mají stejnou tendenci minimalizovat kontakt s vodou a díky hydrofobnímu jádru jsou schopné solubilizovat hydrofobní látky. I díky tomu mohou být fázově separované hydrogely předmětem zájmu pro medicínské aplikace [2].

### Experimentální část

Hydrogely byly připravovány smícháním polykationtu dextranu hydrochloridu (DEAE) a aniontového tenzidu dodecylsulfátu sodného (SDS). Byly připraveny roztoky obou komponent o určitých koncentracích, kde jako rozpouštědlo byl využit 0,15 M vodný roztok NaCl.

Byly připraveny koncentrační řady s proměnlivou koncentrací SDS a konstantní koncentrací DEAE. Takto připravené vzorky byly nechány přes noc na třepačce.

Solubilizační schopnost systému byla zkoumána pomocí hydrofobního barviva (olejová červeň O). Malé množství barviva bylo přidáno do vzorku k připraveným gelům a nechalo se solubilizovat přes noc na třepačce. Solubilizace byla zkoumána vizuálně.

Systémy byly zkoumány i pomocí fluorescenční spektroskopie, kdy jako fluorescenční sonda byl využit pyren, který je schopný reagovat na polaritu prostředí. Fluorescenční spektroskopie byla měřena na přístroji AMINCO – Bowman Series 2. V emisním spektru nás zajímala intenzita prvního maxima při 373 nm a třetího maxima při 383 nm. Jejich poměr se nazývá emisní polaritní index (EmPI) a reaguje na polaritu. Emisní polaritní index v závislosti na koncentraci vykazuje klesající sigmoidní charakter. Tato závislost je prokládána pomocí Boltzmannova modelu. Boltzmannova křivka má následující tvar:

$$y = \frac{A_1 - A_2}{1 + e^{\frac{x-x_0}{\Delta x}}} + A_2$$

Proměnná  $y$  odpovídá EmPI nebo ExPi, nezávislá proměnná  $x$  označuje celkovou koncentraci tenzidu, kdy  $x_0$  je inflexní bod (odpovídající CMC nebo CAC),  $\Delta x$  udává strmost poklesu křivky.  $A_1$  je horní limita sigmoidní křivky (počátek agregace),  $A_2$  je poté dolní limita sigmoidní křivky (konec agregace).

### Výsledky a diskuze

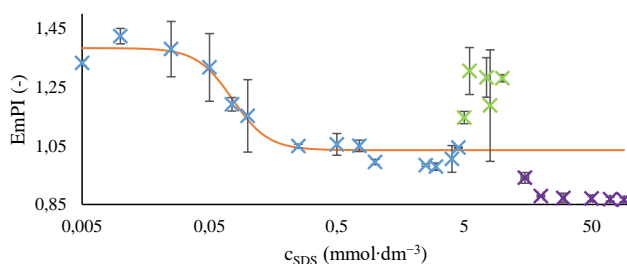
Na Obr. 1 můžeme vidět koncentrační řadu s konstantní koncentrací DEAE a proměnlivou koncentrací SDS připravenou v 0,15 M NaCl. V první části obrázku vidíme připravené solubilizační experimenty. Vzorky jsou rozděleny do tří oblastí podle toho, k jaké docházelo interakci. V první oblasti nedocházelo k fázové separaci, tato oblast sloužila hlavně pro zjištění hodnoty kritické agregační koncentrace, kdy docházelo ke vzniku micel indukovaných polyelektrolytem.

Ve druhé části již docházelo k fázové separaci, tedy k vyloučení gelové fáze kvůli stabilizaci systému. To, že došlo ke vzniku hydrogelu, nám potvrzují kromě solubilizačních testů i hodnoty EmPI, kdy měřený supernatant neobsahoval asociáty, do kterých by se mohl pyren navázat, a tak sonda vykazuje signál z vodné oblasti. Díky tomu, že došlo k zabarvení hydrogelu olejovou červení, můžeme potvrdit výskyt „minimicel“ v gelové fázi.

V poslední části koncentrační řady dochází taktéž ke vzniku hydrogelu, ale na rozdíl od druhé oblasti si můžeme všimnout zabarveného supernatantu. Tento jev se dá vysvětlit tím, že koncentrace SDS, která není vázána v hydrogelu, je dostatečná pro vznik micel a solubilizaci barviva. Tuto teorii nám potvrzuje i graf, kde dochází opět k návratu EmPI do hydrofobní oblasti.



×Oblast pro určení CAC ×Oblast fázové separace ×Oblast se zabarveným supernatantem





## SMĚSNÉ OXIDY JAKO KATALYZÁTORY PRO TRANSESTERIFIKACI

A. Jílková<sup>1</sup>, J. Kocík<sup>2</sup>, M. Hájek<sup>1</sup>, A. Vávra<sup>1</sup>

<sup>1</sup> *Univerzita Pardubice, Katedra fyzikální chemie, Fakulta chemicko-technologická, Studentská 95, 532 10 Pardubice, Česká republika*

<sup>2</sup> *Unipetrol výzkumně vzdělávací centrum, a.s. Revoluční 1521/84, 400 01 Ústí nad Labem  
a.jilkova@seznam.cz*

### Úvod

Pod pojmem bionafta se označuje směs esterů připravených z rostlinných olejů, živočišných tuků, či odpadních fritovacích olejů s nízkomolekulárním alkoholem, nejčastěji metanolem, reakcí zvanou transesterifikace. Oleje obsahují velké množství látek, ale z 98 % jsou tvořeny triglyceridy, dále obsahují vodu, rostlinná barviva, či vitamíny. Transesterifikace je reakcí následnou, kdy v prvním kroku reaguje triglycerid s jednou molekulou alkoholu za vzniku molekuly esteru a diglyceridu. Dále reaguje diglycerid s molekulou alkoholu za vzniku monoglyceridu a jedné molekuly esteru. V posledním kroku vzniká molekula esteru a glycerol. Každý z jednotlivých kroků je rovnovážný a proto je možné ho popsat pomocí rovnovážné konstanty. Složení reakční směsi ovlivňuje typ použitého katalyzátoru, složení vstupních látek, teplota a tlak.

Transesterifikace je reakcí katalyzovaná. Dnes se v průmyslu využívá homogenních katalyzátorů jako NaOH, KOH, či CH<sub>3</sub>OH. Výhodou je jejich nízká cena, snadná dostupnost, či vysoká aktivita. V případě nekvalitních olejů (s vysokým číslem kyselosti a obsahem vody) homogenní bazické katalyzátory reagují na mýdla bočnou reakcí zymědelnění. Homogenní katalyzátor nelze znovu použít a je separován z reakční směsi promýváním, čímž vzniká velké množství odpadních vod. Jsou hledány vhodné typy enzymatických, či heterogenních katalyzátorů.

Jedním z možných heterogenních katalyzátorů používaných pro transesterifikace jsou zásadité směsné oxidy připravené tepelnou úpravou (kalcinací) hydrotalcitů. Hydrotalcity, patřící do skupiny iontových jíllů, s obecným vzorcem  $[M^{2+}_{1-x}M^{3+}_x(OH)_2] A^{n-}_{x/n} mH_2O$ , kde M značí kationt, x je molární zastoupení trojmocného kationtu a A aniont. Vrstevnatá struktura je odvozena od brucitu (Mg(OH)<sub>2</sub>), kde část hořečnatých kationtů je nahrazena trojmocným kationtem (Al, Fe, Ga atd.). Tím tato vrstva (kationtová) má kladný náboj, který je kompenzován anionty v aniontové vrstvě (nejčastěji uhličitanovými), která se nachází mezi dvěma kladně nabitými kationtovými vrstvami. Mezi molekulami aniontů v prvního ke třetímu aniontové vrstvě se nacházejí molekuly vody. Anionty jsou velmi slabě vázány vodíkovými vazbami. Při vyšší teplotě dochází k uvolnění vody a aniontů, čímž dochází k rozpadu vrstevnaté struktury a vytvoření směsného oxidu.

V této práci byla transesterifikace katalyzována dvěma druhy směsných oxidů (Mg/Fe a Mg/Al) a prováděna v kontinuálních reaktorech, kde byl testován vliv teploty a zatížení katalyzátoru. Také byla studována stabilita katalyzátorů. Dále bylo studováno zatížení katalyzátoru (WHSV, h<sup>-1</sup>), teplota reakce a také životnost katalyzátoru.

### Experimentální část

Mg-Fe hydrotalcity byly syntetizovány koprecipitační metodou ve vsádkovém reaktoru při laboratorní teplotě. Byly připraveny dva roztoky. Roztok kationtů o celkové koncentraci kationtů 1 mol/dm<sup>3</sup> byl připraven rozpuštěním Mg(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O a Fe(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>·9H<sub>2</sub>O v redestilované vodě. Roztok bazí byl připraven rozpuštěním KOH a K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> v redestilované vody. Roztok dusičnanů byl pomocí čerpadla dávkován do reaktoru (7 ml/min), ve kterém bylo předloženo 250 ml redestilované

vody vytemperované na 25 °C. Pomocí roztoku bází umístěného v děliče bylo udržováno pH po celou dobu koprecipitace na hodnotě 10. Směs byla po celou dobu koprecipitace intenzivně míchána rychlostí 1400 rpm. Po nadávkování roztoku dusičnanů byla reakční směs ponechána 24 hodin za intenzivního míchání a poté zfiltrována za sníženého tlaku. Vzniklý hydrotalcit byl promyt redestilovanou vodou, dokud pH filtrátu nekleslo na 7. Hydrotalcit byl následně sušen v sušárně 24 hodin při teplotě 80 °C. Mg-Al hydrotalcit byl připraven stejným postupem. Hydrotalcity byly dále charakterizovány pomocí XRD, SEM, DRIFT, TGA-MS a N<sub>2</sub>-fyzisorpce. Mg-Fe hydrotalcit byl kalcinován na 500 °C (3°C/min) po dobu 3 hodin a Mg-Al na 450 °C (3°C/min) také podobu 3 hodin. Vzniklé směsné oxidy byly charakterizovány pomocí XRD, SEM, DRIFT a N<sub>2</sub>-fyzisorpce.

Směsné oxidy byly testovány v transesterifikaci řepkového oleje s metanolem. Transesterifikace probíhala v průtokových, nerezových, trubkových, komerčních reaktorech Parr s pevným ložem katalyzátoru a vnitřním průměrem 17 mm. Katalyzátory byly nejdříve aktivovány při teplotě 115 °C podobu 4 hodin (odstranění vzdušné vlhkosti a adsorbovaných plynů) a následně byl započat nástřik surovin. Reakce probíhala za tlaku 4 Mpa, aby nedocházelo k výparu metanolu. Molární poměr methanol/olej byl u všech experimentů stejný a to 24:1. Po ukončení reakce byl reaktor ochlazen, a katalyzátor byl následně vyjmut a uchován pro další charakterizace.

### Výsledky

Struktura hydrotalcitu byla potvrzena pomocí XRD. Hydrotalcit vykazoval dobře definovanou krystalickou strukturu. Po kalcinaci byl vytvořen směsný oxid. Z předchozích testů byl zvolen molární poměr metanol: olej 24:1. Při teplotě 115 °C bylo testováno zatížení katalyzátoru. Bylo zjištěno, že se zvyšujícím se zatížení katalyzátoru dochází ke snížení množství vzniklého esteru a to lineárně. V případě Mg-Al směsného oxidu klesalo množství vzniklého esteru z 51 na 29 % a naopak u Mg-Fe z 30 na 8 % při zatížení z 1 na 3 h<sup>-1</sup>. Dále byla studována teplota reakce. Bylo zvoleno WHSV 1h<sup>-1</sup> při teplotách 115 °C, 150 °C a 200 °C. Bylo zjištěno, že s rostoucí teplotou dochází ke zvýšení množství vzniklého esteru z 33 % až na 96 % u Mg-Fe směsného oxidu. Naopak v případě Mg-Al směsného oxidu se zvyšovalo množství vzniklého esteru z 50 na 92 %. Lze vidět, že teplota i typ katalyzátoru ovlivňuje významně množství vzniklého esteru. Dále byla ověřena stabilita katalyzátoru a jeho životnost. Katalytický test probíhal 300 h při WHSV 3h<sup>-1</sup> a teplotě 150 °C. Bylo zjištěno, že katalyzátory jsou stabilní po celou dobu katalytického testu. Bylo dosaženo 50 % množství esteru a 80 % množství esteru pro Mg-Fe a Mg-Al směsného oxidu, v tomto pořadí. Mg-Al směsný oxid tedy vykazuje lepší katalytickou aktivitu, což může být dáno vyšší celkovou bazicitou. Oba katalyzátory vykazují stabilitu a vysokou životnost.

### Závěr

Bylo zjištěno, že Mg-Al směsný oxid vykazuje vyšší katalytickou aktivitu v transesterifikaci řepkového oleje s metanolem. Množství vzniklého esteru klesá s rostoucím WHSV lineárně. Teplota významně ovlivňuje množství vzniklého esteru, které roste lineárně s teplotou. Oba katalyzátory vykazují vysokou stabilitu a životnost. Po dobu 300 h nedošlo k poklesu vzniklého množství esteru. Dále se katalytické testy zaměří na simulaci odpadního řepkového oleje a bude testován vliv množství volných mastných kyselin na stabilitu a aktivitu obou katalyzátorů.

### Poděkování

Tato prezentace byla zpracována s využitím výsledků dosažených za použití infrastruktury v režimu open access v rámci projektu Katalytické procesy pro efektivní využití uhlíkatých energetických surovin (kód projektu LM2015039), který finančně podpořilo Ministerstvo školství, mládeže a tělovýchovy České republiky z prostředků účelové podpory velkých infrastruktur. Projekt byl začleněn do Národního programu udržitelnosti I Ministerstva školství, mládeže a tělovýchovy České republiky prostřednictvím projektu Rozvoj centra UniCRE, identifikační kód LO1606. Práce vznikla i za podpory projektu Univerzity Pardubice SGS\_2017\_07.

## TEORETICKÉ ŠTÚDIUM SÉRIE DERIVÁTOV FENOLU: MOLEKULOVÉ VLASTNOSTI VS. CYTOTOXICITA

Lívia Sádecká, Martin Michalík, Vladimír Lukeš

FCHPT STU, Radlinského 9, 81237, Bratislava

xsadecka@stuba.sk

Deriváty fenolu vykazujú rôznorodé biologické aktivity včítane antioxidantných, ale aj cytotoxických, pričom viaceré ešte stále nie sú úplne vysvetlené. Experimentálne bola napríklad stanovená toxicita komerčného antioxidantu BHT a dvadsiatich štruktúrne podobných fenolov<sup>[1]</sup>. Keďže autori predpokladali radikálový mechanizmus, cytotoxicita by mohla korelovať s entalpiou homolytického štiepenia O–H väzby. Cieľom práce je nájsť optimálne geometrie vybranej skupiny derivátov fenolu na úrovni funkcionálu elektrónovej hustoty, a následne kvantifikovať energetiku štiepenia O–H väzby. Nakoľko experimentálne hodnoty lipofility ( $\log P$ ) pre dané molekuly doposiaľ neboli namerané, ďalším cieľom je predikovať hydrofobicitu, ktorá mnohokrát výrazne ovplyvňuje biologickú aktivitu. Finálnym cieľom je hľadanie teoretického parametru, ktorý čo najlepšie koreluje s experimentálnou toxicitou študovaných fenolov. Výpočty boli vykonané vo vákuu a následne aj v rozpúšťadle simulovanom modelom SMD<sup>[2]</sup> s použitím hybridného funkcionálu B3LYP<sup>[3][4]</sup> a bázy atómových orbitálov 6-311+G\*<sup>[5][6][7]</sup>.

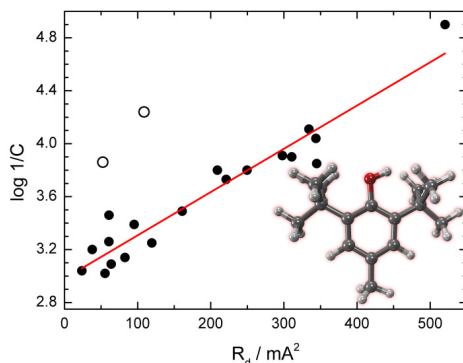
Výsledky indikujú, že samotná lipofilita dokáže vysvetliť cytotoxicitu u 57% derivátov, čomu zodpovedá lineárne zvyšovanie toxicity s nárastom  $\log P$  hodnôt. Na druhej strane, pri korelácii s entalpiou disociácie väzby nebol pozorovaný žiadny predpovedateľný trend ako u výpočtoch vo vákuu, tak v rozpúšťadle. Homolytické štiepenie O–H väzby je navyše energeticky nevýhodné vo vodnom roztoku v prospech deprotonizácie. Následne boli preštudované optimálne geometrie vo vákuu a jej zmeny pri rôznych substituentoch. Zaviedol sa relatívny geometrický parameter  $R_d$ ,

$$R_d = (R_i - R_{\text{PhOH},i})^2 \quad (1)$$

kde  $R_i$  je dĺžka danej väzby  $i$ -teho derivátu a  $R_{\text{PhOH},i}$  dĺžka rovnakej väzby nesubstituovaného fenolu. Štatistický rozbor poukázal na väzbu C1-C2, pri ktorej sa geometrický parameter lineárne zvyšoval s nárastom toxicity. Regresnou analýzou sa zistil korelačný koeficient  $R=0.961$  a dostali sme nasledovnú rovnicu

$$\log 1/C = 2.98(6) + 3.3(3)10^3 \cdot R_d \quad (2)$$

Iba dve zlúčeniny boli vyňaté z regresie - 2,6-di-OMe, a 2,4-di-CMe<sub>3</sub> ako vidieť na obrázku 1.



**Obr. 1:** Lineárna závislosť experimentálnej toxicity vyjadrenej ako  $\log 1/C$  a geometrického faktoru  $R_d$  vypočítaného z optimálnych geometrií na úrovni funkcionálu elektrónovej hustoty (B3LYP/6-311+G\*) a štruktúra komerčného antioxidantu BHT

#### Pod'akovanie

Tento príspevok vznikol s podporou VEGA MŠ SR a SAV pre projekt č. 1/0770/15 a Agentúry na podporu výskumu a vývoja pre projekt č. APVV-15-0079.

#### Literatúra

- [1] Selassie, C. D., Verma, R. P., Kapur, S., Shusterman, A. J., Hansch, C. J. Chem. Soc. Perk. Trans. 2. **2002**, 6, 1112-1117.
- [2] Marenich, A. V., Cramer, C. J., Truhlar, D. G. J. Phys. Chem. B. **2009**, 113, 6378.
- [3] Becke, A. D. Phys. rev. A. **1988**, 38, 3098.
- [4] Lee, C., Yang, W., Parr, R. G. Phys. rev. B. **1988**, 37, 785.
- [5] Krishnan, R. B. J. S., Binkley, J. S., Seeger, R., Pople, J. A. J. Chem. Phys. **1980**, 72, 650-654.
- [6] Clark, T., Chandrasekhar, J., Spitznagel, G. W., Schleyer, P. V. R. J. Comp. Chem. **1983**, 4, 294-301.
- [7] McLean, A. D., Chandler, G. S. J. Chem. Phys. **1980**, 72, 5639-5648.

# ŠTÚDIUM TERMODYNAMIKY PÔSOBENIA PRÍRODNÝCH ANTIOXIDANTOV

**Bc. Monika Biela**

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

*xbiela@is.stuba.sk*

## Úvod

Predložená práca sa venuje teoretickému štúdiu termodynamiky antioxidačného pôsobenia 13 prírodných fenolových kyselín – sedem derivátov kyseliny benzoovej a šesť derivátov kyseliny škoricovej. Výpočty sú zamerané na reakčné entalpie pre mechanizmus prenosu atómu vodíka (HAT, z angl. *Hydrogen Atom Transfer*) v prostredí vákuua (hypotetickej plynnej fázy) a vody [1].

## Výpočtová časť

V grafickom zobrazovacom programe sme vytvorili vstupné geometrie pre študované molekuly, radikály, karboxylové anióny a radikálové anióny. Následne sme optimalizovali geometrie jednotlivých častíc a vykonali výpočty celkových entalpií v počítačovom programe Gaussian 09. Geometrie sme optimalizovali metódou DFT s funkcionálom elektrónovej hustoty M06-2X v báze funkcií atómových orbitálov 6-311++G\*\* v plynnej fáze. SMD prístupom sme ďalej optimalizovali geometrie študovaných častíc v prostredí rozpúšťadla – vody. Pre získané geometrie sme vykonali frekvenčnú analýzu a overili sme, že získaná geometria neprislúcha tranzitnému stavu, ale stabilnej častici v energetickom minime.

## Výsledky a diskusia

Výpočty sme realizovali pre deriváty kyseliny benzoovej a kyseliny škoricovej. Napriek tomu, že v poslednom období bolo publikovaných niekoľko teoretických prác, kde sa autori venovali aj výpočtom O–H BDE fenolových kyselín, pre karboxylové anióny však entalpie disociácie O–H väzieb dostupné nie sú, okrem jednej výnimky, hoci antioxidačný efekt karboxylových aniónov môže byť významne odlišný [2, 3]. V práci sme sa zamerali na zistenie rozsahu hodnôt entalpií disociácie O–H väzieb a následne sme porovnávali vypočítané hodnoty derivátov s jedným odlišným substituentom naviazaným na benzénovom jadre. To nám pomohlo posúdiť vplyv substituentov na výsledné hodnoty BDE. Napríklad pri porovnaní hodnôt BDE derivátov kyseliny škoricovej a kyseliny benzoovej sme zistili, že vyššie hodnoty majú deriváty kyseliny benzoovej, čiže COOH skupina naviazaná priamo na benzénovom jadre spôsobuje nárast hodnôt BDE nedisociovaných aj disociovaných molekúl.

## Záver

Cieľom práce bolo teoretické štúdium termodynamiky antioxidačného pôsobenia prírodných fenolových kyselín. Vypočítané reakčné entalpie nám dovolili preskúmať termodynamiku antioxidačného pôsobenia nedisociovaných a disociovaných fenolových kyselín, t. j. príslušných karboxylových aniónov. Porovnávaním jednotlivých vypočítaných hodnôt sme dokázali vysvetliť

niektoré trendy poklesov alebo nárastov BDE, ako napríklad pri vzniku intramolekulovej vodíkovej väzby alebo vplyv rôznych naviazaných substituentov na aromatickom kruhu. Vplyv prostredia sme posúdili porovnaním hodnôt BDE nedisociovaných a disociovaných molekúl pre vákuum a vodu.

#### **PodĎakovanie**

Tento príspevok vznikol v rámci výskumných projektov VEGA 1/0594/16 a 1/0416/17.

#### **Literatúra**

- [1] Gülçin, İ. Antioxidant activity of food constituents: an overview. *Arch. Toxicol.* 2012, vol. 86, p. 345–391.
- [2] Marković, Z., Đorović, J., Dimitrić Marković, J. M., Biočanin, R., Amić, D. Comparative density functional study of antioxidative activity of the hydroxybenzoic acids and their anions. *Turk. J. Chem.* 2016, vol. 40, p. 499–509.
- [3] Škorňa, P., Michalík, M., Klein, E. Gallic acid: thermodynamics of the homolytic and heterolytic phenolic O–H bonds splitting-off. *Acta Chim. Slov.* 2016, vol. 9, no. 2, p. 114–123.

## UVOLŇOVÁNÍ SOLUBILIZOVANÝCH LÁTEK Z FÁZOVĚ SEPAROVANÝCH HYDROGELŮ

Martina Havlíková, Sabína Jarábková, Filip Mravec

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

*xchavlikovam@fch.vut.cz*

### Úvod:

Hydrogel lze definovat, jako trojrozměrnou prostorovou síť, kterou je možné získat ze syntetických nebo přírodních polymerů, v přítomnosti síťovacích činidel, čímž mohou být např. micely, a to kladně i záporně nabitě. Absorpce vody souvisí s přítomností hydrofilních funkčních skupin, které se nachází na polymerním řetězci. Voda uvnitř hydrogelu umožňuje volnou difúzi rozpuštěných molekul [1].

Využití hydrogelů se postupem času stále vyvíjí a dostalo se přes využití v potravinářském průmyslu, farmaceutickém průmyslu, k výrobě kontaktních čoček až k využití v tkáňovém inženýrství, jako nosiče léčiv nebo jako krycí materiál na hojení ran. Zejména v posledních dvou zmíněných aplikacích se hydrogely stávají hlavní oblastí výzkumného zájmu. Tato využití mají hlavně díky svým unikátním vlastnostem, jako je jejich nerozpustnost ve vodném prostředí, schopnost absorpce velkého množství vody, dobrá propustnost pro kyslík, biokompatibilita a biodegradabilita. K účelům distribuce léčiv se využívají hydrogely z přírodních polymerů [2]. Tato práce se zaměřuje na studium solubilizační kapacity daných gelů, resp. studiem uvolňování nasolubilizovaných látek z připravených hydrogelových matic.

### Experimentální část:

K těmto účelům byly připraveny hydrogely smícháním kladně nabitého tenzidu Septonexu a záporně nabitého polymeru hyaluronanu sodného v prostředí roztoku NaCl. Jako solubilizační modelová látka byl použit záporně nabitý fluorescein a kladně nabitá akridinová oranž. Byla zvolena vhodná koncentrace těchto fluorescenčních sond a daný objem sondy byl přimíchán k polymeru a tenzidu při přípravě hydrogelu. Vzorky byly připravovány při laboratorní teplotě.

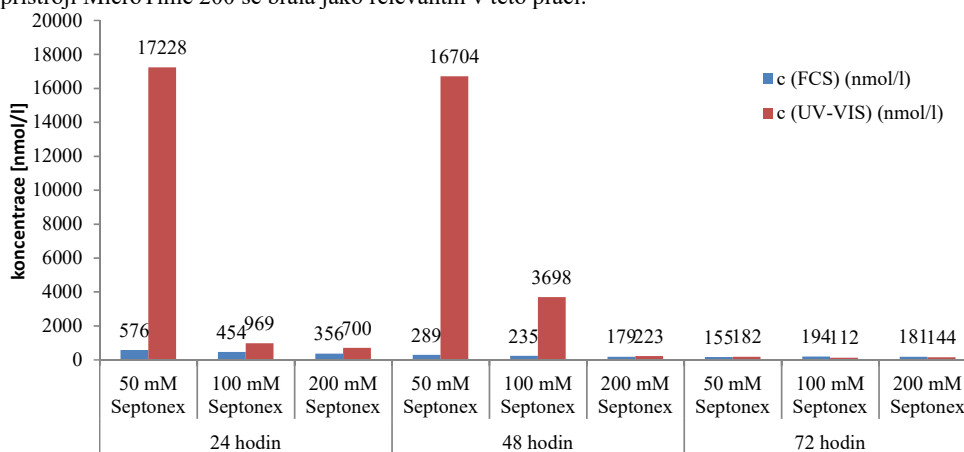
Uvolňování fluorescenční sondy z hydrogelu bylo stanovováno měřením absorpance supernatantu pomocí metody UV-VIS spektrofotometrie a měřením intenzity fluorescence na přístroji MicroTime 200 (tato technika byla využita z důvodu její vysoké citlivosti).

Pro vyhodnocení bylo nutné změřit kalibrační přímkou fluoresceinu i akridinové oranže, a to měřením, jak absorpance dané kalibrační řady, tak měřením intenzity fluorescence.

### Výsledky a diskuze:

Z kalibračních křivek, které byly měřeny na UV-VIS spektrofotometru, obou sond v různém prostředí byl pozorován určitý vliv rozpouštědla na změnu absorpance. Septonex o různých koncentracích poměrně snižoval absorpaci fluoresceinu než voda a NaCl. U akridinové oranže rozdíly absorpací nebyly tak odlišné. Rozhodující byly kalibrační křivky sond rozpuštěných v NaCl, protože v tomto rozpouštědle se nacházely všechny komponenty hydrogelů.

U väčšiny hydrogelů vznikal zakalený supernatant. Při přípravě se část tenzidu spotřebuje na zesíťování s polymerem, a podílí se tak na gelaci. Ta část, která se na gelaci nepodílí, interaguje s nadbytečným polymerem, donutí ho se sbalit a částečně tak vykompenzuje jeho náboj v roztoku nad gelem (v supernatantu). Čím větší koncentrace tenzidu se zde nachází, tím méně polymeru zůstane, a tím je menší pravděpodobnost vzniku zákalu. Vznik zakalených supernatantů značně omezovalo použití metody UV-VIS spektrofotometrie. V zakaleném supernatantu se nachází větší částice, které procházející záření rozptylují, a výsledná absorbance je pak velmi vysoká. Z tohoto důvodu byla použita metoda měření intenzity fluorescence na přístroji MicroTime 200, kdy se eliminoval problém zakalených vzorků, jelikož zákal mohl značně ovlivnit výsledky měření. Také se eliminoval problém s množstvím uvolněné sondy z hydrogelu. Tyto koncentrace byly tak nízké, že se nacházely v oblasti, kde neplatí Lambert-Beerův zákon, a měření na UV-VIS spektrofotometru tak bylo zatíženo velkou chybou. Metoda měření intenzity fluorescence na přístroji MicroTime 200 se brala jako relevantní v této práci.



**Obr. 1:** Na tomto obrázku lze demonstrovat rozdílné výsledky měření na UV-VIS spektrofotometru (červené sloupce) a na přístroji MicroTime 200 (modré sloupce), pro hydrogely obsahující akridinovou oranž. Pomocí metody měření absorbance měla ve většině případů zjištěná koncentrace hodnoty mnohem vyšší než v případě měření intenzity fluorescence. To je dáno vznikem zakalených supernatantů, kdy absorbance takovýchto vzorků vycházela poměrně vysoká, a tím byly vysoké i výsledné hodnoty koncentrací. Opačný výsledek lze pozorovat po více hodinách od doby přípravy, kde se do vyměněného supernatantu uvolňovalo tak malé množství sondy, že hodnoty absorbance byly velmi nízké a nacházely se mimo platnost Lambert-Beerova zákona.

### Závěr:

Uvolňování solubilizovaných látek je závislé na několika kritériích. Je velmi důležité, jaký hyaluronan byl použit, zda nízko nebo vysokomolekulární, jaká koncentrace Septonexu byla použita, značný vliv také měl časový interval. Asi nejdůležitější vliv na uvolňování měla použitá fluorescenční sonda, kde byla značná závislost na jejím náboji. Nejméně se uvolňoval fluorescein. Jedná se o záporně nabitou molekulu, která bude interagovat s kladně nabitým tenzidem a bude se solubilizovat na povrch jeho micel.

### Literatura:

- [1] Patel, A.; Mequanint, K.; *Hydrogel Biomaterials*; InTech, **2011**
- [2] Lin, Ch.; Metters, A. T.; *Hydrogels in controlled release formulations: Network design and mathematical modeling*; **2006**, 58, 1379-1408.



## POKROČILÉ MIKROSKOPICKÉ TECHNIKY VO VÝSKUME KOLOIDNÝCH SYSTÉMOV

**Stela Pavlíková, Filip Mravec**

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

*xcpavlikovas@fch.vut.cz*

### Úvod

Napriek tomu, že fluorescenčná korelačná spektroskopia je vysoko citlivá metóda so širokým potenciálom využiteľnosti, analyzovať touto metódou väzbové reakcie je možné len ak pri takejto reakcii dôjde k veľkej zmene molekulovej hmotnosti. Pokiaľ k takejto zmene nedochádza je možné využiť metódu dvojfarebnej fluorescenčnej kros-korelačnej spektroskopie (DC-FCCS, FCCS) [1].

FCCS umožňuje súčasne sledovať difúzne a koncentračné charakteristiky dvoch rôznych častíc označených rôznymi fluorescenčnými sondami a zároveň je možné paralelne pri tejto metóde sledovať tieto charakteristiky aj pre vznikajúci reakčný produkt daných komponent.

Využíva sa kombinácia dvoch fluorescenčných farbív, ktoré emitujú žiarenie v dostatočne vzdialených vlnových dĺžkach. Na excitáciu týchto farbív je nutné použiť dva excitačné zdroje, signál je detegovaný dvoma detektormi a rozdelený pomocou vhodných emisných filtrov. Detektor s príslušným filtrom nasledovne zaznamenáva signál pre jedno fluorescenčné farbivo, druhý detektor pre druhé farbivo. Kros-korelácia medzi týmito kanálmi značí komponentu, ktorá je označená oboma fluorescenčnými farbivami – asociačný produkt [2].

### Experimentálna časť

Na meranie FCCS bol využitý systém konfokálneho mikroskopu MicroTime 200, ktorý sa skladá z inverzného mikroskopu Olympus IX 71, excitačnej jednotky, detekčného systému, externého spektrografu a CCD kamery. Dáta boli zberané a analyzované pomocou integrovaného software SymPhoTime 64.

Na začiatku práce bolo najskôr hľadané optimálne nastavenie systému MicroTime 200. Na excitáciu jednotlivých fluorescenčných farbív bol vybraný laser s optimálnou vlnovou dĺžkou pre dané farbivo. Ďalším krokom bolo nájdenie vhodných emisných filtrov pre rôzne kombinácie fluorescenčných farbív. Kombinácia emisných filtrov musela byť vybraná o takých vlnových dĺžkach, aby nedochádzalo k presluchu fluorescenčného signálu z jedného kanála do druhého, no zároveň, aby emisné filtre pokryli emisné maximum vybraných farbív.

Ako sledované koloidné systémy boli použité roztoky kationových tenzidov CTAB a Septonex, aniónového tenzidu SDS a neiónového tenzidu Triton X-100. Všetky roztoky tenzidov boli pripravené o koncentrácií niekoľko násobne vyššej ako je kritická micelárna koncentrácia. S týmito roztokmi tenzidov boli použité fluorescenčné sondy perylen, nílaska červeň a DiD o koncentrácií vhodnej pre fluorescenčné meranie.

Ďalšie sledované systémy boli fosfolipidy POPG a Lecithin. Pri analýze týchto vzoriek bola použitá kombinácia fluorescenčných farbív DiO a DiD. Lipozómy boli vytvorené tak, aby do fosfolipidovej vrstvy boli zabudované obe farbivá.

## Výsledky a diskusia

Pred samotným meraním bolo potrebné nájsť systém, na ktorom by bola preverená a vyskúšaná funkčnosť metódy FCCS. Ako vhodný systém boli vybrané TetraSpeck®. Tieto častice o veľkosti 100 nm obsahujú 4 rôzne fluorescenčné farbivá s dobre oddelenými excitačnými a emisnými maximami. Pri tomto meraní bola úspešne overená metóda FCCS.

Nasledovalo meranie roztokov tenzidov. Na začiatku tejto práce bola hypotéza, že algoritmus vyhodnocujúci FCCS zohľadňuje podobnosť systémov a teda, že dve identické micely s rovnakou veľkosťou, ktoré budú vytvorené z rovnakého tenzidu, označené iným fluorescenčným farbivom sú si natoľko podobné, že budú vykazovať kros-koreláciu. Pre overenie tohto predpokladu boli zmiešané dva micelárne roztoky toho istého tenzidu, každý z týchto roztokov s iným fluorescenčným farbivom.

Vo všetkých roztokoch použitých roztokoch tenzidov bez ohľadu na kombináciu použitých farív (perylene + nílaska červená, perylen + DiD) boli síce vždy úspešne namerané dve autokorelačné funkcie (pre každé farbivo jedna), no kros-korelačná funkcia bola nulová.

Preto bol hľadaný iný koloidný systém, na ktorom by bola táto technika vyskúšaná. Ako vhodný systém boli vybrané fosfolipidy, kedy pri ich príprave bola snaha vytvoriť také lipozómy, ktoré budú označené oboma fluorescenčnými farbivami (DiD aj DiO). V tomto systéme boli úspešne namerané dve autokorelačné funkcie a aj kros-korelačná funkcia.

## Záver

Z výsledkov môžeme konštatovať, že metóda FCCS nie je vhodná na meranie micelárnych systémov. Pôvodná hypotéza, o tom, že algoritmus vyhodnocujúci FCCS vyhodnocuje podobnosť systémov sa ukázala ako nesprávna. Nestačí, aby systémy boli podobné, ale musia byť úplne identické. To znamená, že na to, aby bola táto metóda úspešne využitá v roztokoch tenzidov, musela by byť jedna micela označená obidvoma farbivami. Tu však narážame na koncentračný problém, nakoľko optimálna koncentrácia fluorescenčného farbiva pre metódu FCCS o niekoľko rádov nižšia ako kritická micelárna koncentrácia väčšiny tenzidov. Vzhľadom k tomuto vysokému koncentračnému rozdielu je pravdepodobnosť označenia jednej micely dvoma rôznymi fluorescenčnými farbivami veľmi nízka.

Ako vhodný systém pre túto metódu sa ukázali lipozómy. Fosfolipidy majú v porovnaní s tenzidmi oveľa nižšie hodnoty kritickej micelárnej koncentrácie, preto nie je problém priblížiť koncentráciu lipozómov ku koncentrácii použitého farbiva, čím sa značne zvýši pravdepodobnosť častíc označených oboma fluorescenčnými farbivami. Napriek tomu, že sa táto metóda nedá použiť na micelárne systémy, je to veľmi užitočná metóda, ktorú je možné využiť pri rôznych chemických a biochemických výskumoch.

## Literatúra

- [1] Lakowicz J.R. *Principles of fluorescence spectroscopy*. 3rd ed. New York: Springer, 2006. ISBN 978-0387-31278-1.
- [2] Schwille, P.; Meyer-Almes F.J.; Rigler R. Dual-color fluorescence cross-correlation spectroscopy for multicomponent diffusional analysis in solution. *Biophys. J.* **1997**, 72 (4), 1878-1886.

## VLIV ALKOHOLU NA ZTRÁTY ESTERŮ PŘI TRANSESTERIFIKACI

M. Měkotová, M. Hájek, A. Vávra

*Univerzita Pardubice, Katedra fyzikální chemie, Fakulta chemicko-technologická,  
Studentská 95, 532 10 Pardubice 2, Česká Republika*

st46933@student.upce.cz

### Úvod

Transesterifikace je reakce nízkomolekulárního alkoholu s olejem. Za normálních podmínek probíhá velmi pomalu, proto se obvykle přidává katalyzátor (kyselý nebo bazický) a reakční teplota je vyšší (podle použitého alkoholu). Olej se skládá zejména z triglyceridů vyšších mastných kyselin (např. palmitová, olejová, linoleová...). Reakcí triglyceridů s alkoholem postupně vzniká diglycerid, monoglycerol až glycerol a směs esterů vyšších mastných kyselin. Tyto dvě vzniklé fáze jsou nemísitelné a po reakci se musí separovat. Ze směsi esterů vyšších mastných kyselin je po úpravách bionafta. Glycerol lze po čištění dále použít, proto lze tuto reakci považovat za bezodpadovou.

Separace fází není dokonalá, protože část esterů zůstává ve vedlejší glycerolové fázi a tím snižuje výtěžek esterů. Naopak nepatrná část glycerolu zůstává v esterové fázi a maximální množství je omezeno normou. Výtěžek esterů také snižuje použití výchozích surovin s vysokým obsahem vody, neboť ta napomáhá bočné reakci, při které vznikají mýdla, která zhoršují separaci a snižují tím výtěžek esterů.

Príspevek se zabývá transesterifikací řepkového oleje, konkrétně vlivem použitých alkoholů (methanol, ethanol a butanol) na ztráty hlavního produktu (esterů vyšších mastných kyselin) za použití hydroxidu draselného jako katalyzátoru. Ztráty byly určovány jako množství esterů v glycerolové fázi. Neutralizace a separace byla prováděna třemi různými způsoby (plynným oxidem uhličitým bez přídavku vody, plynným oxidem uhličitým s přídavkem vody nebo kyselinou fosforečnou).

### Experimentální část

Vypočítané množství oleje bylo odváženo a převedeno do vsádkového reaktoru, kde bylo zahřáto na požadovanou teplotu (pro methanol 60 °C, ethanol pokojovou teplotu a butanol 30 °C). Odpovídající množství hydroxidu draselného bylo odváženo a rozpuštěno ve vypočítaném množství alkoholu. Tato směs byla po rozpuštění a vytemperování na danou teplotu přelita do reaktoru. Tím byla zahájena reakce, která trvala 90 minut při 400 rpm pro methanol, 270 minut při 400 rpm pro ethanol a 120 min při 300 rpm pro butanol. Poté byl pokus neutralizován plynným oxidem uhličitým přibližně 10 minut nebo bylo přidáno vypočítané množství kyseliny fosforečné na základě titrace odebraného vzorku. Následně byla reakční směs zahřáta na 65 °C při methanolýze, 78 °C při ethanolýze nebo 85 °C při butanolýze a alkohol byl za sníženého tlaku oddestilován. Následovalo převedení reakční směsi do dělicí nálevky a tato směs byla ponechána separaci nebo bylo přidáno vypočítané množství vody (určené pomocí měření transmitance u odebraného vzorku) a až poté byla reakční směs převedena do dělicí nálevky a ponechána separaci (asi 24 hodin). Po separaci byla analyzována esterová i glycerolová fáze. V případě esterové fáze byla stanovena viskozita, číslo kyselosti, bod vzplanutí, obsah vody, draslíku, mono-, di- a triglyceridů a volného glycerolu.

U glycerolové fáze byl pak stanoven obsah uhličitánů, hydrogenuhličitánů, fosforečnanů, mýdel, vody a esterů (což jsou ztráty esterů).

### **Výsledky a diskuze**

Byly provedeny transesterifikace: pro každý alkohol (methanol, ethanol a butanol) a pro všechny způsoby neutralizace a separace (plynným oxidem uhličitým bez přídavku vody, plynným oxidem uhličitým s přídavkem vody nebo kyselinou fosforečnou). V glycerolové fázi byl obsah glycerolu a esterů pro jednotlivé typy alkoholu přibližně stejný pro pokusy bez přídavku vody. U pokusu s přídavkem vody, která zrychluje separaci (bez přídavku vody hodiny, s přídavkem vody minuty), byl nižší obsah glycerolu díky tomu, že voda přechází výhradě do glycerolové fáze a tím snižuje obsah glycerolu. Ztráta esterů pro pokusy s přídavkem vody byla vyšší u všech typů alkoholů, nejvyšší byla pro ethanol a butanol (o asi 40 %), pro methanol pouze 15 %. Důvodem bude pravděpodobně to, že voda zvyšuje disociaci mýdel, což zvyšuje obsah esterů v glycerolové fázi. Ztráta esterů byla nalezena různá pro každý použitý alkohol. Pro methanolýzu byla přibližně stejná ztráta esterů pro všechny způsoby ukončení reakce a separace fází. Glycerolová fáze obsahovala přibližně 6 – 8 hm % esterů. Při použití ethanolu byl obsah esterů mnohem vyšší, v rozmezí 20 – 34 hm %, po butanolýze byla ztráta esterů v podobném rozmezí jako po ethanolýze (16 – 30 hm %).

Dále byla stanovena distribuce esterů podle vyšších mastných kyselin (palmitová, linoleová, linolová...) v glycerolové fázi a porovnána s distribucí v triglyceridu. Bylo zjištěno, že v případě ethanolu a butanolu jsou distribuce esterů podobné jako ve vstupním oleji pro všechny způsoby zastavení reakce. Rozdílná distribuce esterů byla nalezena pro methanol a navíc, byla velmi rozdílná i pro různé způsoby zastavení reakce. Důvodem by mohlo být, že methanol netvoří s vodou azeotropickou směs na rozdíl od ethanolu a butanolu a má také vyšší polaritu.

### **Závěr**

Bylo zjištěno, že v glycerolové fázi byl obsah esterů a glycerolu přibližně stejný pro jednotlivé alkoholy v případě, že nebyla použita voda ke zlepšení separace. Ztráta esterů byla pro různé alkoholy různá. Při použití methanolu byla ztráta esterů přibližně stejná bez ohledu na způsoby ukončení reakce a separaci fází. Mnohem vyšší byla ztráta esterů v případě použití ethanolu a butanolu. Přídavek vody zvyšuje ztrátu esterů u všech alkoholů, nejvíce pro ethanol a butanol (zatímco pro methanol byla vyšší jen nepatrně). Mohlo by to být způsobeno tím, že voda zvyšuje obsah mýdel, která zvyšují ztráty esterů.

Distribuce esterů vyšších mastných kyselin v glycerolové fázi byla velmi podobná vstupnímu oleji pro všechny způsoby zastavení reakce při použití ethanolu a butanolu. V případě použití methanolu byla nalezená distribuce esterů rozdílná pro všechny způsoby zastavení reakce.

### **Poděkování**

Práce vznikla za podpory projektu Univerzity Pardubice SGS 2017\_07.

# CHARAKTERIZÁCIA HETEROCYKlickÝCH ZLÚČENÍN POMOCOU 1D A 2D NMR SPEKTROSKOPIE

**Bc. Martin Repaský**

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

[martin.repasky95@gmail.com](mailto:martin.repasky95@gmail.com)

## Úvod

Interpretácia heterocyklických zlúčenín je pre syntézu neprebádaných zlúčenín a prípravu známych látok v organickej chémii nevyhnutná. Nukleárna magnetická rezonancia právom patrí medzi kľúčové metodiky. Jednoduchá príprava vzoriek a bohaté štruktúrne informácie, ktoré je možné získať interpretáciou nameraných spektier posúva NMR analýzu medzi významné metódy, ktoré sú pre moderného chemika veľmi nápomocné. V záverečných prácach a publikáciách často dochádza k nedostatočnému zanalyzovaniu produktov, čo môže viesť k mylnej identifikácii zlúčeniny. Taktiež v organickej syntéze môže reakcia poskytovať, okrem predpokladaných, aj iné produkty. K týmto problémom väčšinou dochádza, ak sa pri analýze používajú len jednoduché, základné 1D NMR spektrá.

Predkladaná práca sa zaoberá vyššie opísanými situáciami, konkrétne dvoma problémami z praxe, kedy sa počas organickej syntézy substráty správali neočakávaným spôsobom, pričom vznikali zmesi produktov. Práca zdôrazňuje význam dôkladnej analýzy produktov a bočných produktov reakcií, ktorá podmieňuje možnosť objavenia nových (často ešte zaujímavejších) reakčných ciest. Pre hodnotovernejšie určenie štruktúr používa kombináciu viacerých 2D NMR metód. Ukázaná je aj užitočnosť použitia nepriamej detekcie viacväzbových korelácií s  $^{15}\text{N}$  jadrom pri identifikácii látok obsahujúcich atóm dusíka, a spinovej simulácie.

## Experimentálna časť

Prvá časť sa zaoberá cyklizáciou východiskovej látky iniciovanou kyselinou polyfosforečnou. Produkty tejto reakcie už boli študované v záverečnej práci Barbory Balónovej, v ktorej bola východisková látka predmetom cyklizácie v rôznych reakčných podmienkach.<sup>[1]</sup> Jeden z mnohých uskutočnených postupov bola cyklizácia enantiomérne čistej východiskovej látky v nadbytku polyfosforečnej kyseliny. Neočakávaný, ba priam prekvapivý výsledok PPA cyklizácie podmieneil skúmanie vzniknutého produktu a to až k potrebe nezávislej syntézy tohto produktu pomocou tzv. Burgessovho činidla.<sup>[2]</sup> Spektrá vzniknutej látky sa však nezhodovali so spektrami publikovanými v záverečnej práci. V snahe overiť správnosť reakcie tejto metódy bola vykonaná opakovaná PPA cyklizácia. Interpretácia produktov opakovanej a originálnej syntézy je predmetom výskumu tejto práce.

Druhá časť pojednáva o príprave žiadaného produktu deoxygenačnou reakciou východiskovej látky, ktorá bola uskutočnená na oddelení organickej chémie FCHPT STU v Bratislave<sup>[3]</sup>. V prvom pokuse sa opätovne použil  $\text{HSiEt}_3$  ako deoxygenačné činidlo. Žiadaná látka bola však len v minoritnom zastúpení v získanej zmesi. Neúspech viedol k uskutočneniu iných alternatív - ďalší spôsob prípravy bol prevedený za pomoci Barton-McCombie deoxygenácie. Reakcia prebieha v dvoch krokoch. V prvom kroku vzniká xantátový derivát (*O*-alkyl tioester) alkoholovej skupiny pridaním sírouhlíka a alkylačného činidla do roztoku východiskového alkoholu v THF a následným

pridaním hydridu sodného. Vzniknutá xantátová funkčná skupina sa odstráni radikálovým rozštiepením väzby C-O pomocou AIBN. Terminácia radikálovej reakcie prebieha pripojením vodíka na vzniknutý alkylový radikál, pričom na mieste OH skupiny vzniká nasýtená CH<sub>2</sub> skupina<sup>[4]</sup>. V reálnom prípade reakcia podľa uvedených podmienok poskytla len nežiadúcu a nedeliteľnú zmes viacerých produktov. Aby sa zistilo kde reakcia zlyháva, tak sa uskutočnila v samostatných krokoch a so zmiernenými reakčnými podmienkami. Analýza reakčnej zmesi bola cieľom tejto časti práce.

### Výsledky a diskusia

V prvej časti sa podarilo z reakčnej zmesi pripravenej reakciou cyklizácie východiskovej látky iniciovanou kyselinou polyfosforečnou identifikovať štyri látky s rôznym percentuálnym zastúpením. Všetky neznáme látky boli identifikované a bola opísaná ich správna štruktúra. Ďalej bolo prevedené kvantitatívne meranie <sup>13</sup>C NMR spektra. Na meranie bol použitý excitačný impulz. Získané bolo spektrum, v ktorom bola uskutočnená spätná lineárna predikcia prvých dvoch bodov FIDu, korekcia základnej čiary a taktiež integrácia s automatickým fitovaním signálov. Z hodnôt integrálov bolo možné bezproblémovo separovať signály podľa koncentrácií látok, z ktorých pochádzali. Metóda by mohla byť nápomocná v budúcnosti pri riešení zmesí látok s rôznym koncentračným zastúpením.

V druhej časti práce boli identifikované tri látky, ktoré sa podarilo na stĺpcovej kolóne rozdeliť do troch frakcií a tie sa následne podrobili NMR analýze. Po identifikácii štruktúr sa ich spektrá preverili pomocou chemickej databázy Reaxys. Nepodarilo sa nájsť žiaden výsledok, teda sa jedná ešte o nepublikované a nepopísané štruktúry. Na základe štruktúr látok, ktoré vznikli, sa nepodarilo žiadajú látku Barton-McCombie deoxygenáciou pripraviť, čiže je nevhodná pre tento konkrétny prípad, lebo nedochádza k zmene hydroxy skupiny za nasýtenú CH<sub>2</sub> skupinu, ako mechanizmus v literatúre opisuje<sup>[4]</sup>. Avšak podrobná štúdia poukázala na veľký potenciál reakcie. Metóda sa javí byť univerzálnou S-alkylačnou substitúciou so zachovaním konfigurácie na skelete východiskovej látky. Ako jediný možný spôsob prípravy je metóda s použitím HSiEt<sub>3</sub> ako deoxygenačného činidla.

### Záver

Výsledky tejto práce priniesli správne riešenie dvoch špecifických problémov, s ktorými sa organický chemik stretáva pri syntéze rôznych látok na dennej báze. Dokopy sa podarilo identifikovať sedem rôznych neznámych látok a detailne opísať ich štruktúru. V prvej časti sa v zmesi produktov PPA cyklizácie dokázala prítomnosť štyroch látok. V druhej časti sa rozlúštili tri neznáme látky, ktoré boli produktmi Barton-McCombie deoxygenácie. Interpretácia týchto látok v prvej časti práce prispela k zisteniu mylného faktu uvedeného v literatúre a objasneniu problematiky s ňou spojenej. Druhá časť predstavila štruktúry látok, ktoré doposiaľ nie sú opísané v odbornej literatúre, ukázala možný veľký potenciál reakcie, a to podrobným skúmaním jej mechanizmu a produktov.

### Literatúra

- [1] BALÓNOVÁ, B. Príprava a reakcie benzochinazolíniónu. Diplomová práca, **2015**. Dostupné cez Centrálny register záverečných prác cez odkaz: <http://opac.crzp.sk/openURL?stype=0&sid=78283B71680DBAF21847DB1D22D4>.
- [2] ATKINS, G. M. – BURGESS, E. M. The reactions of an N-sulfonylamine inner salt. In *Journal of the American Chemical Society*. ISSN 0002-7863, **1968**, vol. 90, iss. 17, pp. 4744-4745.
- [3] JÁNSKY, M. Syntéza a reakcie furoanalógov tyloforinínu. Diplomová práca, **2017**. V procese publikovania.
- [4] BARTON, D. H. R. – MCCOMBIE, S. W. A new method for the deoxygenation of secondary alcohols. In *Journal of the Chemical Society, Perkin Transactions 1 1975*, ISSN 1472-7781, **1975**, iss. 16, pp. 1574-1585.



## **PŘÍPRAVA GRAFÉNOVÝCH KVANTOVÝCH TEČEK POMOCÍ MODIFIKOVANÉ LPE METODY**

**L. Zdražil, O. Zmeškal**

*Vysoké učení technické v Brně, Fakulta chemická, Purkyňova 118, 612 00 Brno, Česká republika*

*l.zdrazil@seznam.cz*

### **Úvod**

Materiály na bázi grafénu se díky svým vlastnostem jeví jako perspektivní při konstrukci zařízení využívajících moderní nanotechnologie. Vzhledem k překryvu valenčního a vodivostního pásu lze grafén považovat za polokov s nulovým zakázaným pásem [1]. Některé aplikace ovšem vyžadují laditelný rozdíl energetických hladin. Jednou z možností je lokalizovat elektrony v grafénu transformací tvaru z planární struktury na kvantové tečky (GQDs) [2]. V minulosti bylo publikováno mnoho způsobů jejich přípravy. Většina metod je závislá na použití oxidačních a redukčních činidel, která mohou ovlivnit povrchové složení GQDs [3, 4]. Ostatní metody vyžadují k jejich výrobě pokročilejší technologie jako je elektronová litografie [5] nebo řezání plazmatem [6].

Předkládaná metoda využívá modifikovanou exfoliaci (liquid phase exfoliation – LPE) grafitu do rozpouštědla (N-methyl pyrrolidon – NMP) s použitím termické expanze a ultrazvuku. Tento způsob je energeticky a technologicky nenáročný a nevyžaduje přítomnost žádných jiných chemikálií.

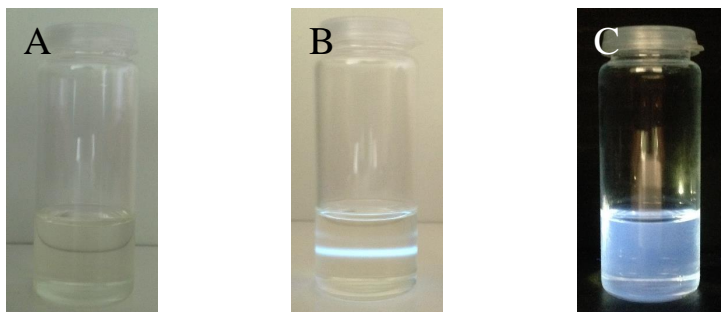
### **Experimentální část**

Expandovatelný grafitový prášek od firmy Graphite Týn s.r.o. byl termicky expandován. Po expandování byla připravena suspenze upraveného grafitu v NMP. Vzniklá směs byla vložena do ultrazvuku. Po ukončení sonifikace byla suspenze přečištěna pomocí centrifúgy. Ke studiu vlastností byly použity následující přístroje: skenovací elektronový mikroskop FEI VERIOS 460 L, UV-VIS spektrofotometr HITACHI U-3900 H a FLUOROLOG, mikroskop atomárních sil ICON SPM a rentgenový spektroskop XPS Kratos Axis Supra.

### **Výsledky a diskuze**

Suspenze grafénových kvantových teček připravená výše uvedenou metodou vykazovala na denním světle žluté zbarvení. Po osvětlení UV světlem, roztok GQDs silně modře luminoval (obr. 1). Naměřená emisní spektra odpovídají již dříve publikovaným výsledkům. Velikost GQD byla stanovena pomocí metody AFM. Ze snímků vyplývá, že velikost vyrobených nanostruktur je okolo 10 nm. Chemické složení bylo studováno pomocí XPS. Měření potvrdilo grafénový charakter kvantových teček s malým množstvím povrchově navázaných kyslíkatých a dusíkatých derivátů. Detailnější výsledky budou publikovány v článku, u kterého probíhá recenzní řízení.





Obr. 1: (A) disperze GQDs na denním svetle; (B) Tyndallův jev po osvětlení laserovým ukazovátkem; (C) luminiscence GQDs po ozáření UV světlem.

### Závěr

Modifikovanou metódou LPE byly připraveny GQDs, vykazující silnou luminiscenci v modré oblasti viditelného spektra. Hlavní výhodou předkládané metody je finanční nenáročnosť, vysoká čistota finálního produktu a jednoduchost přípravy.

### Literatura

- [1] Geim, A. K.; Novoselov, K. S. *Nat Mater* **2007**, 6 (3), 183–191.
- [2] Bacon, M.; Bradley, S. J.; Nann, T. *Part. Part. Syst. Charact.* **2014**, 31 (4), 415–428.
- [3] Pan, D.; Zhang, J.; Li, Z.; Wu, M. *Adv. Mater.* **2010**, 22 (6), 734–738.
- [4] Zhu, S.; Zhang, J.; Qiao, C.; Tang, S.; Li, Y.; Yuan, W.; Li, B.; Tian, L.; Liu, F.; Hu, R.; Gao, H.; Wei, H.; Zhang, H.; Sun, H.; Yang, B. *Chem. Commun. (Camb)*. **2011**, 47 (24), 6858–6860.
- [5] Ponomarenko, L. A.; Schedin, F.; Katsnelson, M. I.; Yang, R.; Hill, E. W.; Novoselov, K. S.; Geim, A. K. *Science (80-.)*. **2008**, 320 (5874).
- [6] Moon, J.; An, J.; Sim, U.; Cho, S. P.; Kang, J. H.; Chung, C.; Seo, J. H.; Lee, J.; Nam, K. T.; Hong, B. H. *Adv. Mater.* **2014**, 26 (21), 3501–3505.

## MOLEKOLOVO-DYNAMICKÉ SIMULÁCIE A ŠTÚDIUM VODNÝCH KVAPÔČOK A ĽADÍKOV O KONEČNEJ VEĽKOSTI

Bc. Radka Kittová, [radkakittova@gmail.com](mailto:radkakittova@gmail.com)

prof. RNDr. Petr Slaviček, Ph.D., RNDr. Eva Muchová, Ph.D.

*Vysoká škola chemicko-technologická v Praze, Fakulta chemicko-inženýrská, Ústav fyzikální chemie,  
Laboratoř fotodynamiky, Technická 5, 166 28 Praha 6*

### Abstrakt

Motiváciou pre štúdium kvapiek a ľadíkov o konečnej a definovanej veľkosti sú jej unikátne vlastnosti v porovnaní so známou klasickou kvapalnou vodou. Toto unikátne médium poskytuje neuveriteľné množstvo možností pre sledovanie biologických a chemických procesov, využitie v syntéze nanočastíc, proteínovej kryštalizácii, mikroextrakcií a pod. (*Voloshin V.P., Naberukhin Yu. I.: J. Struct. Chem. 57, (2016), 497-506*).

Cieľom nášho výskumu je sledovať štúdium vlastností vodného/ľadového jadra v reverzných micelách, ktorých najväčší význam pre chémiu je v ich schopnosti tvoriť veľké rozhranie medzi polárnou a nepolárnou nepolárnou fázou a tak dovoľujú prítomnosť reaktantov preferujúcich odlišné fázy (*H. Murakami: Advances in Prot. Chem. and Struc. Bio. . 93, (2013), 183-211*). V súvislosti s experimentálnymi NMR meraniami (*Klíčová L. Muchová E., Šebej P., Slaviček P., Klán P.: Lingmuir. 31, (2013), 8284-8293*) je taktiež cieľom objasniť formáciu ľadíku vo vnútri reverzných micel z kvapalnej vody o konečnej veľkosti.

Ku výpočtom klasickej molekulovej dynamiky sme využili program Gromacs (*Berendsen, et al. Comp. Phys. Comm. 91, (2013), 43-56*), ktorý predstavuje univerzálny balík na výpočty molekulovej dynamiky s využitím TIP4P 2005 (*J. L. F. Abascal, C. Vega: J. Chem. Phy. (2005), 123*) silového poľa.

Na stanovenie presného bodu topenia ľadu a zároveň bodu teploty tuhnutia kvapalnej vody o konečnom počte molekúl sme využili simulácie na rozhraní týchto dvoch fáz.

Štruktúru a vlastnosti vodného/ľadového jadra sme sledovali pri rôznych teplotách a o rôznych veľkostiach, čo nám poskytlo množstvo informácií o chovaní jadra, ktoré slúžia ako vstupné údaje k štúdiu vodných kvapôčok a ľadíkov o konečnej veľkosti v reverzných micelách. Tieto informácie nám okrem iného taktiež poskytujú predstavu o počte molekúl, potrebných na to, aby dokázali držať pohromade ľadové jadro a to ďalej aplikovať do mnohých odvetví chémie (*C. C. Pradzynski, R. M. Forck, T. Zeuch, P. Slaviček, U. Buck: Science(2012), 337*).

# **Chemické a biochemické inžinierstvo**

# NÁVRH REGENERÁCIE IÓNOVEJ KVAPALINY POUŽITEJ NA SEPARÁCIU AZEOTROPICKEJ ZMESI ACETÓN – METANOL

**Monika Vavrušová**

*Slovenská Technická Univerzita v Bratislave  
Fakulta chemickej a potravinárskej technológie  
Radtinského 9, 812 37 Bratislava, Slovenská republika*

*monika.vavrusova@gmail.com*

## 1. Úvod

Acetón a metanol sú organické rozpúšťadlá, ktoré sú v priemysle využívané vo veľkej miere. Zmes acetónu a metanolu vytvára azeotropickú zmes, ktorá sa bežným destilačným procesom nedá oddeliť. V praxi sa na ich delenie používa extrakčná destilácia v prítomnosti rozpúšťadla vody [1]. V rámci tejto práce je navrhnuté delenie azeotropickej zmesi acetón – metanol v prítomnosti novodobého “zeleného” rozpúšťadla - iónovej kvapaliny 1-etyl-3-metylimidazólium trifluórometánsulfonát [Emim][triflate] [2]. Nosnou časťou tejto práce je návrh regenerácie použitého rozpúšťadla pre jeho opätovné použitie v deliacom procese. Súčasťou práce je porovnanie energetických nákladov navrhnutého procesu s procesom, v ktorom sa používa ako rozpúšťadlo voda.

## 2. Experimentálna časť

Pre delenie systému acetón – metanol v prítomnosti [Emim][triflate] bola v rámci mojej bakalárskej práce [2] navrhnutá extrakčná rektifikačná (ER) kolóna, ktorá pozostáva zo 44 teoretických etáží. Do ER kolóny bolo privádzaných 10 kmol/h vriacej suroviny, ktorou bola azeotropická zmes acetónu a metanolu (obsahujúca 78 % acetónu a 22 % metanolu,  $t = 57,97$  °C). Do obohacovacej časti kolóny bolo privádzaných 4,5 kmol/h rozpúšťadla [Emim][triflate] o teplote 60°C, ktoré obsahuje 98 % iónovej kvapaliny, 1,98 % metanolu a 0,02 % acetónu (znečistenie iónovej kvapaliny súvisí s jej regeneráciou v odparke). Z hlavy ER kolóny odchádza destilát, ktorý obsahuje 99,74 % acetónu, zvyšok je metanol. Z dna kolóny odchádza zvyšok, ktorý obsahuje 0,33 % acetónu, 33,85 % metanolu a 65,82 % iónovej kvapaliny.

Na regeneráciu iónovej kvapaliny boli navrhnuté tri regeneračné zariadenia:

- vákuová odparka pracujúca pri tlaku 20 kPa (pôvodná práca [2]),
- atmosférická rektifikačná kolóna,
- rektifikačná kolóna pracujúca pri tlaku 20 kPa.

Navrhnutá atmosférická a aj nízkotlaková regeneračná rektifikačná (RR) kolóna pozostáva zo 4 teoretických etáží, optimálny refluxný pomer je 0,1. Nástrek do atmosférickej RR kolóny sa privádza na tretiu etáž ako vriaca kvapalina; do nízkotlakovej RR kolóny na druhú etáž ako parokvapalná zmes (ktorej parný podiel je 0,22). Zloženia a teploty prúdov odchádzajúcich z jednotlivých regeneračných zariadení sú znázornené v Tabuľke 1. Spotreba tepla v jednotlivých regeneračných jednotkách je znázornená v Tabuľke 2.

V ďalšej časti sme porovnali vplyv iónovej kvapaliny [Emim][triflate] a vody na separáciu dvojzložkovej azeotropickéj zmesi acetón – metanol. Aj v prípade použitia vody [1] bola navrhnutá ako deliaca kolóna extrakčná rektifikačná kolóna (s počtom teoretických etáží 52 a refluxným pomerom 5) a na regeneráciu atmosférická rektifikačná kolóna (s počtom teoretických etáží 26 s refluxným pomerom 3). Berúc do úvahy rovnaké podmienky, aké boli použité pri vode sme pre rozpúšťadlo [Emim][triflate] navrhli deliacu kolónu (s počtom teoretických etáží 35 s refluxným pomerom 3) a regeneračnú kolónu (počet teoretických etáží 4 s refluxným pomerom 0,1). Spotreba energie v kondenzátore ER kolóny pre použité rozpúšťadlo voda bola 374,8 kW a vo varáku 385,8 kW a v kondenzátore RR kolóny 97,5 kW a vo varáku RR kolóny 98,7 kW. V ER kolóne pre rozpúšťadlo iónová kvapalina bola spotreba vo varáku 309,2 kW a v kondenzátore 254,8 kW a v kondenzátore RR kolóny 26,1 kW a vo varáku RR kolóny 91 kW.

Tabuľka 1.: Zloženie a teploty odchádzajúcich prúdov z regeneračných jednotiek.

		vákuová odparka	atmosférická rektifikácia	nízkotlaková rektifikácia
<b>hlava</b>	$x_A$	0,0093	0,0101	0,0097
	$x_M$	0,9907	0,9899	0,9903
	$x_{IK}$	-	-	-
	$t$ (°C)	28,60	64,54	28,07
<b>dno</b>	$x_A$	0,0002	-	-
	$x_M$	0,0198	-	-
	$x_{IK}$	0,9800	1	1
	$t$ (°C)	143,50	388,78	319,15

Tabuľka 2.: Spotreba tepla v jednotlivých regeneračných jednotkách.

	vákuová odparka	atmosférická rektifikácia	nízkotlaková rektifikácia
$Q_K$ (kW)	8,71	23,01	24,38
$Q_W$ (kW)	37,18	93,01	32,74

### 3. Diskusia a záver

Separovaný systém je energeticky pomerne náročný. Najviac tepla sa spotrebuje v extrakčnej rektifikačnej kolóne a to vo varáku a v kondenzátore. Spotreba tepla vo varáku je 301 kW a v kondenzátore je 282 kW. Spomedzi navrhnutých regeneračných zariadení sa energeticky najvýhodnejšie javí použiť vákuovú odparku, ale tam sa nedosiahne čistota iónovej kvapaliny 100 %. Na základe toho by som na regeneráciu volila nízkotlakovú rektifikáciu, kde spotreba tepla je nízka a dosahuje sa čistota iónovej kvapaliny 100 %. Vzhľadom na čistotu regenerovanej iónovej kvapaliny sa zníži počet teoretických etáží v deliacej kolóne zo 44 na 42 (pôvodne navrhnutá deliaca ER kolóna pre 98 % iónovú kvapalinu).

Porovnali sme vplyv rozpúšťadiel, vody a iónovej kvapaliny [Emim][triflate], na delenie azeotropickéj zmesi acetón – metanol. Na základe získaných výsledkov sme jednoznačne určili, že iónová kvapalina je pre rozdelenie azeotropickéj zmesi acetón – metanol vhodnejšia. Tým, že použijeme iónovú kvapalinu sa zníži počet teoretických etáží a tiež refluxný pomer v deliacej aj regeneračnej kolóne. Aj spotreba tepla pre vodu, ako rozpúšťadlo, je pre deliaci aj regeneračný proces vyššia ako v prípade použitia iónovej kvapaliny.

#### Použitá literatúra

- [1] GIL, I. D.; BÓTIA, D.; ORTIZ, P.; SANCHEZ, O.; Extractive Distillation of Acetone/Methanol Mixture Using Water as Entrainer, Ind. Eng. Chem. Res. 2009, 48, 4858-4865  
[2] Vavrušová, M.; Bakalárska práca: Návrhový výpočet deliacej a regeneračnej kolóny pre delenie azeotropickéj zmesi. Bratislava, 2017

## MODELOVANIE PARNÝCH SIETÍ V RAFINÉRII

**Bc. Kristián Hanus**

*Fakulta Chemickej a Potravinárskej Technológie STU v Bratislave, Radlinského 9, 812 37  
Bratislava, Slovenská republika*

*hanuskristian@gmail.com*

Vodná para je jedným z najčastejšie používaných energetických médií v priemysle. Jej transport od zdroja ku koncovým spotrebičom sa vykonáva pomocou parovodov, resp. parných sietí. Parné siete v podniku, obzvlášť v rafinérii, bývajú často veľmi komplikované [1]. V tomto prípade sa jedná o tri tlakové úrovne, ktoré sú prepojené a predstavujú jeden celok s dĺžkou potrubí rovnakou ako cesta z Bratislavy do Viedne. Každá tlaková úroveň predstavuje vlastnú rozvetvenú sieť a preto sa v ďalšom texte rozoberá len tlaková úroveň 3,5 MPa.

Parné siete sú dimenzované tak, aby zvládli rôzne neštandardné stavy a pre bežnú prevádzku sú predimenzované. V dôsledku toho dochádza k veľkým stratám pary a nastávajú technologické problémy spôsobené zlou kvalitou pary. Motiváciou zo strany podniku je teda zlepšenie celkového stavu parných sietí. Táto práca sa zaoberá štúdiom a analýzou parných sietí v rafinérii a zostavením vhodného matematického modelu, ktorý by spoľahlivo popisoval prúdenie vodnej pary a pomohol nájsť problematické úseky parovodov.

Hlavným cieľom tejto práce je pomocou matematického modelu nájsť tzv. kritické miesta. V parnej sieti existujú miesta, kde para prúdi veľmi pomaly, vychladne a môže dôjsť ku kondenzácii. Druhým extrémom sú úzke miesta, kde naopak para prúdi veľmi rýchlo, tzv. bottlenecky. V tomto prípade dochádza k veľkým tlakovým stratám spôsobeným práve vysokou rýchlosťou prúdenia. Tieto javy sú nežiaduce nielen z hľadiska technológie ale i z hľadiska materiálových a finančných strát. Ďalej je snaha porovnať pomocou modelu súčasný stav podniku s plánovanými zmenami v budúcnosti a na základe výsledkov navrhnúť opatrenia na zníženie strát.

Pred vytvorením matematického modelu boli dôkladne zakreslené jednotlivé vetvy s dôrazom na zachovanie topológie, tepláreň ako hlavný producent vodnej pary v podniku a spotrebiče. Ďalším krokom bol zber, príprava a analýza potrebných prevádzkových údajov. Z prevádzok napojených na parnú sieť boli pozbierané hodnoty prietokov, teplôt a tlakov vodnej pary, pričom treba poznamenať, že sa jednalo o priemerné hodinové hodnoty od začiatku roka 2017 až do dňa výpočtu.

Najprv boli analyzované časové priebehy týchto veličín a už z tejto primárnej analýzy bolo vidno, že na niektorých meračoch občas dochádza k výpadkom merania, prípadne niektoré hodnoty sú diskutabilné pre daný prevádzkový stav. Keďže tieto údaje boli následne použité na výpočet špecifických entalpií a merných objemov vodnej pary, bolo nutné ich vhodným spôsobom upraviť.

Základom matematického modelu sú materiálové a entalpické bilancie. Jednoduchým spôsobom boli bilancované jednotlivé vetvy parovodov až po tepláreň. Rozdiel medzi množstvom dodanej pary do siete a jej spotrebou boli zaznamenané ako primárne straty. Nevýhodou takéhoto výpočtu je, že nevieme určiť miesta, v ktorých dochádza ku kondenzácii, príp. úniku pary, a preto boli na základe prietokov  $\dot{m}$  pary jednotlivými úsekmi, priemerov potrubí  $D$  a špecifických objemov pary  $v$  stanovené rýchlosti prúdenia pary  $w$  v potrubí podľa vzťahu (1).

$$w = \frac{4\dot{m}v}{\pi D^2} \quad (1)$$

Počas bilancovaného obdobia boli priemerné straty v 3,5 MPa pary v podniku takmer 6,4 t/h (12,9 % z množstva dodaného Teplárňou). Podnik sa ďalej delí na časti Rafinéria a Petchem a je zaujímavé porovnanie strát v nich. Z výsledkov vyplýva, že k najväčšej časti strát dochádza práve v Rafinérii. Analýzou rýchlostí prúdenia pary sa potvrdila existencia kritických miest. V literatúre

sa uvádza ako hraničná rýchlosť prúdenia vodnej pary 40 až 50 m/s. Výpočtom sme zistili maximálnu rýchlosť pary v sieti Podniku približne 30 m/s, ktorú sme po preskúmaní prevádzkových záznamov na jednotke Súra považovali za hraničnú.

Za predpokladu využitia stratovej pary na kondenzačnej parnej turbíne, celoročnej prevádzky a pri aktuálnych cenách tepla vo forme vodnej pary bol finančný efekt strát vyčíslený na takmer 1 milión € ročne, z toho logicky vyplýva snaha znížiť úroveň strát na prípustnú hodnotu. Medzi primárne navrhované opatrenia v súlade s [1] patrí:

- kontrola činnosti odvádzáčov kondenzátu a kontrola izolácie potrubí
- doplnenie operačného systému dispečerov o údaje o rýchlostiach prúdenia pary
- pravidelné overenie meracích sústav na výrobných jednotkách

Namodelované boli aj plánované zmeny v budúcnosti, pričom sa jedná či už o vybudovanie novej vetvy parovodu, niekoľkých nových prevádzok, resp. návrh novej parnej turbíny. Model odhalil potenciálne riziko vzniku nových úzkych miest a opäť boli navrhnuté vhodné riešenia. Tu sa javí ako opodstatnené už spomenuté vybudovanie novej vetvy parovodu prepájajúcej v súčasnosti koncové prevádzky na dvoch hlavných vetvách parovodu, čím dôjde k zlepšeniu prúdenia.

Výsledky simulácii potvrdzujú využitie modelu v praxi:

1. Model ukázal dynamiku parnej siete a tým dal odpovede na formovanie kritických miest
2. Zavedením do praxe a monitorovaním prietokov pary jednotlivými úsekmi sa dá zabezpečiť monitoring strát a hoci nie je možné stratám pary úplne zamedziť, dajú sa aspoň minimalizovať, čo by prinieslo nemalé finančné úspory pre podnik. Dlhodobejšie analýzy dát môžu priniesť návrhy na výmenu niektorých úsekov parovodov, zlepšiť prúdenie pary v sieti v budúcnosti a odstrániť niektoré technologické problémy spôsobené nevyhovujúcou kvalitou vodnej pary.
3. Okrem spätnej analýzy prevádzkových údajov sa matematický model javí sa aj ako vhodný nástroj na predpovedanie správania sa parných sietí a posúdenie dopadov investičných akcií v podniku.

Cieľom do budúcnosti je dokončiť bilancie všetkých tlakových úrovní a následne ich spojiť do jedného celku. Sieť 1,0 MPa pary je trojnásobne väčšia než 3,5 MPa a preto je cieľ mapovať straty na tejto úrovni a inštalovať nové meradlá na parovody medzi prevádzkami, aby bolo možné určiť smery prúdenia pary. Z hľadiska strát pary je dôležitá aj tlaková úroveň 0,4 MPa, hoci takmer polovicu roka je tu prebytok pary kvôli novej prevádzke LDPE4. Tu je cieľom minimalizovanie prevádzkovania úsekov s minimálnymi prietokmi pary. V súčasnosti sa overujú kapacitné limity potrubí, nakoľko sa plánuje vykonanie riadeného prevádzkového pokusu. Očakáva sa, že po jeho vyhodnotení bude možné lepšie určiť smery prúdenia a prepravované množstvá vodnej pary jednotlivými úsekmi parovodov. V posledných rokoch sa veľa výskumných skupín zaoberá matematickým modelovaním parných sietí za účelom optimalizácie prevádzky či odstránenia prevádzkových problémov. Základom sú bilancie tepla a rovnice hydrodynamiky [2,3,4,5]. Aj preto sa zvažuje zostrojenie nového, presnejšieho matematického modelu podľa Hai et al. [6], ktorý okrem iného predpokladá straty pary kondenzáciou v potrubí a dosahuje relatívne presné výsledky.

#### Literatúra

- [1] U.S. Department of Energy. Improving Steam System Performance: A Sourcebook for Industry, Second Edition, U.S. Department of Energy, Washington, 2012, p. 2-32
- [2] Luo, X.; Yuan, M.; Wang, H.; Jia, Y.; Wu, F. On Steam Pipe Network Modeling and Flow Rate Calculation, *Procedia Engineering*, 2012, vol. 29, p. 1897-1903
- [3] Price, T.; Majozi, T. An Effective Technique for the Synthesis and Optimization of Steam System Networks, 10th International Symposium on Process Systems Engineering, 2009, p. 477 – 482
- [4] Zenggang, Z. Research on Coupling Hydraulic & Thermal Calculation for Steam Pipe Network Theory & its Application(D). 2008: China University of Petroleum.

[5] Magalhaes, E., G.; Wada, K.; Secchi, A., R. Steam Production Optimization in a Petrochemical Industry, 2nd Mercosur Congress on Chemical Engineering, 2001.

[6] Hai, W.; Haiying, W.; Tong, Z.; Wangli, D. A Novel Model for Steam Transportation Considering Drainage Loss in Pipeline Networks, Applied Energy, 2017, vol. 188, p. 178 – 189



# KINETIKA SPLYŇOVANIA ALKOHOLOV V PROSTREDÍ SUPERKRITICKEJ VODY

Štefanko Dominik

*Fakulta chemickej a potravinárskej technológie STU, Radlinského 9, 812 37 Bratislava.*

[stefanko434@gmail.com](mailto:stefanko434@gmail.com)

## Úvod:

Splyňovanie organických látok, respektíve biomasy v prostredí superkritickej vody (SCWG) patrí k perspektívnym metódam produkcie vodíka, respektíve syntézneho plynu. Výhodou tejto metódy je zisk plynu s vysokým obsahom vodíka, v porovnaní s ostatnými metódami termochemického spracovania biomasy tiež minimálna produkcia dechtov a absencia potreby sušenia biomasy.

Na priebeh procesu splyňovania v superkritickej vode majú výrazný vplyv reakčné podmienky, ako teplota, tlak, zdržný čas a samozrejme aj zloženie suroviny. Proces splyňovania organických látok v superkritickej vode má relatívne komplikovaný mechanizmus, zahŕňajúci v sebe veľké množstvo iónových a radikálových reakcií, ktorých priebeh je takmer nemožné kvantifikovať. Preto, väčšina kinetických modelov pre splyňovanie v prostredí superkritickej vody opisuje výhradne kinetiku splyňovania suroviny, respektíve niektoré kinetické modely, zostavené pre najperspektívnejšie látky pre proces SCWG (celulóza, glycerol), opisujú aj kinetiku tvorby hlavných produktov v plynnej fáze, respektíve medziproduktov v kvapalnej fáze.

Pri procese splyňovania zložitejších organických látok (celulóza, lignín) sú prvým krokom depolymerizačné reakcie. Následne prebiehajú retrokondenzačné reakcie vzniknutých monomérov za vzniku organických kyselín a alkoholov. Splyňovanie organických kyselín a alkoholov predstavuje rýchlosť určujúci krok a preto je dôležité zostaviť kinetické modely, ktoré by dostatočne presne opisali splyňovanie alkoholov a organických kyselín. Cieľom práce bolo zostaviť na základe experimentálnych údajov kinetické modely splyňovania metanolu, etanolu, izopropanolu a glycerolu v prostredí superkritickej vody a overiť ich platnosť pri rôznych podmienkach splyňovania.

## Experimentálna časť:

Experimentálne sme skúmali splyňovanie alkoholov - metanol, etanol, izopropanol a glycerol pri rôznych podmienkach-teplote, vstupnej koncentrácii alkoholu, zdržnom čase v reaktore a tlaku. Vyprodukovaný plyn bol analyzovaný pomocou plynového chromatografu Agilent 9980N, v kvapalnej fáze bola stanovená celková koncentrácia organického uhlíka (TOC).

Ako reaktor bol použitý rúrový reaktor s objemom 69 ml, z nehrdzavejúcej ocele, s naneseným silikátovým adhezívom (SCWG metanol-izopropanol) a reaktor z rovnakého materiálu, bez naneseného adhezíva a s objemom 62ml (SCWG glycerol). Teplotný profil v reaktore bol meraný pomocou termočlánku, každý centimeter pozdĺž reaktora. Z materiálovej bilancie uhlíka v kvapalnej fáze bola stanovená účinnosť „splynenia“ uhlíka, definovaná ako podiel látkového množstva uhlíka v plynnej fáze k látkovému množstvu uhlíka v surovine. Následne sa vypočítali výťažky jednotlivých plynov na jednotkové látkové množstvo alkoholu.

## Výsledky a diskusia:

Pre splyňovanie všetkých štyroch alkoholov boli navrhnuté mechanizmy splyňovania, zahŕňajúce pyrolyznu, reformingové reakcie alkoholov a medziproduktov splyňovania. Medziprodukty, ktoré boli zahrnuté v mechanizmoch, boli nasledovné: acetaldehyd v prípade splyňovania etanolu a

glycerolu, acetón v prípade splyňovania izopropanolu. Tiež sa uvažovalo s reakciami medzi vyprodukovanými plynými produktami, ako water gas shift reakcia (WGS) a metanizačné reakcie. Z hľadiska kinetiky prebiehajúcich reakcií sa uvažovalo, že poriadok reakcie je rovný jednej vzhľadom ku každému reaktantu vystupujúcemu v reakcii a že závislosť rýchlostnej konštanty od teploty možno vyjadriť Arrheniovou rovnicou. Z experimentálnych dát sa optimalizáciou získali parametre Arrheniovej rovnice pre jednotlivé reakcie a následne sa vykonala analýza reakčných rýchlostí pre jednotlivé alkoholy pri rôznych reakčných podmienkach.

Všetky vytvorené kinetické modely dokážu predikovať s relatívne dobrou presnosťou výťažky produktov pri vstupných koncentráciách alkoholov do 20 hm.% pri rôznych teplotách. V prípade vyšších koncentrácií alkoholov sú odchýlky hlavne vo výťažkoch pre metán, etán a oxid uhoľnatý, ktoré modely pri vyšších koncentráciách alkoholov podhodnocujú.

Hlavným zdrojom vodíka sú dehydrogenačné reakcie alkoholov a WGS reakcia. Z analýzy reakčných rýchlostí tiež vyplýva, že reakcie metanizácie neprebiehajú takmer vôbec. Pri podmienkach experimentov je rovnováha týchto reakcií posunutá výrazne na stranu reaktantov, tj. v smere reformingu metánu. V prípade prvých troch alkoholov (metanol-izopropanol), je pomer vyprodukovaného metánu k oxidom uhlíka blízky 0, 1 resp. 2, čo plne korešponduje s faktom, že takmer jediným zdrojom metánu sú pyrolýzne reakcie alkoholov a karbonylových medziproduktov.

Čo sa týka splyňovania metanolu, etanolu a izopropanolu, vzhľadom k použitiu rovnakého reaktora s naneseným adhezívom, vyšli pre všetky tri prípady veľmi podobné hodnoty parametrov Arrheniovej rovnice pre WGS reakciu, ktoré boli následne zoptimalizované na spoločnú hodnotu. V prípade splyňovania glycerolu boli získané parametre pre WGS reakciu odlišné, s aktivačnou energiou skoro dvakrát menšou, čo je spôsobené katalytickým vplyvom oxidov železa vzniknutých na stenách reaktora.

#### **Záver:**

Pre splyňovanie metanolu, etanolu, izopropanolu a glycerolu boli vytvorené štyri, koncepcne podobné kinetické modely, zahŕňajúce kinetiku tvorby všetkých významne zastúpených produktov v plynnej fáze a v kvapalnej fáze. Všetky modely umožňujú s relatívne dobrou koreláciou predpovedať výťažky produktov pri rôznych koncentráciách vstupnej suroviny a teplote. Avšak, netreba zabúdať, že na priebeh WGS reakcie, ale aj reakcií dehydrogenácie alkoholov, má výrazný vplyv katalýza oxidmi železa, vytvorenými pri podmienkach superkritickej vody in-situ z materiálu steny reaktora, čo v praxi môže byť prekážka pri aplikácii vytvorených kinetických modelov. Vzhľadom ku komplikovanejšiemu mechanizmu katalýzy vzniknutými oxidmi železa a neznalosti štruktúry vytvorených oxidov železa, v modeloch nie je kvantifikovaný ich vplyv.

#### **Literatúra**

1. Chakinala AG, Kumar S, Kruse A, Kersten SRA, van Swaaij WPM, Brilman DWF. Supercritical water gasification of organic acids and alcohols: the effect of chain length. *J. of Supercritical Fluids* **2013**; 74: 8–21.
2. Resende FLP and Savage PE. Kinetic model for noncatalytic supercritical water gasification of cellulose and lignin. *AIChE Journal* **2010**; 56(9): 2412-20.
3. Guo S, GuoL, Yin J, Jin H. Supercritical Water gasification of glycerol: intermediates and kinetics. *J.Supercrit.Fluids* **2013**;78:95–102.
4. Markočič E, Kramberger B, van Bennekom JG, Heeres HJ, Vos J, Knez Ž. Glycerol reforming in supercritical water, a short review. *Renew. Sust. Energ. Rev.* **2013**;23: 40-48.
5. Byron Smith RJ, Loganathan M, Shantha MS. A review of the water gas shift reaction kinetics. *International Journal of Chemical Reaction Engineering* **2010**;8: 1-32.

## VIZUALIZÁCIA A ANALÝZA TEPLOTNÉHO PROFILU PRIEMYSELNÉHO REAKTORA

Matej Bartoš

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

mbartos94@gmail.com

### Úvod

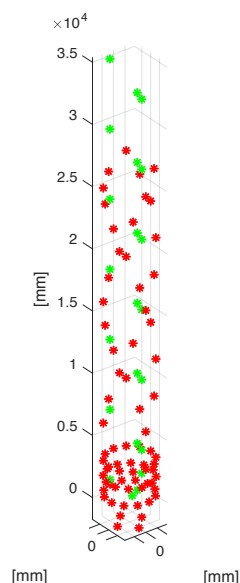
Predmetom tohto príspevku je analýza teplotného profilu jednotky *Residue Hydrocracking* (RHC) vo firme Slovnaft, a.s. v Bratislave. Zvyšky z atmosférickej aj vákuovej rektifikácie sú náročné na spracovanie, pretože obsahujú najviac nečistôt z celej ropy (asfaltény a kovy, najmä nikel a vanád). Je z nich možné získať cenné produkty využitím vysokej reakčnej teploty, tlaku a nízkeho zdržného času. V minulosti boli vyvinuté mnohé spôsoby, ktoré sa používajú podľa potrieb danej rafinérie. Vo všeobecnosti sú v týchto zariadeniach teploty od 380 do 440 °C a tlaky od 100 do 200 MPa. [1] Cieľom práce je v prostredí softvéru MATLAB vytvoriť mechanizmus schopný zobraziť teplotný profil v sledovanom reaktore.

### Praktická časť – výsledky a diskusia

Prvým krokom bolo vytvorenie štruktúry *Senzor*, ktorá obsahovala informácie o jednotlivých senzorech, konkrétne ID, polomer (vzdialenosť od stredu), výšku a uhol natočenia od severu. Údaj o uhle bol následne spolu s polomerom prepočítaný vlastnou funkciou do karteziánskeho súradnicového systému na  $x$  a  $y$ , výška je súradnica  $z$ . V reaktore sa nachádza 184 senzorov, z toho 140 je v rôznej výške na obvodovej reťazi (ring) a 44 je na zvislých tyčiach vnútri reaktora (internal). Tu je dôležité poznamenať, že na každom mieste sú kvôli bezpečnosti a spoľahlivosti merania termočlánky zdvojené. Výber teploty pre daný senzor sa uskutočnil rôznymi spôsobmi (priemer, minimum, maximum). Poloha článkov v priestore je zobrazená na Obr. 1. Táto štruktúra bola následne rozšírená o údaje o teplote z druhého zdroja vo forme tabuľky v programe MS Excel.

Na získanie súvislého teplotného profilu v rovine, napr. vo vertikálnom priereze reaktorom, potrebujeme poznať teplotu aj tam, kde sa nenachádza žiaden senzor. Ďalším postupom je teda nájdenie vhodnej metódy interpolácie teploty. Ako najjednoduchšia metóda bola použitá metóda najbližšieho suseda. Pre každý z veľkého počtu vygenerovaných bodov v celom objeme reaktora (tzv. sieť) sa nájde najbližší senzor. Tomuto bodu je následne pridelená teplota daného senzora. Z teplotného profilu na Obr. 2 vidno, že prechody medzi teplotami pre tento druh interpolácie sú ostré.

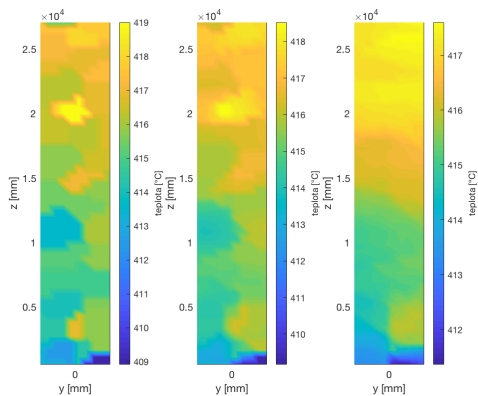
Ďalším spôsobom je zistenie teploty bodu váženým priemerom viacerých najbližších senzorov. Na rozdiel od predchádzajúceho prípadu na výpočet teploty bodu použijeme zadaný počet senzorov. Teplota je určená ako vážený priemer teplôt najbližších senzorov v závislosti od ich



Obr. 1: Sensory v reaktore. Červenou farbou sú znázornené senzory na obvodovej reťazi, zelenou vo vnútri.

vzdialenosti. Na Obr. 3 a 4 je vidno, akým spôsobom ovplyvňuje počet najbližších susedov rozhranie medzi jednotlivými teplotami.

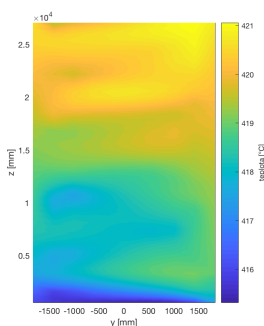
Posledná použitá metóda je funkcia vstavaná v MATLAB-e: *scatteredInterpolant* (Obr. 5, 6 a 7). Obsahuje viacero metód výpočtu. Pri lineárnej metóde aj metóde prirodzeného suseda je priestor rovnomerne rozdelený na tetraédre. Na určenie teploty daného bodu je najprv nájdený tetraéder, do ktorého patrí. Lineárnou metódou je teplota vypočítaná ako vážený priemer teplôt zo senzorov vo vrcholoch tetraédra. Metóda prirodzeného suseda je tiež metódou vážených priemerov, ale má spojitejší priebeh. Teploty bodov mimo konvexného obalu množiny senzorov sú určené lineárnou extrapoláciou. Tá počíta hodnoty podľa poslednej interpolovanej hodnoty a jej gradientu. [2]



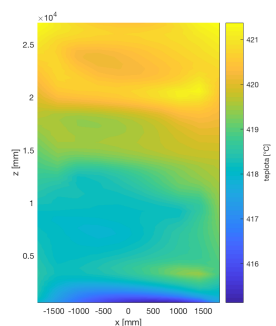
Obr. 2: Metóda najbližšieho suseda.

Obr. 3: Priemer najbližších dvoch susedov.

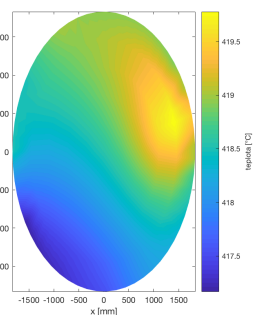
Obr. 4: Priemer najbližších ôsmich susedov.



Obr. 5: Teplotný profil v reaktore (rez v smere osi x)



Obr. 6: Teplotný profil v reaktore (rez v smere osi y)



Obr. 7: Teplotný profil v reaktore (rez v smere osi z)

## Záver

Výsledkom tejto práce sú funkcie v MATLAB-e schopné rôznymi metódami interpolovať a zobrazovať teplotné profily v reaktore RHC. Ich použitie môže poslúžiť pri jeho optimalizácii. V praxi môže taktiež napomôcť odhaliť nesprávne fungujúce termočlánky, operátorom pri riadení reaktora, ako aj identifikácii blížiacich sa nebezpečenstiev. Ako najlepšia metóda interpolácie sa z našich analýz javí metóda prirodzeného suseda. Metóda extrapolácie ešte musí byť podrobená ďalšiemu skúmaniu. Získané vizualizácie teplotného profilu budú použité aj na ďalšiu analýzu reaktora z chemicko-inžinierskeho hľadiska.

## Literatúra:

- [1] Morel, F.; Kressmann, S.; Harlé, V.; Kasztelan, S.; Stud. Surf. Sci. Catal. **1997**, 106, 1-16.
- [2] Interpolating Scattered Data. (n.d.) In *MathWorks Documentation*. Získané 20. októbra 2017, z <https://www.mathworks.com/help>.

## SEPARÁCIA TERAPEUTICKÉHO PROTEÍNU MULTIMODÁLNOU CHROMATOGRAFIOU

Marta Ostrihoňová

*Fakulta chemickej a potravinárskej technológie STU, Radlinského 9, 812 37 Bratislava.*

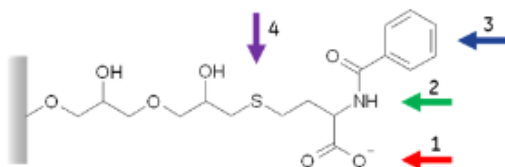
[marta.ostrihonova@gmail.com](mailto:marta.ostrihonova@gmail.com)

Erytropoetín (EPO) je ľudský hormón vznikajúci v obličkách. Podieľa sa na regulácii tvorby červených krviniek, a teda reguluje aj zásobovanie tkanív kyslíkom. Rekombinantný ľudský EPO je komerčne dostupný liek, ktorý sa používa najmä na liečbu chronickej anémie, ale aj ďalších ochorení[1]. V súčasnosti má trh s EPO hodnotu 7,9 mld USD a odhaduje sa nárast do roku 2027 na hodnotu 16,5 mld USD [2].

Purifikácia terapeutických proteínov sa zvyčajne uskutočňuje prostredníctvom chromatografie. Existujú rôzne typy chromatografie: veľkostne vylučovacia, iónovo-výmenná, chromatografia na obrátených fázach, hydrofóbná, afinitná, multimodálna a podobne [3]. Multimodálna chromatografia v sebe spája výhody afinitnej chromatografie a tradičných chromatografických metód. Multimodálne adsorbenty patria medzi nové chromatografické médiá, ktoré boli vyvinuté v prvom rade na purifikáciu protilátok. Ich výhodou je priaznivá cena, vysoká adsorpčná kapacita aj pri vyššej koncentrácii soli v roztoku. Okrem toho poskytujú inú selektivitu ako tradičné chromatografické adsorbenty. Použitím multimodálnej chromatografie sme schopní znížiť počet separačných krokov [4]. Kvôli viacerým výhodám multimodálnej chromatografie sme sa rozhodli v tejto práci prešetriť využitie multimodálneho adsorbenta Capto MMC Impres na purifikáciu iných proteínov ako monoklonálnych protilátok. Rozhodli sme sa navrhnuť jeden separačný krok pri purifikácii EPO zo zakonzentrovaného média pozostávajúci z adsorpcie a následnej desorpcie pri vhodných operačných podmienkach.

V tejto práci bol na separáciu použitý EPO koncentrát obsahujúci ľudský rekombinantný erytropoetín, ktorý nám poskytla Slovenská akadémia vied (SAV). Ľudský rekombinantný erytropoetín (rHuEPO) bol produkovaný v ľudských embryonálnych bunkách obličiek. EPO koncentrát bol pred separáciou upravovaný niekoľkými membránovými procesmi. Najprv mikrofiltráciou, kde bola použitá membrána s priemerom pórov 0,2  $\mu\text{m}$  na odstránenie tuhých nečistôt. Filtrát bol ďalej zakonzentrovaný ultrafiltráciou asi 10 krát a diafiltrovaný na kazete Sartoflow s vylučovacím limitom 10 kDa s cieľom odstránenia nečistôt s nízkou molekulovou hmotnosťou a úpravy pH.

Použitý adsorbent Capto MMC Impres je multimodálne chromatografické médium vyvinuté na čistenie protilátok, ktoré je tvorené z agarózy, čo je polysacharid tvorený galaktózovými a anhydrogalaktózovými jednotkami. Je to adsorbent s veľkosťou častíc 36-44  $\mu\text{m}$ , hustotu ligandu 25-39  $\mu\text{mol/ml}$ , maximálnym pracovným tlakom 0,3 MPa a pracovným rozsahom pH 3-12. Ako je vidno zo štruktúrneho vzorca ligandu na Obr.1, ligand Capto MMC Impres umožňuje viacero interakcií s cieľovými molekulami. Sú to (1) iónové interakcie (slabý katex), (2) vodíkové väzby, (3) hydrofóbne interakcie a (4) tiofilické interakcie [5].



Obr. 1: Multimodálny ligand adsorbenta Capto MMC Impres  
Šípkami sú označené funkčné skupiny poskytujúce (1) iónové interakcie, (2) vodíkové väzby, (3) hydrofóbne interakcie a (4) tiofilické interakcie

V prvej časti experimentov sme skúmali vplyv pH v rozmedzí 5,5 – 7,5 a koncentrácie NaCl v rozmedzí 0 – 300 mM na množstvo adsorbovaného EPO počas vsádzkovej adsorpcie. Najvyššie naadsorbované množstvo celkových proteínov aj EPO sme dosiahli pri pH 5,5, pričom so zvyšujúcou koncentráciou soli sa znižovalo množstvo naviazaných proteínov, ale zároveň zvyšovalo množstvo naviazaného EPO. Z toho dôvodu sme ako najvhodnejší adsorpčný pufoer určili citrát- fosfátový pufoer pH 5,5 a 300 mM NaCl. Následne sme poznatky zo vsádzkových experimentov využili pri nastavení adsorpčných podmienok v experimentoch s chromatografickou kolónou. Pracovali sme so systémom ÄKTA FPLC™ (GE Healthcare) s inštalovanou chromatografickou kolónou Tricorn (100 x 5 mm) naplnenou adsorbentom Capto MMC Impres s objemom náplne 1,2 ml. Pri experimentoch s chromatografickou kolónou sme určovali výtážky celkových bielkovín aj EPO a čistotu získaného EPO pri rôznych elučných podmienkach. Skúmali sme vplyv pH v rozmedzí pH 7 – 9. Zmenou pH na hodnotu 9 bez pridania soli sme dokázali eluovať 75% z celkovo naviazaných proteínov, pričom zmenou pH na hodnotu 8 iba 50% a na hodnotu 7 dokonca iba 23%. Ďalej sa skúmal vplyv NaCl na elučné správanie proteínov. Zmenou iónovej sily pomocou pridania NaCl do adsorpčného pufru bez zmeny pH sme dokázali eluovať približne 40% naviazaných proteínov. V experimentoch s chromatografickou kolónou by sme chceli ďalej pokračovať a zamerať sa na optimalizáciu elučných podmienok z hľadiska gradientu pridávaného eluenta a tiež preskúmať vplyv zdržného času a záťaž kolóny.

#### Použitá literatúra

- [1] Španinger K., Erythropoietin, epoetins and detection. *Pharmaceutics Journal* 60, 2009, 279-285
- [2] Global Erythropoietin Market Forecast 2017-2027. In <https://www.visiongain.com/Global-Erythropoietin-Market-Forecast-2017-2027/Report/1858/>
- [3] Hercegová, A. a kol. Praktikum z analytickej chémie. STU, 2011, ISBN 978-80-227-3555-1
- [4] Holstein, M.A. a kol. Improving selectivity in Multimodal chromatography using controlled pH gradient elution. *Journal Chromatography A* 1233, 2012, 152-155
- [5] Multimodal Chromatography Handbook, GE Healthcare Life Sciences, , 2013, 18-23

#### Pod'akovanie

Práca vznikla s finančnou podporou grantu č.APVV-14-0474 Agentúry na podporu výskumu a vývoja Ministerstva školstva Slovenskej republiky.

# ANALÝZA INTERAKCIÍ PROTEÍNOV S MULTIMODÁLNYM ADSORBENTOM METÓDOU PLÁNOVANÉHO EXPERIMENTU

Eva Marková

*Fakulta chemickej a potravinárskej technológie STU, Radlinského 9, 812 37 Bratislava.*

[markova.evka7@gmail.com](mailto:markova.evka7@gmail.com)

## Úvod

V súčasnosti majú terapeutické proteíny stále zvyšujúci sa podiel na trhu s liečivami. Vzhľadom na to, že sú to látky podávané injekčne priamo do ľudského organizmu, kladú sa vysoké požiadavky na ich čistotu. V súčasnosti najpoužívanejšou metódou čistenia rekombinantných proteínov je chromatografia, pričom na dosiahnutie požadovanej čistoty je nutné zaradiť viac chromatografických krokov za sebou. Jednotlivé chromatografické kroky sa vyberajú tak, aby poskytovali rôzne druhy interakcií medzi chromatografickým médiom a cieľovou molekulou. V poslednom období boli na trh uvedené multimodálne adsorbenty, v ktorých sa súčasne uplatňujú viaceré typy interakcií. Aplikáciou multimodálnej chromatografie v purifikácii proteínov by sa pri vhodne zvolených podmienkach mohol znížiť počet separačných krokov, čím by sa dal celý proces zefektívniť. Je veľmi málo vedeckých publikácií zameraných na využitie multimodálnej chromatografie na separáciu terapeutických proteínov iných než monoklonálne protilátky. Preto sme sa v práci zaoberali štúdiom adsorpčného správania sa proteínov na multimodálnom adsorbente. Jedným z komerčne vyrábaných multimodálnych adsorbentov je Eshmuno HCX. Je to adsorbent špeciálne vytvorený na zacytenie rekombinantných monoklonálnych protilátok pri vysokých koncentráciách solí. Cieľom experimentov bolo zistiť, ktoré interakcie prevládajú medzi multimodálnym adsorbentom Eshmuno HCX a cieľovou molekulou v závislosti od pH a koncentrácie soli.

## Experimentálna časť

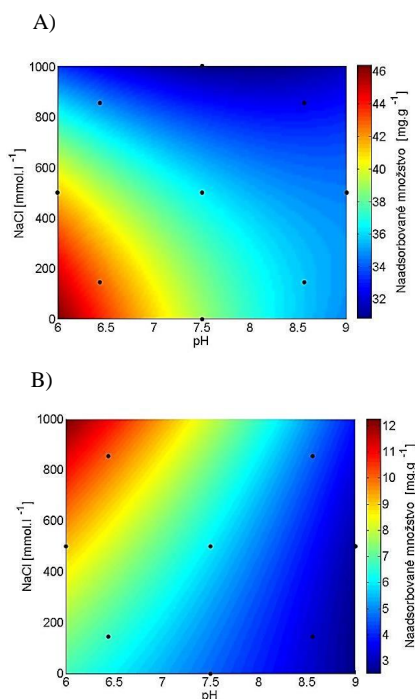
Prvá časť práce bola zameraná na štúdium adsorpcie modelových proteínov  $\alpha$ -laktalbumínu a lyzozýmu. V experimentoch sme sledovali množstvo naadsorbovaného proteínu v závislosti od pH v rozsahu 6-9 a koncentrácie NaCl v rozsahu 0-1000 mmol.l<sup>-1</sup>. Túto časť práce sme realizovali formou centrálneho plánovaného experimentu. Pre každý z proteínov sme vykonali 12 experimentov, z ktorých výsledky sme vyhodnotili pomocou doplnku MS Excel Essential regression. Druhú časť tvorili vsádzkové experimenty s reálnou zmesou proteínov. Zmesou bol koncentrát rekombinantného ľudského erytropoetínu, ktorý sme pripravili membránovými procesmi z postkultivačného média poskytnutého Virologickým ústavom SAV. Sledovali sme vplyv pH v rozsahu 5,5-9 a koncentrácie soli v rozsahu 0-600 mmol.l<sup>-1</sup> na adsorpciu celkových bielkovín.

## Výsledky a diskusia

Základná matica adsorbenta Eshmuno HCX je hydrofilná, tvorená polymérom polyvinyléteru s vrúbľovaným rigidným povrchom. Ligand obsahuje funkčné skupiny, ktoré s proteínmi poskytujú najmä iónové a hydrofóbne interakcie<sup>1</sup>. Modelovými proteínmi boli  $\alpha$ -laktalbumín, ktorého izoelektrický bod je približne 4,5<sup>2</sup>, takže pri hodnotách pH v sledovanom rozsahu má celkový náboj záporný a lyzozým s hodnotou PI v rozsahu 10-11<sup>3</sup> preto mal v celom rozsahu



meraní kladný náboj. Výsledky meraní vyhodnotené pomocou metódy odozvočných plôch (RSM) sú uvedené na Obr.1. Porovnaním hodnôt naadsorbovaných množstiev je zrejmé, že lyzozým sa na skúmaný adsorbent viaže v niekoľko násobne vyššom množstve. Dôvodom je, že lyzozým, ktorý je vo forme katiónu sa viaže na adsorbent na základe iónových interakcií. Čo potvrdzuje aj fakt, že pri nulovej resp. nízkej koncentrácii NaCl a takisto pri nízkych hodnotách pH sa naadsorbovalo najväčšie množstvo proteínu (Obr.1.A) So zvyšujúcou sa koncentráciou soli slabne iónová interakcia, ale zosilňuje sa hydrofóbná, vďaka čomu sa lyzozým aj pri vyššej koncentrácii NaCl adsorboval v dost' veľkom množstve. Alfa-laktalbumín by sa teoreticky nemal viazať na kationmenič, keďže je v danej oblasti pH anión no napriek tomu sa isté množstvo naadsorbovalo. Práve tu predpokladáme, že adsorpcia nastala v dôsledku hydrofóbných, prípadne vodíkových väzieb. Vplyv hydrofóbných interakcií potvrdzuje aj fakt, že so zvyšujúcou sa koncentráciou soli, ktorá zlepšuje hydrofóbné interakcie sa zvyšovalo aj naadsorbované množstvo proteínu (Obr.1.B). Sledovali sme taktiež vplyv pH a koncentrácie NaCl na naadsorbované množstvo celkových proteínov z reálnej zmesi obsahujúcej rekombinantný erytropoetín.



Obr.1 Vplyv pH a koncentrácie NaCl nanaadsorbované množstvo lyzozýmu A) a  $\alpha$ -laktalbumínu B)

### Záver

Na základe vykonaných experimentov sa nám podarilo analyzovať typy interakcií prevládajúce medzi daným proteínom a adsorbentom v závislosti od pH a koncentrácie soli. Získané vedomosti nám môžu pomôcť pri nastavovaní vhodných podmienok separácie erytropoetínu v adsorpčnej aj elučnej fáze tak, aby sme dosiahli čo najväčšiu väzbovú kapacitu erytropoetínu a zároveň selektivitu jeho separácie zo zmesi proteínov. V experimentoch plánujeme pokračovať aj ďalej s cieľom zistiť vplyv skúmaných podmienok priamo na adsorpciu erytropoetínu z reálnej zmesi.

### Pod'akovanie

Práca vznikla s finančnou podporou Agentúry na podporu výskumu a vývoja (projekt APVV-14-0474).

### Literatúra

1. Merck Millipore. *Eshmun*® HCX Media.; 2011.
2. Zittle CA. Solubility transformation of  $\alpha$ -lactalbumin. *Arch Biochem Biophys.* 1956;64(1):144-151. doi:10.1016/0003-9861(56)90250-8.
3. Huopalahti R, López-Fandiño R, Anton M, Schade R, Recio I, Ramos M. *Bioactive Egg Compounds.*; 2007. doi:10.1007/978-3-540-37885-3.





# OPTIMALIZÁCIA PARAMETROV OPERAČNÝCH JEDNOTIEK PRE VÝROBU RUŽOVEJ ARÓMY V HYBRIDNOM SYSTÉME S INTEGROVANÝM SILIKÓNOVÝM MEMBRÁNOVÝM MODULOM

Matej Vavro, Mário Mihal'

*Ústav chemického a environmentálneho inžinierstva, Oddelenie chemického a biochemického inžinierstva, Fakulta chemickej a potravinárskej technológie STU v Bratislave, Radlinského 9, 812 37 Bratislava*

*matej.vavro77@gmail.com*

## Úvod

Práca sa venuje optimalizácií parametrov operačných jednotiek pre výrobu 2-fenyletanolu (2FE) (ružovej arómy) mikrobiálnou biotransformáciou z L-fenylalanínu pomocou kvasiniek *Saccharomyces cerevisiae* prebiehajúcu v hybridnom systéme obsahujúcom airlift reaktore s integrovaným silikónovým membránovým modulom a adsorpčnou kolónou s cieľom dosiahnutia maximálnej produktivity 2FE.

Produkcia 2FE sa v klasickom vsádzkovom reaktore zastaví po dosiahnutí koncentrácie 4 g/L PEA kvôli inhibičným účinkom produktu na rast kvasiniek. Pre zvýšenie produktivity je nutné v priebehu fermentácie kontinuálne odstraňovať 2FE z fermentačného média. Na tento účel je vhodné využiť separačný proces založený na membránovej extrakcii pomocou ponorného silikónového membránového modulu vloženého do airlift reaktora.

Regenerácia rozpúšťadla prúdiaceho v membránovom module je zabezpečená pomocou adsorpcie. Rozpúšťadlo je prečerpávané cez okruh, ktorý je tvorený membránovým modulom a adsorpčnou kolónou až do stavu nasýtenia adsorbenta, čím dokážeme výrazne zvýšiť produktivitu 2FE.

Cieľom práce je navrhnúť také hodnoty parametrov a ich vzájomný pomer pre airlift reaktor (objem), adsorpčnú kolónu (hmotnosť adsorbenta) a membránový modul (styčná plocha), aby sa dosiahla čo najvyššia produktivita 2FE. Získané parametre môžu poslúžiť ako dobrý odhad pre scale-up tohto hybridného systému do priemyselných rozmerov.

## Teoretická časť

Aby sme mohli posúdiť ako vplývajú parametre jednotlivých operačných jednotiek na produktivitu 2FE, bolo potrebné zostaviť matematický model hybridného systému. Nami opisovaný hybridný systém pozostáva z nasledovných jednotiek :

1. airlift reaktor, v ktorom sa produkuje 2FE; 2. silikónový membránový modul, ktorý sa použije pre kontinuálne odstraňovanie 2FE z fermentačného média; 3. adsorpčná kolóna, v ktorej bude prebiehať regenerácia rozpúšťadla v procese neustálenej adsorpcie.

Matematický model biotransformácie L-fenylalanínu na 2FE uvažuje s viacerými metabolickými dráhami v rámci ktorých sa môže utilizovať glukóza ako zdroj energie pre kvasinky [1]. Tento model zahŕňa tzv. Holzbergov lineárny inhibičný model, ktorý uvažuje aj synergický účinok etanolu na inhibíciu rastu a produktivitu kvasiniek, ktorý sa vytvára v priebehu biotransformácie.

Matematický model membránového modulu bol vytvorený na základe predpokladov, že airlift reaktor sa správa ako dokonale miešaný a taktiež sa prijal predpoklad, že segmenty na ktoré sa rozdelil membránový modul v procese diskretizácie sú dokonale miešané a teda tok kvapaliny cez modul je piestový. V matematickom modeli je zakomponovaná hydrodynamika toku kvapaliny v airlift reaktore v závislosti od vzdušnenia reaktora. Prestup látky cez membránu bol opísaný na základe filmovej teórie a teda, že hlavné odpory sú tvorené laminárnymi vrstvami pri stenách membrány a samotnou membránou [2].

Matematický model adsorpčnej kolóny uvažuje tzv. heterogénny model adsorpcie, čo znamená, že v danom priereze kolóny je koncentrácia 2FE rovnaká avšak mení sa s axiálnou súradnicou pozdĺž kolóny a mení sa aj v priereze adsorbenta. Vzhľadom na hydrodynamiku toku v adsorpčnej kolóne sa uvažovalo s odpormi laminárných vrstiev v okolí častíc adsorbenta a aj s vnútročasticovou difúziou [3].

Výsledný matematický model hybridného systému pozostáva z  $NM + 10 + (NK - 1) + (NK - 1) \times (NP - 1)$  diferenciálnych rovníc, kde  $NM$  je počet segmentov membránového modulu,  $NK$  je počet segmentov adsorpčnej kolóny a  $NP$  je počet segmentov častíc, na ktoré sme ich rozdelili v procese diskretizácie.

### Výsledky a diskusia

Výsledkom tejto práce je získanie optimálnych hodnôt parametrov jednotlivých operačných jednotiek s cieľom zefektívniť produktivitu 2FE. V rámci práce sa vykonali simulácie hybridného systému pre rôzne operačné podmienky v programovom prostredí MatLab. Sledoval sa vplyv objemu reaktora, vplyv styčnej plochy membránového modulu a vplyv hmotnosti adsorbenta na produktivitu 2FE.

Uvažovalo sa so zmenou objemu reaktora v rozsahu  $\pm 50\%$ , pretože pri vyšších objemoch by sa muselo uvažovať aj so zmenou geometrie reaktora. To znamená, že pri rovnakej geometrii by sa so zvyšujúcim objemom reaktora menila neúmerne jeho výška.

Napriek tomu, hodnoty parametrov, ktoré sme určili zo simulácií môžu poslúžiť ako dobrý odhad pri zväčšovaní tohto hybridného systému z laboratórnych rozmerov až do priemyselných rozmerov. Na základe získaných optimálnych parametrov v tvare „objem reaktora : plocha membránového modulu : hmotnosť adsorbenta“, sme schopní prepočítať veľkosti zariadení z laboratórneho meradla do priemyselného meradla.

### Záver

V programovom prostredí MatLab sme zostavili jednotlivé matematické modely operačných jednotiek, ktoré boli prepojené do výsledného hybridného systému. Zo simulácií sa určil pomer optimálnych parametrov jednotlivých zariadení, ktorý môže slúžiť ako prvotný odhad pre určenie rozmerov zariadení v priemyselnom meradle. Pre verifikáciu týchto výsledkov by bolo potrebné vykonať experiment na hybridnom systéme vo väčšom meradle aby sa odhalili prípadné odchýlky a nedostatky kvôli prijatým zjednodušeniam pri zostavovaní matematického modelu.

### Literatúra

- [1] Mihaľ, M.; Vereš, R.; Markoš, J.; Štefuca, V. Chem. Eng. and Process. **2012**, 57- 58, 75-85.
- [2] Mihaľ, M.; Gavin, S.P.; Markoš, J. Chem. Pap. **2013**, 67, 1485–1494.
- [3] Červeňanský, I., Matematické modelovanie výroby prírodných aróm, diplomová práca, **2015**, SLOVENSKÁ TECHNICKÁ UNIVERZITA V BRATISLAVE, Fakulta chemickej a potravinárskej technológie.

## ANALÝZA PREVÁDZKOVANIA CIRKULAČNÉHO CENTRA CHLADIACICH VÔD V LETNOM OBDOBÍ

**Bc. Lenka Véghová**

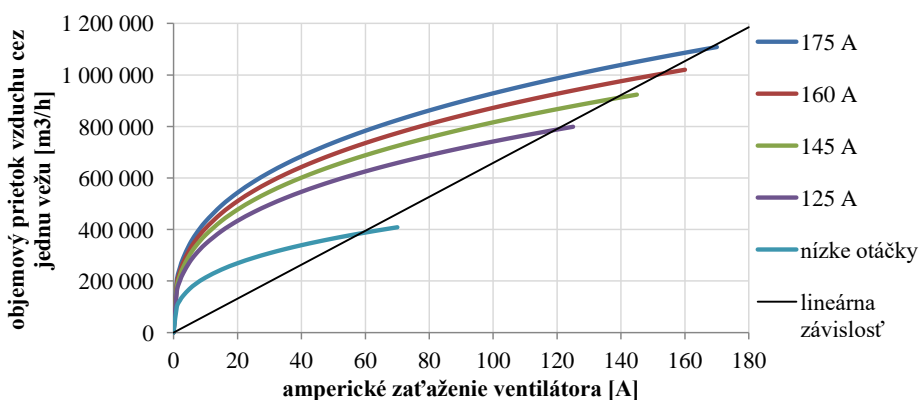
*Slovenská Technická Univerzita v Bratislave  
Fakulta chemickej a potravinárskej technológie  
Radtinského 9, 812 37 Bratislava, Slovenská republika*

*lenka.veghova5@gmail.com*

Táto práca plynule nadväzuje na moju bakalársku prácu [1], ktorej nosnou témou bola analýza prevádzkovania konkrétneho cirkulačného centra chladiacich vôd spoločnosti SLOVNAFT, a.s. v jarnom období. Predpokladali sme, že v lete bude trend jednotlivých veličín popisujúcich chod cirkulačného centra odlišný než na jar, čo sa hneď potvrdilo aplikovaním zostaveného modelu na dáta merané v lete. Preto sme sa rozhodli tento model modifikovať, pričom sme využili nové poznatky získané počas letnej praxe v auguste 2017 priamo na prevádzke. Potrebu modifikovať pôvodný výpočtový model popisujúci chod cirkulačného centra v jarnom období indikovalo občas sa vyskytujúce neprímerane vysoké vypočítané množstvo odparenej vody. [2]

Cirkulačné chladiace okruhy sa používajú na odvedenie prebytočného nízkopotenciálneho tepla z procesných prúdov. Ich kľúčovou časťou sú chladiace veže, ktoré sú prepojené potrubnou sieťou s výmenníkmi tepla, kde dochádza k prestupu prebytočného tepla z procesných prúdov do chladiacej vody. Táto oteplená chladiaca voda sa opäť privádza do chladiacich veží, kde sa obnoví jej chladiaci potenciál vďaka jej čiastočnému odpareniu. [1],[3]

Prvou modifikáciou pôvodného modelu bola úprava výpočtu objemového prietoku vzduchu prúdiaceho cez chladiace veže, keďže pôvodný predpoklad bol značne zjednodušený. Kým v bakalárskej práci sme počítali s lineárnou zmenou objemového prietoku vzduchu od aktuálneho amperického zaťaženia elektromotora konkrétneho ventilátora, teraz sme sa pokúsili zostrojiť závislosť pripomínajúcu štandardné charakteristiky ventilátorov. Znázornené sú na obrázku č. 1.



Obr. č. 1: Ukážka charakteristiky ventilátora pre niekoľko ventilátorov vybraných podľa maximálne dosahovaného amperického zaťaženia

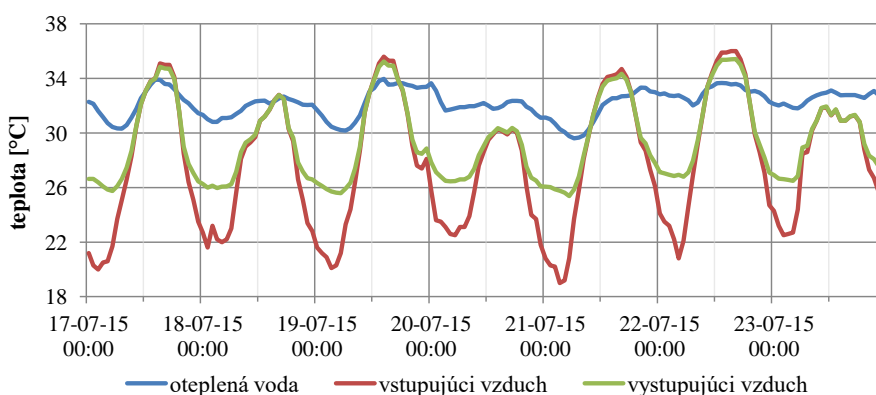
Druhou modifikáciou bola zmena výpočtu parametrov vystupujúceho vzduchu. Kým v bakalárskej práci sme sa pokúsili odhadnúť relatívnu vlhkosť a na základe nej (a ostatných známych parametrov) dopočítať teplotu vystupujúceho vzduchu, teraz sme vytvorili empirický vzťah na výpočet teploty a následne sme dopočítali relatívnu vlhkosť vzduchu. Vychádzali sme zo vzťahu, ktorý sme použili v bakalárskej práci:

$$t_2 = t_1 + (t_{vcv} - t_1) \cdot Z \quad (1)$$

kde  $t_1$  je teplota vstupujúceho vzduchu,  $t_2$  je teplota vystupujúceho vzduchu,  $t_{vcv}$  je teplota vstupujúcej oteplenej vody a  $Z$  je zvolená konštanta z intervalu od 0 do 1. Kým v bakalárskej práci sme  $Z$  chápali ako konštantnú hodnotu pre celé bilancované obdobie, teraz sme  $Z$  určili ako absolútnu hodnotu lineárnej funkcie teploty vstupujúceho vzduchu:

$$Z = |1,55 - 0,05 \cdot t_1| \quad (2)$$

Tento empirický vzťah platí pre interval teplôt vstupujúceho vzduchu od 15 do 40°C. Na obrázku č. 2 je znázornená časová premenlivosť meraných teplôt prúdov privádzanej oteplenej vody a vstupujúceho vzduchu a teploty vystupujúceho vzduchu vypočítanej podľa vzorcov (1) a (2).



Obr. č. 2: Časový priebeh teplotných trendov pre materiálové prúdy privádzanej oteplenej vody, vstupujúceho a vystupujúceho chladiaceho vzduchu pre obdobie 17.-23. júl 2015

### Literatúra

- [1] Véghová, L.: *Materiálové a energetické aspekty prevádzkovania cirkulačných vodných chladiacich okruhov*. Bratislava 2017. ISBN FCHPT-5431-76900.
- [2] MULLER, C. J., CRAIG, I. K.: *Cooling Water System Modelling for Control and Energy Optimisation Purposes*. [online] In: IFAC Proceedings Volumes, Volume 47, Issue 3, 2014. Str. 3973-3978 [cit. 2017.05.05] Dostupné na internete: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S147466701642224X>>
- [3] CASTRO, M. M. et al.: *Minimization of Operational Costs in Cooling Water Systems*. [online] In: Trans IChemE, Vol 78, Part A, March 2000. Str. 192 - 201 [cit. 2017.05.05.] Dostupné na internete: <[http://www.ched.ichemejournals.com/article/S0263-8762\(00\)71882-X/pdf](http://www.ched.ichemejournals.com/article/S0263-8762(00)71882-X/pdf)>

# POROVNANIE ÚČINNOSTI SPLYŇOVANIA ČIERNEHO LÚHU VOČI JEHO SPALOVANIU V REGENERAČNOM KOTLE

Michal Hruška

*Fakulta chemickej a potravinárskej technológie STU, Radlinského 9, 812 37 Bratislava 1*

*michal.pear@gmail.com*

## Úvod

Viac než 70 % produkcie papiera v Európe sa vyrába chemickým (sulfátovým) spôsobom [1]. Dôležitou súčasťou procesu chemickej výroby papiera je regenerácia použitých chemikálií v regeneračných kotloch, známa ako regeneračný cyklus. Regenerácia chemikálií v papierňach má mnoho ekonomických a environmentálnych výhod, ako napríklad recyklácia chemikálií a s tým spojené nižšie náklady na kúpu čerstvých chemikálií, zníženie množstva vypúšťaných odpadov, kombinovaná výroba elektrickej energie a tepla [2].

Pri procese varenia štiepok sa do kotla privádzajú drevné štiepky spolu s bielym lúhom (roztok varných chemikálií  $\text{Na}_2\text{S}$  a  $\text{NaOH}$ ), ktorý rozpúšťa lignín spájajúci celulózové vlákna. Zmes lignínu a varných chemikálií sa oddelí od celulózových vlákien a zahusťuje sa v sérii odpariek na obsah 65 až 85 % sušiny [3]. Táto zahustená zmes sa nazýva čierny lúh. V súčasnosti sa čierny lúh spaľuje v regeneračných kotloch, kde sa z uvoľneného tepla vyrába vysokotlaková para, z ktorej sa expanziou v turbíne vyrába elektrická energia a vzniknutá nízkotlaková a strednotlaková para sa odvádza do podniku.

Splyňovanie čierneho lúhu ako alternatíva ku spaľovaniu je v súčasnosti vo vývoji, pretože ponúka potenciálne výhody jednak z hľadiska výroby elektrickej energie a tepla, ako aj z environmentálneho hľadiska. V súčasnosti je už niekoľko experimentálnych zariadení v prevádzke, pričom sú skúmané vplyvy rôznych faktorov na kvalitu a zloženie vzniknutého syntézneho plynu a na chod daného zariadenia [1,4]. Integrácia splyňovača čierneho lúhu do procesu regenerácie chemikálií je spojená s realizáciou zmien v súvislosti s výrobou elektrickej energie a tepla. Tieto zmeny súvisia hlavne s nakladaním so vzniknutým syntéznym plynom.

Cieľom práce je porovnať množstvo vyrobenej elektrickej energie a tepla a návratnosť kúpy splyňovača oproti regeneračnému kotlu pre spaľovanie syntézneho plynu v spaľovacej turbíne.

## Materiál a metódy

Prvou časťou práce je výpočet materiálových a energetických bilancií pre proces spaľovania čierneho lúhu v modernom regeneračnom kotle. Privádzané množstvo sušiny čierneho lúhu je 1600 t/deň (75% obsah sušiny). Z energie uvoľnenej spálením čierneho lúhu sa vyrobí vysokotlaková para (9,5 MPa, 490 °C), ktorá vstupuje do kondenzačno-odberovej turbíny, kde jej expanziou vzniká para o tlaku 2 MPa a strednotlaková (12 bar) a nízkotlaková (5,5 bar) para. Časť nízkotlakovej pary sa spotrebuje v odplyňovači na odplynenie čerstvej vody a kondenzátu.

Druhá časť práce sa zaoberá splyňovaním čierneho lúhu. Splyňovanie prebieha s kyslíkom pri teplote 950 °C a tlaku 3 MPa. Materiálová bilancia splyňovača bola vypočítaná na základe údajov z literatúry [5] pre rovnaké množstvo a zloženie čierneho lúhu ako v prípade spaľovania. Vzniknutý syntézný plyn prechádza sériou výmenníkov tepla, kde sa postupne ochladí na teplotu 30 °C, aby mohol vstúpiť do absorbéra na odstránenie sírnych zlúčenín. Po odsírení sa syntézný plyn privádza do spaľovacej komory spaľovacej turbíny, kde sa spaľuje so vzduchom pri teplote približne 1300 °C. Po expanzii v turbíne spaliny (500 °C, 100 kPa) vstupujú do spalínového kotla, kde sa vyrába

vysokotlaková para (6 MPa, 440 °C) a nízkotlaková para. Vysokotlaková para vstupuje do kondenzačno-odberovej turbíny, kde sa vyrába požadované množstvo strednotlakovej a nízkotlakovej pary. Čerstvá voda privádzaná do odplyňovača sa odplyňuje parou o tlaku 2 bar.

### Výsledky a diskusia

Tab. 1. Výsledky výpočtov pre proces spaľovania aj splyňovania čierneho lúhu

Proces		Spaľovanie	Splyňovanie
Výroba pary [t/deň]	2 MPa	192	-
	strednotlaková	813	813
	2 barová	-	288
	nízkotlaková	2440	1896
Odplyňovač [t/deň]	Mn. privádzanej čerstvej vody	1013	816
	Spotreba pary	544 (nízkotlaková)	197 (2 bar)
	Odfuk	8	3
Výroba elektrickej energie [MW]	Parná turbína	38,9	7,3
	Spaľovacia turbína	-	58,9
Spotreba elektrickej energie [MW]		1,5	18,4 *
Čistá vyrobená elektrická energia [MW]		37,4	47,8

\* započítaná aj spotreba jednotky na výrobu kyslíka (658 t/deň) [6]

Ako je vidieť, čistá vyrobená elektrická energia pri splyňovaní je o približne 10 MW väčšia ako pri spaľovaní. Pre ceny elektrickej energie v rozmedzí 40 až 100 €/MWh je teda profit približne 3,5 – 9 mil. €. Cena regeneračného kotla spolu s parnou turbínou je približne 112,7 mil. € a cena splyňovača aj s ním súvisiacimi zariadeniami je 191,3 mil. € [7]. Jednoduchá návratnosť kúpy splyňovača čierneho lúhu je teda v rozmedzí 9 až 23 rokov.

### Záver

Na základe prevedených výpočtov je zrejmé, že splyňovanie čierneho lúhu je efektívnejšie z hľadiska výroby elektrickej energie, než jeho spaľovanie v regeneračnom kotle. Avšak pre návratnosť kúpy splyňovača približne 10 rokov a viac je táto investícia ekonomicky neatraktívna a teda by sa pre danú investíciu pravdepodobne nerozhodli.

Ďalšími možnosťami využitia syntézneho plynu, ako napríklad jeho použitie na výrobu vodíka alebo biopalív by sa mohol zvýšiť zisk, čím by sa znížila návratnosť investície.

### Literatúra

- [1] Naqvi, M.; Yan, P.; Dahlquist, E. Black liquor gasification integrated in pulp and paper mills: A critical review, *Bioresour. Technol.* **2010**, 101, 8001-8015.
- [2] Bajpai, P.; *Pulp and Paper Industry: Chemical Recovery*, Elsevier, Amsterdam, 2016.
- [3] Gullicksen, J.; Paulapuro, H.; *Papermaking Science and Technology Book 6B*, Fapet Oy, Helsinki, 1999.
- [4] Carlsson, P.; Wiinikka, H.; Marklund, M.; Experimental investigation of an industrial scale black liquor gasifier 1 – The effect of reactor operation parameters on product gas composition, *Fuel* **2010**, 89, 4025-4035.
- [5] Berglin, N.; Berntsson, T.; CHP in the pulp industry using black liquor gasification: thermodynamic analysis, *Appl. Therm. Eng.* **1998**, 18, 947-961.
- [6] Alsultanny, Y.; Alshammari, N.; Oxygen Specific Power Consumption Comparison for Air Separation Units, *Eng. J.* **2014**, 18, 67-80.
- [7] Larson, E.; *A Cost-Benefit Assessment of Biomass Gasification Power Plant Generation in the Pulp and Paper Industry*, Final Report, Princeton University, 2003.

## TEPELNÁ AKTIVACE UHLÍKOVÉ ELEKTRODY PRO VANADOVOU REDOXNÍ PRŮTOČNOU BATERII

J. Mrlík<sup>1</sup>, P. Mazúr<sup>2</sup>, J. Vrána<sup>1</sup>, J. Povedič<sup>2</sup>, J. Dundálek<sup>1</sup>, J. Kosek<sup>1</sup>

<sup>1</sup>VŠCHT Praha, Ústav chemického inženýrství, Technická 5, 166 28 Praha

<sup>2</sup>ZČU Plzeň, Nové technologie – výzkumné centrum, Univerzitní 8, 306 14 Plzeň

*mrlikj@vscht.cz*

### Úvod

Růst podílu obnovitelných zdrojů v produkci elektrické energie vyžaduje jejich stabilizaci. Jednou z možností je vyrovnávání mezi produkcí a spotřebou energie pomocí vanadové redoxní průtočné baterie. Výhodou průtočného uspořádání baterie je možnost nezávislé volby výkonu a kapacity baterie. Elektrolyty s ionty vanadu uložené v externích nádržích jsou čerpány skrz bateriový svazek, kde dochází k přeměně energie.

K vlastním reakcím dochází na inertních elektrodách z uhlíkové plsti, která je pro tento účel vhodná díky své elektrické vodivosti, chemické a elektrochemické odolnosti, stejně jako cenové dostupnosti. Elektrokatalytickou aktivitu plsti je možné vylepšit mnoha způsoby. Běžně používaným způsobem je tepelná úprava, avšak její optimální podmínky se mohou pro každý typ plsti lišit.

Tento příspěvek se zabývá studiem tepelné aktivace dvou morfologicky odlišných uhlíkových plstí pro použití v baterii a studiem střednědobé životnosti optimálně upravené plsti při cyklickém zatěžování laboratorního monočlánku baterie.

Optimální podmínky úpravy pro oba typy plstí byly nalezeny pomocí elektrochemické charakterizace v tříelektrodovém uspořádání a monočlánekových testů, a to jak pro kladnou, tak pro zápornou elektrodu baterie. Tepelná úprava záporné elektrody vedla k významnému snížení aktivační polarizace díky elektrokatalytickému působení kyslíkových skupin, což umožnilo dosáhnout vysoké účinnosti cyklu (80 % při 100 mA/cm<sup>2</sup>). Oproti tomu, chování kladné elektrody se úpravou příliš nezměnilo. Střednědobý test životnosti odhalil, že při cyklickém zatěžování baterie dochází ke zhoršení elektrokatalytických vlastností záporné elektrody, což připisujeme redukcí kyslíkových skupin.

### Poděkování

Tato práce byla podpořena Ministerstvem školství, mládeže a tělovýchovy v rámci projektu CENTEM+ (LO1402) a specifického univerzitního výzkumného grantu (MSMT no. 20/2017).



# Mikrobiologické aspekty v potravinářstve

## VPLYV FAKTOROV PROSTREDIA NA PRODUKCIU STAFYLOKOKOVÉHO ENTEROTOXÍNU D

Lucia Vrábová, Alžbeta Medved'ová

*Oddelenie výživy a hodnotenia kvality potravín, Ústav potravinárstva a výživy, Fakulta chemickej  
a potravinárskej technológie, STU Bratislava*

*xvraboval@is.stuba.sk*

### Úvod

Výskyt ochorení mikrobiálneho pôvodu prenášaných potravinami predstavuje v populácii závažný zdravotný problém. Baktérie sú pôvodcovia až približne dvoch tretín alimentárnych ochorení, a preto je dôležité počas výroby a spracovania potravín zabezpečiť podmienky, ktoré zabránia ich rastu, rozmnožovaniu a prežívaniu. *Staphylococcus aureus* je potenciálny patogénny mikroorganizmus, ktorý je taktiež častou príčinou vzniku alimentárnych ochorení vďaka produkcii termorezistentných enterotoxínov (SE) a enterotoxínom podobných zlúčenín (SEL), ktorých v súčasnosti rozpoznávame až 23 a sú im pridelené písmená abecedy (SEA, SEB, ....SEIX) [1,2]. Vyskytuje sa prevažne na pokožke, v nosohltane, vo výkaloch ľudí a zvierat, druhotne sa môže vyskytovať v potravinách s podmienkami pre jeho rast [3]. SE spôsobujú akútne ochorenie - stafylokokovú enterotoxikózu, ktorá sa objavuje zvyčajne 2 - 4 hodín po konzumácii kontaminovanej potraviny a prejavuje sa brušnými kŕčmi, nevoľnosťou, zvracaním a hnačkami. SE sú nízkomolekulové vo vode rozpustné proteíny, ktoré sú charakteristické ich vysokou stabilitou, termorezistenciou, odolnosťou voči nízkej hodnote pH a väčšine proteolytických enzýmov [4].

Cieľom práce bolo sledovať produkciu stafylokokového enterotoxínu D izolátom *S. aureus* 14733 v závislosti od faktorov prostredia. Sledoval sa vplyv teploty, pH prostredia, aktivity vody a ich vzájomného pôsobenia v modelovom prostredí GTK bujónu.

### Materiál a metódy

Vplyv teploty (15 °C a 37 °C), aktivity vody ( $a_w$  1,0 – 0,89) a pH (6,0 až 4,0) a ich vzájomných kombinácií na produkciu stafylokokového enterotoxínu D bol sledovaný stanovením počtov *S. aureus* 14733 pomocou zriedovacej kultivačnej metódy v modelovom živnom médiu, GTK bujónu. Detekcia stafylokokového enterotoxínu D bola uskutočnená prostredníctvom imunologickej ELISA metódy pomocou miniVIDAS systému.

### Výsledky a diskusia

Zo získaných výsledkov vyplýva, že pri oboch inkubačných teplotách sa postupným znižovaním hodnoty  $a_w$  postupne predlžovala dĺžka lag fázy izolátu a zároveň sa spomaľovala rýchlosť rastu. Okrem hodnoty  $a_w$  0,910 pri teplote 15 °C a  $a_w$  0,890 pri teplote 37 °C, kedy izolát postupne odumieral, dosahoval v stacionárnej fáze počty vyššie ako 8 log poriadkov. Podobný trend v dosahovaní maximálnych počtov bol zaznamenaný aj pri znižovaní hodnoty pH (pri hodnotách pH 4,5 a vyšších dosahoval počty v stacionárnej fáze vyššie ako 8 log, znížením pH na 4,0 už dochádzalo k odumieraniu izolátu) a tiež pri vzájomnom pôsobení pH a klesajúcej hodnoty  $a_w$ . Z hľadiska produkcie enterotoxínu D možno konštatovať, že izolát 14733 bol schopný produkovať tento metabolit aj pri menej vyhovujúcich rastových podmienkach a pri koncentráciách produkčného izolátu dokonca nižších ako 6 log poriadkov, všeobecne uvádzaných ako minimálna produkčná koncentrácia. Produkciu SED sme pri 15 °C detegovali pri hodnote  $a_w$  0,95 po 210 h, pri denzite *S. aureus* 4,23 log KTJ/ml. Počas sledovania vzájomného pôsobenia  $a_w$  a hodnoty pH prostredia bola produkcia SED zaznamenaná pri hodnote pH 5,5 a  $a_w$  0,99, po 96 h kultivácie pri denzite 6,40 log KTJ/ml, zatiaľ čo pri hodnote pH 6,0 a  $a_w$  0,97 produkoval *S. aureus* 14733 SED

taktiež po 96 h, ale denzita *S. aureus* dosahovala nižšiu hodnotu, a to 5,77 log KTJ/ml. Pri teplote 37 °C sme prítomnosť SED zaznamenali pri pH 5,5 už po 4 h inkubácie, kedy počet buniek bol na úrovni 4,15 log KTJ/ml a dokonca aj pri pH 4,5 po 29 h inkubácie, kedy produkčný izolát dosahoval počty na úrovni 5,10 log KTJ/ml.

#### **Záver**

Na základe získaných výsledkov možno konštatovať, že izolát *S. aureus* 14733 je pri teplote 15 °C schopný rásť do hodnoty  $a_v$  0,91 a pri teplote 37 °C do hodnoty  $a_v$  0,89. Zároveň ho možno považovať za silného producenta SED. Produkcia enterotoxínu nebola inhibovaná teplotou,  $a_v$ , pH a ich vzájomnými kombináciami a k produkcii SED dochádzalo aj pri koncentráciách nižších ako 6 log poriadkov. Z hľadiska minimalizovania rizika vzniku stafylokokových enterotoxikóz je preto potrebné zabezpečiť rýchly pokles hodnoty pH na hodnoty nižšie ako pH 5,0 a zároveň je nutné dodržiavať zásady správnej výrobnnej a hygienickej praxe počas výroby potravín.

#### **PodĎakovanie**

Práca bola podporená grantom APVV-15-0006.

#### **Literatúra**

- [1] Hu, D. L., Nakane, A. J. *Pharma*. **2014**, 722, 95-107.
- [2] Ono, H. K., Omoe, K., Imanishi, Y., Hu, D. I., Kato, H., Saito, N., Nakane, A., Uchiyama, T., Shinagawa, K. *Infect. Immun.* **2008**, 76, 4999-5005.
- [3] Görner, F., Valík, E. *Aplikovaná mikrobiológia požívatin*. 1. vyd. Bratislava: Malé centrum, **2004**. 528 s. ISBN 80-967064-9-7.
- [4] Medved'ová, A., Valík, E. *Staphylococcus aureus: characterisation and quantitative growth description in milk and artisanal raw milk cheese production*. In Eissa, A. A. *Structure and Function of Food Engineering*. 1st ed. Rijeka: InTech, **2012**, 71-102. ISBN 978-953-51-0695-1.

## REZISTENCIA KOLIFORMOV A ENTEROKOKOV VOČI ANTIBIOTIKÁM V HRUBOM ČREVE ČLOVEKA

Matejová M., Lépešová K., Birošová L.

Ústav potravinárstva a výživy, FCHPT STU v Bratislave

[matejovamiska@gmail.com](mailto:matejovamiska@gmail.com)

### Úvod

Črevná mikrobiota pozostáva z obrovskej komunity mikroorganizmov, ktoré ovplyvňujú zdravotný stav človeka. Gastrointestinálny trakt osídľujú aj baktérie, ktoré sú schopné adaptovať sa na nepriaznivé vplyvy prostredia. Z tohto hľadiska zohráva dôležitú úlohu bakteriálna rezistencia voči antibiotikám, ktorá v súčasnosti predstavuje významný problém. Je dôležité poznamenať, že aj zdraví jedinci sú nositeľmi baktérií rezistentných voči antibiotikám. Cieľom práce bol monitoring a identifikácia koliformných baktérií a enterokokov zo stolice zdravých ľudí. Následne sme vybrané izoláty charakterizovali z hľadiska mnoholiekovej rezistencie, tvorby biofilmu a efluxných púmp.

### Experimentálna časť

Vzorky stolice pochádzali od šesťdesiatich zdravých probandov vo veku 20-60 rokov, ktorí boli rozdelení na základe stravy (vegetariáni a nevegetariáni). Kvantifikáciu počtu rezistentných baktérií sme uskutočnili po kultivácii na selektívnych diagnostických médiách s prídavkom antibiotík. Vybrané kmeňové sme identifikovali pomocou hmotnostného spektrometra – MALDI-TOF. Citlivosť týchto kmeňov na vybrané antibiotiká sme sledovali kvapkovou metódou na Mueller-Hinton agarizovanom médiu. Schopnosť tvorby biofilmu sme stanovili spektrofotometricky pomocou kryštálovej violete. Na médiu Mueller-Hinton s prídavkom EtOH sme určili tvorbu efluxných púmp pomocou UV.

### Výsledky a diskusia

Zo 60 vzoriek sme 38 sme zachytili rezistentné koliformy a v 52 vzorkách rezistentné enterokoky. Najvyššiu prevalenciu koliformov sme zaznamenali v prípade ampicilínu. V prípade koliformov sme izolovali 40 kmeňov ktoré boli identifikované ako *Escherichia coli*, *E. albertii* a *Enterobacter cloacae*. V prípade 25 izolátov enterokokov sme identifikovali *E. faecium*, *E. faecium*, *E. gallinarum*, *E. casseliflavus* a *E. durans*. Mnoholiekovú rezistenciu vykazovalo 72,5 % izolátov koliformných baktérií a 10 % enterokokov. Väčšina rezistentov patrila medzi stredných a silných producentov biofilmu. Takmer 50 % izolátov vykazovalo nadprodukciiu efluxných púmp.

### **Záver**

Výsledky poukazujú na fakt, že v tele zdravých jedincov sa nachádzajú bakteriálne kmene rezistentné voči antibiotikám. K tvorbe rezistentných kmeňov napomáhajú aj ľudia častým a mnohokrát nezodpovedným užívaním antibiotík.

### **PodĎakovanie**

Autori ďakujú Vedeckej grantovej agentúre VEGA (1/0096/17) a Výskumnej agentúre SR (ITMS 2623012006) a Agentúrou na podporu výskumu a vývoja na základe Zmluvy č. APVV 16-0171.

### **Literatúra**

- [1] Cox, G. – Gerard, D.W.2013. Intrinsic antibiotic resistance: mechanisms, origins, challenges and solutions. *International Journal of Medical Microbiology*, p. 289-291, v.303, 2013, doi:10.1016/j.ijmm.2013.02.009
- [2] Francino, M.P.2016. Antibiotics and the Human Gut Microbiome: Dysbioses and Accumulation of Resistances. *Frontiers in Microbiology*, 12 January 2016, doi:10.3389/fmicb.2015.01543
- [3] Taniguchi, L. a kol.. 2009. Proposal of a low-cost protocol for colorimetric semi-quantification of secretory phospholipase by *Candida albicans* grown in planktonic and biofilm phases. *Journal of Microbiological Methods*, 2009, 78 s.171-174.

## VPLYV FAKTOROV PROSTREDIA NA PRODUKCIU BIOFILMU DRUHOM *S. AUREUS*

Ivana Jurinová, Alžbeta Medved'ová

*Oddelenie výživy a hodnotenia kvality potravín, Ústav potravinárstva a výživy, Fakulta chemickej  
a potravinárskej technológie, STU Bratislava*

*xjurinova@is.stuba.sk*

### Úvod

Pri problematike kontaminácie potraviny z povrchov výrobných zariadení zohráva dôležitú úlohu schopnosť mikroorganizmov priľnúť na povrch výrobných zariadení. Na povrchoch, ktoré prichádzajú do styku s požívatinami, baktérie v prirodzených podmienkach často nežijú iba jednotlivito, ale môžu žiť v spoločenstvách, a to v podobe biofilmov. Biofilm je zhluk mikroorganizmov a extracelulárneho biopolyméru v tenkej vrstve prichytený k povrchu pevného materiálu. Bunky mikrobiálnych kolónií agregujú s polysacharidovou, alebo proteínovou hmotou, ktorú samy produkujú. Tá je popretkávaná rozsiahlou sieťou mikrokanálikov, ktoré zabezpečujú prúdenie vody, plynov, distribúciu živín a vylučovanie metabolitov (Lawrence a kol., 1991). Mikroorganizmy rastúce v biofilme vykazujú vyšší stupeň rezistencie voči antimikrobiálnym látkam a rôznym stresovým faktorom (Stewart a Costerton., 2001). K mikroorganizmom tvoriacim biofilmy patrí aj *S. aureus*, ktorý dokáže produkciou biofilmov na povrchoch z nerezovej ocele v pasterizačnom zariadení kontaminovať mlieko až na denzitu  $10^6$  KTJ/ml. K ďalším prípadom patrí aj intoxikácia pasterizovaným mliekom, ktoré obsahovalo termorezistentné enterotoxíny, ktoré boli dôsledkom množenia *S. aureus* v potrubi, ktoré nebolo dostatočne sanitálne ošetrované.

Cieľom práce bolo sledovať schopnosť izolátov *S. aureus* 2064 a 14733 produkovať biofilmy v závislosti od rôznych faktorov prostredia.

### Materiál a metódy

Schopnosť tvorby biofilmu bola sledovaná u 21 izolátov *S. aureus* pomocou stanovenia počtov v mikrotitračných platničkách modifikovanou metódou stanovenie biofilmu pomocou farbenia kryštálovou violetou. Následne bol sledovaný vplyv pH (od 4,0 – 6,5) a  $a_w$  (od 0,84 – 1,0) na schopnosť tvorby biofilmu izolátov *S. aureus* 14733 a *S. aureus* 2064 pomocou zried'ovacej kultivačnej metódy na dvoch typoch nerezových platničiek.

### Výsledky a diskusia

Z 21 sledovaných izolátov, 7 možno považovať za veľmi silných producentov biofilmu, keďže 99 % buniek bolo zachytených v biofilme. Len jeden izolát netvoril biofilm vôbec. Z týchto 21 izolátov boli následne vybrané dva, jeden ako silný producent biofilmu (*S. aureus* 14733) a jeden ako stredný producent (*S. aureus* 2064). U týchto bol sledovaný vplyv aktivity vody (od 0,84 – 1,0), pH (od 4,0 – 6,5) a ich kombinácií (pH 6,0; 5,5 a 5,0 a  $a_w$  0,99 a 0,97) na schopnosť tvorby biofilmu pri teplote 37 °C v modelovom prostredí GTK bujónu. Schopnosť tvorby biofilmu bola sledovaná na dvoch typoch nerezových platničiek. Na základe získaných výsledkov možno konštatovať, že znižovanie hodnoty pH z hodnoty 6,5 na hodnotu 4,0 nemalo významný inhibičný vplyv na mieru schopnosti izolátov tvoriť biofilm. Vo všetkých prípadoch 60 až 99 % buniek bolo zachytených v biofilme, bez závislosti od aktuálnej hodnoty pH živného média. Na druhej strane, postupné znižovanie hodnoty aktivity vody z 1,0 na 0,84 viedlo primárne k inhibícii rastu oboch izolátov. Okrem toho, izolát 2064 v rozmedzí hodnôt  $a_w$  1,0 až 0,958 rástol predovšetkým vo forme biofilmu (80-93 % buniek), avšak pri hodnotách  $a_w$  0,934 a 0,913 len 30-50 % buniek bolo zachytených do biofilmu. Na druhej strane, schopnosť izolátu 14733 tvoriť biofilm sa zvyšovala s klesajúcou

hodnotou aktivity vody z takmer 60 % pri  $a_v$  1,0 až na takmer 95 % pri  $a_v$  0,896. Pri kombinácii oboch faktorov prostredia na tvorbu biofilmu vytvárali rástlo pri pH 6,0 a  $a_v$  0,991 vo forme biofilmu 53 % buniek izolátu 2064 a 56 % buniek izolátu 14733. Pri kombináciách pH 6,0 a  $a_v$  0,968 a pri pH 5,0 a  $a_v$  0,986 rástlo vo forme biofilmu viac ako 80 % buniek oboch izolátov. Zaujímavé však bolo, že ak sa pri pH 5,5 znížila prídavkom soli hodnota aktivity vody na hodnotu  $a_v$  0,968, tak sa schopnosť izolátu 14733 tvoriť biofilm výrazne znížila (v biofilme rástlo len 36 % buniek), v porovnaní s izolátom 2064, ktorý stále takmer 90 % buniek mal zachytených na povrch nerezových platničiek.

#### **Záver**

Pri znižovaní možnosti kontaminácie potravín z plôch technologických zariadení počas ich výroby je nutné dodržiavať zásady správnej výrobnjej a hygienickej praxe, nakoľko ani nepriaznivé vonkajšie podmienky nie sú schopné účinne eliminovať schopnosť potenciálne patogénneho druhu *S. aureus* agregovať a vytvárať biofilm, ktorý následne môže slúžiť ako zdroj kontaminácie surovín.

#### **PodĎakovanie**

Práca bola podporená grantom APVV-15-0006.

#### **Literatúra**

- [1] Lawrence, J.R., Korber, D.R., Hoyle, B.D., Costerton, J.W., Caldwell, D. Optical sectioning of microbial biofilms, *J Bacteriol*, **1991**, 20 -173.
- [2] Stewart, P.S., Costerton, J.W. Antibiotic resistance of bacteria in biofilms, *The Lancet* **2001**, 358, 35-138.

# CHARAKTERIZACE A VÝSKYT TECHNOLOGICKY NEŽÁDOUCÍCH BAKTERIÍ RODU *GLUCONACETOBACTER* V NEALKOHOLICKÝCH NÁPOJÍCH

Loupancová K., Kyznar J., Šviráková E.

*Ústav konzervace potravin, Fakulta potravinářské a biochemické technologie, Vysoká škola chemicko-technologická v Praze, Technická 5, Praha 166 28, Česká republika*

*loupanck@vscht.cz*

## Úvod

Výskyt bakterií rodu *Gluconacetobacter* je v potravinářském průmyslu spojován především s kontaminací nealkoholických nápojů. Mikrobiální kontaminace se u nich projevuje různými senzoricými a texturními vadami, včetně tvorby povrchových biofilmů. Nápoje kontaminované těmito bakteriemi mají především sníženou jakost. Například jsou zakalené, dochází u nich k tvorbě sedimentu nebo mohou mít octový zápach, který je způsoben metabolickou produkcí kyseliny octové. Vzhledem k tomu, že u bakterií *Gluconacetobacter* spp. nebyl doposud prokázán patogenní účinek na lidi ani zvířata, považují se pouze za technologicky rizikové (Bartowsky a Henschke, 2008; Ashtavinayak a Hill, 2016).

Cílem této práce bylo teoreticky prostudovat poznatky z oblastí taxonomie, morfologie, patogenity a virulence, tolerance k faktorům vnějšího prostředí, rezistenci k antibiotikům, růstové charakteristiky, identifikace, výskytu a eliminace bakterií rodu *Gluconacetobacter* a doplnit je o základní experimenty z oblasti klasické mikrobiologie.

## Experimentální část

Za účelem základní experimentální charakterizace bakterií rodu *Gluconacetobacter* byly testovány tři sbírkové kmeny: *Gluconacetobacter hansenii* CCM 1808, *Gluconacetobacter liquefaciens* CCM 3621 a *Gluconacetobacter xylinus* CCM 3611<sup>T</sup>. K charakterizaci byla použita metoda optické mikroskopie, metoda optické denzitometrie a plotnová metoda.

## Výsledky a diskuse

Na základě makroskopického pozorování bylo zjištěno, že kmeny *Gluconacetobacter* spp. tvořily na Sabouraudově agaru se 4 % glukosy drobné, kulaté kolonie o průměru 0,5–1,0 mm, s pravidelnými ohraničenými okraji, světle béžové barvy, vykazující specifický sladkokyselý zápach. Z výsledků mikroskopického pozorování kmenů vyplynulo, že kmeny byly tvořeny gramnegativními, nesporulujícími, krátkými tyčinkami o průměrné šířce 0,5–1,5  $\mu\text{m}$  a průměrné délce 1,5–4,0  $\mu\text{m}$ . Díky tolerančním testům bylo zjištěno, že žádný z testovaných kmenů nerostl ani se nerozmnožoval během prvních 21 dnů kultivace v Sabouraudově bujónu se 4 % glukosy o pH 2,0. Nejvýraznější růst vykazovaly kmeny kultivované v Sabouraudově bujónu se 4 % glukosy v rozmezí pH 4,0–5,6 při teplotě 30 °C. Dále bylo zjištěno, že kmeny *Gluconacetobacter hansenii* CCM 1808 a *Gluconacetobacter xylinus* CCM 3611<sup>T</sup> produkovaly v Sabouraudově bujónu se 4 % glukosy, při teplotách 20, 25 i 30 °C během 72h aerobních kultivací, bakteriální celulosu ve formě gelovitých útvarů.



### **Závěr**

Získané výsledky práce mohou být aplikovány do potravinářské průmyslové i laboratorní praxe s cílem eliminace bakterií *Gluconacetobacter* spp. ve směru k zajišťování zdravotní bezpečnosti a jakosti potravinářských výrobků. Poznatky o produkci bakteriální celulósy u druhů *Gluconacetobacter hansenii* a *Gluconacetobacter xylinus* mohou být v potravinářství také využity, a to zejména z důvodu jejího použití jako aditivní látky.

### **Poděkování**

Tato práce byla podpořena Ministerstvem zemědělství, Národní agenturou pro zemědělský výzkum, projektem QK1710156 (2017–2021, MZE/QK), v programu QK – Program aplikovaného výzkumu Ministerstva zemědělství na období 2017-2025 „ZEMĚ“, s dobou řešení projektu: 02/2017–12/2021.

### **Literatura**

- [1] Ashtavinayak, P.; Hill A. E. *Advances in Microbiology* **2016**, 6, 195–209.
- [2] Bartowsky, E. J.; Henschke P. A. *International Journal of Food Microbiology* **2008**, 125 (1), 60–70.

## DYNAMIKA PREŽÍVANIA *S. AUREUS* V ZÁVISLOSTI OD PODMIENOK PROSTREDIA

Urgelová, K., Lehotová, V., Medved'ová, 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

*Staphylococcus aureus* je potenciálne patogénnym kontaminantom syrov vyrábaných zo surového, ale aj tepelne ošetrovaného mlieka a môže tak predstavovať riziko ohrozenia zdravia ľudí. Patrí medzi nepohyblivé, grampozitívne, fakultatívne anaeróbne, katalázopozitívne koky s priemerom 0,5 – 1,5  $\mu\text{m}$ , ktoré sa zdržujú v dvojiciach, krátkych reťazcoch alebo strapcoch [1; 2; 3]. *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; 4; 5]. 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 mikrobiota bola predtým porušená alebo inhibovaná [3; 5].

### Cieľ práce

Kvantitatívna charakterizácia dynamiky odumierania izolátu *Staphylococcus aureus* 2064 v modelovom prostredí GTK bujónu v závislosti od meniacich sa podmienok faktorov prostredia.

### Experimentálna časť

Dynamiku odumierania buniek izolátu *S. aureus* 2064 sme pozorovali v modelovom živnom médiu GTK bujónu, v závislosti od zmeny vnútorných faktorov prostredia – pH prostredia (6,0; 5,5; 5,0; 4,5 a 4,0; úprava 10 %-nou kyselinou mliečnou), aktivity vody  $a_w$  (0,99; 0,97; 0,95 a 0,93; úprava prídavkom NaCl), ale aj ich vzájomnou kombináciou ( $a_w = 0,99/pH = 5,5$ ; 0,99/5,0; 0,99/4,5; 0,97/5,5; 0,97/5,0 a 0,97/4,5) pri inkubačnej teplote 51 °C. Naočkované Petriho misky sa inkubovali pri 37 °C počas 24 hodín za aeróbnych podmienok. Na základe odčítania kolónií boli zostrojené letalné čiary *S. aureus* 2064 v závislosti od zvolených podmienok prostredia a vyhodnotené pomocou princípov prediktívnej mikrobiológie. Odolnosť *S. aureus* voči teplotnému stresu bola charakterizovaná prostredníctvom vypočítaných  $D$ -hodnôt.

### Výsledky a diskusia

Na základe dosiahnutých výsledkov možno konštatovať, že výrazný negatívny vplyv na schopnosť prežívania sledovaného izolátu *S. aureus* 2064 pri zvýšenej teplote bol zaznamenaný predovšetkým samostatným pôsobením znižujúceho sa pH, predovšetkým v oblasti hodnôt 4,5 – 4,0. Kým pri hodnote pH 6,0 dosahovala  $D$ -hodnota 1,24 h, pri pH 4,5 to bolo už len  $D_{51\text{ }^\circ\text{C}, 4,5} = 0,47$  h a pri pH 4,0  $D_{51\text{ }^\circ\text{C}, 4,0} = 0,46$  h. Naopak, pri postupnom zvyšovaní prídavku soli, a teda znižovaní  $a_w$  hodnôt, sa rezistencia daného izolátu zvyšovala. Pri hodnote  $a_w$  0,99 dosahovala  $D_{51\text{ }^\circ\text{C}, 0,99} = 2,34$  h a pri  $a_w$  0,93 sa čas potrebný na

devitalizáciu o 1 log poriadok predĺžil na  $D_{51\text{ }^{\circ}\text{C}; 0,93} = 3,67$  h. Zároveň sme zaznamenali, že s postupne sa zhoršujúcimi podmienkami sa predlžoval aj čas, kedy začalo množstvo buniek v médiu klesať. Kým pri najvyššej hodnote aktivity vody ( $a_w$  0,99) začali bunky odumierať prakticky ihneď, pri  $a_w$  0,97 začali klesať až po 4 h, a pri  $a_w$  0,95 až po takmer 6 h. Dôvodom môže byť fakt, že pri devitalizácii mikroorganizmov je voda primárnym nositeľom letálnej energie na bunku a teda s jej znižujúcim sa obsahom v potravine termorezistencia výrazne stúpa. V potravinovej matrici však môže dochádzať k spoločnému pôsobeniu spomínaných faktorov prostredia. Pri výrobe syrov je dôležité sledovať súčasný vplyv aktivity vody a pH na prítomnú mikrobiotu. Pre izolát *S. aureus* 2064 časy devitalizácie vykazovali podobný trend, ako pri pôsobení jedného faktora. Napr. pri  $a_w$  0,99 sa znížením hodnoty pH na 5,0 čas skrátil na 2,15 h a pri ďalšom poklese pH na 4,5 sa skrátil až na 0,59 h (čo je o 25 % dlhší čas, ako pri rovnakom pH, ale nižšej hodnote aktivity vody). A rovnako, aj pri hodnote pH 5,0 ale  $a_w$  0,97 sa prejavil ochranný účinok prídavku NaCl, čo dokumentuje vyššia hodnota  $D_{0,97/5,0} = 2,30$  h (o 7 % dlhší čas, ako pri kombinácii 0,99/5,0).

### Záver

Na základe doposiaľ získaných výsledkov je pre potravinársku technológiu nevyhnutné striktné dodržiavať podmienky jednotlivých výrobných procesov, distribúcie a hygienické a sanitačné opatrenia a minimalizovať tak riziko ohrozenia verejného zdravia. V súvislosti s tým je nevyhnutné definovať tiež termorezistenciu *S. aureus* v závislosti od spomínaných vnútorných a vonkajších faktorov vybranej potravinovej matrice. To sa dá v súvislosti s minimalizáciou vzniku stafylokokových intoxikácií dosiahnuť aplikáciou dostatočného množstva aktívnych kultúry baktérií mliečného kysnutia, ktoré svojim metabolizmom produkujú kyselinu mliečnu.

### Literatúra

- [1] Roginski, H.; Fuquay, J.W.; Fox, P.F.: *Staphylococcus aureus*. *Encyclopedia of Dairy 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*. Gaithersburg: 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] Medved'ová, A.; Valík, E.: *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.
- [5] Gömer, F.; Valík, E.: *Aplikovaná mikrobiológia požívateľn. 1. vyd.* Bratislava: Malé Centrum, **2004**, 524 s., ISBN 80-967064-9-7.

**Pod'akovanie:** Práca bola podporená grantom APVV-15-0006 a Programom na podporu mladých výskumníkov STU.

## VPLYV TEPLoty NA DYNAMIKU RASTU IZOLÁTU *LACTOBACILLUS PLANTARUM*

Spodniaková S., Matejčeková Z., Liptáková D., Valík E.

*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

Z hľadiska fyziológie, genetiky a ekológie je *Lb. plantarum* jedným z najviac preštudovaných a pochopených druhov z rodu *Lactobacillus*. Je opísaný ako nesporelujúca, grampozitívna palička vyskytujúca sa jednotlivou, v pároch alebo v krátkych reťazkách. Je mikroaerofilný, pričom pre svoj rast nevyžaduje prítomnosť kyslíka (Daeschel a Nes, 1995). V potravinárskom priemysle sú kmeň *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 sa taktiež aplikuje ako podporná terapia na liečbu chronických a kardiovaskulárnych ochorení, akými sú Alzheimer, Parkinson, diabetes, obezita, rakovina, hypertenzia, ochorenia močových ciest a poruchy pečene (Arasu a kol., 2015).

### Experimentálna časť

Dynamika rastu *Lb. plantarum* a pokles hodnôt pH v závislosti od kultivačnej teploty sa sledovali v modelovom prostredí UHT mlieka s obsahom tuku 1,5 g.l<sup>-1</sup> a MRS bujónu. Experimenty boli vykonané pri teplotách 8, 12, 15, 18, 21, 25, 30, 34, 37 a 40 °C. Celkové počty *Lb. plantarum* v modelovom prostredí boli stanovené zriedňovacou kultivačnou metódou na MRS agare v pravidelných časových intervaloch. Petriho misky boli inkubované po dobu 48 hodín pri teplote 37 ± 0,5 °C (5 % CO<sub>2</sub> v atmosfére). Namerané údaje v závislosti od času inkubácie boli vyhodnotené pomocou Baranyiho D-modelu (Baranyi a kol., 1993). Zo získaných rastových čiar boli vypočítané príslušné parametre rastu (trvanie lag-fázy, rastová rýchlosť) a tie boli následne podrobené sekundárnej fáze matematického modelovania.

### Výsledky a diskusia

Na základe experimentov v teplotnom intervale 8 až 40 °C možno konštatovať, že rastové rýchlosti *Lb. plantarum* boli v modelovom prostredí UHT mlieka nižšie ako v MRS bujóne. Dynamika rastu izolátu bola zároveň pozitívne determinovaná kultivačnou teplotou, čo sa odrazilo na intenzívnejšom raste v exponenciálnej fáze (s výnimkou teploty 40 °C). Pri teplote 37 °C bola v MRS bujóne experimentálne zistená najvyššia rastová rýchlosť  $Gr_{MRS} = 0,3599 \log \text{KTJ} \cdot \text{ml}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$ , pričom v UHT mlieku bol zaznamenaný o 7,3 % pomalší rast ( $Gr_M = 0,3337 \log \text{KTJ} \cdot \text{ml}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$ ). Zvýšením kultivačnej teploty na 40 °C došlo k poklesu rastovej rýchlosti v mlieku o 71 % ( $0,0966 \log \text{KTJ} \cdot \text{ml}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$ ), kým v MRS bujóne bol zaznamenaný pokles o 36,4 % ( $0,2288 \log \text{KTJ} \cdot \text{ml}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$ ).

Údaje získané z rastových čiar boli v sekundárnej fáze matematického modelovania vyhodnotené pomocou Ratkowského modelu, ktorý linearizuje závislosť druhej odmocniny rastovej rýchlosti od teploty. V MRS bujóne je závislosť popísaná rovnicou:  $\sqrt{Gr} = 0,0171 T + 0,1218$  ( $R^2 = 0,9611$ ), v prípade UHT mlieka má rovnica nasledovný tvar:  $\sqrt{Gr} = 0,0177 T + 0,0335$  ( $R^2 = 0,9842$ ). Použitím Gibsonovej modelu, ako ďalšieho sekundárneho modelu, sa získala závislosť prirodzeného logaritmu špecifickej rastovej rýchlosti od teploty. Závislosť je v prípade MRS bujónu popísaná kvadratickou rovnicou:  $\ln \mu = -0,4215 T^2 + 2,914 T - 5,250$  ( $R^2 = 0,971$ ) a v prípade UHT mlieka je vyjadrená nasledovne:  $\ln \mu = -0,3325 T^2 + 2,442 T - 4,364$  ( $R^2 = 0,979$ ).

V modelovom prostredí UHT mlieka sa počas rastu a rozmnožovania *Lb. plantarum* nezaznamenali výraznejšie zmeny aktívnej kyslosti oproti počiatočným hodnotám (0,01 – 0,24 jednotky). Naopak, v prostredí MRS bujónu došlo k poklesu z počiatočných hodnôt 6,30- 6,50 na konečné hodnoty 4,0- 4,3 pri všetkých kultivačných teplotách. Výnimkou bola teplota 8 °C, kedy počas kultivácie v priebehu 34 dní pH hodnota klesla z počiatočných 6,4 na 6,3.

### Záver

Z uskutočnených experimentov vyplýva, že z počiatočných koncentrácií  $10^3$  KTJ.ml<sup>-1</sup> dokázal izolát *Lb. plantarum* vzrásť v stacionárnej fáze na počty  $10^7$  KTJ.ml<sup>-1</sup> v UHT mlieku a  $10^9$  KTJ.ml<sup>-1</sup> v modelovom prostredí MRS bujónu. Výnimky v prípade mlieka nastali pri hraničných teplotách 8 a 40 °C, kedy pri teplote 40 °C bola koncentrácia o rád nižšia. Pri teplote 8 °C v oboch rastových médiách nepresiahli celkové počty hodnotu  $10^3$  KTJ.ml<sup>-1</sup>. Z výsledkov matematického modelovania bolo možné stanoviť kardinálne a optimálne teploty pre rast pozorovaného izolátu ( $T_{opt} = 34,7$  °C,  $T_{min} = 7,8$  °C,  $T_{max} = 41,1$  °C v UHT mlieku a v MRS bujóne ( $T_{opt} = 36,6$  °C,  $T_{min} = 2,0$  °C,  $T_{max} = 41,0$  °C).

### PodĎakovanie

Autori ďakujú STU za finančnú podporu v rámci Grantovej schémy na podporu mladých výskumníkov podľa zmluvy 1672/17 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.

## ANALÝZA RASTOVEJ AKTIVITY *CANDIDA PARAPSILOSIS* V ZÁVISLOSTI OD TEPLoty

Buchtová Katarína, Matejčeková Zuzana, Liptáková Denisa, Koňuchová  
Martina

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

*xbuchtovak@is.stuba.sk*

### Úvod

Mikrobiálne znehodnotenie potravín je veľkým problémom pre potravinársky priemysel, pretože výrobky, ktoré nie sú mikrobiologicky bezpečné môžu spôsobovať ochorenia ľudí a zvierat. Kvasinky a vlákňité huby sú skupinou mikroorganizmov, ktorá sa často podieľa na kazení potravín, a to vďaka jej schopnosti rásť pri nízkom pH, nízkych teplotách, nízkej hodnote aktivity vody a vysokých koncentráciách soli (Görner a Valík, 2004; Garnier a kol., 2017).

Významným druhom spôsobujúcim kazenie potravín je aj kvasinka *Candida parapsilosis*. Najčastejšie znehodnocuje potraviny s vyšším obsahom tuku, ako napr. maslo, margarín, mäkké a čerstvé syry a ovocné jogurty. V týchto mliečnych výrobkoch môže produkovať nežiaduce senzoricky aktívne látky (tvorba CO<sub>2</sub>, netypickej arómy, chute). Kvasinky tohto rodu sú osmotolerantné a taktiež sa zúčastňujú kazení ovocných štiav, džúsov a nealkoholických nápojov. Navyše, určité kmene vykazujú rezistenciu voči konzervačným látkam, a tak môžu spôsobiť nemalé ekonomické straty v konzervárskom priemysle (Therese a Wyder, 2003; Pitt a Hocking, 2009).

Kvasinka *C. parapsilosis* rastie v teplotnom rozmedzí 8 – 42 °C, s optimálnou teplotou približne 35 °C. Je mierne rezistentná voči teplu s D<sub>62</sub>-hodnotou 2,2 min. Táto askomycéta dokáže tolerovať 5 – 10 % NaCl, avšak podľa Stratforda a Jamesa (2003) niektoré kmene znášajú koncentráciu NaCl až 20 %. *C. parapsilosis* je oportúnne patogénnym druhom a často spôsobuje mykotické infekcie (Kocková-Kratochvílová, 1990; Pitt a Hocking, 2009; Kurtzman a kol., 2011; Lisalová, 2014).

### Experimentálna časť

Cieľom práce bola kvantitatívna a kvalitatívna analýza dynamiky rastu zbierkového kmeňa *C. parapsilosis* ATCC 22019 v modelovom bujónu s glukózou a kvasničným extraktom. S cieľom pokryť čo najširší rozsah environmentálnych podmienok a stanoviť kardinálne teploty sme v tejto časti práce uskutočnili experimenty pri teplotách 6, 8, 10, 12, 15, 18, 21, 25, 30, 34, 37, 40 a 42 °C.

Nealkoholické nápoje vo všeobecnosti obsahujú cukor a majú nízke pH, a tak vytvárajú neprijateľné prostredie, v ktorom prevažná väčšina mikroorganizmov nie je schopná rásť. Avšak, kvasinka *C. parapsilosis* je osmotolerantná a je častým kontaminantom spomínaných produktov. Práve z toho dôvodu sme sa v ďalšej časti práce zamerali na to, či je druh *C. parapsilosis* schopný prežívať a/alebo rásť v ovocných džúsoch (pomarančový, paradajkový, záhradná zmes, jablkový a jablkový s nízkym obsahom cukru) pri teplotách 6 a 8 °C.

Výsledky experimentov v tekutom médiu sme vyhodnotili s využitím princípov prediktívnej mikrobiológie s úmyslom spoľahlivo predpovedať správanie sa hygienicky a zdravotne relevantného druhu *C. parapsilosis*.

### Výsledky a diskusia

Predikcia rastových parametrov kontaminujúcich mikroorganizmov poskytuje dôležité údaje využiteľné pri zabezpečení a udržaní mikrobiologickej bezpečnosti, zdravotnej bezchybnosti a rovnako aj kvality potravinárskych produktov. Medzi najdôležitejšie faktory vonkajšieho a

vnútorného prostredia (či už ide o modelové prostredie alebo o reálne požívatinu), ktoré vedú k spomaleniu až úplnej inhibícii rastu húb, patrí účinok teploty a aktivity vody. V našej práci sme ako mikrobiologickú prekážku využili účinok teploty.

Práve z dôvodu, že *C. parapsilosis* je súčasťou kontaminačnej mikrobioty mliečnych produktov, ktorá sa môže rozvíjať počas skladovania aj pri chladiarenských teplotách, sme jej rast sledovali aj pri 6 °C. Pri spomínanej teplote dokázala pozorovaná kvasinka prežívať s nezmenenou denzitou viac ako 40 dní. Postupným zvyšovaním teploty dosahovala aj rastová rýchlosť tohto druhu vyššie hodnoty. Maximálnu rýchlosť množenia za daných rastových podmienok dosahovala po 3 hodinovej lag fáze pri 37 °C (0,258 log KTJ.ml<sup>-1</sup>.h<sup>-1</sup>). Po prekročení optimálnej teploty rastu (ďalším zvýšení inkubačnej teploty) dochádzalo k postupnému spomaľovaniu dynamiky rastu.

V ovocných džúsoch (pomarančový, paradajkový, záhradná zmes, jablkový a jablkový s nízkym obsahom cukru) dokázala táto kvasinka pri teplote 6 °C prežívať vyše 30 dní s nezmenenou denzitou. Pri teplote 8 °C sa počty za 30 dní kultivácie v priemere zvýšili o viac ako 3 log poriadky ( $N_0 = 3.10^0$  KTJ.ml<sup>-1</sup>;  $N_{max} = 4.7.10^3$  KTJ.ml<sup>-1</sup>).

### Záver

Inhibícia rastu hygienicky a zdravotne nežiaducej kvasinky *C. parapsilosis* je možná iba na základe získania vedeckých poznatkov ohľadom dynamiky rastu tejto huby počas výrobného procesu, uchovávanía a distribúcie výrobkov. Na základe výsledkov dynamiky rastu zbierkového kmeňa v modelovom bujónu s glukózou a kvasničným extraktom a v ovocných džúsoch vyplynulo, že *C. parapsilosis* dokáže prežívať v týchto médiách aj chladiarenskej teplote 6 °C. Výsledky získané v predkladanej práci poskytli informácie, na základe ktorých možno predpovedať rastovú kinetiku kvasinky *C. parapsilosis* a výrobcom potravín umožňujú navrhnúť kritériá na zachovanie požadovanej hygienickej bezchybnosti a zdravotnej bezpečnosti výrobkov, pri ktorých je druh *C. parapsilosis* považovaný za súčasť kontaminačnej mykobioty a vplyvom svojej metabolickej aktivity môže spôsobiť nežiaduce senzorické zmeny.

### PodĎakovanie

Tento príspevok vznikol s podporou APVV-15-0006.

### Literatúra

- [1] Garnier, L.; Valence, F.; Pawlowski, A.; Auhustsinava-Galerie, L.; Frotté, N.; Baroncelli, R.; Deniel, F.; Coton, E.; Mounier, J. Diversity of spoilage fungi associated with various French products. *Int. J. Food Microbiol.* **2017**, 241, 191-197.
- [2] Görner, F.; Valík, L. Aplikovaná mikrobiológia požívatin. 1. vyd. Bratislava: Malé centrum, **2004**. 528 s. ISBN 80-967064-9-7.
- [3] Kocková-Kratochvílová, A. *Taxonómia kvasiniek a kvasinkovitých mikroorganizmov*. 1. vyd. Bratislava: Alfa, **1990**. 673 p. ISBN 80-05-00644-6.
- [4] Kurtzman, C.; Fell J. W.; Boekhout, T. *The Yeasts: A Taxonomic Study*. 5. vyd. USA: Elsevier B.V., 2011. 2384 p. ISBN 978-0444521491.
- [5] Lisalová, M. 2014. *Lexikón Lekárskej Mykológie*. Bratislava: HPL servis spol.s.r.o., **2014**. s. 83. ISBN 978-80-971151-3-5.
- [6] Pitt, J. I.; Hocking, A. D. *Fungi and food spoilage*. 3. vyd. New York: Springer Science+Business Media, **2009**, p. 519, ISBN 978-0-387-92206-5.
- [7] Stratford, M.; James, S. A. 2003. Non-alcoholic beverages and yeasts. In *Yeasts in food*. Hamburg: CRC Press, **2003**. 309-320 p. ISBN 0-8493-1926-9.
- [8] Therese, M.; Wyder, F. 2003. Yeasts in dairy products. In *Yeasts in food*. Hamburg: CRC Press, **2003**. p. 226-228. ISBN 0-8493-1926-9.
- [9] Trofa, D.; Gácsér, A.; Nosanchuk, J. D. *Candida parapsilosis*, an Emerging Fungal pathogen. *Clin. Microbiol. Rev.* **2008**, 21, 606-625.

# KOLIFORMNÉ BAKTÉRIE A ENTEROKOKY REZISTENTNÉ VOČI ANTIBIOTIKÁM A ICH VÝSKYT V SUROVOM MLIEKU NA SR

Krahulcová M., Lépesová K., Bírošová L.

Ústav potravinárstva a výživy, FCHPT, STU v Bratislave

monika.krahulcova23@gmail.com

## Úvod

Mikrobiota surového mlieka je veľmi rozmanitá, čo zabezpečuje jej mnohotvárne zloženie. Vzhľadom k tomu môže zahŕňať aj niektoré druhy patogénne či rezistentné voči antibiotikám (ATB). Z dôvodu rozširujúcej sa mikrobiálnej rezistencie voči ATB bol cieľom práce monitoring prevalence a charakterizácia rezistentných koliformných baktérií a enterokokov v surovom mlieku odobratom z mliekomatov v Bratislave. Mliečne automaty ponúkajú surové mlieko pre širokú verejnosť. Spotrebiteľia sú informovaní o dôležitosti termickej úpravy pre zabezpečenie mikrobiálnej bezpečnosti tohto produktu, avšak je otáznou či si konzument tieto zdravotné riziká uvedomuje a či takéto mlieko pred konzumáciou skutočne prevarí.

## Experimentálna časť

Vzorky surového mlieka boli odobraté z 2 mliekomatov v Bratislave (Homolova ulica-Dúbravka a Borská-Karlova Ves). Počet rezistentných koliformov sme stanovili kultivačne na Chromocult Coliform agare s prídavkom ATB. Analogicky sme stanovili enterokoky na Slanetz-Bartley agare. Rezistentné izoláty sme identifikovali pomocou MALDI-TOF. Mnoholiekovú rezistenciu sme u týchto rezistentov stanovili kvapkovou metódou. Tvorbu biofilmu sme sledovali spektrofotometricky s kryštálovou vlnou [3]. Nadprodukcii efluxných púmp sme detegovali Agar Cartwheelovou metódou [1]. Tvorbu ESBL sme u koliformných baktérií stanovili fenotypizačne [2].

## Výsledky a diskusia

Počet koliformov v surovom mlieku sa pohyboval od 2,5-3,2 log KTJ/ml. Najpočetnejší rast sme zaznamenali v prípade antibiotických misiek s prídavkom ampicilínu, menej s gentamicínom a chloramfenikolom. Celkovo sme izolovali 16 koliformných rezistentov, ktoré boli identifikované ako *Escherichia coli*, *Hafnia alvei* a *Enterobacter ludwigii*. Žiaden z kmeňov nevykazoval multirezistenciu. Fenotypizačnou metódou sme zistili, že ani jeden izolát neprodukuje ESBL. Pri rezistencii pôsobia iné mechanizmy, ako je zvýšená produkcia efluxných púmp zaznamenaná u 6 kmeňov, ako aj schopnosť tvorby biofilmu, ktorá sa prejavila u všetkých baktérií (13 % veľmi silní, 56 % silní producenti a 31 % strední producenti biofilmu).

Počet enterokokov bol mnohonásobne nižší v porovnaní s množstvom koliformov prítomných v surovom mlieku. Najpočetnejší rast sme zaznamenali u misiek s prídavkom vankomycínu a ampicilínu. Podarilo sa nám izolovať 5 izolátov, identifikovaných ako *Enterococcus faecium* a *Enterococcus faecalis*. Ani u enterokokov sme nezaznamenali mnoholiekovú rezistenciu. Tvorba biofilmu sa prejavila len u 2 izolátov (zvyšné boli slabí producenti biofilmu).



### **Záver**

Surové mlieko predávané v mliekomatoch obsahuje baktérie rezistentné voči ATB, pričom tieto gény rezistencie sa môžu šíriť na citlivú mikrobiotu mlieka. Je teda naozaj dôležité aby takéto mlieko pred konzumáciou prešlo tepelnou úpravou pre zabezpečenie jeho zdravotnej neškodnosti a zníženia diseminácie rezistencie.

### **Pod'akovanie**

Autori ďakujú Vedeckej grantovej agentúre VEGA (1/0096/17) a Výskumnej agentúre SR (ITMS 2623012006) a Agentúrou na podporu výskumu a vývoja na základe Zmluvy č. APVV 16-0171.

### **Literatúra**

- [1] Marquez, B. 2005. Bacterial efflux systems and efflux pumps inhibitors. *Biochimie* 87, 2005, s. 1137-1147.
- [2] Hrabák, J. a kol. 2014. Detection of carbapenemases in *Enterobacteriaceae*: a challenge for diagnostic microbiological laboratories. *Clinical Microbiology and Infection* 20, 2014, s. 839-853.
- [3] Taniguchi, L. a kol. 2009. Proposal of a low-cost protocol for colorimetric semi-quantification of secretory phospholipase by *Candida albicans* grown in planktonic and biofilm phases. *Journal of Microbiological Methods* 78, 2009, s.171-174.

# NEALKOHOLICKÉ NÁPOJE Z POHLEDU KONTAMINACE BAKTERIEMI RODU *ASAI* OVLIVŇUJÍCÍMI JEJICH ZDRAVOTNÍ BEZPEČNOST A JAKOST

J. Kyznar, E. Šviráková

*Ústav konzervace potravin, Fakulta potravinářské a biochemické technologie,  
Vysoká škola chemicko-technologická v Praze, Praha, Česká republika*

*kyznarja@vscht.cz*

## Úvod

Bakterie rodu *Asaia* představují v potravinářském průmyslu technologicky rizikové bakterie kontaminující suroviny, výrobky, výrobní zařízení i vodu. Konkrétně u nealkoholických nápojů způsobují tyto bakterie závažné texturní a senzorické defekty, které se projevují tvorbou biofilmů, doprovázenou typickým nakyslým zápachem. Zejména v nesyčených nealkoholických nápojích je jejich přežívání možné díky dobré snášenlivosti nízkého pH a vysokého osmotického tlaku, bohaté aktivitě enzymů a schopnosti využívat uhlikaté substráty. Tyto bakterie jsou tolerantní vůči běžným průmyslově používaným konzervačním činidlům a tvoří silné kožovité povrchové biofilmy (Yamada a kol., 2000; Moore a kol., 2002; Yukphan a kol., 2006). Druhy *Asaia bogorensis* a *Asaia lannensis* jsou oportunistickými patogeny způsobujícími vážné nozokomiální infekce u imunokompromitovaných jedinců (Tuuminen a kol., 2006; Favia a kol., 2007; Chouaia a kol., 2010).

Cílem této práce byla základní charakterizace jedenácti kmenů *Asaia* spp., izolovaných z kontaminovaných nealkoholických nápojů po předchozích identifikacích na úroveň druhu za pomoci chemotaxonomické metody MALDI-TOF MS a molekulárně-biologické metody sekvenování úseku pro gen 16S rDNA, včetně charakterizace třech sbírkových kmenů *Asaia krungthepensis* CCM 7333, *Asaia lannensis* BCC 15734 a *Asaia siamensis* CCM 7132.

## Experimentální část

K experimentům byly využity metoda optické mikroskopie, denzitometrická metoda, plotnová metoda a disková difúzní metoda. Testované kmeny *Asaia* spp. byly podrobeny makroskopickému a mikroskopickému zkoumání, sledování růstové aktivity v/na Sabouraudově bujónu/agaru se 4 % glukosy, toleranci k různým kultivačním teplotám (20, 25 a 30 °C), toleranci k různým hodnotám pH Sabouraudova bujónu se 4 % glukosy (2,0; 3,0; 4,0; 5,0; 5,6 a 6,0), včetně stanovení resistance k 15 vybraným antibiotikům (amoxycilinu, ampicilinu, aztreonamu, cefotaximu, ciprofloxacinu, enrofloxacinu, chloramfenikolu, kolistinu, kyselině nalidixové, meropenemu, neomycinu, streptomycinu, sulfametoxazolu/trimetoprimu, sulfoamidu, trimetoprimu).

## Výsledky a diskuse

Na základě makroskopického pozorování bylo zjištěno, že kolonie kmenů *Asaia* spp., narostlé na Sabouraudově agaru se 4 % glukosy při teplotě 25 °C za 48 h, byly kruhové a o průměru 0,5–4,0 mm, s ohraničenými okraji, smetanově-bílé až růžově-béžové barvy, se specifickým

nakyslým zápachem. Z výsledků tolerance kmenů *Asaia* spp. k různým kultivačním teplotám (20, 25 a 30 °C) a různým hodnotám pH Sabouraudova bujónu se 4 % glukosy (2,0; 3,0; 4,0; 5,0; 5,6 a 6,0) vyplynulo, že všechny kmeny vykazovaly dobrou růstovou aktivitu v rozmezí teplot 20–30 °C a v rozmezí pH 3,0–6,0. Žádný z testovaných kmenů nerostl v Sabouraudově bujónu se 4 % glukosy o pH 2,0. Všechny kmeny rostly a dlouhodobě přežívaly v Sabouraudově bujónu se 4 % glukosy až do 28. dne kultivace. Na konci kultivace se optické density buněk *Asaia* spp. pohybovaly v rozmezí hodnot 3,1–5,0 McFarland a počty buněk v rozmezí řádů  $10^7$ – $10^8$  KTJ ml<sup>-1</sup>. U kmenů *Asaia* spp. byl proveden screening rezistence/citlivosti k 15 antibiotikům s tím, že všechny kmeny vykazovaly vysokou odolnost ke všem testovaným antibiotikům.

### Závěr

Výsledky této práce mohou být aplikovány při jednorázovém i screeningovém jistění zdravotní bezpečnosti, technologické nerizikivosti a požadované jakosti různých potravinářských výrobků, zejména nealkoholických nesyacených nápojů, při cílené eliminaci bakterií rodu *Asaia*.

### Literatura

- Chouaia B.; Rossi P.; Montagna M.; Ricci I.; Crotti E.; Diamini C.; Epis S.; Faye I.; Sagnon N.; Alma A.; Favia G.; Daffonchio D.; Bandi C. Molecular evidence for multiple infections as revealed by typing of *Asaia* bacterial symbionts of four mosquito species. *Applied and Environmental Microbiology*, **2010**, 76(22), 7444–7450.
- Favia G.; Ricci I.; Damiani C.; Raddadi N.; Crotti E.; Marzorati M.; Rizzi A.; Roberta Urso R.; Lorenzo Brusetti L.; Sara Borin S.; Diego Mora D.; Scuppa P.; Pasqualini L.; Clementi E.; Genchi M.; Corona S.; Negri I.; Grandi G.; Alma A.; Kramer L.; Esposito F.; Bandi C.; Sacchi L.; Daffonchio D. Bacteria of the genus *Asaia* stably associate with *Anopheles stephensi*, an Asian malarik mosquito vector. *Proceedings of the National Academy of Science*, **2007**, 104, 9047–9051.
- Moore E.J.; McCalmont M.; Xu J.; Milla Ch.B.; Heaney N. *Asaia* sp., an unusual spoilage organism of fruit-flavored bottled water. *Applied and Environmental Microbiology*, **2002**, 68(8), 4130–4131.
- Tuuminen T.; Heinäsmäki T.; Kerttula T. First report of bacteremia by *Asaia bogorensis*, in a patient with a history of intravenous-drug abuse. *Journal of Clinical Microbiology*, **2006**, 44, 3048–3050.
- Yamada Y.; Katsura K.; Kawasaki H.; Widyastuti; Saono S.; Seki T.; Uchimura T.; Komagata K. *Asaia bogorensis* gen. nov., sp.nov., an unusual acetic acid bacterium in the *a-Proteobacteria*. *International Journal of Systematic and Evolutionary Microbiology*, **2000**, 50, 823–829.
- Yukphan P.; Malimas T.; Takahashi M.; Kaneyasu M.; Potachatoen W.; Tanasupawat S.; Nakagawa Y.; Tanticharoen; Yamada Y. Identification of strains assigned to the genus *Asaia* Yamada et al. 2000 based on 16S rDNA restriction analysis. *The Journal of General and Applied Microbiology*, **2006**, 52, 241–247.

### Poděkování

Tato práce byla podpořena Ministerstvem zemědělství, Národní agenturou pro zemědělský výzkum, projektem QK1710156 (2017–2021, MZE/QK), v programu QK – Program aplikovaného výzkumu Ministerstva zemědělství na období 2017–2025 „ZEMĚ“, s dobou řešení projektu: 02/2017–12/2021.

# Organická chémie

# ŠTÚDIUM SYNTÉZY, SPIROCYKLIZAČNÝCH REAKCIÍ A ANTIPROLIFERAČNEJ AKTIVITY 5-FLUÓRDERIVÁTOV 1-BOC-BRASIŇÍNU

**Kristína Krochtová, Mariana Budovská**

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

*kristina.krochtova@student.upjs.sk*

## Úvod

Fytoalexíny sa definujú ako antimikrobiálne sekundárne metabolity, ktorých tvorba je iniciovaná v rastlinách v dôsledku biologického, chemického alebo fyzikálneho stresu.<sup>1</sup> Hlavným štruktúrnym prvkom fytoalexínov je indolový respektíve 1-metoxyindolový, oxindolový alebo indolínový základ s postranným reťazcom, iným substituentom v polohe 2 alebo 3; v polohe 3 spiroprípojeným heterocyklom alebo heterocyklom prikonenzovaným na indolové jadro na pozíciách 2 a 3. Doposiaľ bolo izolovaných 44 fytoalexínov z rastlín čeľade Kapustovité.<sup>2</sup> Fytoalexíny vykazujú antiproliferačnú aktivitu.<sup>3</sup>

Jednou z metód na vylepšenie biologickej aktivity molekúl je zavedenie fluóru do molekuly. Nahradenie atómu vodíka za atóm fluóru okrem iného má za následok zvýšenie lipofility danej molekuly, zvýšenie acidity vodíka v okolí väzby uhlík-fluór a taktiež môže napomáhať väzbe molekuly s receptorom respektíve enzýmom. Výhodou tiež je, že spomínaná výmena má za následok iba malý alebo žiadny sterický efekt, ktorý možno zanedbať.<sup>4</sup>

## Ciele práce a metódy

Predkladaná práca mala stanovené tri ciele, a to syntézu nového analógu brasinínu 5-fluór-1-Boc-brasinínu, štúdium jeho spirocyclizačných reakcií v prítomnosti metanolu a rôznych amínov ako prostriedku na získanie nových potenciálnych predlohových biologicky aktívnych štruktúr a poskytnutie novopripravených zlúčenín na testovanie antiproliferačnej aktivity na viacerých typoch rakovinových bunkových línii.

Na potvrdenie a popisanie štruktúry boli použité metódy NMR spektroskopie <sup>1</sup>H NMR, <sup>13</sup>C NMR, HMBC, HSQC, COSY a NOESY. Antiproliferačná aktivita pripravených zlúčenín bola testovaná na bunkových líniiach karcinómu hrubého čreva (Caco-2, HCT), rakoviny krčka maternice (HeLa), leukémia (Jurkat), rakoviny prsníka (MCF-7), rakoviny pľúc (A-549) a na základe testovania boli stanovené hodnoty IC<sub>50</sub> v jednotkách μmol.l<sup>-1</sup> po 72 hodinovej inkubácii. Na myšacích fibroblastoch (3T3) bola stanovená cytotoxická aktivita.

## Výsledky a diskusia

Výsledkom tejto práce je nový derivát 5-fluór-1-Boc-brasinín (**1**), ktorý bol pripravený sledom reakcií z 5-fluóringolu ako východiskovej látky po 6 reakčných krokoch v celkovej výťažnosti 30%. Následne boli študované brómom mediované spirocyclizačné reakcie, ktoré 5-fluór-1-Boc-brasinín (**1**) poskytuje v prítomnosti metanolu, piperidínu, 2-aminopyrimidínu a substituovaných anilínov 4-trifluórmetylanilínu a 3,4-dichlóranilínu za vzniku zlúčenín **2** a **3**. Okrem týchto reakcií bol študovaný aj prešmyk spiroindolín[3,5']tiazolínu na tiazino[6,5-*b*]indol **4** u 5-fluór-1-Boc-



# POLYSTYRENOVÝ KOPOLYMER JAKO KATALYZÁTOR PRO ENANTIOSELEKTIVNÍ EPOXIDACE ALLYLALKOHOLŮ

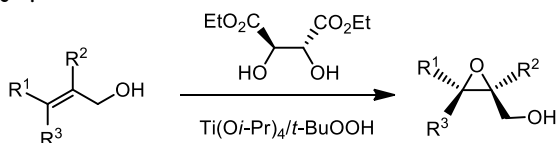
Jan Bartáček, Jiří Váňa, Pavel Drabina, Miloš Sedlák

Ústav organické chemie a technologie, Fakulta chemicko-technologická, Univerzita Pardubice,  
Studentská 573, 532 10 Pardubice, Česká Republika

jan.bartacek@student.upce.cz

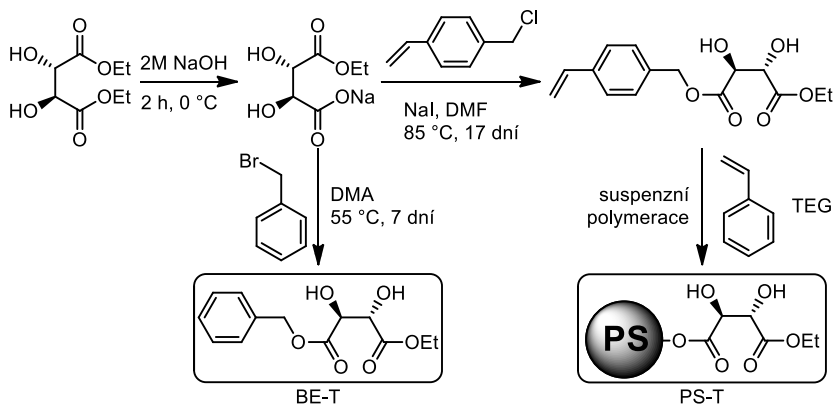
## Úvod

Sharplessova epoxidace je jednou z nejdéle známých a používaných metod v enantioselektivní syntéze. Reakce spočívá v oxidaci allylových alkoholů organickými hydroperoxidy na příslušné 2-hydroxymethyloxirany, za přítomnosti alkoholátů titaničitých a opticky čistých derivátů (zejména esterů) kyseliny vinné<sup>[1]</sup>.



Ačkoliv bývají dosaženy enantioselektivní přebytky pro řadu substrátů vynikající, problematickým krokem zůstává nutnost bazického rozkladu katalytického komplexu, což je problematické především pro choulolistivé epoxidy<sup>[2]</sup>. Jako velmi výhodná se jeví příprava perlového kopolymeru vhodného esteru kyseliny vinné se styrenem.

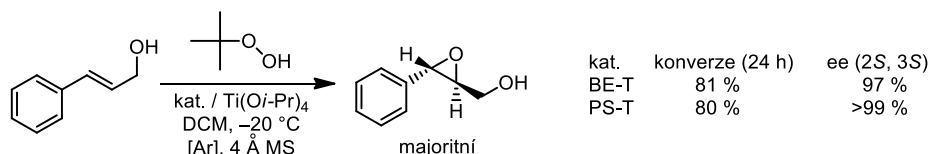
## Experimentální část



K syntéze nesymetrických esterů kyseliny L-vinné byla zvolena metodika parciální hydrolyzy jedné esterové skupiny, komerčně dostupného diethyl-L-tartrátu, na skupinu karboxylátovou<sup>[3]</sup>. V prvním případě následovaná nukleofilní substitucí benzylbromidem, vedoucí k přípravě katalyzátoru BE-T (benzyl-ethyl-L-tartrát). V případě druhém byla nukleofilní substituce připravené ester-soli provedena 4-vinylbenzylbromidem a vedla k molekule ethyl-(4-vinylbenzyl)-L-tartrát, který byl

podroben suspenzní kopolymeraci se styrenem (v hmotnostním poměru 1:1), síťovadlem tetra(ethylenglykol)-bis-(4-vinylbenzyl)etherem (TEG; 1,75 % w/w) s dibenzoylperoxidem jako iniciátorem.

Připravený perlový poly[(ethyl-(4-vinylbenzyl)-L-tartrát)-co-styren-co-(tetra(ethylenglykol)-bis(4-vinylbenzyl)ether)] (PS-T) byl charakterizován pomocí FT-IR spektroskopie,  $^{13}\text{C}$  CP/MAS NMR spektroskopie, diferenciální skenovací kalorimetrii, optickou mikroskopií a elementární analýzou. Obsah ligandu v polymerní matici byl stanoven za pomoci FT-IR spektroskopie (47 % w/w).



Katalytická účinnost připravených ligandů byla testována na modelové epoxidaci skořicového alkoholu *tert*-butylhydroperoxidem s využitím isopropylalkoholátu titaničitého. Dosažené enantiomerní přebytky byly stanoveny pomocí HPLC na chirální koloně Chiralcel OD-H.

### Výsledky a diskuse

Epoxidace skořicového alkoholu katalyzovaná komplexem  $\text{Ti}(\text{O}i\text{-Pr})_4$ /benzyl-ethyl-L-tartrát proběhla během 24 hodin s 81% konverzí a enantioselektivitou 97% ee. Po ověření homogenního katalyzátoru byla provedena modelová epoxidace s připraveným polymerním katalyzátorem.

Při použití polymerního katalyzátoru v kombinaci s  $\text{Ti}(\text{O}i\text{-Pr})_4$  proběhla epoxidace během 24 h s konverzí 80 % a vynikající enantioselektivitou >99% ee. Stanoveným majoritním produktem byl, stejně jako v homogenním prostředí, [(2S,3S)-3-fenyloxiran-2-yl]methanol.

Z uvedeného zjištění vyplývá, že při polymeraci styrenu s ethyl-(4-vinylbenzyl)-L-tartrátem v hmotnostním poměru 1:1 s 1,75 % w/w tetra(ethylenglykol)-bis(4-vinylbenzyl)etheru vzniká flexibilní polymer, kde mohou hydroxylové skupiny zabudovaného tartrátu vytvářet jednoznačně dimerní komplex (shodný s homogenním prostředím).

### Závěr

Navržený a připravený heterogenní polymerní katalyzátor pro *Sharplessovu* epoxidaci je zcela srovnatelný se současně používanými homogenními katalyzátory, a to jak z pohledu konverze, tak enantioselektivity<sup>[4]</sup>. Významným přínosem připraveného polymerního katalyzátoru je možnost jeho snadné separace z reakční směsi, bez nutnosti rozkladu katalytického komplexu po reakci, výrazným způsobem zjednodušující izolaci produktu a praktické provedení reakce.

### Poděkování

Autoři děkují za finanční podporu z projektu Grantové agentury České republiky č. 17-08499S.

### Literatura

- (1) Heravi, M. M.; Lashaki, T. B.; Poorahmad, N. *Tetrahedron: Asymmetry* **2015**, 26 (8), 405–495.
- (2) Knight, D. W.; Morgan, I. R. *Tetrahedron Lett.* **2009**, 50 (1), 35–38.
- (3) Usui, H.; Kagechika, K.; Nagashima, H.; Substituted propionyl derivatives. Příhláška WO1998029380 A1. 9. 7. 1998.
- (4) Cherian, S. K.; Kumar, P. *Tetrahedron: Asymmetry* **2007**, 18 (8), 982–987.



## SPIROPYRÁNY AKO FOTOPREPÍNAČE V MATERIÁLOVEJ CHÉMII

**Juraj Malinčík<sup>1</sup>, Michal Kohout<sup>1</sup>, Jiří Svoboda<sup>1</sup>, Vladimíra Novotná<sup>2</sup>**

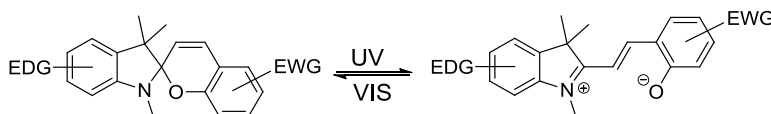
<sup>1</sup>Ústav organickej chémie, VŠCHT Praha, Technická 5, 166 28 Praha 6 – Dejvice

<sup>2</sup>Fyzikální ústav AV ČR, v. v. i., Na Slovance 1999/2, 182 21 Praha 8

malincik.juraj@gmail.com

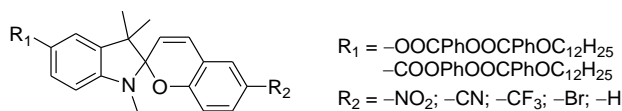
Chemický fotoprepínač je látka, ktorá je schopná pri kontakte so svetlom reverzibilne meniť svoju štruktúru. Obvykle sa jedná o dve stabilné formy jednej látky, medzi ktorými je možné prepínať svetlom o rôznej vlnovej dĺžke. Príkladom fotoprepínačov môžu byť azobenzény, diaryletény, naftopyrány alebo spiropyrány. Fotoprepínače môžeme nájsť aj v prírode, kde napríklad v ľudskom oku nám molekula retinalu svojím fotoprepínaním medzi *E* a *Z* izomérom umožňuje videnie. [1]

Vhodným fotoprepínačom pre materiálovú chémiu je 1',3',3'-trimetylspiro[chromén-2,2'-indolín], ktorý sa obvykle nazýva spiropyrán. Táto látka a jej deriváty sa dajú svetlom o vlnovej dĺžke v ultrafialovej oblasti reverzibilne prepnúť na zwitterionické merocyanínové farbivo. Pre spätnú reakciu postačuje viditeľné svetlo alebo zvýšenie teploty (Obrázok 1). Rýchlosť prepínania sa zvýši, ak sú na indolínovom jadre prítomné elektrónové donory, a naopak prítomnosť elektrónových akceptorov na chroménovom kruhu zase pomáha stabilizovať vzniknutý zwitterión. [2]



Obrázok 1: Reverzibilné prepínanie spiropyrán-merocyanín

Táto práca sa zaoberá použitím spiropyránu ako fotoprepínača v kvapalných kryštáloch a stacionárnych fázach pre kvapalinovú a plynovú chromatografiu. V oblasti výskumu kvapalných kryštálov je dnes predmetom záujmu ich potenciálna aplikácia vo fotonike ako optické dátové úložiská. V prípade, že je na kvapalnú kryštál modifikovaný fotoprepínačom posvietené svetlom o vhodnej vlnovej dĺžke, dôjde k štruktúrnej zmene, čo môže zapríčiniť reorganizáciu molekúl a s tým spojený fázový prechod. To sa podarilo dosiahnuť dopovaním fotoprepínača do kvapalné kryštálického materiálu. [3] Druhou možnosťou je zakomponovať fotoprepínač priamo do štruktúry kvapalného kryštálu. Predchádzajúce štúdie takto úspešne modifikovali kvapalné kryštály fotoprepínačmi ako azobenzén [4, 5], naftopyrán [6] a spiropyrán [7, 8, 9]. Žiadna z prác zameraná na spiropyrany systematicky neštudovala vplyv substitúcie indolínového a chroménového jadra na fotoprepínanie a kvapalné kryštálické vlastnosti výsledného materiálu. Na základe vyššie spomenutých skutočností sme navrhli sériu molekúl obsahujúcich štruktúrny prvok spiropyránu.



R<sub>1</sub> = -OOCPhOOCPhOC<sub>12</sub>H<sub>25</sub>  
-COOPhOOCPhOC<sub>12</sub>H<sub>25</sub>  
R<sub>2</sub> = -NO<sub>2</sub>; -CN; -CF<sub>3</sub>; -Br; -H

Obrázok 2: Navrhnuté cieľové materiály

**R<sub>1</sub>** substituenty indolínového kruhu boli zvolené ako nositelia kvapalné kryštalických vlastností, pričom **R<sub>2</sub>** substituenty sú rôzne elektrónové akceptory.

V oblasti výskumu stacionárnych fáz pre kvapalinovú a plynovú chromatografiu sa v minulosti podarilo modifikovať polystyrén a silikagélové mikroguličky spiropyránom a použiť ich pre záchyt a uvoľnenie iónov kovov. [10] Tieto materiály sú schopné fungovať ako stacionárne fázy a zároveň je možné prepínať medzi jednotlivými formami spiropyránu, čím sa dramaticky menia jej vlastnosti. Takéto stacionárne fázy zatiaľ neboli použité pre separáciu organických látok. Predpokladáme, že stacionárna fáza v merocyáninovej forme bude silne interagovať s nabitými organickými látkami, ako sú aminokyseliny. Po prepnutí stacionárnej fázy na spiropyránovú formu nabité látky prestanú byť zadržované a bude možné ich vymyť. Preto sme navrhli niekoľko modifikácií silikagélu spiropyránmi.

#### **PodĎakovanie**

Táto práca bola finančne podporená Grantovou agentúrou Českej republiky, projekt č. 16-12150S a projekt č. 16-17689Y.

#### **Literatúra**

- [1] Bléger, D.: *Macromolecular Chemistry and Physics* **2016**, 217, 189.
- [2] Balmond, E. I.; Tautges, B. K.; Faulkner, A. L.; Or, V. W.; Hodur, B. M.; Shaw, J. T.; Louie, A. Y.: *J. Org. Chem.* **2016**, 81, 8744.
- [3] Kurihara, S.; Ikeda, T.; Tazuke, S.; Seto, J.-e.: *Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions* **1991**, 87, 3251.
- [4] Alaasar, M.: *Liquid Crystals* **2016**, 43, 2208.
- [5] Kohout, M.; Alaasar, M.; Poryvai, A.; Novotná, V.; Poppe, S.; Tschierske, C.; Svoboda, J.: *RSC Advances* **2017**, 7, 35805.
- [6] Kosa, T.; Sukhomlinova, L.; Su, L.; Taheri, B.; White, T. J.; Bunning, T. J.: *Nature* **2012**, 485, 347.
- [7] Shvartsman, F. P.; Krongauz, V. A.: *The Journal of Physical Chemistry* **1984**, 88, 6448.
- [8] Keum, S. R.; Shin, J. T.; Lee, S. H.; Shin, S. T.: *Molecular Crystals and Liquid Crystals* **2004**, 411, 119.
- [9] Tan, B.-H.; Yoshio, M.; Watanabe, K.; Hamasaki, A.; Ohno, H.; Kato, T.: *Polymers for Advanced Technologies* **2008**, 19, 1362.
- [10] Scarmagnani, S.; Walsh, Z.; Slater, C.; Alhashimy, N.; Paull, B.; Macka, M.; Diamond, D.: *Journal of Materials Chemistry* **2008**, 18, 5063.

## SYNTHESIS OF POLYCARBOCYCLIC COMPOUNDS CONTAINING ALL-CARBON QUATERNARY CENTRES

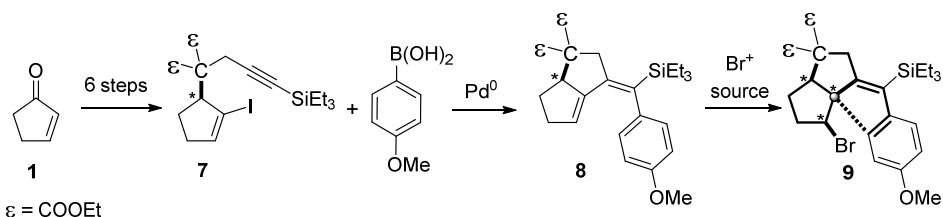
Tomáš Vašíček, Eliška Matoušová

Charles University, Department of Organic Chemistry, Faculty of Science, Hlavova 8, Prague,  
128 43

E-mail: vasicek.tom@gmail.com

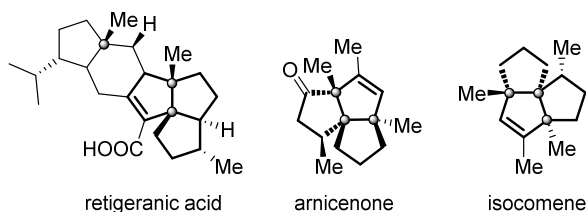
Enantioselective construction of all-carbon quaternary centres still represents one of the most challenging tasks in organic synthesis. In this project we employed tandem cyclization/Suzuki cross-coupling followed by halocarbocyclisation for the synthesis of polycarbocyclic compounds containing all-carbon quaternary centres. By this method two five-membered rings were formed, together with two stereocentres, one of which is the all-carbon quaternary centre. The alkyne **7**, prepared in six steps from cyclopentenone **1**, was used as a substrate in the mentioned reaction sequence, to give product **9** (Scheme 1).

Scheme 1



The obtained product is structurally related to some sesquiterpenes<sup>1</sup> containing three fused carbocycles with a central quaternary centre (Fig 1).

Fig. 1



This work was supported by the Czech Science Foundation (No. 16-22419Y).

[1] Büschleb, M.; Dorich, S.; Hanessian, S.; Tao, D.; Schenthal, K. B.; Overman, L. E. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2016**, *55*, 4156.

# SYNTÉZA A CHARAKTERIZÁCIA TERMOSENZITÍVNYCH BLOKOVÝCH KOPOLYMÉROV Z POLY(2-OXAZOLÍNŮV)

Monika Majerčíková<sup>1,2</sup>, Anna Zahoranová<sup>1</sup>, Juraj Kronek<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Ústav polymérov Slovenskej akadémie vied, Dúbravská cesta 9, 845 41 Bratislava, Slovensko

<sup>2</sup>Fakulta chemickej a potravinárskej technológie STU, Radlinského 9, 812 37, Bratislava, Slovensko

majercikova.monika@gmail.com

## Úvod

Jedna z hlavných skupín „inteligentných“ materiálov je založená na polyméroch, pretože sú lacnejšie a ľahšie spracovateľné ako kovy alebo keramika. Tieto polymérne „inteligentné“ materiály môžu reagovať na podnety ako pH, teplotu, iónovú silu, elektrické alebo magnetické pole, alebo chemické a biologické podnety. Takéto polyméry majú širokú škálu aplikácií, ktoré zahŕňajú senzory, nosiče liekov, či tkanivové inžinierstvo.[1]

Medzi takéto materiály patria aj poly(2-oxazolíny), ktoré sú známe vďaka termosenzitívnym vlastnostiam.[2] Poly(2-oxazolíny), ktorým sme sa v danej práci venovali, patria medzi amfifilné blokové kopolyméry zložené z hydrofilného a termosenzitívneho bloku. Vďaka tomuto zloženiu sú schopné samousporiadania vo vodných roztokoch, pričom pri zvýšenej teplote môžu vytvárať micely alebo väčšie agregáty. Termosenzitivne polymérne micely môžu slúžiť ako terapeutické a rádionuklidové nosiče so silným pasívnym zacieleným účinkom na pevné nádory.[3]

V našej práci sme sa zamerali na prípravu série blokových kopolymérov z 2-metyl-2-oxazolínu (MetOx) a 2-n-propyl-2-oxazolínu (PropOx) s rôznou dĺžkou reťazca a rôznym pomerom blokov. Skúmali sme vplyv štruktúry na termosenzitivne vlastnosti, fyzikálne vlastnosti a cytotoxicitu pripravených materiálov.

## Experimentálna časť

Poly(2-oxazolíny) sa pripravili metódou živej kationovej polymerizácie pri teplote 100°C v benzonitrile za pomoci iniciátora metyl 4-nitrobenzén sulfonátu. Reakcia trvala 24 až 48h v závislosti od dĺžky polymérneho reťazca. Monoméry boli postupne pridávané do polymérnej zmesi. Ako prvý bol pridávaný MetOx, následne po skončení reakcie bol pridaný druhý monomér PropOx. Na termináciu bol využitý metanolickej roztok KOH. Po príprave boli polyméry prezrážané v dietyléteri, dialyzované a lyofilizované.

Nasyntetizované polyméry boli charakterizované pomocou gélovej permeačnej chromatografie (GPC, zmesný eluent DMF/CHCl<sub>3</sub> 50:50, štandard polymetyl metakrylát) a NMR spektroskopie. Termosenzitivne vlastnosti vodných roztokov kopolymérov sa skúmali pomocou UV-vis spektrofotometrie. Cytotoxicita polymérov sa testovala na 3T3 bunkách (myších fibroblastoch) metódou MTT testu po 24 hodinách inkubácie s polymérm. Metóda MTT testu je založená na redukcii žltého rozpustného 3-[4,5-dimethylthiazol-2-yl]-2,5-difenyyl tetrazolium bromidu (MTT) na nerozpustný formazán. Formazán sa rozpustí pridaním silného detergentu a zafarbenie sa vyhodnocuje spektrofotometricky pri vlnovej dĺžke 595 nm. Na základe absorbcie sa vypočíta viabilita buniek.

## Výsledky a diskusia

V danej práci boli syntetizované kopolyméry v dvoch dĺžkach 100 a 200 monomérnych jednotiek. Molárne pomery pre PropOx:MetOx boli nasledovné: 120:80, 40:160, 60:40, 20:80, 20:180, 180:20, 10:90 a 90:10. Nasyntetizované kopolyméry boli charakterizované pomocou gélovej permeačnej chromatografie (GPC) a NMR spektroskopie.

Na základe NMR spektier sme získali informácie o pomere jednotlivých blokov kopolyméru. Vzorky, ktoré obsahovali viac ako 50% PropOx, vykazovali rozdielne hodnoty oproti teoretickým. V tomto prípade pozorovaný znížený podiel 2-n-propyl-2-oxazolinovej časti bol spôsobený väčšou rozpustnosťou reťazcov obohatených o hydrofóbny monomér v dietyléteri počas čistenia polymérov.

Termosenzitivita bola sledovaná na základe zmeny zakalenia roztoku pre vzorky s koncentráciou 1mg/ml vo vode pri stúpajúcej teplote. Teplota zakalenia so zvyšujúcim sa obsahom PropOx klesá. Tento jav bol pozorovaný pri reťazci s väčšou dĺžkou. Pri kratšom reťazci sa zakalila len vzorka s najvyšším obsahom PropOx.

Hodnoty viability 3T3 buniek kultivovaných s pripravenými polymérmi sa pohybovali nad 75% okrem MM8 (PropOx:MetOx, 90:10), kde hodnoty klesli až na 60% pri vyšších koncentráciách polyméru 20 mg/ml, 10 mg/ml a 7 mg/ml.

## Záver

Pripravili sme sériu 8 termosenzitívnych blokových kopolymérov z hydrofilného 2-metyl-2-oxazolínu a termosenzitívneho 2-n-propyl-2-oxazolínu. Výsledky z NMR a GPC syntézy ukázali, že polymerizácie prebehli s dostatočnou presnosťou pre ďalšie skúmanie a hodnotenie vlastností.

Termosenzitivné vlastnosti polymérov boli merané v teplotnom rozsahu od 22 do 45 °C. Bolo vyhodnotené, že polyméry, ktoré obsahujú vyššie percento PropOx, majú bod zakalenia už v okolí laboratórnej teploty, so zvyšujúcim sa obsahom termosenzitívnej časti sa znižuje teplota zakalenia.

Testy cytotoxicity na bunkovej línii 3T3 potvrdili, že materiál nie je toxický až do koncentrácie 20 mg/ml, čo týmto polymérom otvára cestu k medicínskym aplikáciám.

Predmetom ďalšieho skúmania bude enkapsulácia a sledovanie uvoľňovania protizápalového liečiva z týchto polymérov.

## PodĎakovanie

Autori ďakujú Dr. Mariánovi Grmanovi a Dr. Antonovi Mišákovi z Biomedicínskeho centra SAV za prístup k spektrofotometru s tepelnou reguláciou. Autori ďakujú za finančnú podporu Vedeckej grantovej agentúre Ministerstva školstva SR (Granty VEGA2/0163/15 a 2/0156/15).

## Literatúra

- [1] M. A. Ward and T. K. Georgiou, "Thermoresponsive polymers for biomedical applications," *Polymers*, vol. 3, no. 3, pp. 1215–1242, 2011.
- [2] R. Hoogenboom, "Poly(2-oxazoline)s: A polymer class with numerous potential applications," *Angew. Chemie - Int. Ed.*, vol. 48, no. 43, pp. 7978–7994, 2009.
- [3] M. Hruby *et al.*, "Polyoxazoline thermoresponsive micelles as radionuclide delivery systems," *Macromol. Biosci.*, vol. 10, no. 8, pp. 916–924, 2010.

## SYNTÉZA A REAKTIVITA CALIX[4]ARENU V 1,2-STŘÍDAVÉ KONFORMACI

Bc. Tereza Horáčková, Ing. Markéta Řezanková, Ph.D., doc. Ing. Jan Budka, Ph.D., prof. Ing. Pavel Lhoták, CSc.

Fakulta chemické technologie VŠCHT Praha, Technická 5, 166 28 Praha 6 - Dejvice

horackoe@vscht.cz

Calixareny<sup>1</sup> jsou makrocyclické sloučeniny, které jsou ceněny především pro jejich výborné komplexační vlastnosti vůči aniontům, kationtům i neutrálním látkám. Calix[4]areny mohou být stabilizovány ve čtyřech základních konformacích: kónické, částečně kónické, 1,2-střídavé a 1,3-střídavé. Právě calixareny v 1,2-střídavé konformaci jsou z těchto konformerů nejhůře dostupné. Dosud tak nebyly dostatečně prozkoumány a jejich reaktivita stále není v literatuře popsána.

Tato práce se zabývá syntézou calix[4]arenu v 1,2-střídavé konformaci<sup>2</sup> a následným studiem jeho reaktivity. V rámci výzkumu byla provedena řada reakcí zaměřených na derivatizaci horního okraje (halogenace, nitrace, acylace,...).

Při halogenaci bylo pozorováno neobvyklé chování tohoto derivátu. Zatímco na ostatních konformacích calix[4]arenu probíhají bromace bez problémů, bromace 1,2-střídavého atropoisomeru přinesly překvapivé výsledky. Bylo zjištěno, že za obvyklých podmínek bromace *para*-poloh calixarenového skeletu dochází v tomto případě také k halogenaci methylenových můsteků a navázání více než čtyř atomů bromu na molekulu calixarenu. Tento jev je v chemii calixarenů velmi neobvyklý a u žádného z ostatních konformerů calix[4]arenu nebyl za těchto podmínek pozorován. Požadovaný tetrasubstituovaný derivát byl tímto způsobem izolován pouze v 4% výtěžku. Bromace tedy probíhá nejspíše i radikálovým mechanismem, a to přesto, že nebyl použit žádný radikálový iniciátor. Jeho roli v této reakci tak nejspíše sehrává pouhé denní světlo. Provedením této reakce za stejných podmínek, ale bez přístupu světla, se podařilo optimalizovat syntézu tetrabromderivátu až na výtěžek 86%.

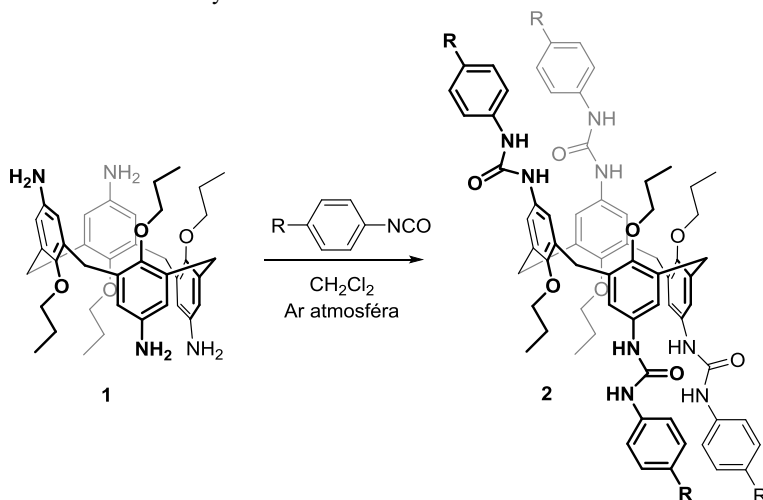


Schéma 1: Syntéza aniontového receptoru na bázi močoviny v 1,2-střídavé konformaci

Z ostatních připravených produktů je významný především tetranitroderivát, který byl využit k syntéze několika aniontových receptorů na bázi močoviny v 1,2-střídací konformaci (Schéma 1), jejichž komplexační chování vůči vybraným aniontům bylo zkoumáno pomocí  $^1\text{H}$  NMR titrací.<sup>3</sup>

V rámci této práce se podařilo připravit řadu nových tetra a disubstituovaných derivátů calix[4]areny v 1,2-střídací konformaci, které lze využít jako synthony pro další reakce a získat tak informace o reaktivitě posledního chybějícího konformeru.

#### **Poděkování**

Tento příspěvek vznikl s podporou Grantové agentury České republiky pro projekt č. 16-13869S.

#### **Literatura**

- [1] Gutsche, C. D. *Calixarenes*, 2nd ed.; The Royal Society of Chemistry: Cambridge, **2008**.
- [2] Slavík, P.; Eigner, V.; Lhoták, P. *Tetrahedron* **2016**, *72*, 6348–6355.
- [3] Blažek Gregovic, V.; Basaric, N.; Mlinaric-Majerski, K. *Coord. Chem. Rev.* **2015**, *295*, 80–124.

## ŠTÚDIUM STEREOSELEKTIVITY ADIČNÝCH REAKCIÍ GRIGNARDOVÝCH ČINIDIEL S IZOXAZOLIDÍN-4,5- DIOLMI

Bc. Lukáš Ďurina

Ústav organickej chémie, katalýzy a petrochémie, FCHPT STU v Bratislave  
Oddelenie organickej chémie  
Radlinského 9, 812 37 Bratislava

durina.lukas@gmail.com

Štruktúra chirálnych aminopolyolov **1** (Schéma 1) s *anti,syn*-usporiadaním substituentov predstavuje esenciálnu súčasť mnohých biologicky aktívnych prírodných zlúčenín a ich analógov ako aj tzv. API zlúčenín (active pharmaceutical ingredients).<sup>1</sup> Medzi takéto látky patria polyhydroxylované alkaloidy pyrolidínového **2**, piperidínového **3**, pyrrolizidínového **4** a indolizidínového typu **5**, ďalej sfingofungíny **6**, patriace do skupiny sfingolipidov, ale aj jednoduchšie molekuly ako napríklad niektoré dihydroxylované aminokyseliny **7**. Ich dôležité biologické vlastnosti podnecujú neutíchajúci záujem o vývoj nových syntetických metód s dôrazom na presne definovaný stereoselektívny priebeh reakcií.

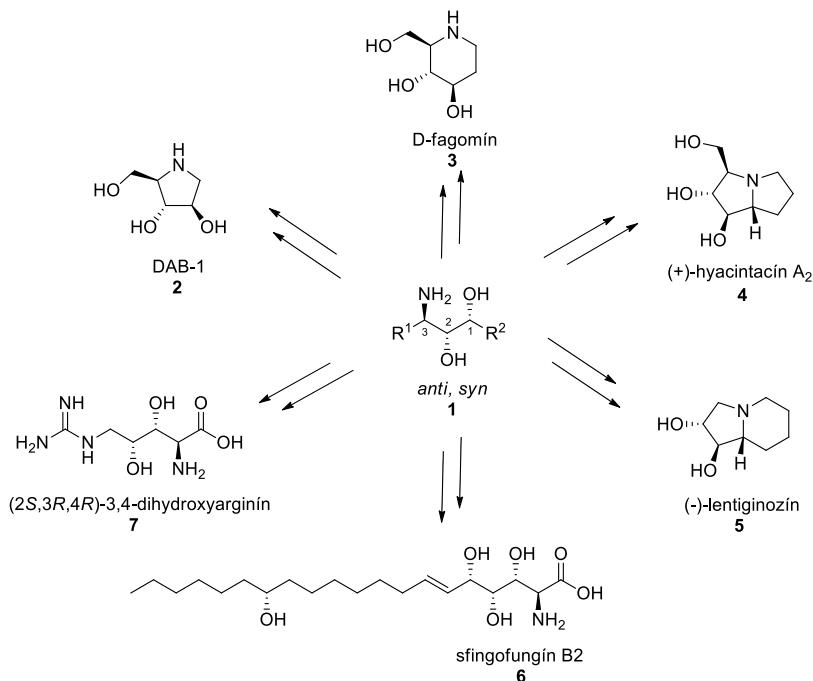
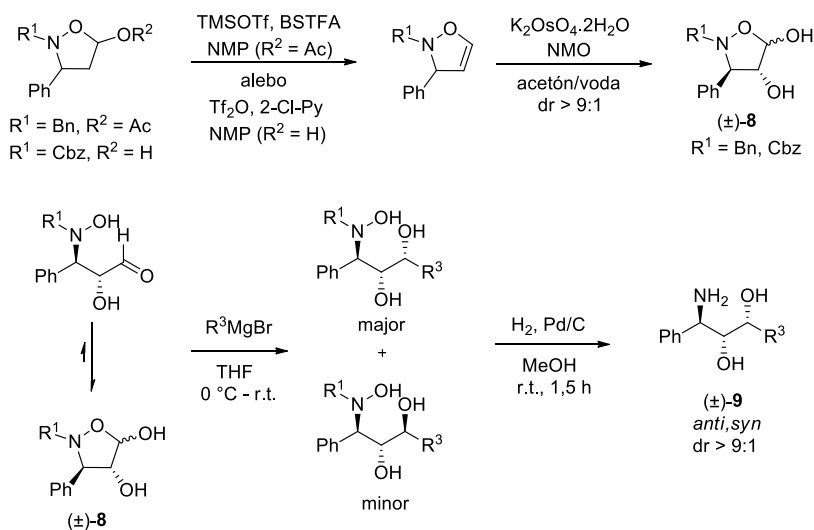


Schéma 1. Štruktúra niektorých biologicky aktívnych prírodných zlúčenín a ich analógov obsahujúcich *anti,syn*-3-aminopropán-1,2-diolovú časť.



Cieľom prezentovanej práce je detailnejšie štúdium nových reakcií nedávno popísaných izoxazolidín-4,5-diolov **8**<sup>2,3</sup> s Grignardovými činidlami (Schéma 2). Prvé výsledky naznačujú, že takéto substráty môžu reagovať ako aldehydy a ich adičnými reakciami s etyl- a fenylmagnéziumbromidom s následnou redukciou hydroxylamínu vznikajú vďaka voľnej hydroxyskupine v  $\alpha$ -polohe deriváty 3-aminopropán-1,2-diolov **9** s vysokou *anti,syn*-stereoselektivitou.



**Schéma 2.** Stereoselektívna syntéza derivátov *anti,syn*-3-aminopropán-1,2-diolov s využitím adície Grignardových činidiel na izoxazolidín-4,5-dioly.

#### PodĎakovanie

Táto práca vznikla za podpory grantových agentúr APVV (projekt APVV-14-0147), VEGA (projekt 1/0488/14) a ASFEU (projekt 26240120001, 26240120025).

#### Literatúra

- [1a] Masuda, Y.; Maruyama, C.; Kawabata, K.; Hamano, Y.; Doi, T. *Tetrahedron* **2016**, 72, 5602-5611.
- [1b] Park, S.; Jin, X.; Kang, J.; Jung C.; Kim, S.; Kim, S.; Lee, K.; Ham, W. *Org. Biomol. Chem.* **2015**, 13, 4539-4550.
- [1c] Kauloorkar, S.; Jha, V.; Jogdand, G.; Kumar, P. *Org. Biomol. Chem.* **2014**, 12, 4454-4460.
- [2] Beňadiková, D.; Čurillová, J.; Lacey, T.; Rakovský, E.; Moncol, J.; Doháňošová, J.; Fischer, R. *Tetrahedron*, **2014**, 70, 5585-5593.
- [3] Záborský, O.; Malatinský, T.; Marek, J.; Moncol, J.; Fischer, R. *Eur. J. Org. Chem.* **2016**, 3993-4002.

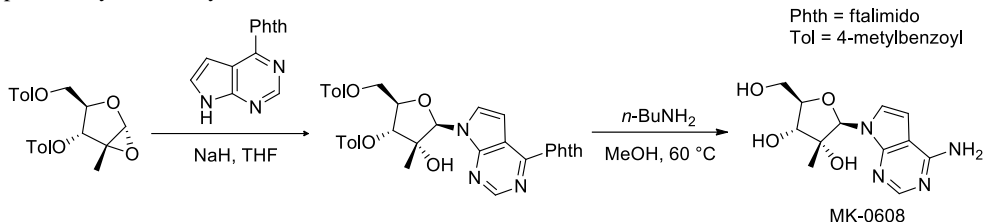
## PRÍPRAVA 1,2-ANHYDROFURANÓZ S ELEKTRÓN- AKCEPTORNÝMI OCHRANNÝMI SKUPINAMI

Bc. Jakub Orvoš

Slovenská technická univerzita v Bratislave, Fakulta chemickej a potravinárskej technológie,  
Radlinského 9, 82137 Bratislava

[jakuborvos@gmail.com](mailto:jakuborvos@gmail.com)

1,2-Anhydrofuranózy sú deriváty monosacharidov s naviazanou oxiránovou subštruktúrou v polohe C1/C2 furanózového kruhu. Vďaka ich veľkej reaktivite v substitučných nukleofilných reakciách je zaujímavé ich použitie v syntéze analógov nukleozidov, ktoré sa používajú ako liečivá proti rôznym vírusovým ochoreniam.<sup>1</sup>



**Schéma 1.** Využitie 1,2-anhydrofuranózy v syntéze nukleozidu MK-0608, účinného inhibítora replikácie vírusu HCV (hepatitis C virus).<sup>1</sup>

Avšak vysokoreaktívna epoxyskupina je okrem poskytovania žiadaných nukleofilných substitúcií aj dôvodom nízkej stability týchto molekúl, ich ťažkej izolovateľnosti a obtiažnej skladovateľnosti. V porovnaní s podobnými anhydropyranózovými derivátmi vykazujú 1,2-anhydrofuranózy nižšiu stabilitu. Práve stabilita týchto zlúčenín je limitujúcim faktorom ich použitia v ďalšej organickej syntéze.

Predpokladá sa, že prítomnosť elektrón-akceptorných ochranných skupín, ako sú acetyl a benzoyl, by mohla znižovať ochotu endocyklického kyslíka stabilizovať vznikajúci parciálny kladný náboj na anomérnom uhlíku, a tým zvýšiť odolnosť týchto látok voči nukleofilným činidlám, čo zahŕňa aj ich hydrolyzu vo vodnom prostredí.<sup>2</sup>

Cieľom prezentovanej práce je príprava modelovej 1,2-anhydrofuranózy **1** s benzoylovými elektrón-akceptornými skupinami, s dôrazom na stabilitu a možnú izolovateľnosť želaného produktu.

Syntéza vychádza z lacnej a komerčne dostupnej D-xylozy (**2**), ktorú sme sériou reakcií transformovali na furanózový diol **3**.<sup>3,4</sup> Garregovou reakciou sme pripravili reaktívny, ale nestabilný glykál **4**, ktorý mal v reakcii s DMDO (3,3-dimetyldioxirán) žiadanú anhydrofuranózu **1**, avšak neúspešne (Schéma 2).<sup>5</sup> Druhou možnosťou bola priama príprava anhydrofuranózy **1** z diolu **3** modifikovanou Mitsunobu reakciou s ADDP (1,1'-azodikarbonyl-dipiperidín) a tributylfosfínom.<sup>6</sup> Bohužiaľ, použitím tohto syntetického postupu sa nám taktiež nepodarilo pripraviť a izolovať želaný produkt v dostatočnom a čistom stave. Avšak analýza <sup>1</sup>H NMR spektra čiastočne spracovanej reakčnej zmesi jednoznačne potvrdila prítomnosť signálov odpovedajúcich anhydrofuranóze **1**.

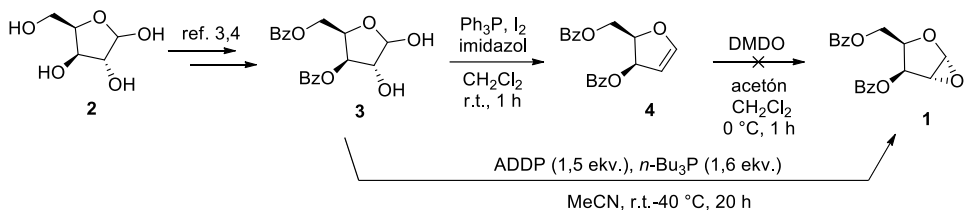


Schéma 2. Možnosť prípravy anhydrofuranózy **1** z 1,2-diolu **3**.

Vzhľadom na predchádzajúce neúspechy sme sa rozhodli preskúmať iné možnosti prípravy anhydrofuranózy **1** (Schéma 3), a to buď využitím reakcie anomérneho bromidu **5** so zinkom v prítomnosti vanadyl-salénových komplexov,<sup>7</sup> alebo pomocou priamej intramolekulovej substitúcie halogénhydrínov **7** v bazickom prostredí.<sup>8</sup> Podobne ako v predchádzajúcom prípade, príprava medziproduktov **5** a **7** vychádza opäť z D-xylozy (**2**).<sup>3,4</sup>

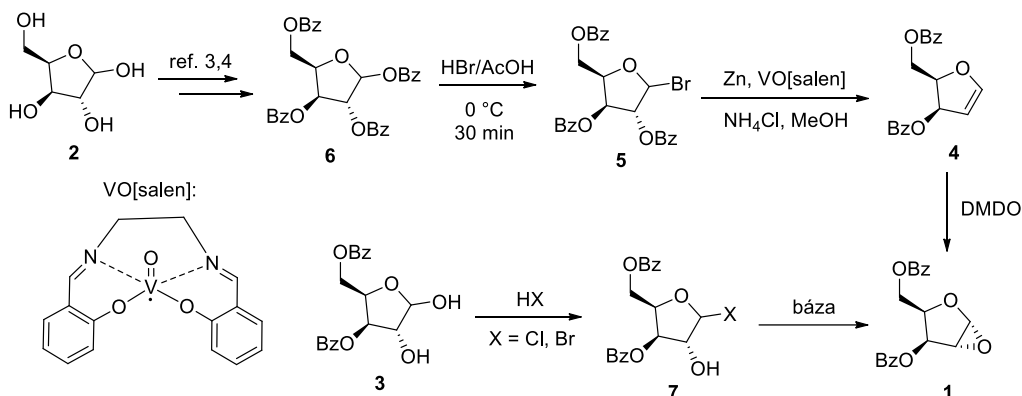


Schéma 3. Možnosti prípravy anhydrofuranózy **1** z anomérneho halogénderivátu **5** a z halogénhydrínov **7**.

### PodĎakovanie

Táto práca vznikla za podpory grantových agentúr APVV (projekt APVV-14-0147), VEGA (projekt 1/0488/14) a ASFEU (projekty 26240120001 a 26240120025).

### Zdroje

- [1] Bio, M. M.; Xu, F.; Waters, M.; Williams, M. J.; Savary, K. A.; Cowden, C. J.; Yang, Ch.; Buck, E.; Song, Z. J.; Tschäen, D. M.; Volante, R. P.; Reamer, R. A.; Grabowski, E. J. J. *J. Org. Chem.* **2004**, *69*, 6257-6266.
- [2] Glaudemans, C. P.; Fletcher, H. G. Jr. *J. Am. Chem. Soc.* **1965**, *87*, 4636-4641.
- [3] Moravcová, J.; Čapková, J.; Staněk, J. *Carbohydr. Res.* **1994**, *263*, 61-66.
- [4] Jensen, H. H.; Heuckendorff, M.; Andersen, S. M. *Org. Lett.* **2015**, *17*, 944-947.
- [5] Robles, R.; Rodríguez, C.; Izquierdo, I.; Plaza, M. T.; Mota, A. *Tetrahedron Asymmetry* **1997**, *8*, 2959-2965.
- [6] Hocek, M.; Roithová, J.; Pohl, R.; Downey, M. A. *Chem. Eur. J.* **2017**, *23*, 3910-3917.
- [7] Stick, V. R.; Stubbs, K. A.; Tilbrook, M. G.; Watts, A. G. *Aust. J. Chem.* **2002**, *55*, 83-85.
- [8] Yamaguchi, H.; Schuerch, C. *Carbohydr. Res.* **1980**, *81*, 192-195.

## PRÍPRAVA A REAKCIE 4,5-DIBRÓMIZOXAZOLIDÍNŮV

Bc. Martin Kalník

Ústav organickej chémie, katalýzy a petrochémie, FCHPT STU v Bratislave  
Oddelenie organickej chémie  
Radlinského 9, 812 37 Bratislava

*martin.kalnik@gmail.com*

Izoxazolidíny sú nasýtené 5-článkové heterocyklické zlúčeniny s dusíkom a kyslíkom vedľa seba. Sú súčasťou viacerých biologicky aktívnych látok a slúžia aj ako východiskové substráty na prípravu zaujímavých zlúčenín.<sup>1</sup> Ukázalo sa, že ochranná skupina na dusíku má veľký vplyv na reaktivitu izoxazolidínov. Ak bola na dusíku elektrón-akceptorná ochranná skupina (Boc, Cbz, PhOCO), tak bolo možné pripraviť stabilné izoxazolidínové oxirány, ktorých reakcie s rôznymi nukleofilmi viedli k 5-substituovaným izoxazolidínom.<sup>2</sup>

Cieľom našej práce je pripraviť analogické 5-substituované 4-brómizoxazolidíny **4**, pričom ako východiskové zlúčeniny sú v tomto prípade použité 4,5-dibrómizoxazolidíny **3** (Schéma 1).<sup>3</sup> Tie sa dajú pripraviť reakciou pyridíniumtribromidu s 2,3-dihydroizoxazolmi **2**, ktoré sú ľahko dostupné z 5-hydroxyizoxazolidínov **1**.

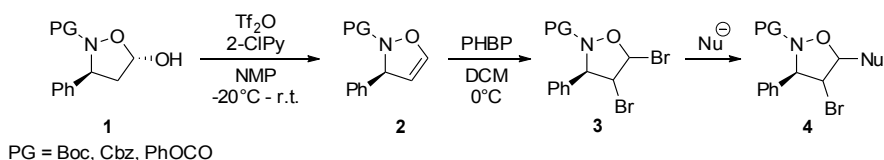


Schéma 1

Nukleofilné substitúcie 4,5-dibrómizoxazolidínov **3** poskytujú prednostne produkty **4** s relatívnym usporiadaním 4,5-*trans* (Schéma 2). Tie je možné pretransformovať na stabilnejšie 4,5-*cis* anoméry pomocou Brönstedových alebo Lewisových kyselín.

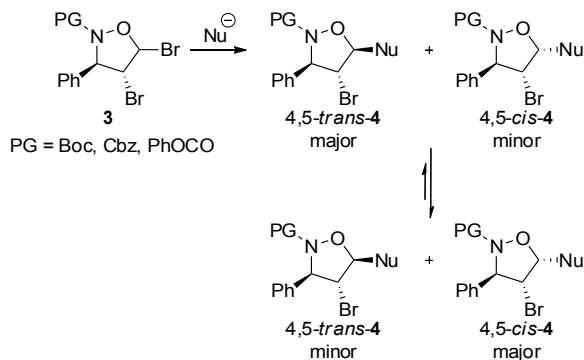


Schéma 2

V rámci prednášky bude odprezentovaná príprava 4,5-dibrómizoxazolidínov, stereoselektívny priebeh týchto reakcií a priebežné výsledky anomerizácií 5-substituovaných 4-brómizoxazolidínov.

#### **PodĎakovanie**

Táto práca vznikla za podpory grantových agentúr APVV (projekt APVV-14-0147), VEGA (projekt 1/0488/14) a ASFEU (projekty 2640120001, 26240120025).

#### **Literatúra**

- [1] a) Chiacchio, M. A.; Gofrie, S. V.; Romeo, R.; Romeo, G.; Chiacchio, U. *Curr. Org. Synth.* **2016**, 13, 726-749; b) Berthet, M.; Cheviet, T.; Dujardin, G.; Parrot, I. *Chem. Rev.* **2016**, 116, 15235-15283.
- [2] Záborský, O.; Štadániová, R.; Doháňošová, J.; Moncol, J.; Fischer, R. *Synthesis* **2017** DOI: 10.1055/s-0036-1590924.
- [3] Malatinský, T. Diplomová práca, FCHPT STU, Bratislava **2014**.

## KARBONYLAČNÉ TRANSFORMÁCIE ARYLHALOGENIDOV S $\text{Fe}(\text{CO})_4\text{Br}_2$ A VYUŽITIE $\text{Fe}(\text{CO})_4\text{Br}_2$ V SYNTÉZE LUOTONÍNU

**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 bol dávno známy<sup>1</sup>komplex  $\text{Fe}(\text{CO})_4\text{Br}_2$  vybratý ako potenciálny zdroj oxidu uhoľnatého pre paládiom katalyzované cyklokarbonylácie alkenolov a v Heckovom type karbonylácií aromatických halogenidov. Zistili sme, že perspektívne využitie tohto činidla je najmä v druhom spomenutom prípade. Ak sa použil  $\text{Fe}(\text{CO})_4\text{Br}_2$  v primerane vyššom množstve oproti pôvodnému protokolu<sup>2</sup> s  $\text{Fe}(\text{CO})_5$ , získal sa očakávaný produkt karbonylácie podobne ako v prípade s použitím  $\text{Fe}(\text{CO})_5$ . Preto naša skupina začala intenzívne skúmať práve možnosti tejto transformácie.

Po úspechu pri využití tohto činidla v aminokarbonylačných reakciách arylbromidov, sme sa zamerali na oxykarbonylačné reakcie, ktoré obvykle prebiehajú horšie. Ako modelové substráty sme použili rôzne komerčne dostupné arylhalogenidy, ktoré sme následne podrobili karbonyláci s použitím dvoch typov alkoholov, metanolu a n-butanolu. Modelové substráty poskytli rôzne výsledky vzhľadom na substrát a použitý alkohol, ale ukázalo sa, že činidlo aj pri tomto type reakcií dáva nadštandardné výsledky.

V minulosti sme sa pokúšali o mimoriadne krátku a vtipnú syntézu luotonínu a s využitím domino reakcie pozostávajúcej z cyklizačnej aminokarbonylácie a cyklokondenzácie. V podmienkach s využitím  $\text{Fe}(\text{CO})_5$  však tento kľúčový krok poskytol požadovaný produkt len v podpriemernom výťažku. Nakoľko modelové aminokarbonylácie s  $\text{Fe}(\text{CO})_4\text{Br}_2$  prebiehajú s výrazne lepšími výťažkami, rozhodli sme sa aplikovať nový protokol aj v tejto syntéze.

---

<sup>1</sup>Hieber, W.; Bader, G. *Chem. Ber.* **1928**, 61, 1717.

<sup>2</sup>Babjak, M.; Caletková, O.; Ďurišová, D.; Gracza, T. *Synlett* **2014**, 25, 2579.

# Potravinárska chémia a technológia

## **APLIKÁCIA NOVOVYŠLAČTENEJ ODRODY PŠENICE DO SUŠIENOK**

**Diana Hégliová, Jolana Karovičová, Michaela Lauková, Zlatica Kohajdová**

*Oddelenie potravinárskej technológie, Ústav potravinárstva a výživy, Fakulta chemickej  
a potravinárskej technológie, Slovenská technická univerzita v Bratislave, Radlinského 9, 812 37  
Bratislava*

*d.hegliova@gmail.com*

### **Úvod**

So stále sa zvyšujúcim výskytom civilizačných ochorení sa kladie stále väčší dôraz na potraviny obohatené o významné – zdravotne prospešné látky ako sú vlákna, minerálne látky, či rôzne fytochemikálie, ktoré sú obsiahnuté najmä v obilných zrnách, pričom medzi najvýznamnejšie zdroje patria pšenica, ovos, jačmeň a ryža [1,2]. Výborným zdrojom vlákniny sú aj pšeničné otruby, ktoré sa považujú za vedľajší produkt pri procese mletia, avšak majú významné uplatnenie pri ich začlenení do cereálnych výrobkov, keďže ich prídavkom do potravín sa zvýši celkový príjem vlákniny a iných nutričných zlúčenín [3]. Otruby obsahujú okolo 53 % vlákniny vo forme lignínu, celulózy či xylánov a iné bioaktívne zlúčeniny ako flavonoidy, karotenoidy alebo steroly [4].

Pšenica Lubica, ktorá je prvým slovenským krížencom pšenice letnej formy ozimnej a pšenice špaldovej, si zachováva kvalitu špaldovej pšenice a zároveň dosahuje vysoké úrody zrna, ktoré netreba odplevovať [5]. Cieľom mojej práce bola príprava sušienok, ktoré boli obohatené rôznymi prídavkami pšeničných otrúb danej odrody pšenice.

### **Experimentálna časť**

V prvej časti práce som sa zamerala na základné chemické analýzy pšeničných otrúb PS Lubica a pšeničnej múky, medzi ktoré patrili: obsah vlhkosti, popola, škrobu, tuku, celkovej vlákniny, bielkovín, suchého lepku, mokrého lepku a jeho charakteristik [6,7,8]. Pšeničné otruby PS Lubica boli poskytnuté Výskumno-šľachtiteľskou stanicou Vígľaš-Pstruša a hladká múka ako aj ostatné suroviny na výrobu sušienok boli zakúpené v miestnom obchodnom reťazci.

V druhej časti práce som pripravila sušienky s prídavkom (5 %, 10 % a 15 %) pšeničných otrúb, podľa receptúry autorov Tyagi et al. a sledovala som ich vplyv na kvalitatívne parametre sušienok (výška, šírka, objem, objemový index, pórovitosť, pomer výšky a šírky, straty pečením) [6,9,10].

Na záver sa vykonalo senzorické hodnotenie sušienok, pričom sa hodnotili nasledovné parametre: farba, celkový vzhľad, vôňa, chuť, textúra, krehkosť a celková prijateľnosť sušienok.

### **Výsledky a diskusia**

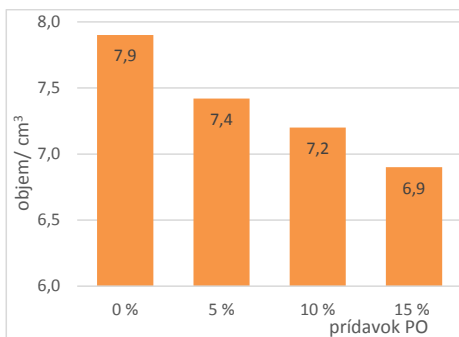
V tabuľke 1 sa nachádza sumarizácia jednotlivých analýz vykonaných v pšeničnej hladkej múke a pšeničných otrubách. Lepok, ako ukazovateľ kvality múky bol pružný a ťažný. Z danej múky boli upečené aj sušienky, pričom s rastúcim prídavkom pšeničných otrúb bol negatívne ovplyvnený najmä ich objem a pórovitosť (obr. 1 a obr. 2). Prídavok pšeničných otrúb senzoricky najmenej ovplyvnil krehkosť, textúru či celkový vzhľad výrobku. Priamo úmerne klesala chuť výrobkov a podľa hodnotiteľov bola najviac ovplyvnená vôňa výrobku, zmena farby nebola hodnotená negatívne. Výsledky senzorického hodnotenia potvrdili mierny pokles celkovej prijateľnosti výrobku, pričom za najviac prijateľný výrobok bol hodnotený 5 % -ný prídavok pšeničných otrúb.



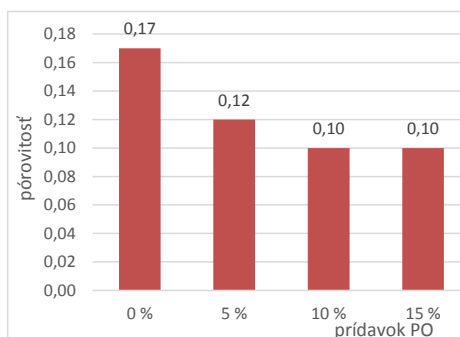
**Tabuľka 1** Výsledky analýz hladkej múky a pšeničných otrúb

	<b>Vlhkosť</b> %	<b>Popol</b> %	<b>Bielkoviny</b> %	<b>Škrob</b> %	<b>Vláknina</b> %	<b>Tuk</b> %
<b>HM</b>	9,49 ± 0,17	0,59 ± 0,05	11,21 ± 0,21	74,30 ± 0,13	1,92 ± 0,01	1,39 ± 0,04
<b>PO</b>	7,83 ± 0,09	3,12 ± 0,08	14,75 ± 0,41	26,27 ± 1,29	35,2 ± 3,90	2,80 ± 0,04

HM- pšeničná hladká múka 00 Extra Špeciál, PO – pšeničné otruby PS Lubica



**Obr. 1** Grafické zobrazenie objemu sušienok



**Obr. 2** Grafické zobrazenie pórovitosti sušienok

## Záver

Na záver môžeme potvrdiť, že pšeničné otruby, ako dobrý zdroj vlákniny, sú vhodným prídavkom do výrobkov na báze sušienok, keďže zvyšujú príjem vlákniny a výrazne neovplyvňujú na ich senzorkické vlastnosti.

## PodĎakovanie

Práca vznikla s podporou Grantu VEGA č. 1/0487/16 a v spolupráci s Výskumným ústavom rastlinnej výroby v Piešťanoch a Výskumno-šľachtiteľskou stanicou Vígľaš-Pstruša.

## Literatúra

- [1] Tacer-Caba, Z.; Nilufer -Erbil, D.; Ai, Y. Handbook of Food Chemistry (online). 2015, 301-329.
- [2] Foshia, M.; Peressini, D. et al. J. Cereal Sci. 2013, 58, 216-227.
- [3] Hemdane, S.; Langenaeken, N.A. et al. J. Cereal Sci. 2016, 71, 78-85.
- [4] Lauková, M.; Karovičová, J. et al. Acta Chim. Slovaca. 2016, 9(2), 95-99.
- [5] Lauková, M.; Karovičová, J. et al. Chem. Listy. 2017, 111, 531-535.
- [6] Kohajdová, Z.; Karovičová, J. et al. Cereálie, cukor, cukrovinky I., Návody na laboratórne cvičenia. Bratislava: Slovenská chemická knižnica, 2013, 105.
- [7] Smelík, A.; Dandár, A. et al. Laboratórium odboru - Chémia a technológia sacharidov. Bratislava: Slovenská vysoká škola technická v Bratislave, 1987, 334.
- [8] VESTNÍK MP SR z 15. júla 2002, Čiastka 14, 2012, Príloha č. 2 k výnosu č. 1519/2002 -100. s. 1-23.
- [9] Turabi, E.; Summu, G.; Sahin, S. Food Hydrocolloids. 2008, 22, 305-312.
- [10] Tyagi, S.K.; Manikantan, M.R. et al. J. Food Eng. 2007, 80, 1043-1050.

## **CHIA SEMENÁ (*Salvia hispanica* L.) – MOŽNOSTI VYUŽITIA PRI VÝROBE CEREÁLNYCH PRODUKTOV**

**Bc. Janko Červenský  
Ing. Zlatica Kohajdová, PhD**

*Slovenská technická univerzita v Bratislave  
Fakulta chemickej a potravinárskej  
technológie*

[cervenskij@gmail.com](mailto:cervenskij@gmail.com)

### **Úvod**

Chia pochádza z Mexika a Guatemali. Používali ju už Aztéci a Mayovia na prípravu ľudových liekov, potravín a plátna, buď samotnú alebo ako zmes s obilninami. Je to jednoročná rastlina prevažne pestovaná v juhoamerických krajinách. Po namočení do vody, už po piatich minútach vytvorí hustý gél. Vďaka svojim hydrofilným vlastnostiam chia semená dokážu viazať toľko vody, že zväčšia svoj objem až 12 – krát.

### **Teoretická časť**

Chia semená obsahujú vysoký obsah tukov, bielkovín, vlákniny, minerálnych látok (vápnik, železo, zinok, fosfor, horčík) a kôli tomu zlepšujú peristaltiku čriev, zvyšujú obsah glukózy v krvi, znižujú obsah cholesterolu v plazme, riziká srdcových ochorení a tiež znižujú krvný tlak.

Ako novú zložku potravín ju môžu výrobcovia pridávať do svojich pekárskejších výrobkov s prídavkom od 5 do 25 %. Semená sú bez chuti t.j. neovplyvňujú senzorický profil pečiva. Zahrnutím chia semien do receptúry sa produktom zvyšuje nutričná hodnota a predlžuje trvanlivosť. Taktiež neobsahuje lepek a je vhodná pre diabetikov.

Výhodou chia semien je, že sa môžu konzumovať v surovej forme a nepotrebnú žiadnu prípravu. Prítomnosť vysokej koncentrácie zdravých mastných kyselín v oleji z chia semien, zvýšilo jeho popularitu a začal sa čoraz viac používať v potravinárskom priemysle. Je to jedna z mála rásln, ktorá produkuje esenciálny olej, používaný na výrobu omega-3 tabletiiek, ktoré užívajú športovci alebo ľudia trpiaci nedostatkom týchto omega-3 mastných kyselín.

Veľký význam má sliz z chia semien, ktorý sa pridáva do pekárskejších výrobkov za účelom zníženia obsahu tukov vo finálnych produktoch. Pri substitúcii aj do 25 %, koláče nemajú výrazne odlišnú farbu, chuť či textúru a ich celkový vzhľad je prijateľný. Mnohí autori uvádzajú, že najvhodnejšie je vyrábať výrobky, v ktorých je 15 % z receptúrneho množstva tukov nahradených slizom z chia semien. To isté platí aj s pridávaním chia múky do pšeničnej múky.

Súčasťou práce bol aj prieskum trhu orientovaný na porovnanie sortimentu chia výrobkov v Bratislave (Slovensko) a v Novom Sade (Srbsko). Aj keď v oboch mestách boli najviac zastúpené celé a mleté chia semená, tyčinky a sušenky s rôznymi príchutiami, zistil som, že v Srbsku sú výrobky z chia semien viacej dostupnejšie t.j. existuje väčšie množstvo súkromných predajní zdravej výživy.

### **Záver**

Aj napriek pozitívnym nutričným, terapeutickým a antioxidantným účinkom si spotrebitelia ešte dodnes neuvedomujú výhody vyplývajúce z konzumácie chia semien. V posledných rokoch sa jej pestovanie rozšírilo do mnohých krajín, no v súčasnosti sa najviac používa a pestuje v Argentíne, Čile a na Novom Zélande.

### **PodĎakovanie**

Rád by som sa poďakoval Ing. Zlatici Kohajdovej, PhD za podporu, skúsenosti a užitočné rady, s ktorými ma pri práci usmerňovala. Taktiež moje poďakovanie patrí Ing. Veronike Kuchtovej, vďaka ktorej som sa v mojej práci vždy mohol posunúť ďalej.

## VÝSKYT REZIDUÍ PESTICIDŮ V ZELENÝCH ČAJÍCH

**Bc. Pavlína Vágenknechtová, Ing. Jana Ondřejková, Ing. Marie Suchanová, Ph.D.**

*Ústav analýzy potravin a výživy, Fakulta potravinářské a biochemické technologie,  
Vysoká škola chemicko-technologická v Praze, Technická 3, 166 28, Praha 6, Česká republika*

*pavlina.vagenknechtova@email.cz*

### Úvod

Pesticidy představují široké spektrum chemických látek, které se používají na ochranu rostlin. Negativním dopadem používání pesticidů je možnost výskytu zbytkových množství (reziduí) pesticidů v životním prostředí, ochranných produktech a také i v potravinách. Rezidua pesticidů mohou představovat potencionální zdravotní riziko pro spotřebitele, proto jsou jejich hladiny legislativně regulovány<sup>1</sup> a sledovány v rámci národních a evropských monitorizačních programů<sup>2</sup>.

Čaj patří mezi velmi oblíbený nealkoholický nápoj, zároveň je to ale komodita, ve které je velmi častý výskyt reziduí pesticidů<sup>3</sup>.

### Experimentální část

Vzorky testované v rámci této práce, byly vybrány na základě dvou souborů vzorků zelených čajů, měřených na Ústavu analýzy potravin a výživy v přechozích letech (v říjnu 2014 a v dubnu 2015). Testované vzorky zelených čajů byly zakoupeny v odlišných šaržích v obchodní síti České republiky a následně byly podrobeny analýze na přítomnost reziduí pesticidů.

Bylo sledováno 360 různých pesticidů. Analytická metoda zahrnovala extrakci vzorku metodou QuEChERS (Quick, Easy, Cheap, Effective, Rugged and Safe – rychlá, jednoduchá, levná, efektivní, robustní a bezpečná) s následným přečištěním pomocí disperzní extrakce na tuhou fázi. Separace, identifikace a kvantifikace analytů byla provedena pomocí kapalinové chromatografie ve spojení s tandemovou hmotnostní spektrometrií. Výsledky všech třech souborů vzorků byly v rámci této práce vzájemně porovnány.

### Výsledky a diskuze

V první fázi experimentů byly sledovány pracovní charakteristiky metody pro 31 pesticidů, zvolených dle četnosti výskytu, na hladinách  $0,02 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$  a  $0,2 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ . Mezi sledované parametry patřil lineární rozsah, limit kvantifikace, opakovatelnost a výtěžnost. Výtěžnosti jednotlivých pesticidů se pohybovaly v rozmezí 63–102 %, přičemž pod hranici, kterou doporučuje dokument SANTE/11945/2015<sup>4</sup> 70–120 % se pohyboval pouze analyt dinotefuran, který by v případě pozitivního nálezu mohl být vzhledem k přijatelné relativní směrodatné odchylce  $\leq 20$  % korigován na výtěžnost. Také všechny ostatní analyty měly relativní směrodatnou odchylku nižší než 20 %.

V 15 vzorcích zelených čajů bylo z 360 reziduí pesticidů detekováno 16, celkem 57 nálezů ve všech vzorcích. Nejčastěji byl ve vzorcích detekován bifenthrin, acetamiprid, carbendazim a imidacloprid. Obsah vyšší, než maximální limit reziduí byl jednoznačně prokázán celkem třikrát, a to u acetamipridu, propargitu a tolfenpyradu.

### Závěr

Celkem 15 zelených čajů zakoupených v tržní síti České republiky bylo vyšetřeno na přítomnost 360 reziduí pesticidů. Z analyzovaných vzorků nevyhověly dva čaje, neboť překročily maximální limity reziduí stanovené Nařízením Evropského parlamentu a rady (ES) č. 396/2005<sup>1</sup>.

Z porovnání jednotlivých šarží čajů zakoupených v předchozích letech bylo patrné, že se jejich kvalita z pohledu obsahu reziduí pesticidů, až na výjimky, příliš nelišila. Pouze jeden čaj se lišil od ostatních, protože v minulých šaržích neobsahoval pesticid propargite a nyní tento analyt nevyhověl maximálním reziduálním limitům.

Parametry metody zjištěné při revalidaci splnily požadavky stanovené dokumentem SANTE/11945/2015<sup>4</sup> kromě pesticidu dinotefuranu, který by ale bylo možné vzhledem k přijatelné relativní směrodatné odchylce korigovat na výtěžnost.

### Literatura

1. Nařízení Evropského parlamentu a Rady (ES) č. 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/EHSText s významem pro EHP.
2. Stephenson, G. R., Glossary of terms relating to pesticide. *Pure Appl. Chem.* **2006**, 78 (11), 2075–2154.
3. Abd El-Aty, A. M.; Choi, J. H.; Rahman, M. M.; Kim, S. W.; Tosun, A.; Shim, J. H., Residues and contaminants in tea and tea infusions: a review. *Food Additives and Contaminants Part a-Chemistry Analysis Control Exposure & Risk Assessment* **2014**, 31 (11), 1794–1804.
4. Guidance document on analytical quality control and method validation procedures for pesticides residues analysis in food and feed. [https://ec.europa.eu/food/sites/food/files/plant/docs/pesticides\\_mrl\\_guidelines\\_wrkdoc\\_11945.pdf](https://ec.europa.eu/food/sites/food/files/plant/docs/pesticides_mrl_guidelines_wrkdoc_11945.pdf) (citováno dne 25.9.2017).

# VYUŽITÍ FYZIKÁLNĚ-CHEMICKÝCH METOD KE SLEDOVÁNÍ STÁRNUTÍ PEKAŘSKÝCH VÝROBKŮ

**Bc. Alžběta Mandová**

*Vysoká škola chemicko-technologická, Technická 5, 166 28 Praha 6 - Dejvice*

*lopkl@seznam.cz*

## Úvod

Proces označovaný jako stárnutí pekařských výrobků je složitý a jeho průběh není doposud zcela objasněný. Lze si pod tímto termínem představit souhrn změn fyzikálních, chemických a také senzoričkových, které probíhají po upečení a během skladování. Těmto změnám podléhá zejména struktura střídy v závislosti na retrogradaci škrobu a pohybu přítomné vody.

Stárnutí pečiva ovlivňují složky použité mouky, tedy škrob, bílkoviny, lipidy, ale také další přidané suroviny, jako jsou např. ovesná mouka, různé hydrokoloidy (guar, xanthan), vlákninové preparáty apod.

Náplní práce bylo sledování vlivu přídavku ovesné mouky na průběh stárnutí pšeničného chleba. Pro posouzení stárnutí byla proměřována tuhost střídy a sledována mikrostruktura střídy v určitém časovém období. Nedílnou součástí posouzení kvality upečených chlebů byla senzoričková analýza.

## Experimentální část

Při praktické části byly analytickými metodami zjištěny obsahy jednotlivých složek obsažených v mouce (obsah popela, vlhkosti, dusíku a přepočtem obsah bílkovin). Byla vyhodnocena kvalita a funkční vlastnosti mouky a s využitím přístroje FIBERTEC byl stanoven obsah celkové, nerozpustné a rozpustné vlákniny.

Pekařským pokusem a senzoričkovým hodnocením byl vyhodnocen z hlediska senzoričkého a technologického jako nevhodnější 15% recepturní přídavek ovesné mouky.

Penetrometrie a skenovací elektronová mikroskopie (SEM) byly využity pro sledování stárnutí chleba. Tuhost střídy chleba s 15% přídavkem ovesné mouky a střídy chleba kontrolního byla proměřena na penetrometru v den upečení, a poté první a třetí den po upečení. Struktura střídy v souvislosti se stupněm retrogradace byla hodnocena metodou SEM v den upečení, následně první den, třetí den a čtvrtý den po upečení. Dále byla u chlebů v den upečení, první den a třetí den po upečení provedena komplexní senzoričková analýza.

## Výsledky a diskuze

Vyhodnocení vlastností použitých mouk

Použitá pšeničná mouka světlá vykazovala požadované pekařské kvalitativní parametry. Obsah vlákniny v pšeničné mouce je obecně nízký.

Ovesná mouka měla vysoký obsah popela a nízkou vlhkost. Zároveň se jedná o významný zdroj vlákniny, která má využití jako složka proti stárnutí chleba. Hodnoty SRC ovesné mouky dokazují zvýšenou sorpci (vaznost) této mouky v porovnání s moukou pšeničnou.

### Vyhodnocení pekařského pokusu

#### Penetrometrie

Z hodnot získaných měření vyplynulo, že první den po upečení byla střída kontrolního chleba zhruba o polovinu tužší než střída kontrolního chleba v den upečení, zatímco chléb s 15% přídavkem ovesné mouky změny na penetrometru nevykazoval.

Třetí den byly u kontrolního chleba naměřeny stejné hodnoty, které vykazoval chléb s 15% přídavkem ovesné mouky v den upečení. Chléb s 15% přídavkem ovesné mouky zaznamenal třetí den po upečení pouze minimální pokles hodnot.

#### Skenovací elektronová mikroskopie (SEM)

Již první den po upečení bylo možné pozorovat, že škrobová zrna v kontrolním chlebu byla více svaštělá (deformovaná) než zrna v chlebu s 15% přídavkem ovesné mouky.

Třetí i čtvrtý den po upečení byla škrobová zrna v obou chlebech ve stádiu pokročilé retrogradace. Přesto u chleba s 15% přídavkem ovesné mouky byl znatelný pomalejší pokrok retrogradace než u chleba kontrolního (škrobová zrna v chlebu s 15% přídavkem ovesné mouky byla méně svaštělá). Ve struktuře chleba kontrolního byla mnohem také mnohem méně patrná jednotlivá škrobová zrna než u chleba s 15% přídavkem ovesné mouky.

#### Senzorická analýza

U obou chlebů byl hodnocen jejich povrch, pórovitost a konzistence střídy, pocity při kousání a žvýkání, vůně a chuť. Některé parametry zůstaly stejné během celé senzorické analýzy (povrch, vzhled a pórovitost).

V den upečení byl kontrolní pšeničný chléb více vláčnější a pružnější, nedrobivý v ústech. Měl pečivovou chuť a vůni, v ústech se vytvářelo dobře polykatelné a nelepivé sousto. Chléb s 15% přídavkem ovesné mouky byl v den upečení méně vláčný a pružný, v ústech více drobivý. Jeho pórovitost byla rovnoměrná, ale oproti kontrolnímu chlebu póry byly menší a jejich stěny tlustší. V chuti byl patrný mímý náznak hořkosti a v ústech se vytvářelo dobře polykatelné a nelepivé sousto. Přesto na pohled působil lepivým dojmem.

Následujícím vyhodnocením (první den po upečení a třetí den po upečení) byla prokázána suchá a drobivá konzistence u kontrolního chleba, postupně se vyvíjející kyselý zápach a nahořklá pachut'. Sousto nebylo lepivé, ale velmi suché a špatně se polykající. Chléb s 15% přídavkem ovesné mouky si částečně zachoval svoji pružnost a vláčnost, v jeho vůni bylo postupně výraznější drožděvé aroma a v chuti byl náznak mizející hořkosti. Vytvářelo se postupně hůře polykatelné a lepivé sousto (na patro i na zuby), přesto se dalo lépe spolknout než sousto kontrolního chleba.

### Závěr

Cílem práce bylo sledování průběhu stárnutí u chleba pšeničného, který při posuzování posloužil jako chléb kontrolní, a byl tedy bez jakéhokoliv přídavku celozrnné ovesné mouky, a chleba s technologicky a senzoricky vhodným přídavkem celozrnné ovesné mouky, která je bohatá na vlákninu. Byla zvolena jednoduchá receptura na přípravu formového chleba z důvodu posouzení vlivu vlákniny a dalších složek celozrnné ovesné mouky na zpomalení procesu stárnutí upečeného chleba. Ke sledování stárnutí byly použity fyzikálně-chemické metody a senzorická analýza.

Zpracováním výsledků bylo zjištěno, že chléb s 15% přídavkem ovesné mouky vykazoval pomalejší stárnutí než chléb pšeničný, čímž byl pravděpodobně potvrzen pozitivní vliv vlákniny obsažené v ovesné mouce na průběh stárnutí upečených chlebů.

### Literatura

Sluková, M.; Kubín, M.; Příhoda, J. Vliv zlepšujících přípravků na stárnutí pekařských výrobků.. *Ročenka pekaře a cukráře*; 2013; pp 46–52.

## PRÍJEM A VÝZNAM SOLI V MLIEČNYCH VÝROBKOCH A ICH DRUHOV U DETÍ PREDŠKOLSKÉHO VEKU

Bc. Erika Hutníková

*Ústav hygieny a technológie mlieka, Univerzita veterinárskeho lekárstva a farmácie  
v Košiciach*

[hutnikovaerika@gmail.com](mailto:hutnikovaerika@gmail.com)

### Úvod

Soľ alebo inak chlorid sodný je dôležitou súčasťou každého organizmu. Jej počiatky siahajú do hlbokej histórie, cez jej využitie v minulosti, pozitívne účinky na organizmus až k jej použitiu v potravinách, v ktorých plní viaceré dôležité funkcie. Aktuálnou témou súčasnosti je správna výživa a zdravý životný štýl [1]. Detská výživa a stravovanie detí sú ovplyvnené rannými zážitkami z detstva. Stravovanie detí je najcitlivejšou otázkou zo strany rodičov tak ako aj starých rodičov. Už v skorom veku rodičia dávajú svojim ratolestiam výrobky, ktoré sú bohaté na obsah soli [2]. Vysoká koncentrácia soli je významným prispievateľom k zvýšeniu krvného tlaku, kardiovaskulárnych a nefrologických ochorení, k obezite. Pre deti je ideálna spotreba soli 2 až 4 g za deň. Túto hodnotu je veľmi náročné dodržať kvôli zlým stravovacím návykom. Na základe tohto zistenia sa stanovili maximálne hodnoty určené pre spotrebu soli pre deti. Deti vo veku od jedného do troch rokov môžu prijať maximálne 2 g soli za deň a deti vo veku od troch do šiestich rokov majú určené do 3 g soli za deň [3]. Soľ v potravinách plní viaceré rôzne funkcie. Je výborným ochucovadlom, plní konzervačnú funkciu, zabezpečuje slanú chuť a taktiež sa používa ako technologická prísada na spevnenie lepku v chlebe. Z chemického hľadiska je zložená z iónov  $\text{Na}^+$  a  $\text{Cl}^-$ . Výrobcovia povinne označujú na obaloch obsah soli prípadne sodíka. Mliečne výrobky patria medzi základné potraviny človeka. Koncentrácia sodíka v mlieku (kravskom) je v rozpätí 47 – 77 mg/100g, v materskom mlieku 15 mg/100g a koncentrácia chloridov sa pohybuje 89 - 121 mg/100g. Obsah  $\text{Na}^+$  v Nutrilone je 17 mg/100g a v Sunare (2ročné) 21 mg/100g [4]. Deťom v 1. roku života sa odporúča jogurt, syry a sušené mlieko, ktoré je možné pridať napríklad do varenej kaše. U batoliat (vek 2 až 3 roky) by denná konzumácia mlieka mala byť minimálne 500ml, vhodnými mliečnymi výrobkami sú plnotučné jogurty, acidofilné mlieko, tvarohové syry [5]. Najvhodnejšími syrmi z hľadiska označenia vhodné pre deti sú *Lučina pre deti* (0,12 g soli v jednom kúsku – 16,7 g), *Eidamek pre deti do 1 roka* (0,31 g soli v jednom plátku - 20 g). Tvarohovými dezertmi, ktoré v súčasnosti deti najčastejšie jedávajú sú napr.: *Pribináčik* (0,07g soli v 125g), *Paula* (0,21g soli v 100g).

Podľa Výnosu MZ 2005 detská výživa môže obsahovať maximálne 10 000 mg/kg [6].



### Experimentálna časť

Formou dotazníka bol robený prieskum v okolí Michaloviec a Košíc. Dotazník bol poskytnutý rodičom v materských školách a jednom detskom zdravotníckom zariadení.

### Výsledky

V práci boli vyhodnotené vyplnené dotazníky od 103 rodičov detí vo veku od 1 do 7 rokov. Dievčat bolo 53,4% a chlapcov 46,6 %. Najväčší počet zúčastnených detí bol vo veku 6 až 7 rokov. Deti prevažne obľubujú syry, len 28,2% detí syry vôbec neobľubuje. Až 80,6% detskej generácie jedáva syry, ale niektorá skupinka, ktorá predstavuje 19,4% syry vôbec nekonzumuje. Podľa porovnania výberu medzi syrom a tvarohom – 26,0% detí jedáva len syr, 14,3% len tvaroh, 54,6% syr + tvaroh a 5,1% ani syr ani tvaroh. Najčastejšia konzumácia syrov je dvakrát do týždňa a to predstavuje 31,1%. Medzi najobľúbenejšie syry, ktoré deti jedávajú patria syry tavené, ktoré predstavujú 41,7% a syry tvrdé, ktoré zastupujú 38,8%. Najväčšia priemerná konzumácia syrov je jedenkrát do týždňa. Až 68,9% detí jedáva tvarohy, deti uprednostňujú tvaroh v sladkej forme ako je napr. Pribináčik, ktorý konzumujú v 71,8%. Len 44,7% detí jedáva tvaroh v slanej forme ako napr. cestoviny s tvarohom. V 68% deti nezje za jeden deň viac ako 1 trojuholník syra (približne 16 g) a iba 13,6% detí zje v priebehu jedného týždňa viac ako jedno balenie syra (napr. Karička 125 g). Mamičky v 80,6% dávajú svojim deťom rovnaký syr ako jedáva celá rodina. Až 52,4% mamičiek je presvedčených o tom, že dáva svojim deťom správne množstvo syra.

### Záver

Deťom vo veku od 2 do 3 rokov sa odporúča konzumovať 120 až 150 ml mlieka, 100 ml jogurtu, 25 až 35 g syrov, deťom vo veku od 4 do 5 rokov by mal byť príjem 150 ml mlieka, 100 ml jogurtu a 30 g syra. Problémom dnešnej doby je to, že žiadna literatúra alebo odborníci neudávajú aké konkrétne druhy syrov sú pre deti najvhodnejšie. Ďalším problémom je nevhodný výber syrov. Výber syrov nie je založený na kvalite a vhodnosti určených pre deti ale, podľa estetického hľadiska. V obchodnej sieti si môžeme všimnúť syry s tematikou zvierat, lenže tieto syry majú na obale uvedené výživové zloženie v ktorom je „referenčný príjem priemerného dospelého“. Pričom tento syr je z výživového hľadiska vhodný pre dieťa ale zavádzajúca je referenčná dávka. Preto je dôležité aby výrobca uviedol na obal, že pre dieťa predškolského veku sa odporúča napríklad konzumácia iba 1 „myši“ za deň.

### Literatúra

- [1] HUTNÍKOVÁ, E. Preferencie v konzumácii mliečnych výrobkov a ich druhov u detí predškolského veku. In Bakalárska práca 2017, Košice 9 s.
- [2] STOKOLS, D. Translating social ecological theory into guidelines for community health promotion. In *American Journal Health Prototion*. ISSN 0195-663, 1996, vol. 10, p. 282-98
- [3] FATRCOVÁ-ŠRAMKOVÁ, K. Výživa detí. In *KERESTEŠ, J. a kol. Zdravie a výživa ľudí*. Bratislava : CAD PRESS, 2011. 781-793 s. ISBN 987-80-38969-57-0.
- [4] VOJTAŠŠÁKOVÁ, A. – KOVÁČIKOVÁ, E. – HOLČÍKOVÁ, K.– SIMONOVÁ, E. Mlieko a vajcia. In *Potravinové tabuľky*. Bratislava : NOI-ÚVTIP, 2000. 188 s. ISBN 80-85330-76-8.
- [5] FATRCOVÁ-ŠRAMKOVÁ, K. Výživa detí. In *KERESTEŠ, J. a kol. Zdravie a výživa ľudí*. Bratislava : CAD PRESS, 2011. 781-793 s. ISBN 987-80-38969-57-0.
- [6] VÝNOS Ministerstva zdravotníctva Slovenskej republiky z 20. Marca 2015 č. S08975-OL-2014, ktorým sa ustanovujú požiadavky na jedlú soľ v potravinách. In *Vestník MZ SR 2015*, čiastka 10-11, ročník 63, 50-52 s.

## Porovnanie niektorých fyzikálno-chemických parametrov špaldovej pšenice

Bc. Samuel Horváth

Ústav hygieny a technológie mlieka, Univerzita veterinárskeho lekárstva a farmácie  
v Košiciach

[samiak136@gmail.com](mailto:samiak136@gmail.com)

### Úvod

Hlavnou surovinou na výrobu potravinárskych výrobkov sú obilniny, hlavne pšenica a raž, ale čoraz častejšie sa venuje pozornosť iným cereáliám, prípadne pseudocereáliam (špalda, pohánka a iné.). Najmä špalda v porovnaní so pšenicou obsahuje viac bielkovín, vlákniny, minerálnych látok a je preto potencionálnym zdrojom nových potravinárskych produktov (Honzová et al., 2004).

Pšenica špaldová (*triticum spelta L.*) je staroveká pekárska obilnina podobná pšenici (*Triticum aestivum L.*), pestovaná stovky rokov a v súčasnosti znovu objavená v Európe a severnej Amerike. Do Európy bola dovezená asi 2 000 rokov pred Kristom. Vyznačuje sa orechovou chuťou, v Nemecku sa z nej vyrába široká škála pekárenských výrobkov. Patrí do skupiny plevnatých pšeníc. Pred mletím je potrebné zo zrna odstrániť plevu. Mohutný koreňový systém umožňuje získavať živiny aj z hlbších vrstiev pôdy, čo zaručuje aj lepšiu suchovzdornosť (Buchtová et al., 2004).

Cieľom tejto práce je porovnanie vybraných fyzikálnych a chemických vlastností špaldovej múky spracovanej v domácich podmienkach. Vyšetrované tri vzorky špaldy boli porovnávané navzájom aj so špaldovou múkou zakúpenou v obchode.

### Experimentálna časť

Na analýzy boli použité 3 rôzne, bližšie nešpecifikované doma pestované a mleté odrody a komerčne dostupná celozrnná špaldová múka. Prvé tri vzorky špaldy (označené N, Š a D) boli pestované v roku 2016 a mleté vo februári 2017. Komerčná vzorka (označená Ko) bola celozrnná špaldová múka od výrobcu BIOMILA zakúpená taktiež vo februári 2017.

Obsah sušiny bol získaný metódou analytického váženía a sušenia v sušičke do konštantnej hmotnosti. Obsah minerálnych látok vyjadrený ako popol bol stanovený analytickým zväžením a spálením vzorky. Stanovenie obsahu dusíkatých látok bolo uskutočnené Kjeldahlovou metódou. Mineralizáciou vzorky varom za prítomnosti kyseliny sírovej sa dusík zmení na amoniak, ktorého množstvo sa stanoví titračne. Obsah tuku o vzorkách sme stanovili extrakčne podľa Soxhleta pomocou xylénu. Okrem základných charakteristík boli špaldové múky porovnané aj v pekárskom teste.

### Výsledky a diskusia

Porovnaním číselných údajov z fyzikálno-chemických rozborov bolo zistené, že jednotlivé špaldové múky sa navzájom líšia. Namerané výsledky sú uvedené v tabuľke. Zistené hodnoty

sušiny a popola sú v súlade s literárnymi údajmi (Frakolaki et al., 2017). Naproti tomu niektoré literárne zdroje uvádzajú aj vyššie hodnoty bielkovín. Napríklad Molnárová stanovila 17% dusíkatých látok (Molnárová, 2009) Iní autori uvádzajú, že ich špald obsahuje až 17,3% bielkovín (Kohajdová et al., 2007).

**Tabuľka: Porovnanie základných fyzikálnochemických parametrov špaldovej múky**

	sušina	voda	tuk vo vzorke	tuk v sušine	bielkoviny vo vzorke	bielkoviny v sušine	popol vo vzorke	popol v sušine
	%	%	%	%	%	%	%	%
<b>N</b>	88,98	11,02	1,97	2,22	12,21	13,72	1,52	1,71
<b>Š</b>	89,75	10,25	2,08	2,35	14,64	16,31	1,44	1,6
<b>D</b>	89,49	10,51	1,99	2,25	11,48	12,83	1,27	1,42
<b>Ko</b>	88,28	11,72	2,59	2,94	15,52	17,59	1,74	1,97

### **Záver**

Porovnaním číselných údajov z fyzikálno-chemických rozborov bolo zistené, že jednotlivé špaldové múky sa navzájom líšia. V domácich podmienkach vyrobené múky mali nižší obsah bielkovín. Dôvodom nižšieho obsahu bielkovín aj minerálnych látok v analyzovaných vzorkách špaldovej múky v porovnaní s komerčnou múkou aj citovanými literárnymi údajmi je pravdepodobne nedostatok živín v nehnorej pôde. Odlišné vlastnosti analyzovaných múk sa prejavili aj v pekárskom teste.

### **Literatúra**

- [1] Honzova et al., 2004
- [2] Buchtova et a., 2004
- [3] Michalova et al., 2002
- [4] Vlasak et al., 2002
- [5] Frakolaki et al., 2017
- [6] Kohajdova et al., 2007

# Riadenie procesov

## IDENTIFIKÁCIA A RIADENIE LABORATÓRNEJ REKTIFIKAČNEJ KOLÓNY

**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*

Destilácia je proces, ktorý sa vo veľkej miere využíva ako v potravinárskom, tak aj v chemickom priemysle. Ide o oddeľovanie zložiek zmesi na základe ich rozdielnej teploty varu. Ako príklad môžeme uviesť známu destiláciu alkoholu, ďalej výrobu benzínu či nafty a mnoho iného. Rektifikácia predstavuje viacnásobnú destiláciu a rektifikačná kolóna je zariadenie, kde sa tento proces vykonáva. Reflux, čiže spätný tok do kolóny zabezpečuje opakovanú destiláciu.

Táto práca sa zaoberá experimentálnou identifikáciou a riadením vstupno-výstupného modelu laboratórnej rektifikačnej kolóny, v ktorej sa separovala zmes metanol - voda. Riadenou veličinou je zloženie metanolu na hlave kolóny, ktoré je funkciou teploty na hlave kolóny. Riadiacou veličinou je reflux, teda spätný tok do kolóny. Keďže rektifikačná kolóna predstavuje komplexný nelineárny a nesymetrický proces, tak sa identifikácia realizovala pomocou série nameraných prechodových charakteristík.

Na riadenie bolo použitých niekoľko PID regulátorov, a to na riadenie refluxu, resp. spätného toku do kolóny, ktorý bol hlavnou riadenou veličinou. Taktiež bol použitý regulátor na riadenie teploty vo varáku a regulátor na riadenie teploty nástreku, pretože je veľmi dôležité, aby nástrek nebol prehriaty alebo podchladený.

### **Literatúra**

- [1] Kamenický, A. (2016). *Riadenie rektifikačnej kolóny systémom Honeywell*
- [2] Bakošová, M. - Fikar, M. *Riadenie procesov*. Vydavateľstvo STU, Bratislava, 1. vydanie, 2008.

# NÁVRH ROBUSTNÉHO PREDIKTÍVNEHO RIADENIA PRE LABORATÓRNY CHEMICKÝ REAKTOR

Michaela Horváthová

Ústav informatizácie, automatizácie a matematiky  
Fakulta chemickej a potravinárskej technológie, Slovenská technická univerzita  
v Bratislave, Radlinského 9, 812 37 Bratislava  
[xhorvathovam@stuba.sk](mailto:xhorvathovam@stuba.sk)

Táto práca sa zaoberá návrhom pokročilého riadenia laboratórneho chemického reaktora. Riadeným procesom bola reakcia neutralizácie. Riadenou veličinou bola hodnota pH na výstupe z reaktora a radiacou veličinou bolo napätie na čerpadle, ktoré riadilo vstupný prietok kyseliny. Reaktantmi v tomto prípade boli roztoky kyseliny citrónovej a hydroxidu sodného.

Najskôr sa získal matematický model reaktora na základe experimentálne nameraných údajov pomocou Strejcovej metódy identifikácie. Nakoľko išlo o nelineárny a nesymetrický proces, identifikácia vstupno-výstupného modelu bola založená na viacerých prechodových charakteristikách. Matematický model sa získal najprv v tvare ôsmich prenosových funkcií. Z týchto údajov sme potom určili intervaly hodnôt zosilnenia a časovej konštanty tak, aby sme dokázali robustne popísať neurčité správanie sa systému. Výsledný model v tvare prenosových funkcií bol transformovaný do tvaru stavového opisu, ktorý bol potrebný pre implementáciu pokročilého riadenia.

Následne bolo navrhnuté robustné prediktívne riadenie. Hlavné dôvody implementácie tohto pokročilého prístupu k riadeniu boli schopnosť riadiť systémy s ohraničeniami, ktoré predstavovali obmedzené prietoky čerpadiel. Ďalšou výhodou bola schopnosť vysporiadať sa s neurčitostami riadených systémov, s poruchami a s dopravným oneskorením. V praxi takýto regulátor môže zabezpečiť optimalizáciu ekonomických aspektov výroby ako sú minimalizácia spotreby vstupných surovín, maximalizácia kvality produktov, minimalizácia negatívnych dopadov na životné prostredie, a podobne [1]. Vo formulácii výsledného optimalizačného problému bola zahrnutá aj integračná zložka tak, aby trvalá regulačná odchýlka bola odstránená. Kvalita regulácie bola vyhodnocovaná pre úlohu sledovania aj pre úlohu regulácie. Kvalitu riadenia sme vyhodnocovali grafickými ukazovateľmi kvality riadenia ako sú maximálne preregulovanie, čas regulácie, trvalá regulačná odchýlka. V rámci tejto práce bolo v prostredí MATLAB/Simulink vytvorených viacero užitočných pomocných súborov, ktoré sú dostupné v e-learningovom systéme Moodle v kurze „Laboratórium procesov“.

## Literatúra

- [1] KVASNICA, M. Introduction to model predictive control.  
Online: [cit. 2017.05.13]: [http://kirp.chtf.stuba.sk/~kvasnica/mpc/01\\_mpc\\_introduction.pdf](http://kirp.chtf.stuba.sk/~kvasnica/mpc/01_mpc_introduction.pdf).

## NÁVRH ROBUSTNÉHO PREDIKTÍVNEHO 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 efektívnosť riadenia, kvalita produkcie, spotreba energetických zdrojov, ako aj minimalizácia negatívnych dopadov na životné prostredie. Preto má veľký význam študovať možnosti optimálneho riadenia chemických reaktorov.

Táto práca sa zaoberá návrhom pokročilého riadenia laboratórneho chemického reaktora, v ktorom prebiehal proces neutralizácie kyseliny octovej a hydroxidu sodného.

Riadenou veličinou je pH roztoku na výstupe z reaktora a riadiacou veličinou je objemový prietok kyseliny na vstupe do reaktora. Najskôr sa získal matematický model prietokového chemického reaktora pomocou experimentálne nameraných prechodových charakteristík. Pre potreby návrhu robustného prediktívneho riadenia som identifikovala chemický reaktor ako vstupno-výstupný systém s intervalovými neurčitostami.

Následne sa tento model použil na návrh robustného prediktívneho regulátora s integračnou zložkou, aby sa zabezpečilo odstránenie trvalej regulačnej odchýlky pri riadení pH v chemickom reaktore. Cieľom tohto projektu je získať potrebné údaje pre návrh mnohorozmerného riadenia pre daný proces. Preto som identifikovala neurčitý systém aj v prípade, kedy riadiacou veličinou bola hodnota napätia na čerpadle, ktoré privádza hydroxid sodný do reaktora. Za účelom návrhu mnohorozmerného riadenia sa v práci ďalej zaoberám aj návrhom pozorovateľa stavov, pretože stavy, ako vnútorné veličiny procesu nemôžem merať. Kvalitu navrhnutého pozorovateľa som experimentálne verifikovala.

### 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, L. Čírka, Základy automatizácie, STU v Bratislave, 2003.
- [4] J. Mikleš, M. Fikar, Process Modelling, Identification, and Control, Springer, 2008.

## **VYUŽITIE RASPBERRY PI NA RIADENIE ZÁSOBNÍKA KVAPALINY**

**Bc. Daniel Boroš**

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

*Dany.boros1994@gmail.com*

Cieľom môjho projektu bolo navrhnuť, zostrojiť a riadiť zásobník kvapaliny. Práca je rozdelená do siedmich celkov. V prvom celku predstavím ciele projektu. V druhom celku sa venujem technickým vlastnostiam, výhodám a nevýhodám Raspberry Pi. V ďalšom celku sa charakterizujú výhody, nevýhody a zapojenie použitých elektrotechnických súčiastok. Štvrtý celok je venovaný vytvoreniu zásobníka kvapaliny a opatreniam použitým pri jeho tvorbe za účelom zlepšenie riadenia. Piaty celok sa venuje popisu fungovania riadiaceho programu, čisteniu dát a tvorbe grafou závislosti hladiny zásobníka od času. V šiestom sa nachádzajú výsledky riadenia zostrojeného zásobníka kvapaliny vo forme grafou závislosti hladiny zásobníka od času. Posledným celkom je záver, v ktorom som zhrnul, čím som sa v projekte zaoberal.

### **Literatúra**

1. Python, The Complete Manual, 2016, Imagine Publishing Ltd, ISBN 978-1785-462-689
2. The Python Book, 2015, Imagine Publishing Ltd, ISBN 9781785460609
3. Kurniawan A., Getting Started with Raspberry Pi 3, 2016



## **MVC ARCHITEKTÚRA A PHP FRAMEWORK LARAVEL**

**Bc. Jakub Nosko**

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

*kuboo.nosko@gmail.com*

Úvodná časť práce sa zaoberá vysvetlením MVC (Model View Controller) softwarovej architektúry, ktorá je v súčasnosti súčasťou populárnych PHP frameworkov pre tvorbu webu. V nasledujúcej časti práce je vysvetlené, čo sú PHP frameworky, ako fungujú, s akými výhodami a nevýhodami sa stretáme pri práci s nimi. Ďalšia časť práce sa zameriava na jeden z najpoužívanejších PHP frameworkov-Laravel. Popísaná je jeho základná funkcionálna, poskytnutie bezpečnosti webu a užívateľské rozhranie artisan. V záverečnej časti práce je vysvetlený popis tvorby jednoduchých aplikácií pomocou frameworku Laravel.

### **Literatúra**

[1] Dostupné na internete: <https://laravel.com/docs/5.5>, Online, 22.10.2017

[2] Nutile, A. Laravel 5.x Cookbook, Packt Publishing - ebooks Account (September 6, 2016), ISBN 978-1786462084

# ROBOTICKÁ OPTIMALIZÁCIA

**Kristína Fedorová**

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

[kristina.fedorova1@gmail.com](mailto:kristina.fedorova1@gmail.com)

## Úvod

Robotická optimalizácia je implementovanie hardvérového systému na riešenie optimalizačných úloh, akými sú napríklad nájdenie najteplejšieho miesta v budove za účelom rýchlej lokalizácie požiarov, či zistenie zdroja kontaminácie vo vodných nádržiach. Optimalizácia ako taká sa využíva pri hľadaní riešení v rôznych oblastiach priemyslu, ekonómie, v rôznych firmách či podnikoch. Je založená na hľadaní optima funkcie predstavujúcej daný problém.

## Experimentálna časť

Cieľom práce, je dopracovať sa k optimu funkcie, ktorej predpis nepoznáme a tým pádom nepoznáme ani jej derivácie, ktoré by nám pomohli určiť tento bod. Využívame dve optimalizačné metódy a to metódu Luus-Jaakola a metódu simulačného žihania. Obe sú založené na iteráciách a porovnávaní funkčnej hodnoty bodu v súčasnej iterácii a funkčnej hodnote bodu v nasledujúcej iterácii. Vzhľadom na to, ktorá hodnota je menšia (pri hľadaní minima) popri prípade väčšia (pri hľadaní maxima) nový bod buď nahradí predošlý, alebo je vyradený z iterácii. Tieto dve metódy pracujú na podobných princípoch, líšia sa však v parametroch, ktorými dokážeme proces hľadania urýchliť a spresniť. Preto nastavenie týchto parametrov musí byť optimálne. Keďže predpis funkcie nepoznáme, pracujeme s vytvoreným farebným kontúrovým grafom funkcie na tablete, ktorý predstavuje meniace sa fyzikálne alebo chemické vlastnosti v priestore (teplota, hustota, atď.). V reáli by takýto graf mohol predstavovať výstup z termokamery. Na zisťovanie funkčných hodnôt funkcie využívame senzor svietivosti, ktorý nám v každom vygenerovanom bode vracia hodnotu, ktorú potom porovnáваме s nasledujúcou. Ako sa menia farby (tmavnú, zosvetľujú sa), tak sa mení aj hodnota, ktorú vracia tento senzor pripojený na ploter. Algoritmus generuje náhodné body berúc do úvahy nami zadané parametre a ohraničenia, súradnice posiela riadiacej jednotke plotra, ktorá potom presúva senzor svietivosti do týchto vygenerovaných bodov a meria hodnotu svietivosti.

## Výsledky a diskusia

Aby sme dosiahli optimálne riešenie, teda riešenie ktoré nám vráti vcelku presný výsledok a za krátky čas, musíme parametre metód nastaviť vhodným spôsobom. Pri detekcii požiaru, či kontaminácie je dôležitý najmä čas, ale zároveň aj lokalizácia takéhoto miesta, preto sa snažíme minimalizovať nielen počet iterácii, ale aj chyby. Podarilo sa nám implementovať obe metódy na tento problém, s ohraničeniami, ktoré nám dávali rýchle a presné riešenia, vzhľadom na prijateľný interval chýb. Prepojením kódu v MATLabe a plotra bežiacom na Arduine sme boli schopní detekovať optimum funkcie bez ohľadu na jej predpis, či derivácie.

# **DETEKCIA PRIENIKOV DO RIADIACICH SYSTÉMOV NA ZÁKLADE ANALÝZY ZVUKOVÝCH A VIBRAČNÝCH ODTLAČKOV**

**Samuel Hrstka**

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

*samuel.hrstka@gmail.com*

## **Úvod**

V dnešnej dobe sú mnohé riadiace systémy často napádané rôznymi typmi útokov, kde útočník dokáže jednoducho manipulovať s riadeným procesom tak, že zníži kvalitu prevádzky, poprípade úplne poškodí riadený proces a vyradí ho z prevádzky. Preto je detekcia týchto prienikov do riadiacich systémov dôležitá a pokúsime sa ich objaviť pomocou analýzy zvukových a vibračných odtlačkov.

## **Experimentálna časť**

Cieľom tohto projektu je vytvoriť systém, ktorý dokáže detekovať neoprávnené prieniky do nášho riadiaceho systému. Náš systém bude založený na porovnávaní zvukových a vibračných reakcií riadeného systému na rôzne vstupne signály. Namerané údaje, ktoré sme testovali bez vonkajšieho vplyvu, boli frekvenčné spektrá, ktoré bolo treba nejakým spôsobom premeniť na údaje, s ktorými by sme vedeli ďalej pracovať. Spravili sme teda takzvanú frekvenčnú identifikáciu a to pomocou Fast Fourier Transform(FFT). Táto Transformácia nám premení frekvenčné spektrum na graf tvorený takzvanými peakmi, výchylkami respektíve vrcholmi, ktoré ďalej analyzujeme. Pri tejto analýze používame 2 typy umelej inteligencie, a to regresný strom respektíve klasifikačný strom. Tieto stromy nám rozdelia jednotlivé peaky do rôznych menších výkonnostných oblastí, ktoré následne využívame pri porovnávaní s reálnymi hodnotami.

## **Výsledky a diskusia**

Výsledkom tohto projektu bolo simulovanie útoku na náš riadiaci systém, kde pri ľubovoľne zvolenom výkone nášho zariadenia ukazovala naša umelá inteligencia hodnotu, ktorú by mal náš zvukový senzor namerať a aj hodnotu, ktorú momentálne namerá. Bez simulácie útoku počítač zaznamenával hodnotu frekvencie spolu s hodnotou, ktorú náš počítač vypočítal pri danom výkone. Pri simulovaní útoku na naše zariadenie bola nameraná hodnota radikálne odlišná od hodnoty, ktorú naša umelá inteligencia pri danom výkone predpokladala. Náš program detekoval túto chybu a zistil aj odchýlku od údajov, ktoré by mal senzor nadobúdať.

## **PROGRAMOVANIE NXT ROBOTOV POMOCOU NXC**

**Zuzana Dudáková**

**Ústav informatizácie, automatizácie a matematiky**  
**Fakulta chemickej a potravinárskej technológie, Slovenská technická univerzita**  
**v Bratislave, Radlinského 9, 812 37 Bratislava**  
[xdudakovaz@stuba.sk](mailto:xdudakovaz@stuba.sk)

Práca sa zaoberá programovaním NXT robotov pomocou programovacieho jazyka NXC (Not eXactly C). Cieľom práce bolo navrhnuť algoritmus pre robota sledujúceho čiernu krivku. NXC algoritmy boli písané v programe nxcEditor a následne overované v nxcSimulátore. Na sledovanie čiernej čiary boli použité svetelné senzory. Algoritmy boli navrhnuté a simulované na robotovi so štyrmi, neskôr s dvoma svetelnými senzormi. Spoľahlivosť nxcSimulátora bola overená na reálnom riadení robota s dvoma svetelnými senzormi. Výsledky zo simulátora súhlasili s výsledkami reálneho riadenia. Súčasťou práce sú podrobne opísané pravidlá písania algoritmov a ich štruktúry, videoukážky a tutoriál podrobnej inštalácie nxcEditora [1]. Algoritmy robotov sledujúcich čiernu krivku sú využívané vo výučbe na Ústave informatizácie, automatizácie a matematiky.

### **Literatúra**

[1] DUDÁKOVÁ, Zuzana. nxcEditor and its step by step installation [online]. 2016-11-12.

Dostupné na <http://www.kirp.chtf.stuba.sk/~kvasnica/blog/nxceditor/>

## ABSTRAKT

**Bc. Matúš Furka**

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

*matus.furka@centrum.sk*

Cieľom práce je oboznámiť sa s metódou SIMC pre návrh parametrov PID regulátora, simulačne overiť navrhnuté regulátory pre riadenie rôznych typov sústav a vytvoriť grafické používateľské rozhranie (Graphical User Interface - GUI) v prostredí Matlab, ktoré bude možné využiť pri návrhu parametrov PID (PI) regulátora pri riadení laboratórneho procesu. Metóda SIMC je vhodná pre riadenie sústav, ktoré sú opísané rôznymi typmi náhradných modelov. Autor Sigurd Skogestad vysvetľuje názov SIMC ako SIMple Control alebo Skogestad IMC, pričom IMC (Internal Model Control) je známa metóda, vychádzajúca z regulácie s vnútorným modelom. Metóda je výpočtovo jednoduchá, poskytuje prijateľnú kvalitu a robustnosť regulácie, čo bolo simulačne overené vo vytvorenom GUI pri riadení rôznych typov sústav a aj pri riadení laboratórneho procesu – DC motora.

### Literatúra

- [1] BAKOŠOVÁ, M. – FIKAR, M.: Riadenie procesov, Vydavateľstvo STU, Bratislava, 2008.
- [2] SCHLEGEL, M.: Průmyslové PID regulátory: Tutorial, REX Controls [online] 04.03.2009, č. 29, [cit. 2017-05-10]. Dostupný z: [http://matlab.fei.tuke.sk/raui/doc/PIDTutor\\_CZ.pdf](http://matlab.fei.tuke.sk/raui/doc/PIDTutor_CZ.pdf)
- [3] KOPRDA, Š.: Simulácia PID regulátora v programovom prostredí Matlab, Univerzita Konštantína Filozofa v Nitre, Nitra, 2014.
- [4] VÍTEČKOVÁ, M.: Jednoduché seřízení regulátorů metodou SIMC, AT&P journal, 2006.
- [5] ARBOGAST, J. – COOPER, D. J. – RICE, R. C.: Model – Based Tuning Methods fo PID Controllers, 1995, [cit. 2017-05-10]. Dostupný z: [http://www.bin95.com/PID\\_Controller\\_Desing.htm](http://www.bin95.com/PID_Controller_Desing.htm).
- [6] SKOGESTAD, S.: Simple analytic rules for model reduction and PID controller tuning, Modeling, Identification and Control, 2(2), 85-120, 2004.

**Ropa, palivá a petrochémia**

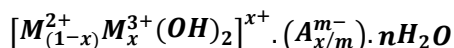
## FTIR štúdium hydrotalcitu

**Bc. Miroslava Mališová, Ing. Michal Horňáček, PhD.**

*Fakulta chemickej a potravinárskej technológie Slovenská technická univerzita, Ústav organickej  
chémie, katalýzy a petrochémie, Radlinského 9, 812 37 Bratislava  
mamiroslava@gmail.com*

### Úvod

Hydrotalcit patrí do skupiny dvojvrstvových hydroxidov (layered double hydroxide - LDH), jeho štruktúru popisuje chemický vzorec:



kde  $M^{2+}$  a  $M^{3+}$  sú dvojmocné a trojmocné katióny kovov a  $A_{x/m}$  je  $m$ - väzbový anión. Jeho vrstevnatá štruktúra je postavená na striedaní sa kladne nabitých ( $M^{2+}$  a  $M^{3+}$ )(OH)<sub>6</sub> oktaédrických vrstiev a záporne nabitého medzivrstvového priestoru pozostávajúceho z aniónov a molekúl vody [1, 2].

### Experimentálna časť

Analyzované boli tri vzorky hydrotalcitov. Prvé dve vzorky obsahovali vo vrstevnatej štruktúre kobalt v rôznom pomere. V tretej skúmanej vzorke bol ako pridaný kov použitý zinok a nikel. Všetky vzorky hydrotalcitov sa pripravovali jednou z najbežnejších metód prípravy a to simultánnym zrážaním. Dochádza pri ňom ku zrážaniu rozpustených zložiek roztoku s makrokomponentami toho istého roztoku, za vzniku zmesných kryštálov, a to absorpciou, oklúziou alebo mechanickým zachytením [3].

Takto pripravené vzorky boli následne upravené kalcináciou v rozmedzí teplôt od 150 do 750°C. Skúmaný hydrotalcit sa spracoval do KBr tabliet. Namerané bolo IČ spektrum nekalcinovaných vzoriek a následne vzoriek kalcinovaných pri teplotách 150 až 750 °C.

Na meranie sa používal spektrometer GENESIS s rozlišovateľnosťou 1 cm<sup>-1</sup>, s DTGS detektorom (deuterovaný triglycinsulfátový pyroelektrický bolometer).

### Výsledky a diskusia

Na základe viacerých vedeckých publikácií boli vyhodnotené získané spektrá hydrotalcitu. Spektrá boli porovnávané najmä z hľadiska teploty kalcinácie. Pozorovala sa intenzita absorpčných pásov pri stúpajúcej teplote kalcinácie jednotlivých vzoriek. Pri vzorkách obsahujúcich kobalt sa urobilo porovnanie spektier aj z hľadiska obsahu kobaltu vo vzorke.

Odporozovaných bolo viacero zmien v štruktúre. V oblasti vlnových dĺžok 1500-1700 cm<sup>-1</sup>, ktoré zodpovedali vibráciám vody a aniónov patriacich do medzivrstvového priestoru bol

pozorovaný rapídny pokles intenzity [4]. Tento pokles bol spôsobený zvyšujúcou sa teplotou kalcinácie, pri ktorej dochádza ku odstraňovaniu vody a  $\text{CO}_3^{2-}$  zo štruktúry [5].

Najväčšie zmeny boli pri všetkých skúmaných vzorkách v oblasti vlnových dĺžok  $500\text{-}700\text{ cm}^{-1}$ . Táto oblasť zodpovedá vibráciám väzieb oktaédrickej vrstvy obsahujúcej kovy. So zvyšujúcou sa teplotou kalcinácie dochádzalo k zvyšovaniu sa intenzity týchto absorpčných pásov. Tento nárast pripisujeme vytváraniu spinelovej štruktúry v hydrotalcite u všetkých troch skúmaných vzoriek. Najväčšie zmeny boli pozorované pri teplotách kalcinácie vyšších ako  $550\text{ }^\circ\text{C}$  [6].

### Literatúra

- [1] O. Kikhtyanin, Z. Tišler, R. Velvarská, D. Kubička, „Reconstructed Mg-Al hydrotalcites prepared by using different rehydration and drying time: Physico-chemical properties and catalytic performance in aldol condensation,“ *Applied Catalysis A: General*, **2016**, pp. 85-96,.
- [2] Chengxue Yang, Libing Liao et al., „Synthesis and characterization of Mn intercalated Mg-Al hydrotalcite“ *Journal of Colloid and Interface Science*, **2016** pp. 115-120,.
- [3] Rafael Salomao et. al., „Hydrotalcite ( $\text{Mg}_6\text{Al}_2(\text{OH})_{16}(\text{CO}_3)_4\text{H}_2\text{O}$ ): A Potentially Useful Raw Material for Refractories,“ *Interceram-refractories manual* **2013**, p. 187,.
- [4] J. Pérez-Ramírez et. al., „In situ Fourier transform infrared and laser Raman spectroscopic study of the thermal decomposition of Co-Al and Ni-Al hydrotalcites,“ *Vibrational Spectroscopy*, **2001** pp. 75-88,.
- [5] Débora M. Bezerra et. al., „Structural, vibrational and morphological properties of layered double hydroxides containing  $\text{Ni}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$ ,  $\text{Al}^{3+}$  and  $\text{Zr}^{4+}$  cations,“ *Materials Characterization*, **2017**.
- [6] J. Theo Kloprogge and Ray L. Frost, „Fourier Transform Infrared and Raman Spectroscopic Study of Local Structure of Mg-Ni and Co-Hydrotalcites,“ *Journal of Solid State Chemistry*, **1999**, pp. 506-515.



# ZLEPŠENIE KATALYTICKÝCH VLASTNOSTÍ RÔZNYCH DRUHOV ZEOLITOV POST-SYNTÉZNYMI ÚPRAVAMI

**Bc. Pavol Mikolaj, Ing. Michal Horňáček, PhD.**

*Fakulta chemickej a potravinárskej technológie Slovenská technická univerzita,  
Ústav organickej chémie, katalýzy a petrochémie  
Radlinského 9, 812 37 Bratislava  
palibiker@gmail.com*

## Úvod

Mikro-mezopórové zeolitové materiály sa stali dôležitou skupinou katalytických materiálov, vďaka ich vysokému mernému povrchu, adsorpčnej a iónovovymennej kapacite. Ich zložitý systém pravidelne usporiadaných kanálikov a kavit poskytuje tvarovú selektivitu v katalytických procesoch. Zeolity typu ZSM-5 sa vyznačujú vysokou odolnosťou voči koksovaniu, tepelnou a chemickou stabilitou [1]. Malá veľkosť pórov však limituje ich využitie na reakcie veľkých molekúl. Výskum v posledných rokoch ukázal že mezopórová štruktúra takéhoto materiálu sa dá dosiahnuť čiastočným rozpustením a vytiahnutím zeolitových fragmentov zásaditým roztokom a následným preusporiadaním do mezopórovej štruktúry [2]. Forma takto upraveného materiálu závisí od toho, za akých podmienok prebiehalo rozpúšťanie [3].

## Experimentálna časť

Vzorky zeolitu označené ako: RZEO1-1, RZEO1-2 a RZEO1-3 boli upravené syntézou bez úpravy pH, ktorá prebieha nasledovne. 10g vzorky zeolitu sa pridalo do 250 ml roztoku NaOH a nechalo sa za miešania lúhovať jednu hodinu pri 40°C. Následne sa pridalo 250ml roztoku CTAB a úprava prebiehala ešte ďalšiu hodinu. Pripravená suspenzia sa presunula do ocelových autoklávov a nechala sa v peci pri 110°C po dobu 24 h, aby prebehla hydrotermálna úprava. Následne bola táto vzorka katalyzátora z Na-formy prevedená do NH<sub>4</sub> formy 3-násobnou iónovou výmenou s 2M roztokom dusičnanu amónneho po dobu 2 hodín pri teplote 80°C. NH<sub>4</sub>- forma rekrystalizovaného zeolitu ZMS-5 bola kalcinovaná pri teplote 450°C po dobu 3 hodiny s rýchlosťou ohrevu 3°C/ min. Použili sa 3 rôzne množstvá množstvá NaOH a CTAB.

Na prípravu RZEO1-4, RZEO1-5 a RZEO1-6 bola po prvej hydrotermálnej úprave urobená aj úprava pH z hodnoty 11-12 na hodnotu 8-9. Suspenzia bola opäť presunutá do autoklávu a v peci pri 110°C sa upravovala po dobu ďalších 24h. Takto pripravené vzorky boli kalcinované a až následne prevedené do NH<sub>4</sub>-formy pri rovnakých podmienkach.

Základná vzorka v Na- a NH<sub>4</sub>- forme a upravené vzorky boli charakterizované XRD difrakciou, skenovacou elektrónovou mikroskopiou, textúrne vlastnosti boli stanovené metódou fyzikálnej adsorpcie dusíka pri jeho teplote varu, celková kyslosť bola meraná prostredníctvom teplotne programovanej desorpcie amoniaku, pomocou FTIR spektroskopie boli zmerané skeletálne vibrácie. Katalytická aktivita základného zeolitu ZSM-5 a jeho rekrystalizovaných foriem bola meraná pomocou modelovej reakcie krakovania n-hexánu pri teplote 350°C [4].

### Výsledky a diskusia

Adsorpciou dusíka sa potvrdilo vytváranie mezopórovej štruktúry vplyvom desilikácie pri oboch postupoch. Pomer  $St/S_{BET}$  je lineárne závislý od koncentrácie NaOH. Bez úpravy pH so zvyšujúcou sa koncentráciou NaOH stúpal celkový merný povrch, celkový objem pórov, aj merný povrch mezopórov. Objem mikropórov mierne klesol. Pre vzorky pripravené s úpravou pH so zvyšujúcou sa koncentráciou NaOH mierne stúpol merný povrch mezopórov spolu s celkovým objemom pórov ale klesol celkový merný povrch.

Rekryštalizácia zeolitov ZSM-5 nemala výrazný vplyv na silu kyslosti. Pre postup bez úpravy pH, so zvyšujúcou koncentráciou NaOH od 0,14M až po 0,40M dochádzalo k postupnému zvyšovaniu konverzie n-hexánu s časom. To ale neplatí pre postup s úpravou pH, kde sa od koncentrácie NaOH 0,04M k 0,07M konverzia zvýšila, ale už s použitím 0,1M nastali negatívne zmeny katalytických vlastností.

Analýzou krakovacej aktivity sme dospeli k tomu, že na účely krakovania sú vhodné katalyzátory pripravené rekryštalizáciou oboma spôsobmi, s iba 7% rozdielmi medzi aktivitami (okrem RZEO1-6). Na aromatizačné procesy sú vhodnejšie katalyzátory pripravené bez úpravy pH.

Ako najvhodnejší postup sa ukázal byť ten, bez úpravy pH. Najlepšie podmienky rekryštalizácie pre 10g zeolitu ZSM-5 ( $Si/Al = 20,9$ ): roztok 0,4M NaOH, 0,06M CTAB. Pri tejto koncentrácii sa dosiahol najväčší merný povrch mezopórov  $St = 193 \text{ m}^2/\text{g}$  a celkový objem pórov  $V_p = 0,575 \text{ cm}^3/\text{g}$ .

### Literatúra

- [1] KULPRATHIPANJA S. **2010**, Zeolites in Industrial Separation and Catalysis. WILEY-VCH Verlag GmbH & Co.KGaA, Weinheim. 68 s. ISBN: 978-3-527-32505-4
- [2] YOUNG D. A. - LINDA Y. Realizing the Commercial Potential of Hierarchical Zeolites: New Opportunities in Catalytic Cracking, ChemCatChem, **2014**, 46-66
- [3] IVANOVA I. I. - KNYAZEVA E.E. Micro-mesoporous materials obtained by zeolite recrystallization: synthesis, characterization and catalytic applications, The Royal Society of Chemistry, **2013**, 42, 3671-3688
- [4] Laboratórne cvičenia pre IV. ročník Bratislava, **1994** (interné skriptum)

# PRÍPRAVA A CHARAKTERIZÁCIA KYSELINOU AKTIVOVANÉHO SLOVENSKEHO BENTONITU Z LOKALITY JELŠOVÝ POTOK

**Bc. Lubomíra Safková, Ing. Michal Horňáček, PhD.**

*Fakulta chemickej a potravinárskej technológie, Slovenská technická univerzita,  
Ústav organickej chémie, katalýzy a ropy  
Radlinského 9, 812 37 Bratislava  
lubka.safkova@gmail.com*

## Úvod:

Smektity sú nerastné ílové minerály, ktoré sú vďaka ich významným vlastnostiam veľkou zložkou chemického priemyslu, kde sa uplatňujú už niekoľko desaťročí [1]. Avšak čisté smektity nemajú v chemickom priemysle uplatnenie, preto sa upravujú chemickou cestou, najčastejšie aktiváciou vhodnou kyselinou, čím možno dosiahnuť optimálne výsledky pre tieto účely. Táto modifikácia vedie k zlepšeniu kyslých vlastností, kationovej výmennej kapacity a povrchovej plochy [2]. Nie všetky druhy smektitov sú rovnako uplatniteľné v chemickom priemysle. Veľmi vhodné úžitkové vlastnosti majú smektity montmorillonitového typu. Vyznačujú sa vysokou sorpčnou schopnosťou, sú porézne a dobre tepelne aj chemicky stabilné. Smektity taktiež možno upotrebiteľ v farmaceutickom, kozmetickom či stavebnom priemysle.

## Experimentálna časť:

Na prípravu aktivovanej formy hlinky sa použila sodná forma bentonitu, ktorá bol pripravená trojnásobnou iónovou výmenou s 2M roztokom NaCl pri laboratórnej teplote. Použil sa pomer 50mL roztoku NaCl na 1g hlinky. Sodná forma hlinky sa po iónovej výmene niekoľkokrát preliala na Büchnerovom lieviku destilovanou vodou, aby sa odstránili voľné chloridové anióny. Na prípravu aktivovanej formy hlinky sme navážili 10 g sodného bentonitu z oblasti Jelšovský potok. Pripravili sme 100 mL roztoky kyseliny sírovej s koncentraciami 1,3,5,7,9 M. Vo varnej banke sme zmiešali bentonit spolu s príslušným roztokom a dali zahrievať pod reflux do varného hniezda. Keď zmes začala vriieť, nechali sme ju variť pod refluxom ešte 1 hodinu. Po uplynutí tejto doby sme banku s roztokom z varného hniezda zložili a za zníženého tlaku odflitrovali tuhý podiel na Büchnerovom lieviku. Výsledný produkt bol sivej tvrdej konzistencie a na ďalšie spracovanie sa musel zomlieť v mlyne.

Základná vzorka sodného bentonitu a kyselinou aktivované vzorky boli po kyselinovej aktivácii charakterizované využitím metódy fyzikálnej adsorpcie dusíka, z ktorej sme určili textúrne vlastnosti. Metódou teplotne programovanej desorbpcie amoniaku sme určili celkovú kyslosť. Vzorky boli ďalej analyzované FTIR spektroskopiou, RTG spektroskopiou a katalytická aktivita bola určená prostredníctvom testovacej reakcie izomerizácie orto-xylénu pri teplotách 350 °C a 420°C [3].

### Výsledky a diskusia

Po kyselinovej aktivácii príslušných vzoriek došlo k výraznej zmene určitých vlastností. Metóda fyzikálnej adsorpcie dusíka pri teplote kvapalného dusíka ukázala, že došlo k nárastu merného povrchu, merného povrchu mezopórov aj celkového objemu pórov vzoriek. FTIR spektroskopiou došlo k výrazným posunom v oblastiach, ktoré sú na kyselinovú aktiváciu najcitlivejšie. K analogickým posunom došlo aj pri RTG spektroskopii. Sledoval sa pokles niektorých pásov, čo indikovalo vymývanie hliníka z mriežky, a teda rast pomeru kremíka k hliníku. Meraním katalytickej aktivity príslušných vzoriek pri teplotách 350 °C a 420 °C sme dostali mierne odlišné výsledky, počiatočné konverzie boli vyššie s použitím vyššej teploty. Avšak v oboch testovaniach dosiahla vzorka č.2 bentonitu aktivovaného 3M roztokom kyseliny sírovej najvyššie hodnoty počiatočnej konverzie a to 16,03 % a pre meranie pri 350 °C a 20,57 %.

Prostredníctvom týchto meraní sme zistili, že vzorka č.2 sa javila ako najvhodnejšia, pretože nadobudla najvyššie hodnoty merného povrchu a merného povrchu mezopórov a to až 4-násobne oproti pôvodnej vzorke bentonitu, a preto nadobudla najvyššiu aktivitu v izomerizácii o-xylénu. Z metódy teplotne programovanej desorbcie amoniaku sme zistili, že pôsobením silnejšej kyseliny na vzorky došlo k výraznejšiemu vymývaniu hliníka z mriežky, z čoho vyplýva, že celková kyslosť klesala. Metódy použité v tejto práci potvrdili, že kyselinová aktivácia prebehla, a teda chemické vlastnosti bentonitu boli zhodnotené.

### Literatúra:

- [1] <https://www.drugs.com/international/smectites.html>
- [2] PUSHPALETHA, P. - RUGMINI, S. - LALITHAMBIKA, M., Correlation between surface properties and catalytic activity of clay catalysts, Applied Clay Science, 2005, Vol. 30, Issues 3-4, s. 141 – 153
- [3] Laboratórne cvičenia pre IV. ročník Bratislava, 1994 (interné skriptum)

## ODPADY Z KYSLEJ RAFINÁCIE OLEJOV

Bc. Jana Česáková, doc. Ing. Pavol Daučík, PhD.

*Fakulta chemickej a potravinárskej technológie, Slovenská technická univerzita,*

*Oddelenie organickej technológie, katalýzy a ropy*

*Radlinského 9, 81237 Bratislava*

j.cesakova@gmail.com

### Úvod

Skládky kyslých smôl sú nebezpečným odpadom z ropných rafinérií. Rafinácia kyselinou sírovou je založená na účinkoch kyseliny na aromatické látky prítomné v ropných produktoch [1]. Hlavným kontaminantom v areáli skládok sú rafináty ropných frakcií. Na hladine skládok sa zhromažďujú vody zo zrážkovej činnosti. Do okolia skládok sa stále pomaly uvoľňuje časť gudrónov, kyselina sírová a iné kontaminanty. Havarijný únik takýchto produktov môže spôsobiť znehodnotenie podzemných a povrchových vôd, pôdy a ohroziť zdravie človeka [2]. Odstraňovanie týchto environmentálnych záťaží je spojené s radom problémov – legislatívnych, technických i finančných.

### Experimentálna časť

Práca je zameraná na zachytávanie kyslých zložiek z kontaminovaných vôd na adsorbentoch. Ako adsorbenty sa vybrali: Alumina podľa Brockmana II, Alumina F20, Silikagel L100/160, Bieliaca hlinka, Prírodný mordenit MPM-9, Zeolit Clinoptilolite 1-1 mm a Aktívne uhlie AU-1. Koncentrácia kyslých zložiek sa stanovila titráciou 0,1N NaOH na indikátor fenolftaleín a prepočítala sa na gramy H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> v 100 ml vody (g/100ml).

### Výsledky a diskusia

V úvodnom experimente sa zisťoval vhodný pomer návažku aluminy k objemu vzorky čistej vody a vplyv času kontaktu adsorbenta s touto vzorkou. Návažok vzorky sa pohyboval v intervale 2 – 9 gramov, ktorý bol v kontakte so 100 ml vzorky vody. Spotreby sa v jednotlivých časových intervaloch neodlišovali, z čoho možno usudzovať, že už po prvých piatich minútach došlo k využitiu celého povrchu adsorbentu. Z toho vyplýva, že reakcia kyseliny s oxidom hlinitým prebieha iba na povrchu častíc aluminy. Titráciu produktu adsorpcie sa potvrdilo zachytávanie kyslých zložiek na alumine. Roztok zostal aj po kontakte s aluminou žltý, z čoho vyplýva, že sulfonáty sa adsorpciou na alumine zachytávajú málo. V snahe zachytiť maximálne množstvo kyslých zložiek sa použilo nízke zaťaženie porovnávaných adsorbentov. Výsledky ukázali, že kyslé zložky najlepšie zachytávali vzorky aluminy. Porovnateľnú účinnosť zachytávania kyslých zložiek malo aktívne uhlie, clinoptilolit a prírodný mordenit. Nízku účinnosť mala bieliaca hlinka a hlavne silikagél. Ako jediný adsorbent, ktorý zachytával farebné sulfonáty sa ukázalo aktívne uhlie. Z nameraných a pozorovaných výsledkov sa pokračovalo v skúmaní zachytávania kyslých zložiek kombináciou dvoch adsorbentov, aluminy a aktívneho uhlia. Prítomnosť aktívneho uhlia v alumine v malom

množstvo dokáže zachytiť veľkú časť sulfónových zlúčenín, ktoré spôsobujú žlté sfarbenie roztoku a znížiť tak celkový obsah kyslých zložiek. Z tohto dôvodu sa kombinácia alumíny na zachytenie kyseliny sírovej a aktívneho uhlia na odfarbenie roztoku od sulfonátov javí ako výhodná.

### **Záver**

Kyslý charakter kontaminovaných vôd predurčoval použitie adsorbentov zásaditej povahy. Tento predpoklad sa potvrdil a tomu zodpovedalo aj poradie aktivity zvolených adsorbentov. Pri vyjadrení aktivity množstvom zachytených kyslých zložiek je poradie aktivít adsorbentov nasledovné:

A<sub>Silkagél</sub> < A<sub>bieliaca hlinka</sub> < A<sub>prírodný mordenit</sub> < A<sub>aktívne uhlie</sub> < A<sub>clinoptilolit</sub> < A<sub>alumina F20</sub> < A<sub>alumina Brock</sub>

Žlté sulfonované zložky zachytávalo len aktívne uhlie, na ostatných adsorbentoch sa tieto zložky nezachytili.

Zistenie aktivity adsorbentov, ich schopnosti zachytávania farebných zložiek a priepustnosti vody cez stĺpec adsorbentu určili ako najvhodnejšiu kombináciu dvoch adsorbentov t.j. alumíny Brockman a aktívneho uhlia.

### **Literatúra:**

[1] BAXA, J.– DAUČÍK, P.– ŽIDEK Z. 2003. Technológia ropy I. Bratislava : Vydavateľstvo STU, 2003. 257s. ISBN 80-227-1825-4

[2] ZDRUŽENIE KAMENNÉ SRDCE. 2014a. kamennesrdce.sk. [online]. 2014, [ cit. 2017-10-20 ]. Dostupné na: < <http://www.kamennesrdce.sk/co-su-to-gudrony/>>

## **PRIAMA KONVERZIA METÁNU NA AROMATICKÉ UHL'OVODÍKY NA DESILIKOVANÝCH ZEOLITOCH ZSM-5**

**Bc. Veronika Fukasová, Ing. Michal Hornáček, PhD.**

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

*nika.fukasova@gmail.com, michal.hornacek@stuba.sk*

Keďže metán ako najjednoduchší uhľovodík je v hojnej miere zastúpený v zemnom plyne, ale jeho veľké zásoby sa nachádzajú aj vo forme klatrátov v permafroste, či na dne morí, prebieha snaha premeniť metán na suroviny, ktoré majú z ekonomického hľadiska vyššiu hodnotu. Hlavnou úlohou predkladanej práce bolo pripraviť a otestovať katalyzátory, ktoré by umožnili priamu premenu metánu na aromatické uhľovodíky a vyhodnotiť vplyv pomeru Si/Al na povrchové vlastnosti, kyslosť katalyzátora a celkovú katalytickú aktivitu.

Vytvorili sme nosičové katalyzátory na báze zeolitu typu ZSM-5 s rôznym pomerom Si/Al dosiahnutého desilikáciou pôvodného zeolitu vodným roztokom hydroxidu sodného s rozdielnou koncentráciou. Ako aktívny kov bol použitý molybdén, nanosený na zeolit metódou mokrej objemovej impregnácie.

Následne bol každý katalyzátor kalcinovaný pri 500°C a použitý v reakcii. Vo vopred určených časových intervaloch sme odoberali vzorky reakčných produktov a analyzovali ich metódou plynovej chromatografie. Povrchové vlastnosti zeolitového základu, jeho desilikovaných foriem a vzoriek katalyzátorov po nanosení molybdénu boli určené na základe adsorpčných meraní a celková kyslosť na metódou tepelne programovanej desorpcie amoniaku.

Počas analýzy reakčných produktov sa sledovala predovšetkým konverzia na metán, selektivita na žiadané produkty, tvorba vodíka a koksu. Prišli sme k záveru, že čím viac desilikovaný zeolit máme, tým stupeň konverzie výraznejšie klesá a katalyzátor sa rýchlejšie deaktivuje vplyvom koksu. Najvyšší pozorovaný stupeň konverzie mala vzorka hydroxidom neupraveného zeolitu. Podobne ako u stupňa konverzie vplyvom desilikácie klesá aj selektivita na benzén. Zaujímavé však je, že selektivita na etylén a propylén je opačná a teda, čím koncentrovanejším roztokom je zeolit upravený, tým výraznejšia je konverzia na krátke uhľovodíkové reťazce.

Analogicky, čím koncentrovanejším roztokom hydroxidu sodného sme na vzorku pôsobili, tým vyšší objem pórov sme dosiahli, nakoľko vplyvom selektívnej extrakcie kremíka zo zeolitej mriežky boli vytvorené mezopóry, čo malo za následok rast celkovej kyslosti katalyzátora.

### **Literatúra**

- [1] Bao, X. et al., Journal of Energy Chemistry 22(2013)1–20, s. 5-10
- [2] Ma, D. et al. J Catal, 2000,194, s.105
- [3] Chen, Y.L. et al, J Catal, 1995, s.157- 190
- [4] Hornáček, M., Dizertačná práca, FCHPT STU, 2009, s.47-47
- [5] Liu, S.T. et al, J Catal, 1999, s.175-181
- [6] Honda, K. et al, CatalCommun, 2004,s.5-557
- [7] Jiang,H. et al, CatalLett, 1999, s.57- 95

## MOŽNOSTI CHARAKTERIZÁCIE TEXTÚRNYCH VLASTNOSTÍ KATALYZÁTORA POUŽÍVANÉHO PRI HYDROKRAKOVANÍ VÁKUOVÝCH ZVYŠKOV

**Bc. Petra Benžová**

*Fakulta chemickej a potravinárskej technológie STU v Bratislave, Radlinského 9*

*p.benzova@gmail.com*

Hydrokrak vákuových zvyškov (RHC) je výrobná jednotka, ktorej hlavným cieľom je konverzia asfaltu z atmosféricko-vákuovej destilácie a vákuovej destilácie hydrokraku na využiteľnejšie, ľahšie uhľovodíky. Jednotka RHC je rozdelená na 5 základných častí - reakčnú, atmosférickú destiláciu, vákuovú destiláciu, manipuláciu s katalyzátorom a dočistenie vodíkového plynu. Najdôležitejšou je reakčná časť, kde dochádza ku konverzii v troch sériovo zapojených reaktoroch v prítomnosti vodíka a bifunkčného katalyzátora, ktorým je Mo/NiO na  $\gamma$ -alumine. Mo/NiO je oxidačno-redukčná zložka, ktorá zabezpečuje prenos vodíka a alumina je kyslá zložka, ktorá spôsobuje štiepenie molekúl. Katalyzátor prechádza systémom reaktorov protiprúdne so surovinou a vymení sa cca 1 % denne.

Keďže štandardne sa analyzuje RHC katalyzátor len z prvého reaktora cieľom tejto práce bolo zmapovať kľúčové vlastnosti katalyzátora zo všetkých troch reaktorov, zhodnotiť ich aktivitu a navzájom ich porovnať.

Pracovali sme so 4 vzorkami katalyzátora. Prvou vzorkou bol čerstvý RHC katalyzátor, ďalšie tri vzorky boli opotrebované katalyzátory odobraté z jednotlivých reaktorov. Vzorky opotrebovaného katalyzátora sme pred analýzami vyčistili od uhľovodíkov soxhletovou extrakciou. Tento proces bol dôležitý kvôli odstráneniu uhľovodíkov z povrchu a z vnútorného priestoru katalyzátora, aby bolo možné presne určiť jeho vlastnosti. Najprv sme robili extrakciu pomocou toluénu, ktorá prebiehala pokiaľ extrakt nebol číry. Rovnako sme postupovali aj pri extrakcii so zmesou benzénu a etanolu. Takto pripravené vzorky sme analyzovali. Stanovili sme obsah kovov (Ni, V), obsah uhlíka kalcináciou vzorky pri 550 °C a textúrne vlastnosti (merný povrch, celkový objem pórov a merný objem mikropórov), ktoré charakterizujú katalyzátor a jeho dostupnosť pre molekuly asfalténov, ktoré tvoria veľkú časť suroviny.

Na základe vykonaných analýz a nameraných údajov sme vyhodnocovali správanie katalyzátora v jednotlivých reaktoroch. V prvom rade sme porovnávali obsah kovov vo vzorkách, ktorý priamo ovplyvňuje aktivitu katalyzátora. Jednou z reakcií, ktorá prebieha v RHC reaktore je demetalizácia. Dochádza k ukladaniu kovov prítomných v surovine na katalyzátor. Zistili sme, že obsah kovov, hlavne vanádu, výrazne vzrastie v prvom reaktore. V druhom a treťom reaktore je obsah vanádu a niklu porovnateľný. Na základe týchto údajov môžeme konštatovať, že rozhodujúce množstvo demetalizačných reakcií prebieha v prvom reaktore – teda v reaktore, do ktorého surovina prichádza a obsahuje najväčšie množstvo kovov.

Ďalšie údaje sme vyhodnocovali na základe textúrnych vlastností vzoriek, konkrétne ich adsorpčných izoteriem, ktoré porovnávajú aktívny povrch vzorky pred a po kalcinácii so vzorkou čerstvého katalyzátora. Zo vzoriek z druhého a tretieho reaktora sme zistili, že v dôsledku kalcinácie došlo k výraznému zvýšeniu merného povrchu. Môžeme konštatovať, že veľká časť deaktivácie je spôsobená len úsadami uhlíka. V prípade prvého reaktora tvorili tieto úsady oveľa menšiu časť a aktívny povrch bol skoro o polovicu menší, čo spôsobuje výrazne nižšiu aktivitu.



Cieľom tejto práce bolo vyhodnotiť vlastnosti katalyzátora používaného na výrobnéj jednotke hydrokrak vákuových zvyškov. Na základe analýz čerstvého a vzoriek použitého katalyzátora z jednotlivých reaktorov sme boli schopní porovnať správanie sa katalyzátora v priebehu procesu. Zistili sme, že v reaktore, do ktorého surovina prichádza dochádza k prevažnému množstvu demetalizačných reakcii a na katalyzátore je uložené menšie množstvo uhlíka v porovnaní s druhými dvoma reaktormi.

## POROVNANIE PRIAMEHO STANOVENIA VANÁDU A NIKLU V ROPNÝCH PRODUKTOCH METÓDOU WDXRF A METÓDOU ICP-OES

**Bc. Andrea Tholtová**

*STU FCHPT, Radlinského 9, 812 27 Bratislava*

*andrea.tholtova@gmail.com*

Vanád a nikel patria medzi kovy prirodzene sa vyskytujúce v rope a to či už vo viazanej forme, alebo iba ako nečistoty. Obsah týchto kovov je z hľadiska technológie nežiadúci, pretože zapríčiňujú vznik vanádovej korózie a sú katalyticky aktívne.

Jednou z metód, pomocou ktorej sa stanovuje vanád a nikel v ťažkých zvyškoch, je ICP-OES, teda optická emisná spektrometria s indukčne viazanou plazmou. Táto metóda je založená na vzniku hmly z roztoku vzorky, ktorá je vedená prúdom argónu do horáka. Rozpúšťadlo sa pri vysokých teplotách okamžite odparí a dochádza k zániku chemických väzieb vzorky. Energia plazmy je dostatočná na to, aby došlo k excitácii elektrónov z nižších do vyšších energetických hladín, pričom sa emituje svetlo o presne definovanej vlnovej dĺžke.

Druhou metódou pre stanovenie V a Ni je WDXRF, teda vlnovo-disperzná röntgenová fluorescenčná spektrometria. Táto metóda využíva interakciu častíc alebo žiarenia s vysokou energiou s atómami vzorky. Dôsledkom tejto interakcie je vysokoenergetická ionizácia atómov, pri ktorej je vyrazený elektrón z niektorej vnútornej hladiny atómu. Voľné miesto sa okamžite zaplnuje elektrónmi z vyšších energetických hladín a pri tom dochádza k uvoľňovaniu energie vo forme fotónov, ktoré sa následne detegujú.

Dátum/Vzorka/Prvok	ICP-OES / ppm	WDXF / ppm	Vychýlenie
17.7.2017 RHC_I_1001     Nikel	62,8	68,5	Nevýznamné
17.7.2017 RHC_I_1001     Vanád	253	270,2	Nevýznamné
17.7.2017 RHC_O_3001     Nikel	66,7	65,6	Nevýznamné
17.7.2017 RHC_O_3001     Vanád	127	124,1	Nevýznamné
24.7.2017 RHC_I_1001     Nikel	65,6	68,8	Nevýznamné
24.7.2017 RHC_I_1001     Vanád	269	276,1	Nevýznamné
26.7.2017 RHC_I_1001     Nikel	65,4	66,0	Nevýznamné
26.7.2017 RHC_I_1001     Vanád	252	269,7	Nevýznamné

**Tabuľka 1:** Tabuľka nameraných hodnôt vanádu a niklu, pochádzajúcich zo vzoriek z jednotky RHC a stanovených metódou ICP-OES a metódou WDXRF.

**Záver:**

Cieľom práce bolo stanoviť vanád a nikel pomocou dvoch metód: WDXRF a ICP-OES a navzájom tieto metódy porovnať. Medzi výsledkami, pri stanovení obidvoch metódami, boli len veľmi malé rozdiely.

# Technológia organických látok

# KATALYZÁTORY NA BÁZE MODIFIKOVANEJ UHLÍKOVEJ ČERNE V OXIDÁCII CYKLOHEXANÓNU

Veronika Kupkovičová, Veronika Siváková, Dana Gašparovičová

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

*veronika.kupkovic@gmail.com*

## Úvod

Uhlíkové materiály nachádzajú v katalýze široké využitie. Okrem ich častého uplatnenia ako nosičov v heterogénnej katalýze, stále väčšia pozornosť sa venuje použitiu uhlíkových materiálov ako samostatných katalyzátorov. Efektivita aktívneho uhlia a uhlíkovej černe v katalytickom procese je daná štruktúrou a povrchovou chémiou. Charakter a koncentráciu povrchových funkčných skupín možno modifikovať vhodnými termickými alebo chemickými úpravami.

## Experimentálna časť

Predkladaná práca sa zameriava na postupy modifikácie uhlíkovej černe C-Vulcan a uplatnenie pripravených katalyzátorov na báze uhlíkovej černe v oxidácii cyklohexanónu na kyselinu adipovú. Modifikácie sa uskutočnili kombináciou postupov zahŕňajúcich demineralizáciu s HCl, oxidáciu s HNO<sub>3</sub>, modifikáciu s 1M a 2M roztokom močoviny, aktiváciu s N<sub>2</sub> pri 600 a 900 °C, modifikáciu s 5% mangánom metódou incipient wetness. Pripravené katalyzátory sa následne testovali v oxidačnej reakcii cyklohexanónu molekulovým kyslíkom pri teplote 90 °C a tlaku 0,35 MPa v systéme bez rozpúšťadla. Reakcie prebiehali v kovovom reaktore so sklenenou vložkou. Analýza pripravených vzoriek sa uskutočnila metódou plynovej chromatografie na plynovom chromatografe Shimadzu – GC 17A.

## Diskusia a záver

Z uskutočnených experimentov sa zistilo, že demineralizácia s HCl má pozitívny vplyv na výťažok kyseliny adipovej. Katalyzátory modifikované s močovinou, aktivované v N<sub>2</sub> pri 600 °C boli v oxidácii cyklohexanónu pri porovnateľnej selektivitve menej aktívne ako katalyzátor pripravený demineralizáciou uhlíkovej černe C-Vulcan s HCl a následnou oxidáciou s HNO<sub>3</sub>. Z výsledkov je tiež zrejme, že modifikáciou s 2M roztokom močoviny sa pri porovnateľnej selektivitve dosiahla vyššia konverzia cyklohexanónu ako modifikáciou s 1M roztokom močoviny. Pri testovaní katalyzátorov, pripravených aktiváciou s N<sub>2</sub> pri 900 °C, sa dosiahli vyššie výťažky kyseliny adipovej ako pri katalyzátoroch, pripravených aktiváciou s N<sub>2</sub> pri 600 °C. Najlepší výsledok sa zaznamenal pri použití katalyzátora s 5% Mn /uhlíkovej černej Vulcan, ktorá bola modifikovaná demineralizáciou s HCl, oxidáciou s HNO<sub>3</sub>, impregnáciou s močovinou a následnou aktiváciou v N<sub>2</sub> pri 900 °C. Pri 39 %-nej konverzii cyklohexanónu sa dosiahla selektivita na tvorbu kyseliny adipovej 36 %.

## Literatúra

- [1] Sun, X.; Wang, R.; Su, D. Chin. J. Catal. **2013**, 34 (3), 508–523.
- [2] Siváková, V. Diplomová práca, STU, **2017**.
- [3] Boehm, H. P. Carbon **1994**, 32 (5), 759–769.

- [4] Seredych, M.; Hulicova-Jurcakova, D.; Lu, G. Q.; Bandosz, T. J. *Carbon* **2008**, 46 (11), 1475–1488.
- [5] Marsh, H.; Reinoso, F. R. *Activated Carbon*; Elsevier, **2006**.

# PREMENA ETANOLU NA ACETALDEHYD POMOCOU HETEROGÉNNYCH KATALYZÁTOROV NA BÁZE PRECHODNÝCH KOVOV

**Samuel Kubela, Blažej Horváth**

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

*samo.kubela@gmail.com*

## Úvod

Priemyselne je acetaldehyd vyrábaný najmä Wackerovým procesom z etylénu, ktorý sa získava z ropy. Pri aktuálnej spotrebe zostávajú na zemi potvrdené zásoby ropy na približne 53 rokov. V súčasnosti je preto veľká snaha nahradiť čo najväčšie množstvo petrochemických výrob chemických látok výrobami využívajúcimi ako surovinu obnoviteľné zdroje, napríklad bio-etanol. Celková kapacita výroby bio-etanolu vo svete narastá a taktiež stúpa a j množstvo produktov vyrobených z tejto obnoviteľnej suroviny.

## Experimentálna časť

Premena etanolu na Acetaldehyd môže byť realizovaná jeho oxidáciou pomocou rôznych oxidačných činidiel, napr. dichrómanom draselným. Problémom tejto reakcie však je, že v nadbytku oxidačného činidla beží oxidácia na vyšší stupeň a vzniká kyselina octová. Ďalším spôsobom výroby acetaldehydu z etanolu je oxidatívnu dehydrogenáciu, pričom vzniká voda ako vedľajší produkt. Acetaldehyd je možné pripraviť neoxidatívnu dehydrogenáciu etanolu pomocou heterogénnych katalyzátorov na báze niektorých prechodných kovov. Reakcia je endotermická a vedľajším produktom je plyný vodík, ktorý má ďalšie možné využitia v chemickom priemysle. Problémami tejto reakcie sú rýchla dezaktivácia katalyzátora a nízka konverzia etanolu na acetaldehyd.

Cieľom mojej práce bola príprava a testovanie rozličných katalyzátorov na báze prechodných kovov, konkrétne medi, niklu, železa, horčíka a zinku. Katalyzátory boli použité buď v práškovej forme čistých látok, alebo nanosená na oxide kremičitom, pričom veľkosť priemeru zrn všetkých katalyzátorov bola v rozsahu 0,3 až 0,7 mm. Taktiež sa testoval vplyv zriedenia etanolu aprídavku peroxidu vodíka k surovine. Reakcia prebiehala v rúrkovom prietokovom reaktore vyhrievanom na 300°C, ktorým pretekala rýchlosťou 100ml za minútu plyný dusík a 5ml za hodinu etanol. Produkty reakcie boli priamo po prejení reaktorom každých 30 minút dávkokvané do plynového chromatografu a analyzované pomocou plameňovo ionizačného detektora (FID).

## Výsledky a diskusia

Z vykonaných experimentov vyplýva, že najväčší výtťažok acetaldehydu a najdlhšia životnosť sa dosiahli s použitím oxidu meďnatého ako katalyzátora. Zriedenie etanolu pod 80%obj., teda

vyšší obsah vody v reaktore ma negatívny vplyv na túto reakciu. Ďalej sa zistilo, že prídavok niklu ku katalyzátorom na báze medi rapídne zvýši výťažok acetaldehydu. Vyššie výťažky acetaldehydu sa taktiež dosiahli s použitím katalyzátora na báze medi a železa nanesenom na oxide kremičitom.

### **Záver**

Etanol sa dá vytvoriť z obnoviteľných zdrojov, pričom z neho možno vyrobiť množstvo užitočných chemických látok. Katalyzovanou reakciou neoxidatívnej dehydrogenácie etanolu sa vytvorí zmes látok, ktorej hlavným produktom je žiadaný acetaldehyd. Najväčšími problémami tejto reakcie sú krátka životnosť katalyzátora a výťažok acetaldehydu. Snahou je sústrediť sa najviac na tieto dva problémy.

### **Literatúra**

- [1] Shan, J. a kol. Selective non-oxidative dehydrogenation of ethanol to acetaldehyde and hydrogen on highly dilute NiCu alloys, *Applied Catalysis B: Environmental* 205, 2017, 541-550
- [2] Sato, A.G., Biancolli, A.L.G., Paganin, V.A., da Silva, G.C., Cruz, G., dos Santos, A.M., Ticianelli, E.A. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2015, 14716–14722
- [3] Veselý, V. - Mostecký, J. et. al. *Petrochémia*. Bratislava:ALFA, 1989, s. 412-438 ISBN 80-05-00472-9



## KATALYTICKÁ PREMENA ZMESI ETANOLU A ACETALDEHYDU NA ALKÉNY

**Nikoletta Godová, Blažej Horváth**

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

*nikolettagoda@gmail.com*

### Úvod

V dnešnej dobe veľký dôraz je kladený na využitie obnoviteľných zdrojov, z ktorých možno získať chemikálie, ktoré doposiaľ boli produkované iba petrochemickou cestou. K týmto chemikáliám patrí aj 1,3-butadién získaný premenou etanolu. Priemyselná výroba bioetanolu vo svete má progresívny trend, takisto ako aj jeho využitie ako suroviny pri výrobe chemikálií ako napr. butadiénu.

### Experimentálna časť

V minulom storočí podľa Lebedevovej reakcie sa butadién vyrábala z etanolu a používal sa na výrobu pneumatík. Je to jednostupňová katalytická konverzia etanolu na olefiny v prítomnosti bifunkčného katalyzátora, kde v prvom stupni prebieha premena etanolu na acetaldehyd, a následne Meerwein-Ponndorf-Verleyho reakciou medzi krotonaldehydom a etanolom vzniká 1,3-butadién.

Cieľom práce bola príprava rôznych bázičných heterogénnych katalyzátorov - ako MgO-SiO<sub>2</sub> alebo Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-SiO<sub>2</sub> systém - pre kondenzáciu etanolu s acetaldehydom. Boli testované aj prírodné a syntetické zeolity ako aj komerčne dostupné katalyzátory. Použitá reakčná zmes etanolu a acetaldehydu bola dávkovaná v pomere 95:5. Reakcia sa uskutočnila v kovovom reaktore v teplotnom rozsahu 300-450°C. Získané plynné produkty boli analyzované plynovou chromatografiou na FID detektore a kvapalné produkty boli identifikované hmotnostnou spektrometriou. Pri skúmanej reakcii je dôležitým faktorom kyslosť a zásaditosť katalyzátora, ktoré boli skúmané pomocou modelovej reakcie dehydratácie resp. dehydrogenácie izopropanolu. Ďalej bol zistený vplyv reakčnej teploty, vplyv zaťaženia katalyzátora ako aj vplyv prídavku ďalšej látky (hlavne vody alebo peroxidu vodíka) k reakčnej zmesi na priebeh reakcie.

### Výsledky a diskusia

V experimentálnej časti práce sa zistilo, že v teplotnom rozsahu 380-420°C sa získavajú najväčšie výťažky 1,3-butadiénu. Ďalej boli porovnané katalyzátory na nosičoch s beznosičovými katalyzátormi na báze zeolitov, kde sa potvrdilo, že pre reakciu najvhodnejším katalyzátorom je MgO-SiO<sub>2</sub> systém. Pri pridaní H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> k reakčnej zmesi výťažky 1,3-butadiénu sa znížili v porovnaní s reakciou bez prídavku H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, pretože H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> vystúpil ako silné oxidačné činidlo. Testované bolo aj zaťaženie katalyzátora zmenou prietoku reakčnej zmesi a bolo zistené, že pre komerčný katalyzátor MgO pri prietoku východiskových látok 1 ml/h sa dosahujú pre 1,3-butadién najväčšie výťažky. Pri

určení pomeru kyslosti zásaditosti katalyzátora bolo potvrdené, že bázické katalyzátory prispievajú k tvorbu 1,3-butadiénu. Pri analýze kvapalných produktov GC/MS technikou boli identifikované ďalšie vedľajšie látky ako aromatické zlúčeniny, ktoré pre svoj nízky tlak nasýtených pár pri analýze plynných produktov plynovou chromatografiou neboli zistené.

### **Záver**

Heterogénna katalýza má veľké uplatnenie vo výrobe dôležitých chemikálií, kde ako suroviny vystupujú obnoviteľné zdroje. Potvrdilo sa, že etanol má uplatnenie aj pri výrobe významných alkénov. Etanol možno ľahko previesť na acetaldehyd, a pri správne zvolenom katalytickom systéme a pri správne zvolených reakčných podmienkach následnou kondenzáciou etanolu a acetaldehydu je možné pripraviť alkenickú zmes produktov, kde dominuje práve najžiadanejší butadién.

### **Literatúra**

- [1] Janssens, W.; Makshina, E.V.; Vanelderen, P.; De Clippel, F.; Houthoofd, K.; Kerkhofs, S.; Martens, J.A.; Jacobs, P.A.; Sels, B.F. *ChemSusChem* **2015**, 8, 994-1008.
- [2] Zhu, Q.; Wang, B.; Tan, T. *ACS Sustainable Chem. Eng.* **2017**, 5, 722-733.
- [3] Chae, H.J.; Kim, T.W.; Moon, Y.K.; Kim, H.K.; Jeong, K.E.; Kim, Ch.U.; Jeong, S.Y. *Appl. Catal., B*, 150-151, **2014**, 596-604.

## KATALYTICKÁ OXIDÁCIA POLYALKOHOLOV NA KYSELINU MRAVČIU

**Tímea Budiačová, Veronika Andrušková, Milan Hronec, Tomáš Soták**

*Oddelenie organickej technológie, katalýzy a ropy, Fakulta chemickej a potravinárskej  
technológie STU v Bratislave, Radlinského 9, 812 37 Bratislava, Slovenská republika*

*Timea.bu@gmail.com*

### Úvod

Zdroje fosílnych surovín sú značne obmedzené, a preto je dôležité hľadať nové spôsoby a suroviny na získanie žiadaných chemikálií. V poslednom čase sa veľký dôraz kladie na ochranu životného prostredia a na zavádzanie tzv. zelených technológií, ktoré sú šetrné k životnému prostrediu. Výroba organických kyselín konkrétne kyseliny mravčej, katalytickou konverziou polyalkoholov spĺňa tieto požiadavky a bola by výbornou alternatívou. Kyselina mravčia sa vo veľkej miere využíva hlavne v poľnohospodárstve a v textilnom priemysle. V budúcnosti môže byť kyselina mravčia použitá ako obnoviteľný zdroj vodíka a využívať sa v palivových článkoch [1].

### Experimentálna časť

Experimentálna časť sa zaoberá štúdiom vanádových katalyzátorov v procese oxidácie celulózy a rôznych iných typov polyalkoholov na kyselinu mravčiu [2]. Medzi iné polyalkoholy sa radia celobióza, xylóza, sorbitol, fruktóza, erytritol a glycerol. Katalyzátory použité v reakciách sú na báze vanádu a sú to hlavne vanády dopované molybdénom. Sleduje sa výtťažok kyseliny mravčej a výtťažok vedľajších produktov a to kyseliny octovej a oxidu uhličitého [3].

### Výsledky a diskusia

Spomedzi testovaných vanádových katalyzátorov sú najvhodnejšie 1%MoO<sub>3</sub>+30%V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>/SiO<sub>2</sub> a heteropolykyselina H<sub>4</sub>PMo<sub>11</sub>VO<sub>40</sub>. Pri recyklovaní katalyzátora 1%MoO<sub>3</sub>+30%V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>/SiO<sub>2</sub> dochádza k zníženiu výtťažkov kyseliny mravčej len o 4 hm% v každom ďalšom cykle, takže je vhodný aj na recykláciu. Pri použití rôznych typov celulózy najlepšie výsledky boli pri použití celulózy s veľkosťou zrna 50 μm. Najvhodnejšie množstvo násady je 0,2g celulózy, 0,1g katalyzátora, 10ml vody a reakčné podmienky – teplota 200°C, tlak O<sub>2</sub> 1,0 MPa a reakčný čas 5 hodín. Najvyššie výtťažky kyseliny mravčej boli dosiahnuté pri použití 0,5%MoO<sub>3</sub>+30%V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>/SiO<sub>2</sub> a to 46,6 hm%. Oxidáciou sorbitolu a xylitolu sa dosiahli výtťažky kyseliny mravčej 11 hm%.

### Literatúra

- [1] Liu, X.; Li, S.; Liu, Y. Chinese J. Catal. **2015**, 36, 1461-1475.
- [2] Deng, W.; Zhang, Q.; Wang, Y. Catal. Today **2014**, 234, 31-41.
- [3] Zhang, J.; Sun, M.; Liu, X.; Han, Y. Catal. Today **2014**, 233, 77-82.

## **Nové postupy prípravy kyseliny glutárovej**

**Denisa Valocková, Kristína Aulitisová, Dana Gašparovičová**

**Oddelenie organickej technológie, katalýzy a ropy, Fakulta chemickej a potravinárskej  
technológie STU v Bratislave, Radlinského 9, 812 37 Bratislava, Slovenská republika**

*[denisavalockova@gmail.com](mailto:denisavalockova@gmail.com)*

### **Úvod**

Dikarboxylové kyseliny kyselina adipová a kyselina glutárová sú významnými medziproduktami pri výrobe polyamidov. V súčasnosti sú významnými konvenčnými postupmi výroby uvedených kyselín selektívna oxidácia cyklohexánu a selektívna oxidácia cyklopentánu s kyselinou dusičnou ako oxidačným činidlom. V posledných rokoch je veľká snaha o náhradu kyseliny dusičnej, nakoľko oxidácia v prítomnosti HNO<sub>3</sub> prebieha za vzniku NO<sub>x</sub> a N<sub>2</sub>O, ktoré znečisťujú ovzdušie. Okrem cykloalkánov sa ako východiskové látky pri syntéze spomínaných kyselín využívajú cyklohexén, fenol, cyklohexanón, cyklohexanol (výroba kyseliny adipovej), cyklopentén, cyklopentanón a cyklopentándiol (výroba kyseliny glutárovej). Značná pozornosť sa venuje použitiu uhľíkových materiálov ako katalyzátorov najmä vďaka ich stabilite v oxidačných procesoch a jednoduchej regenerácii.

### **Experimentálna časť**

Predložená práca je zameraná na selektívnu oxidáciu cyklopentanónu na kyselinu glutárovú molekulovým kyslíkom v prítomnosti heterogénnych katalyzátorov na báze modifikovanej uhľíkovej černe Vulcan. Katalyzátory sa pripravili demineralizáciou s HCl, oxidáciou s HNO<sub>3</sub>, modifikáciou s 1M a 2M močovinou a aktiváciou v N<sub>2</sub> pri teplote 600°C a 900°C. Experimenty boli realizované v kovovom reaktore so sklenenou vložkou pri teplote 90°C a tlaku kyslíka 0,35 MPa. Hmotnosť katalyzátora bola 150 mg. Na analýzu reakčnej zmesi sa použila metóda plynovej chromatografie. Dikarboxylové kyseliny sa stanovili vo forme esterov.

### **Diskusia a záver**

Katalytické testy ukázali, že úprava uhľíkovej černe s HCl a s HNO<sub>3</sub> mala pozitívny vplyv na konverziu cyklopentanónu na výtazok kyseliny glutárovej. V experimente s uvedeným katalyzátorom sa pozoroval vznik vedľajšieho produktu, kyseliny jantárovej. Modifikáciou uhľíkovej černe Vulcan 1M močovinou sa pripravil katalyzátor, ktorý vykazoval v študovanom procese nižšiu aktivitu. Vyššia koncentrácia roztoku močoviny (2M) pri príprave katalyzátora mala pozitívny vplyv nielen na konverziu ketónu, ale aj na výtazok požadovaného produktu. Pozitívny vplyv na priebeh oxidácie cyklopentanónu mala aj vyššia teplota aktivácie katalyzátora v prúde N<sub>2</sub>. Najlepšie výsledky sa za študovaných podmienok dosiahli v experimente s katalyzátorom C-vulcan demineralizovaný s HCl, oxidovaný s HNO<sub>3</sub>, modifikovaný v 2M močovine, aktivovaný v N<sub>2</sub> pri 900°C. Pri konverzii

cyklopentanónu 32% vykazoval uvedený katalyzátor selektivitu na tvorbu kyseliny glutárovej 48%.

*Literatúra*

- [1] Weissermel K.; Arpe, H.; Industrial Organic Chemistry; 2<sup>nd</sup> edition Weinheim: VCH Verlagsgesellschaft mbH, **1993**, 457.
- [2] Kirk-Othmer; Encyclopedia of Chemical Technology, 4<sup>th</sup> edition Wiley, New York, **1992**, 4.
- [3] Schuchardt, U. et. al.; Applied Catalysis. A. **2001**, vol. 211, 1 – 17.
- [4] Aulitsová K., Selektívna oxidácia cyklopentanónu, Diplomová práca, **2017**.

## KATALYTICKÁ SYNTÉZA CYKLOPENTYL METYLÉTERU

Zuzana Magyarová, Milan Hronec, Tomáš Soták

*Oddelenie organickej technológie, katalýzy a ropy, Fakulta chemickej a potravinárskej  
technológie STU, Radlinského 9, 812 37 Bratislava*

*zuzana.magyarova@trojsten.sk*

### Úvod

Pre rutinné organické reakcie je v súčasnosti dostupné množstvo rozpúšťadiel, avšak pre priemyselné syntézy alebo vývoj procesov sa neodporúča používať niektoré organické rozpúšťadlá (halogénované rozpúšťadlá, nízkovrúce étery, nebezpečné rozpúšťadlá). Pri syntézach sa vo veľkom používajú typické éterické rozpúšťadlá ako Et<sub>2</sub>O, THF, DME a dioxán, ktoré majú ale nevýhody v nízkej teplote vzplanutia, ľahkej tvorbe peroxidov a rozpustnosti vo vode, čo znemožňuje ich recykláciu. Cyklopentylmetyléter (CPME) predstavuje environmentálne prijateľnejšiu alternatívu bez nevýhod spojených s klasickými éterickými rozpúšťadlami. Bol testovaný ako vhodné organické rozpúšťadlo pre rôzne organické reakcie. Okrem toho má ďalšie vyhovujúce vlastnosti, ako nízka teplota varu (379 K), nízka tvorba peroxidov, stabilita pri kyslých i bázičných podmienkach, nízka rozpustnosť vo vode a malý rozsah medzi výbušnosti.

### Experimentálna časť

V tejto práci bol CPME syntetizovaný v prietokovom reaktore za prítomnosti katalyzátora  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (CentralChem) na pevnom lôžku. Reakčnú zmes tvoril roztok cyklopentanolu (CYPol) a metanolu (MeOH) v nadbytku. Reakčná zmes sa dávkovala lineárnym dávkovačom na lôžko katalyzátora, kde prebiehala samotná reakcia. Vznikajúci produkt sa následne chladil vzduchom a odberal do slzovej banky ponorenej do ľadového kúpeľa. Sledoval sa priebeh reakcie počas šiestich hodín pri rôznych teplotách a hmotnostných pomeroch MeOH : CYPol. Reakcie prebiehali pri zaťažení katalyzátora väčšinou 0,15 g<sub>CYPol</sub>·g<sub>kat</sub><sup>-1</sup>·h<sup>-1</sup>. Konverzia cyklopentanolu, výťažok a selektivita tvorby CPME sa stanovovali plynovou chromatografiou metódou priamej kalibrácie.

### Výsledky a diskusia

Pri teplote reakcie 200 °C a pomere MeOH : CYPol = 10:1 sa dosahoval len veľmi nízky výťažok CPME po prvej hodine reakcie, a to 0,7 % pri 6,0 % - nej konverzii CYPol. Po troch hodinách reakcie vzrástla konverzia CYPol až na 30,8 % pri nezmenenom výťažku požadovaného CPME. Po ďalších hodinách reakcie sa konverzia CYPol ani výťažok CPME výrazne nemenili.

Zmenou pomeru MeOH : CYPol z 10:1 na 5:1 sa pri rovnakej teplote reakcie 200 °C a rovnakom zaťažení katalyzátora dosiahol nárast výťažku CPME na hodnotu 2,3 %, avšak konverzia CYPol bola veľmi nízka (asi 5 %). Zvýšením reakčnej teploty na 280 °C sa dosiahol výrazný nárast výťažku požadovaného CPME. Po prvej hodine reakcie sa získal výťažok 17,5 % pri 70,0 %-nej konverzii cyklopentanolu, po 3. hodine reakcie vzrástol až na 18,0 % pri skoro 80 %-nej konverzii CYPol. V ďalších hodinách reakcie sa výťažok CPME ani konverzia CYPol už výrazne nemenili. Ďalším zvýšením teploty reakcie dochádzalo k znižovaniu výťažku požadovaného CPME. Z uvedených výsledkov je zrejme, že vyššie výťažky CPME sa dosiahli

použitím vyššej reakčnej teploty a vhodnejší je nižší pomer MeOH : CYPol, t.j. menšieho nadbytku MeOH.

### **Záver**

V tejto práci bol testovaný vplyv rôznych reakčných teplôt a rôznych pomerov reaktantov MeOH : CYPol na výťažok CPME v prítomnosti  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> katalyzátora. Výsledky ukázali, že vyšší výťažok CPME sa dosahuje pri vyšších reakčných teplotách a menších nadbytkoch MeOH voči CYPol.

### **Literatúra**

- [1] Campos Molina, M. J.; Marsical, R.; Ojeda, M.; López Granados, M. *Bioresour. Technol.* **2012**, 126, 321-327
- [2] Watanabe, K.; Yamagiwa, N.; Torisawa, Y. *Org. Process Res. Dev.* **2007**, 2, 251-258.

## ŠTÚDIUM PRÍPRAVY KARBONÁTU Z BIOGLYCEROLU

Lucia Bračíková, Veronika Staňová, Lívia Lépesová, Alexander Kaszonyi

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

*l.bracikova@gmail.com*

### Úvod

V dôsledku výroby bionafty z prírodných triglyceridov je v súčasnosti vo svete nadbytok bioglycerolu. Jednou z foriem zužitkovania tohto odpadového materiálu je výroba glycerolkarbonátu. Ten sa doposiaľ vyrábala z pomerne drahých surovín v menších množstvách v laboratórnych podmienkach. Využitie odpadového bioglycerolu je preto nielen užitočným krokom z hľadiska spracovania tohto vedľajšieho produktu, ale aj z ekonomického hľadiska syntézy glycerolkarbonátu. Ďalšou výhodou tohto postupu je použitie pomerne lacnej a ľahko dostupnej močoviny.

Glycerolkarbonát je netoxická, málo prchavá, biokompatibilná zlúčenina využívaná ako rozpúšťadlo anorganických aj organických zlúčenín (napr. v oblasti Li-ión batérií, farbív, v kozmetike), ako stabilizátor v polymérnej chémii alebo ako medziprodukt pre iné reakcie v organickej chémii. Taktiež sa využíva aj vo farmaceutickom priemysle či biomedicíne.

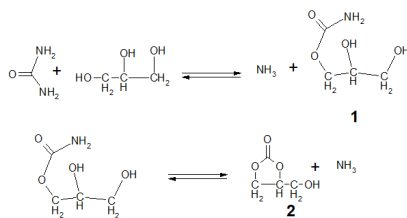
### Experimentálna časť

Glycerolkarbonát sa pripravoval reakciou bioglycerolu a močoviny za prítomnosti katalyzátora. Zmes reaktantov bola vo vákuvom sklenenom reaktore uloženom v ohrevnom lôžku. Reakcia prebiehala za zníženého tlaku (3-5 kPa), pri teplote 135-140°C.

Postupne sa realizovali pokusy s použitím rôzneho katalyzátora (recyklovaný ZnO, ZnO s prídavkom malého množstva H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> a ZnCl<sub>2</sub>). Taktiež sa vykonali pokusy s pridávaním katalyzátora po uplynutí určitého času priebehu reakcie. V prípade katalyzátora ZnCl<sub>2</sub> sa dávkovali rozdielne mólové pomery vstupných reaktantov.

Odoberané vzorky počas priebehu reakcie sa analyzovali pomocou odrazovej absorpcie infračerveného spektra pri vlnovke v rozmedzí 600 až 4000 cm<sup>-1</sup> pomocou FTIR. Sledovali sa koncentrácie močoviny, glycerolkarbonátu a glycerolu. Hodnoty koncentrácie glycerolu v jednotlivých vzorkách sa žiaľ nedali určiť absorpciou infračerveného žiarenia, nakoľko všetky charakteristické pásy glycerolu boli prekryté pásmi iných zložiek reakčnej zmesi.

Základné reakcie syntézy glycerolkarbonátu sú znázornené na obrázku 1.



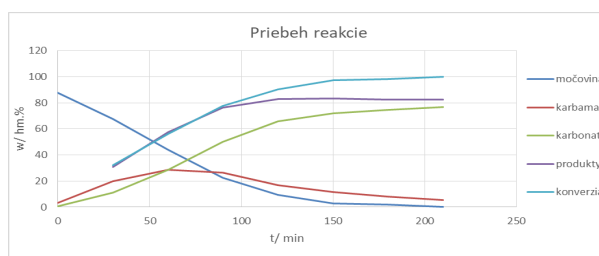
Obr.1 Schéma reakcií prípravy glycerolkarbonátu



V prvom kroku vzniká reakciou glycerolu a močoviny glycerolkarbamát, ktorý sa v druhom kroku intramolekulovými reakciami mení na glycerolkarbonát. V oboch krokoch vzniká ako vedľajší produkt amoniak, ktorý sa môže recyklovať do výroby močoviny alebo premeniť na hnojivo.

### Výsledky a diskusia

Z grafického znázornenia priebehu reakcie (Graf 1) je zrejmé, že počas reakcie dochádza k postupnému nárastu obsahu glycerolkarbonátu a poklesu obsahu močoviny v zmesi. Obsah glycerolkarbamátu je najvyšší v okolí jednej hodiny od začiatku priebehu reakcie, následne sa jeho obsah znižuje. V grafe je znázornený aj priebeh konverzie močoviny a priebeh vzniku produktov. Hodinu a pol od spustenia reakcie dochádza ku konverzii močoviny na glycerolkarbonát a glycerolkarbamát (jednotlivé závislosti sa prekrývajú). Ďalej však vznikajú aj iné produkty.



Graf 1: Znáznornenie priebehu reakcie vzniku glycerolkarbonátu

Zlogaritmovaním hodnôt absorpcie (úmerná koncentráci) močoviny sa získala lineárna závislosť  $\ln(A) = f(t)$  (kde  $t$  je čas), ktorej smernica predstavuje rýchlostnú konštantu reakcie. Z toho vyplýva, že reakcia rozkladu močoviny je reakciou 1. poriadku a preto nezávisí od koncentrácie glycerolu, t.j. rýchlosť poklesu koncentrácie močoviny neurčuje reakcia s glycerolom, ale jej rozklad. Rozdielne hodnoty rýchlostných konštánt sú ovplyvnené reakčnými podmienkami a pôsobením katalyzátora. Ako najvhodnejší sa ukázal katalyzátor  $ZnCl_2$ . Rýchlostná konštantka bola skoro dvojnásobne väčšia ako v prípade recyklovaného  $ZnO$  alebo  $ZnO$  s prídavkom pár kvapiek  $H_2SO_4$ , ktorých rýchlostné konštanty sa len mierne odlišovali.

Grafickým znázornením priebehu reakcie, počas ktorej sa katalyzátor pridával do reakčnej zmesi po určitom čase od začiatku priebehu reakcie sa zistilo, že prídavkom katalyzátora dochádza k urýchleniu rozkladu glycerolkarbamátu ako aj tvorby glycerolkarbonátu.

### Záver

Katalyzátor ovplyvňuje nielen rozklad močoviny a tým vznik glycerolkarbamátu, ale aj premenu glycerolkarbamátu, medzi produktu reakcie na glycerolkarbonát. Zmena množstva močoviny neovplyvňuje obsah výsledného produktu. Znižovanie množstva koncentrácie nezávisí od koncentrácie glycerolu, nakoľko sa jedná o reakciu 1. poriadku.

### Literatúra

- [1] Aresta, M.; Dibenedetto, A.; Nocito, F.; Ferragina, C.; J. Catal. **2009**, 268, 106-114.
- [2] Climent, M. J.; Corma, A.; Frutos, P. D.; Iborra, S.; Noy, M.; Velly, A.; Concepción, P.; J. Catal. **2010**, 269, 140-149.

## KATALYTICKÁ OXIDÁCIA FURFURALU

Veronika Suržinová, Tomáš Soták

*Fakulta chemickej a potravinárskej technológie STU, Oddelenie organickej technológie, katalýzy  
a ropy, Radlinského 9, 812 37 Bratislava*

*surzinova.veronika@gmail.com*

### Úvod

Vývojom nových technológií sa pozornosť upriamuje na získanie chemických látok z biomasy, ktorá je najrozšírenejším nefosílnym zdrojom uhlíka.

V práci sa ako surovina používa furfural (2-FA). Vyrába sa z hemicelulózy v trojstupňovom procese s použitím kyslých katalyzátorov. Štruktúra furfuralu obsahuje v molekule furánový kruh a aldehydovú funkčnú skupinu. Furfural je charakteristický univerzálnym použitím pri syntézach rozličných chemických látok. 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 [1].

### Experimentálna časť

Predmetom štúdia je heterogénne katalyzovaná oxidácia furfuralu v kvapalnej fáze na kyselinu maleínovú (MAC). Kyselina maleínová je dôležitá surovina používaná na výrobu aditív do lubrikantov, nenasurovaných polyesterových živíc, povlakov, povrchov, zmäkčovadiel, kopolymérov a poľnohospodárskych chemikálií [2].

Cieľom tejto práce bolo skúmať katalytickú aktivitu rôznych vanádových katalyzátorov. Ako katalyzátory sa použili oxid vanadičný na rôznych SiO<sub>2</sub> nosičoch, vanád-fosfátové katalyzátory, V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> katalyzátory s prídavkom oxidu molybdénového a ďalšie. Reakcie prebiehali pri teplote 115°C a tlaku 0,8 MPa po dobu 18 hodín.

### Výsledky a diskusia

Pri študovaní daného procesu sa sledovali rôzne vanádové katalyzátory, nosičové aj nenosičové. Porovnal sa vplyv viacerých SiO<sub>2</sub> nosičov, kde najlepšie výsledky preukázal Sylobloc 46. S týmto nosičom sa dosiahla konverzia 2-FA 83,6 mol.% s výťažkom MAC 23,4 mol.% a selektivitou tvorby MAC 28 mol.%

Sledovaním vplyvu Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nosičov sa získali porovnateľné výsledky pri nosičoch Puralox TH 150/200 a Pural SB 1. Dosiahol sa výťažok MAC 26,9 a 26,1 mol.% pri konverzii 2-FA 86,8 a 88,5 mol.% so selektivitou tvorby MAC 31 a 29,5 mol.%.

Medzi ďalšie študované vplyvy patrí vplyv množstva vanádu na SiO<sub>2</sub> nosiči. Spomedzi testovaných najlepší katalytický účinok preukázal katalyzátor 30 hm.% V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>/SiO<sub>2</sub>, kde konverzia 2-FA dosiahla 83,6 mol.% s výťažkom MAC 23,4 mol.% a selektivitou tvorby MAC 28 mol.%.

V dôsledku predošlých výsledkov sa v ďalšom kroku modifikoval katalyzátor 30 hm.% V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>/SiO<sub>2</sub> pridaním MoO<sub>3</sub>. Testoval sa vplyv množstva molybdénu (0,5 až 10 hm.%) na oxidáciu 2-FA na MAC. Z výsledkov experimentov bolo zrejmé, že so zvyšovaním množstva MoO<sub>3</sub> na V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>/SiO<sub>2</sub> katalyzátore dochádzalo k zvyšovaniu konverzie 2-FA až na 97,5 mol.% pri 10 hm.% množstve. Výrazné rozdiely vo výťažkoch sa zaznamenali pri použití V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>/SiO<sub>2</sub> s obsahom 1 hm.%

MoO<sub>3</sub>. V prítomnosti tohto katalyzátora sa dosiahol najvyšší výtťažok MAc 29 mol.% pri konverzii 2-FA 85,3 mol.% so selektivitou tvorby MAc 34 mol.%.

V ďalšej experimentálnej časti sa sledoval vplyv teploty a tlaku O<sub>2</sub> na danú reakciu. Získané výsledky len potvrdili účinnosť našich reakčných podmienok.

Študoval sa aj vplyv heteropolykyselín(HPA) vanádu na oxidáciu 2-FA na MAc. So zvýšením počtu atómov vanádu v štruktúre HPA sa zvyšuje aj konverzia 2-FA. Spomedzi testovaných mala najlepší katalytický účinok heteropolykyselina H<sub>6</sub>PMo<sub>9</sub>V<sub>3</sub>O<sub>40</sub>, pri použití ktorej konverzia 2-FA dosiahla 97,3 mol.% s výtťažkom MAc 24 mol.% so selektivitou tvorby MAc 24,6 mol.%.

V ďalšej časti sa výskum upriamil na štúdium fosforečnanov vanádu. Použitím VOPO<sub>4</sub>.2H<sub>2</sub>O vzniklo najmenej MAc (17 mol.%), z tohto prekurzora sa následne pripravil katalyzátor VOHPO<sub>4</sub>.0,5 H<sub>2</sub>O. Pri použití tohto katalyzátora sa získalo 26,3 mol.% MAc pri konverzii 2-FA 73 mol.% a selektivitou 36 mol.%. Kalcináciou VOHPO<sub>4</sub>.0,5 H<sub>2</sub>O sa pripravil (VO)<sub>2</sub>P<sub>2</sub>O<sub>7</sub>, s ktorým vzniklo 23,9 mol.% MAc pri konverzii 86,2 mol.% a selektivitou 27,7 mol.%.

### Záver

Vyčerpávanie zásob fosílnych surovín a ochrana životného prostredia kladú dôraz na hľadanie a vytváranie alternatívnych spôsobov výroby a mechanizmov. Rovnako aj tento výskum vedie k štúdiu alternatívneho spôsobu výroby kyseliny maleínovej, ktorá sa doposiaľ vyrábala z benzénu a neskôr z n-butánu, ktoré pochádzajú z fosílnych zdrojov. V tomto výskume sa študovala výroba kyseliny maleínovej z furfuralu, teda z látky pripravenej z hemicelulózy, čo je jedna z hlavných zložiek biomasy. Študovanou reakciou je oxidácia furfuralu v kvapalnej fáze v prítomnosti heterogénnych katalyzátorov na báze vanádu. Reakcie prebiehali v atmosfére kyslíka pri zvýšenom tlaku a teplote.

Najlepší výtťažok a najlepšia selektivita tvorby kyseliny maleínovej sa zistili pri reakciách s katalyzátorom 30 hm.% V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> nanesenom na SiO<sub>2</sub> nosiči Sylobloc 46 dopovaným 1 hm.% MoO<sub>3</sub>, a to 29%-ný výtťažok kyseliny maleínovej s 34%-nou selektivitou tvorby kyseliny maleínovej. Konverzia furfuralu bola 85,3 mol.%.

### Literatúra

- [1] Furfural production using ionic liquids: A review: Peleteiro, S.; Rivas, S.; Alonso, J.L.; Santos, V.; Parajó, J.C. *BioresourceTechnology*. **2016**, 181-191.
- [2] Recent developments in maleic acid synthesis from bio-based chemicals: Wojcieszak, R., Santarelli, F.; Paul, S.; Dumeignil, F.; Cavani, F.; Goncalves, R.V. *Sustain Chem Process*. **2015**, 3:9

## **HYDROGENOLÝZA PRÍRODNÝCH POLYOLOV NA KATALYZÁTORE OBSAHUJÚCOM Cu**

**Martina Šarinová, Zuzana Ondrášková, Lívia Lépesová, Alexander Kaszonyi**  
*Fakulta chemickej a potravinárskej technológie STU v Bratislave, Radlinského 9, 81237  
Bratislava*

*martina.sarinova@gmail.com*

### **Úvod**

Glycerol je molekula s tromi hydroxylovými skupinami a preto poskytuje všetky bežné reakcie alkoholov. V prírode sa glycerol vyskytuje hlavne vo forme triglyceridov, čo sú estery vyšších mastných kyselín a glycerolu. Cena glycerolu do konca 20-tého storočia bola výrazne vyššia ako cena masovo vyrábaných diolov, etán- a propándiolu. Po zahájení masovej výroby bionafty (FAME) na báze bioolejov, kde glycerol je vedľajším produktom v množstve asi 10 % z FAME, cena glycerolu klesla pod cenu syntetických diolov a preto výroba etán- a propándiolu z glycerolu sa stala ekonomicky aj ekologicky prítlačivou a mnohé vedecké výskumy sa začali venovať premene glycerolu na dioly. Významnou reakciou je hydrogenolýza glycerolu, kde hlavným požadovaným produktom je 1,2-propándiol (propylénglykol). Podľa predpokladaného mechanizmu reakcia prebieha v dvoch stupňoch, kde sa najskôr glycerol dehydratuje na dihydroxypropén, ktorý sa izomerizuje na oveľa stabilnejší 1-hydroxy-2-propanón (acetol). Následne prebieha hydrogenácia acetolu na 1,2-propándiol. 1,2-Propándiol je možné využiť v širokej škále aplikácii (nemrznúce zmesi, polyesterové živice, farmaceutický a kozmetický priemysel).

### **Experimentálna časť**

Na reakciu bol využitý sklený rúrkový prietokový reaktor s pevným lôžkom katalyzátora. Reaktor sa umiestnil do pevného kovového vyhrievaného lôžka. Do hornej časti smerovali dva prívody, prvým prechádzal do reaktora vodík ako nosný plyn a reaktant pri prietoku 1 ml/s z tlakovej nádoby a druhý prívod slúžil na dávkovanie kvapalnej reakčnej zmesi, ktorá bola kontrolovaná lineárnym dávkovačom. Reakčná zmes po vstupe do reaktora dopadla na 5 centimetrovú vrstvu sklenených guľčiek, pod ktorou bol uložený katalyzátor (5g) na sklenej vate. Teplota reaktora na začiatku bola 260°C vo vodíkovej atmosfére bez dávkovania glycerolu, aby sme zabezpečili zredukovanie katalyzátora. Po pol hodine sa teplota znížila na 150°C a začal sa dávkovať glycerol vo forme 50%-ného vodného roztoku. Najskôr sa nechalo nadávkovať 2 ml reakčnej zmesi počas prvých desiatich minút, aby došlo k nasýteniu reaktora a katalyzátora reakčnou zmesou. Následne sa nastavilo dávkovanie na 1ml/hod a vzorka sa odoberala každú hodinu.

Kvalitatívna a kvantitatívna analýza vzorky sa uskutočňovala na plynovom chromatografe Shimadzu GC2014. Príprava vzorky pre GC zahŕňala naváženie 2-3 kvapiek štandardu (dietylénglykoldibutyléter) čo predstavuje asi 10 mg, 20 µl produktu a 1ml metanolu. Vzorka sa poriadne pretrepala a automatický dávkovač nastrekoval 1µl zmesi do GC. Na stanovenie množstva jednotlivých zložiek sa zvolila metóda vnútorného štandardu.

### Výsledky a diskusia

Merania potvrdili, že hydrogenolýza glycerolu vedie ku tvorbe acetolu v prvej fáze reakcie. V druhom stupni reakcie sa acetol hydrogenuje na 1,2- propándiol ako žiadaný produkt. Ak sa katalyzátor tesne pred reakciou neredukoval, na začiatku reakcie vzniklo viac etándiolu, ktorého množstvo počas pokusu postupne klesalo, lebo Cu v katalyzátore sa pri reakčných podmienkach glycerolom postupne redukoval. V tomto prípade sa 1,2-propándiol tvoril, ale jeho obsah v reakčnej zmesi bol pomerne malý. Ak sa katalyzátor pred hydrogenolýzou glycerolu redukoval vodíkom, množstvo 1,2-etándiolu (etylénglykolu) vo vzorkách bolo zanedbateľne malé, prípadne sa nenachádzal vôbec. Ako sa zistilo, hydrogenácia acetolu na propándiol je vratná reakcia. Ak sa na rovnaký katalyzátor za rovnakých reakčných podmienok namiesto glycerolu dával propándiol, v reakčnej zmesi sa našiel acetol v množstve až 10 % propándiolu. Pri teplotách pod 140 °C (kde acetol už kondenzoval na povrchu katalyzátora) sa urýchlili vedľajšie reakcie, v ktorých acetol podliehal aldolovej kondenzácii.

### Záver

Oxidačný stav medi v katalyzátore má výrazný vplyv na vznik etándiolu ako štiepneho produktu glycerolu. Na úplne zredukovanom katalyzátore vzniká propándiol s vysokou selektivitou. Na zabezpečenie úplnej premeny acetolu na propándiol je nutné zvýšiť tlak vodíka, čím sa posunie rovnováha reakcie smerom na hydrogenovaný produkt.

### Literatúra

- [1] Bôžik, M.,Dip. pr., FCHPT STU v Bratislava **2011**.
- [2] Ciriminnal, R., U. g. m., Eu. Jour. Lipid Sc. & Tech **2014**, 1438-9312.
- [3] Yuanqing,L., Diss. Thesis, Waterloo **2014**

## ŠTÚDIUM HYDROLÝZY SLAMY METÓDOU FTIR

Zuzana Ondrášková, Martina Šarinová, Lívia Lépesová, Alexander Kaszonyi

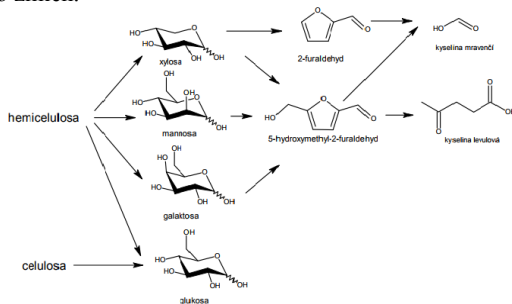
Fakulta chemickej a potravinárskej technológie STU v Bratislave, Radlinského 9, 812 37  
Bratislava

*zuzanaondraskova33@gmail.com*

### Úvod

Hlavným krokom vo výrobe palív a chemikálií z biomasy je rozrušenie štruktúry bunkových stien, ktoré tvoria hlavný problém pri spracovaní biomasy. Príčinou rezistencie bunkovej steny je vysoko kryštalická štruktúra celulózy, ktorá je zakotvená v matici polymérov - lignínu a hemicelulózy. Hlavným cieľom predúpravy je prekonať tento odpor, oddeliť celulózu z matrice polymérov a sprístupniť ju pre hydrolýzu.

Pri predúprave dochádza k rozrušeniu komplexnej štruktúry materiálu, zvýšeniu jeho porozity a zníženiu kryštalinity celulózy, čo umožňuje efektívne naviazanie celuloitických enzýmov na substrát a jeho hydrolýzu na skvasiteľné sacharidy. Medzi najpoužívanejšie metódy predúpravy biomasy patrí parná expanzia (steam explosion), kyslá a zásaditá hydrolýza biomasy. ATR FTIR umožní sledovať zmeny v tenkej povrchovej vrstve materiálu. Pri hydrolýze biomasy umožní sledovať postupné odstraňovanie hemicelulózy a lignínu z vlákien celulózy. Práca je zameraná najmä na štúdium týchto zmien.



Obr.1 Schéma vzniku cukrov a ich dehydratačných produktov z celulózy a hemicelulózy

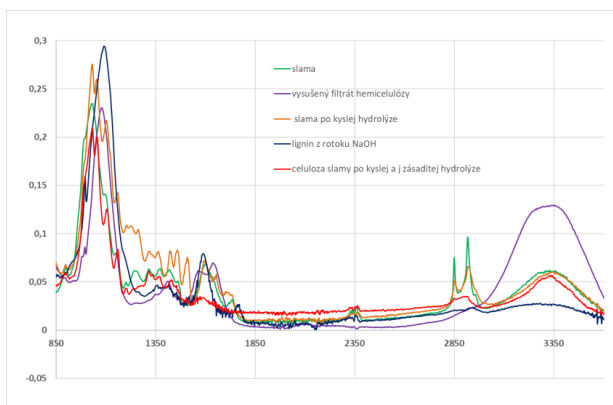
### Experimentálna časť

Vzorka biomasy, v našom prípade stebľa obilnín sa upravili na požadovanú veľkosť. Pomocou FTIR prístroja sa nameralo IČ spektrum povrchových vrstiev vnútornej aj vonkajšej strany slamy z rôznych druhov obilnín. Následne sa odvážené množstvo slamy vložilo do skleneného alebo kovového vsádzkového reaktora uloženého do ohrevného lôžka spolu so zriedenou kyselinou sírovou. Reakcia v sklenenom reaktore prebiehala pri atmosférickom tlaku a teplote 110-120°C po dobu 12 hodín. Vychladnutá reakčná zmes sa prefiltrovala a filtrát sa neutralizoval na pH=7. V ďalšom kroku sme presunuli filtrát do reaktora pri rovnakých podmienkach, ale so zriedeným hydroxidom sodným.

Takýto typ predúpravy sa použil na degradáciu štruktúry hemicelulózy a lignínu biomasy. FTIR spektrum tenkej povrchovej vrstvy materiálu sa nameralo po každej chemickej úprave materiálu. Spomínanou predúpravou vznikajú cukry (obr.1), ktorých prítomnosť sme zisťovali metódou FTIR po vysušení roztoku. Ďalej v prietokovom a vsádzkovom reaktore v atmosfére vodíka na katalyzátore Cu/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> sme podrobili prvý kyslý extrakt slamy chemickej premene. Reakcia v oboch reaktoroch prebiehala pri teplotách 130 až 200°C a tlaku 0,1 až 0,5 MPa s použitím 5 g katalyzátora. V priebehu merania sme odoberali vzorky filtračného koláča a filtrátu získaných po kyslej aj zásaditej hydrolýze, ktoré sa nechali vysušiť v sušiarňi a následne sme tieto vzorky analyzovali pomocou odrazovej absorpcie infračerveného spektra (FTIR). Kyslý extrakt po reakcii na katalyzátore sme analyzovali aj na GC.

### Výsledky a diskusia

Cieľom výskumu bolo sledovanie zmien v povrchových vrstvách biomasy (slamy) vplyvom kyslej a zásaditej hydrolýzy ako aj parnou expanziou a identifikácia IČ pásov charakteristických pre hemicelulózy, lignín a vlákna celulózy. Ďalším cieľom bolo odskúšanie možnosti hlbšieho štiepenia extraktu hemicelulózy na mednatom katalyzátore v atmosfére vodíka. Porovnanie literárnych a nameraných údajov umožnili identifikovať IČ pásy charakteristické pre jednotlivé zložky biomasy a sledovať tak postupné rozpúšťanie hemicelulózy a lignínu z povrchových vrstiev slamy. Môžeme povedať, že jednoduchý prietokový reaktor nie je vhodný pre ďalšie štiepenie extraktu hemicelulózy, pretože bez zvýšeného tlaku sa voda z reakčnej zmesi odparila. Vzorka s obsahom cukrov skaramelizovala a zanesla katalyzátor aj steny reaktora, následkom čoho nebolo možné odobrať vzorku a urobiť analýzu. Vo vsádzkovom reaktore napriek prítomnosti vody taktiež prebiehali predovšetkým dehydratačné reakcie produkujúce deriváty furánu a nie štiepne reakcie cukrov na nižšie polyoly.



Obr. 2 FTIR spektra slamy po hydrolýze s H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> a NaOH

### Literatúra

- [1] Brodeur, G. et al.; A Review, India **2011**
- [2] Paulová, L. et al., Ch. Listy, **2012** 106;626-631
- [3] Auxenfans T. et al.; Biotech. Biofuels **2017** 10:36, 2-16

# Technológie ochrany životného prostredia a environmentalistika



## BIOAKUMULÁCIA A VPLYV NANOČASTÍC OXIDU TITANIČITÉHO NA RASTOVÉ FAKTORY JAČMEŇA SIATEHO (*Hordeum vulgare* L.)

Martin Šebesta<sup>a</sup>, Lucia Kořenková<sup>a</sup>, Martin Urík<sup>a</sup>, Marek Kolenčík<sup>b</sup>, Marek  
Bujdoš<sup>a</sup>, Ivo Vávra<sup>c</sup>, Peter Matúš<sup>a</sup>

<sup>a</sup>Univerzita Komenského v Bratislave, Prírodovedecká fakulta, Inštitút laboratórneho výskumu  
geomateriálov, Mlynská dolina, Ilkovičova 6, 842 15 Bratislava, Slovensko

<sup>b</sup>Slovenská poľnohospodárska univerzita v Nitre, Fakulta agrobiológie a potravinových zdrojov,  
Katedra pedológie a geológie, Trieda A. Hlinku 2,949 76 Nitra, Slovensko

<sup>c</sup>Elektrotechnický ústav, Slovenská akadémia vied, Dúbravská Cesta 9, 841 03 Bratislava,  
Slovensko

sebesta9@uniba.sk

### Úvod

V mnohých odvetviach priemyslu ako aj v komerčných produktoch nachádzajú syntetické nanočastice široké využitie. Syntetické nanočastice oxidu titaničitého (TiO<sub>2</sub> NP) sa pridávajú do farieb, náterov, papierov, atramentu, farmaceutík, potravín, kozmetiky a do iných produktov<sup>1</sup>. Čistiarenské kaly aplikované na poľnohospodársku pôdu môžu byť kontaminované týmito nanočasticami a preto je dôležité vedieť, ako môžu TiO<sub>2</sub> NP vplývať na plodiny. Cieľom tejto práce bolo zistiť, či sú TiO<sub>2</sub> NP akumulované v nadzemnej časti jačmeňa siateho a ako vplývajú na jeho rastové faktory.

### Experimentálna časť

TiO<sub>2</sub> NP boli vytvorené pomocou termálnej hydrolyzy TiOSO<sub>4</sub> s následnou kalcináciou za prístupu vzduchu podľa metódy Ngamta et al.<sup>2</sup>. Na charakterizáciu TiO<sub>2</sub> NP bola použitá prášková röntgenová difrakcia (XRD) a transmisná elektrónová mikroskopia (TEM). Kultivácia jačmeňa bola spravená v 400 ml ½ Hoaglandovho rastového média, do ktorého bolo pridaných 350 mg agaru na zvýšenie viskozity. Médium bolo zahriate na bod varu a nechalo sa vychladnúť. Potom sa doň pridali TiO<sub>2</sub> NP, tak aby sa vytvorili suspenzie o koncentráciách 0, 100, 150, 200, 400, 600 mg.l<sup>-1</sup>. Suspenzie boli ultrasonikované po dobu 30 min. Trojdňové klíčky jačmeňa siateho (*Hordeum vulgare* L.) o počte 7 kusov pre každú koncentráciu boli vložené na polystyrénovom držiaku do vyššie spomenutých hydroponických médií. Tie boli počas experimentu okysličované. Experiment prebiehal 7 dní pri dennom cykle 16 h svetlo / 8 hod tma pri 25°C. Po kultivácii bola stanovená dĺžka nadzemnej časti, dĺžka najdlhšieho koreňa, váha koreňa a nadzemnej časti čerstvej rastliny a sušiny, chlorofyl a obsah titánu v nadzemnej časti.

### Výsledky a diskusia

Meraním XRD bolo zistené, že TiO<sub>2</sub> NP sú nanokryštálmi minerálu anatas. Veľkosť primárnych častíc TiO<sub>2</sub> NP stanovená pomocou TEM bola 4,1±1,9 nm.

So zvyšujúcou koncentráciou TiO<sub>2</sub> NP v rastovom médiu sa skracovala dĺžka koreňov. Pri 400 mg.l<sup>-1</sup> mal jačmeň len polovičnú dĺžku oproti kontrole. Do nadzemnej časti sa Ti transportoval len v obmedzenej miere pri koncentráciách vyšších ako 200 mg.l<sup>-1</sup>. Ostatné merané parametre neboli signifikantne odlišné od kontroly ani pri najvyššej koncentrácii. Obmedzený transport do nadzemnej časti<sup>1</sup> a skrakovanie koreňa<sup>3</sup> boli pozorované aj v predchádzajúcich štúdiách. Lokálny vplyv TiO<sub>2</sub> NP

na skrakovanie koreňa môže byť spôsobený tvorbou kyslíkových reaktívnych špecií na veľkom povrchu nanočastíc<sup>1</sup>.

#### **Záver**

Pri použitých koncentráciách TiO<sub>2</sub> NP bol pozorovaný len lokálny vplyv na korene a obmedzený transport Ti do nadzemných častí rastlín.

#### **PodĎakovanie**

Práca bola podporená projektom VEGA MŠ SR a SAV č. 1/0203/14, SGS projektom SP2016/72 a grantom UK/84/2017.

#### **Literatúra**

- [1] Larue, C.; Laurette, J.; Herlin-Boime, N.; Khodja, H.; Fayard, B.; Flank, A.-M.; Brisset, F.; Carriere, M. *Sci. Total Environ.* **2012**, 431, 197–208.
- [2] Ngamta, S.; Boonprakob, N.; Wetchakun, N.; Ounnunkad, K.; Phanichphant, S.; Inceesungvorn, B. *Mater. Lett.* **2013**, 105, 76–79.
- [3] Andersen, C. P.; King, G.; Plocher, M.; Storm, M.; Pokhrel, L. R.; Johnson, M. G.; Rygiewicz, P. *T. Environ. Toxicol. Chem.* **2016**, 35 (9), 2223–2229.

## VPLYV MIKROSKOPICKÝCH VLÁKNITÝCH HÚB RODU *ASPERGILLUS* NA BIOEXTRAKCIU HLINÍKA Z TUHÝCH FÁZ

Filip Polák<sup>1,a</sup>, Martin Urik<sup>1,a</sup>, Marek Bujdoš<sup>1,a</sup>, Peter Uhlík<sup>1,b</sup>, Peter Matúš<sup>1,a</sup>

<sup>1</sup>Univerzita Komenského v Bratislave, Prírodovedecká fakulta, Mlynská dolina, Ilkovičova 6,  
842 15 Bratislava 4

<sup>a</sup>Ústav laboratórneho výskumu geomateriálov

<sup>b</sup>Katedra ložiskovej geológie

filip.a.polak@gmail.com

Výskum interakcie mikroorganizmov s minerálnymi fázami hliníka (Al) je zaujímavý z pohľadu biogeochemie Al v pôdach, ale aj environmentálnych technológií. Cieľom našich experimentov bolo preto posúdiť vplyv bežných pôdných mikroskopických húb *Aspergillus niger* a *A. clavatus* na mobilizáciu Al z rôznych minerálnych a amorfných fáz.

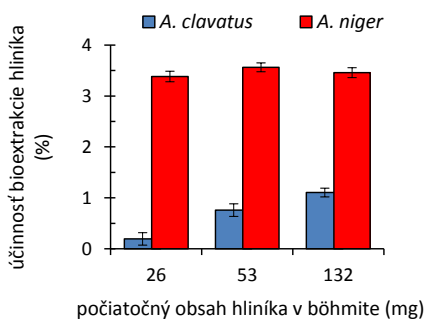
Mikroskopické huby sme kultivovali staticky počas 19 dní v prítomnosti vybraných Al viažucich fáz. Po kultivácii sme stanovili koncentrácie bioextrahovaných prvkov v roztoku živného média plameňovou atómovou absorpčnou spektroskopiou a koncentrácie organických kyselín pomocou kapilárnej izotachofórey.

RTG práškovou difrakciou sme identifikovali substráty Al ako (i) zmes böhmitu a oxidu hlinitého (ďalej len böhmit) a (ii) gibbsit. Tieto formy sa v prírode bežne vyskytujú v bauxitových rudách<sup>[1]</sup>. Vzorka označená ako (iii) bentonit (**Tab.1**) predstavovala zmes kremeňa, opálu-CT a albitu s ílovými minerálmi zastúpenými montmorillonitom<sup>[2]</sup>, illitom a kaolinitom<sup>[3]</sup>. Rozdiely v bioextrakcii na **Obr.1** naznačujú zásadne rozdiely v schopnosti mobilizovať Al medzi vybranými druhmi mikroskopických vláknitých húb. *A. clavatus* neextrahoval viac ako 1,1 % z celkového Al, kým *A. niger* dokázal extrahovať v priemer 3,5 % Al bez ohľadu na navážku böhmitu. Nízka schopnosť extrakcie druhom *A. clavatus* je okrem iného spojená s nedostatočnou schopnosťou udržiavať nízke pH<sup>[4]</sup>, ktoré umožňuje mobilizovať viac Al<sup>[5]</sup>. V prípade geochemicky stabilnejšieho gibbsitu nebol *A. clavatus* schopný bioextrahovať detekovateľné množstvo Al, zatiaľ čo *A. niger* extrahoval 0,5 % z celkového Al. K bioextrakcii Al druhom *A. niger* došlo v dôsledku produkcie organických kyselín, ktoré boli zodpovedné za extrakciu Al, podobne ako pozorovala Bóriová et al.<sup>[6]</sup>. Organické kyseliny fungujú ako chelatačné činidlá<sup>[7-9]</sup> schopné zvyšovať extrakčnú účinnosť Al v kyslých roztokoch. U druhu *A. clavatus* sme produkciu podobných Al chelatujúcich látok nepozorovali.

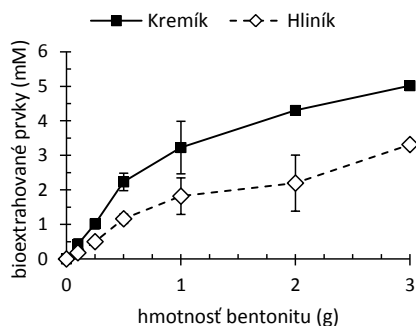
Značná časť pôdneho Al býva viazaná v hlinítokremičitanoch, kvôli čomu sme v tejto štúdii hodnotili aj vplyv mikrobiálnej mobilizácie Al z prírodnej vzorky bentonitu (**Obr.2**). Spočiatku bioextrahované mikronutrienty (**Tab.1**) stimulujú aktivitu *A. niger*, no zvyšujúce množstvom uvoľneného Al zaťažuje metabolizmus huby a v našom prípade vedie až k tvorbe acetátu (**Obr.3**). Ten *A. niger* za normálnych okolností metabolizuje natoľko účinne, že v médiu nie je bežne detekovateľný<sup>[4, 10]</sup>. Jeho prítomnosť môže poukazovať na silnú cytosolickú fermentatívnu oxidáciu<sup>[11]</sup>, no súčasne ponúka i vysvetlenie pre zvýšený obsah extracelulárneho citrátu<sup>[12]</sup>.

Naš experiment ukázal, že böhmit, gibbsit a hlinítokremičitany podliehajú biodeteriorácii pôsobením metabolitov mikroskopických vláknitých húb. Dôkazy ukazujú, že stabilita Al v mineráloch je ovplyvnená (i) pH prostredia, (ii) typom Al viažucej fázy, no hlavne (iii) produkciou organických kyselín. Naše výsledky naznačujú, že pôdne mikroskopické huby sú schopné

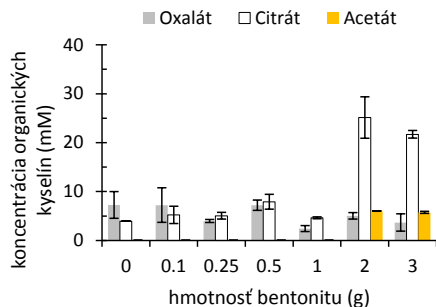
interagovať s tuhými fázami Al, transformovať Al do mobilnej formy a ovplyvňovať tak jeho biogeochemický cyklus v prostredí.



**Obr.1** Porovnanie účinnosti bioextrakcie Al druhmi *A. niger* a *A. clavatus*



**Obr.2** Vplyv navážky bentonitu na bioextrakciu Al a Si hubou *A. niger*



**Obr.3** Vplyv mobilizovaného Al na koncentráciu extracelulárnych organických kyselín u *A. niger*

Substrát	Obsah prvkov (mmol.g <sup>-1</sup> )		
böhmit	Al 17,2		
gibbsit	Al 10,0		
bentonit	Si 9,8	Al 3,7	Fe 0,9
	K 0,4	Ca 0,3	Na 0,2
	Mn 0,01		

**Tab.1** Prvkové zloženie použitých substrátov

### PodĎakovanie

Práca bola podporená grantom UK/115/2017 a projektom VEGA 1/0203/14.

### Literatúra

- [1] Gow, N. N., Lozej, G. P. Geol. Assoc. Can., **1993**, 20, 9-16.
- [2] Osacký, M., Šucha, V., Czímerová, A., et al. Appl. Clay Sci. **2013**, 72, 26-36.
- [3] Stríček I., Baliak F., Uhlík P. AGH J. Min. Geoeng., **2011**, 35, 543-548.
- [4] Ruijter G. J. G., Van De Vondervoort P. J. I., Visser J. Microbiol., **1999**, 145, 2569-2576.
- [5] Gadd, G. M. Adv. Microb. Physiol., **1999**, 41, 47-92.
- [6] Boriová K., Urík M., Bujdoš M. et al. Environ. Pollut. **2016**, 218, 281-288.
- [7] Gadd G. M. Mycol. Res. **2007**, 111, 3-49.
- [8] Watanabe T., Osaki M. Tree Physiol., **2002**, 22, 785-792.
- [9] Yang L.-T., Qi Y.-P., Jiang H.-X. et al., BioMed Res. Int. **2013**, Article ID 173682.
- [10] Lewis K. F., Weinhouse, S. J. Am. Chem. Soc., **1951**, 73, 2500-2503.
- [11] Hamilton, C. A., Good, A. G., Taylor, G. J. FEMS Microbiol. Lett., **2001**, 205, 231-236.
- [12] Halliwell, G., Walker, T.K., J. Exp. Bot. **1952**, 3, 155-161.

## VYBRANÉ BIOLOGICKÉ A CHEMICKÉ POSTUPY NA DEKONTAMINÁCIU PÔD ZNEČISTENÝCH ROPNÝMI ZLÚČENINAMI

Belišová Noemi, Mackuľak Tomáš, Grenčíková Anna

*Oddelenie environmentálneho inžinierstva FCHPT STU Bratislava, Radlinského 9, 812 37 Bratislava,  
[noemi.belisova@gmail.com](mailto:noemi.belisova@gmail.com)*

### Úvod

Aktuálnosť problematiky sanácie environmentálnych záťaží inovatívnymi postupmi je v súčasnosti mimoriadne významná [1].

Kontaminované pôdy obsahujú toxické zložky ako pesticídy, farbivá, ropné látky a pod., ktoré je nutné odstraňovať zo životného prostredia. Dôvodom je ich značná toxicita na jednotlivé zložky životného prostredia. Aplikácia biotechnologických metód predstavuje nový potenciálny spôsob riešenia tejto problematiky. Bioremediácia je vo všeobecnosti definovaná ako používanie živých organizmov, resp. ich častí (napr. enzýmov) na elimináciu alebo znižovanie environmentálneho nebezpečenstva akumulácie toxických xenobiôtík [2-3].

Okrem biologických postupov je možné v súčasnosti pozorovať trend nárastu nových chemických postupov či technológií, ktoré využívajú napríklad degradačnú účinnosť železanov. Ide o zlúčeniny charakteristické vysokým oxidačno-redukčným potenciálom  $E^{\circ}(\text{Fe}^{6+}|\text{Fe}^{3+}) = 2,200\text{V}$ . Vďaka vysokému potenciálu sa v súčasnosti zaraďujú medzi najsilnejšie oxidačné činidlá využívané na čistenie odpadových vôd či environmentálnych záťaží. Železany efektívne odstraňujú ťažké kovy, bakteriálne spóry, degradujú zvyšky organických polutantov či účinne odstraňujú farbu a zápach [4].

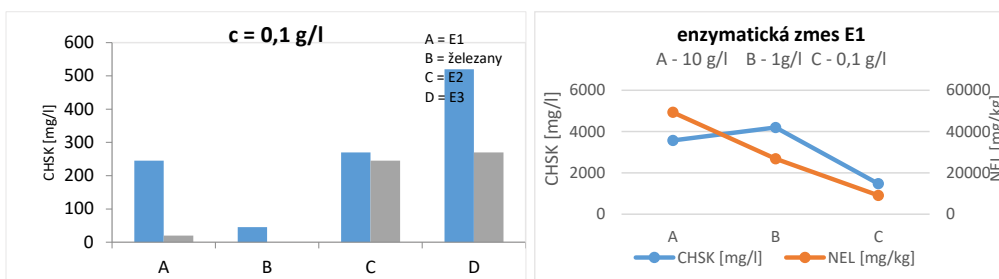
V našej práci sme sa zaoberali možnosťou využitia enzymatických zmesí a práve železanov pri sanácii pôd, ktoré boli kontaminované ropným znečistením. Účinnosť sanácie pôd bola pozorovaná pomocou CHSK a NEL analýzy.

### Experimentálna časť

30 g kontaminovanej zeminy bolo umiestnených do aparatury, ktorá mala objem 1 l (jednalo sa o sklený valec bez výpustného ventilu). Do kontaminovanej pôdy sme jednotlivo pridali rôzne enzymatické zmesi a železany. Použité enzymatické zmesi boli aplikované v rôznych koncentráciách (10 g/l, 1 g/l, 0,1 g/l). Železany boli aplikované s koncentráciou – 0,1 g/l. Testovala sa aj účinnosť prepieracieho roztoku – Ivey. Do kontaminovanej pôdy bol prípravok použitý v rôznych koncentráciách (v pomeroch 1:20, 1:25, 1:40, 1:50, 1:75 ku vode). Pôda sa jednotlivo sa zmiešala s roztokom enzymatických zmesí a železanov, a tiež s prepieracím roztokom – Ivey. Po 30 minútovom pôsobení jednotlivých roztokov sme heterogénnu zmes zliali a prefiltrovali na filtračnej aparatúre. Po následnom premytí pôdy sme zmesný roztok podrobili analýze CHSK a získanú dekontaminovanú pôdu sme podrobili analýze NEL.

### Výsledky a diskusia

Možnosť degradácie pomocou enzýmov a železanov sa potvrdili. V Obr. 1 je zobrazené výrazné zníženie CHSK po použití železanov. Na Obr. 2 pozorujeme výrazné zníženie CHSK aj NEL po použití enzymatickej zmesi.



Obr. 1. Závislosť hodnoty CHSK v roztoku po premytí enzymatickými zmesami (E1-E3) označené ako modré stĺpce a enzymatickými zmesami s tenzidom (E1-E3) v rovnakej koncentrácii a samotných železanov.

Obr. 2. Závislosť hodnoty CHSK v roztoku po premytí enzymatickým prípravkom E1 v rôznych koncentráciách a poklesu hodnoty NEL v dekontaminovanej pôde.

Keďže výsledky účinnosti železanov a enzymatickej zmesi E1 prinášajú zaujímavé laboratórne výsledky, budú následne testované na reálnych environmentálnych záťažiacich priamo v teréne v spolupráci s firmou Nucleus SK s.r.o..

### Záver

V našej práci sme sa zaoberali možnosťou dekontaminácie pôdy pomocou enzymatických zmesí, železanov a komerčného tenzidu – Ivey. Najvyššiu účinnosť pri odstránení CHSK v priesaku naftou kontaminovanej pôdy vykazovali železany a enzymatická zmes E1. Z hľadiska dekontaminácie pôdy sme najvyššiu účinnosť odstránenia ropného znečistenia charakterizujúceho hodnotu NEL dosiahli použitím enzymatickej zmesi E1 s koncentráciou 0,1 g/l. V súčasnosti výsledky sú prvotné a v danom výskume pokračujeme.

### Podakovanie

Záverečná práca vznikla na základe projektu VEGA 1/0543/15 a Agentúry na podporu výskumu a vývoja APVV-0372-12. Taktiež za poskytnuté odborné pripomienky autori ďakujú Ing. Kamilovi Surovému.

### LITERATÚRA

- [1] Mackuľak, Tomáš - Škubák, Jaroslav - Takáčová, Alžbeta - Prousek, Jozef: Benzothiazole degradation by mixture of enzymes. In: 38th International Conference of Slovak Society of Chemical Engineering : Proceedings. Tatranské Matliare, May 23-27, 2011. - Bratislava : Nakladateľstvo STU, 2011. - ISBN 978-80-227-3503-2. - S. 908-915
- [2] Mackuľak, Tomáš - Prousek, Jozef - Bodík, Igor - Galbová, Katarína: Použitie zmesi enzýmov pri čistení priemyselných odpadových vôd ako alternatíva či symbióza pre aktiváciu. Odpadové vody 2010 : 6. bienálna konferencia s medzinárodnou účasťou, Štrbské Pleso, SR, 20.-22.10.2010. - : Asociácia čistiarenských expertov SR, 2010. - ISBN 978-80-89088-94-2. - S. 229-233.
- [3] Julinová, Markéta- Slavík, Roman: Removal of phthalates from aqueous solution by different adsorbents: A short review. *Journal of Environmental Management*, 94, (2012), 13-24.
- [4] BASU A., WILLIAMS KR, MODAK MJ: „Ferrate oxidation of Escherichia coli DNA polymerase-I. Identification of a methionine residue that is essential for DNA binding.“ *Journal of Biological Chemistry* 262, pp. 9602-9607, 1987.

## EXTRAKCIA LIPIDOV Z MIKRORIAS

Veronika Cyprichová, Ying Du, Michal Gramblička

University of Twente Enschede NL, FCHPT STU Bratislava

cyprichova.veronika1@gmail.com

### Úvod

Momentálna ekologická situácia neustále sa zvyšujúceho obsahu CO<sub>2</sub> v ovzduší vyžaduje nahrádzanie zaužívaných zdrojov energie tzv. obnoviteľnými zdrojmi energie. Riasy sa považujú za organizmy prítomné na počiatku vzniku života na Zemi a ich mnohí zástancovia veria, že tieto mikroorganizmy svojou biologickou činnosťou svet od globálneho otepľovania zachránia. Mikroriasy potrebujú k svojmu rastu a reprodukcii Slnko, vodu, zdroj CO<sub>2</sub> a par ďalších nutrientov. Pri kontrolovanej kultivácii dokážeme vyprodukovať a zužitkovať ich biomasu aj niekoľkokrát za deň. Navyše tým, že sa kultivujú vo vode, nevyužívajú ornú pôdu ako iné energetické plodiny z ktorých sú momentálne biopalivá vyrábané. [1]

Proces výroby pohonných látok z mikrorias zahŕňa okrem produkcie a spracovania biomasy, extrakciu lipidov z buniek, aj následnú premenu oleja na biodiesel pomocou transesterifikácie. Extrakcia je jeden z kľúčových procesov, ktorý ovplyvňuje cenu výsledného produktu. Výber vhodného rozpúšťadla a jeho regenerácia sú hlavnými ekonomickými ukazovateľmi pri výrobe. [2]

Novou perspektívnou technológiou je extrakcia s využitím takzvaného prepínacieho rozpúšťadla N-ethylbutylaminu, ďalej len N-EBA. Hlavnou výhodou je, že takéto rozpúšťadlo sa dá okrem procesu extrakcie použiť aj na následnú separáciu lipidov vďaka zmene afinity k vode. Reakciou s oxidom uhličitým vo vodnom prostredí dochádza k zmene jeho hydrofóbného charakteru na hydrofilný pričom sa nepolárne lipidy separujú od polárnej zmesi. Navyše lipidický výtazok je pri mikroriasach typu *Neochloris oleoabundans* vyšší v porovnaní s inými štandardnými extrakčnými metódami. [3]

Súčasťou rozvoja tejto technológie je aj identifikácia problémov, procesná a ekonomická optimalizácia. Hlavným ekonomickým problémom sú príliš vysoké straty rozpúšťadla počas procesu. Najväčšie straty vznikajú v dôsledku odparovania N-EBA pri prepínaní rozpúšťadla. Výskum bol zameraný na nahradenie prepínania rozpúšťadla pomocou prebúblávania CO<sub>2</sub> na využitie dolnej kritickej teploty zmesi N-EBA a vody pri separácii lipidov a tým nahradiť túto časť procesu.

### Experimentálna časť

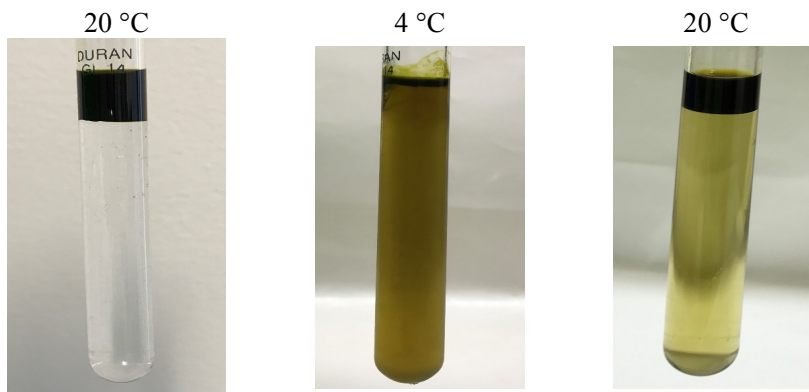
V experimente boli použité lipidy extrahované z mikrorias rodu *Neochloris oleoabundans* pomocou N-ethylbutylamínu. [4]

V prvej sérii experimentov sa pripravili štyri typy organickej fázy, a to zmiešaním lipidov s rozpúšťadlom N-EBA, pričom lipidy tvorili v zmesi 5, 10, 20 a 40 hmot.% . Následne sa pripravené typy organickej fázy zmiešali s vodou tak aby organická fáza tvorila v zmesi 10 hmot%. Výsledná zmes sa ochladila na teplotu 4°C v chladničke po dobu 24 hodín. Po ochladení boli lipidy odstránené z povrchu zmesi a po vysušení bola vypočítaná separačná účinnosť. Zvyšná zmes sa nechala ohriať pri izbovej teplote. Z výsledkov merania sa vyhodnotil optimálny obsah lipidov v organickej fáze. V ďalšej sérii experimentov sa sledoval vplyv množstva vody v chladenej zmesi. Sledované boli tri frakcie organickej fázy vo vode a to 0,1; 0,2 a 0,3. Každé meranie bolo spravené dvakrát. Na základe výsledkov bol vyhodnotený minimálny obsah lipidov v organickej fáze po extrakcii a množstvo použitej vody na separáciu lipidov.

### Výsledky a diskusia

Na základe experimentu bolo overené využitie dolnej kritickej rozpúšťacej teploty vody a N-EBA v závislosti od zloženia zmesi (Tabuľka.1) Najefektívnejšia separácia sa dosiahla ak organická fáza po extrakcii obsahovala 10-20 hmot.% lipidov z rias. Pri porovnaní rôznych pomerov organickej fázy a vody, bol dosiahnutý najvyšší separačný výťažok, ak organická fáza tvorila 10 hmot.% zmesi.

**Tabuľka 1:** Separácia s využitím dolnej kritickej teploty zmesi vody a N-EBA pre obsah lipidov v organickej fáze 5 hmot.% a obsah organickej fázy v zmesi s vodou 20 hmot%.



### Záver

Pri využívaní špeciálnych a drahých extrakčných rozpúšťadiel v procese je podstatné, aby sa toto rozpúšťadlo dalo regenerovať v čo najväčšej miere. Proces využitia dolnej kritickej teploty pre zmes vody a N-EBA, sa dá využiť ako nízko nákladový proces regenerácie rozpúšťadla, čo pozitívne ovplyvňuje cenu výsledného produktu.

### PodĎakovanie

Tento projekt bol uskutočnený vďaka podpore výskumného oddelenia University of Twente v Holandsku a grantu z programu Erasmus +.

### Literatúra

- [1] S. Amin, "Review on biofuel oil and gas production process from microalgae.," *Energy Conversion and Management*, vol. 50, no. 7, pp. 1834-1840, 2009.
- [2] A. A. M. N. S. C. Teresa M. Mata, "Microalgae for biodiesel production and other applications: A review," *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, vol. 14, pp. 217-232, 2010.
- [3] B. S. S. R. K. D. W. B. Ying Du, "Opportunities for switchable solvents for lipid extraction from wet algal biomass," *Algal Research*, vol. 11, pp. 271 -283, September 2015.
- [4] B. S. C. S. E. T. D. W. F. B. Ying Du, "Secondary amines as switchable solvents for lipid extraction from non-broken microalgae," *Bioresource Technology*, vol. 149, pp. 253-260, 2013.



# Odstraňovanie alkylfenolov ozónom a adsorpciou na aktivovanom kale

Kateryna Riadnykh, Barbora Urminská, Ján Derco

*Oddelenie environmentálneho inžinierstva FCHPT STU Bratislava, Radlinského 9, 812 37 Bratislava*

[xriadnykh@stuba.sk](mailto:xriadnykh@stuba.sk)

## Úvod

Človek nemôže existovať bez vody. 70% tela tvorí voda, krv obsahuje 90% vody a svaly 75 % vody. Voda tvorí 45-70 % hmotnosti dospelého jedinca. Ľudské embryá tvorí až 97% vody. Bez jedla človek môže žiť po dobu 2 - 3 mesiacov, ale bez vody nedokáže prežiť ani týždeň. S vodou sa do tela človeka dostávajú minerálne látky. Voda zabezpečuje pohyb všetkých materiálových a energetických tokov v tele človeka. Aj teplota tela je riadená pomocou vody. Ku zložitým reakciám v tele zvierat a rastlín môže dôjsť len za prítomnosti vody. Strata 10 - 12% vody vážne ovplyvňuje stav organizmu. Strata 20 - 25% vody môže viesť k smrti. Nedostatok vody v organizme človeka spôsobuje poruchy metabolizmu, krv hustne, nastáva horúčka. Kvalitná voda je veľmi dôležitým faktorom života a zdravia človeka a zvierat.

Štúdie vodných zdrojov ukázali, že vo väčšine ekonomicky vyspelých krajinách je nedostatok vody. Príčiny vyčerpania vodných zdrojov spočívajú nielen v nerovnomernom rozdelení zdrojov na zemi, ale aj v tom, že voda po použití nie je dostatočne účinne čistená. Voda v dôsledku ľudskej činnosti obsahuje množstvo toxických látok. Niektoré nečistoty prítomné v odpadovej vode nie sú ľahko degradovateľné a hľadajú sa účinné spôsoby odstránenia ťažko rozložiteľných a toxických látok. V tejto práci študujeme vplyv ozónu a adsorpcie na odstraňovanie a transformáciu vybraných prioritných látok z odpadových vôd.

## Experimentálna časť

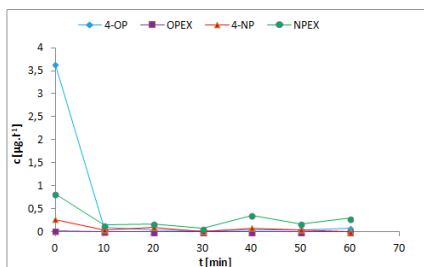
Skúmali sme vplyv ozónu na odstraňovanie, transformáciu a produkciu ľahko rozložiteľných látok oxidáciou vybraných látok. Bola skúmaná priemyselná odpadová voda obsahujúca 4-terc-oktylfenol (4-OF), oktylfenyletoxyláty (OFEX), 4-nonylfenol (4-NF) a nonylfenyletoxyláty (NFEX). Prudký pokles koncentrácie daných látok vo vode sa dosiahol už po 10 minútach ozonizácie. V druhej časti práce sme študovali účinnosť adsorpcie sledovaných látok aktivovaným kalom. OPEX boli vo všetkých vzorkách pod limitom detekcie. Účinnosť procesu sme vyhodnocovali na základe zmien obsahu alkylfenolov (AF) v kvapalnej fáze.

## Výsledky a diskusia

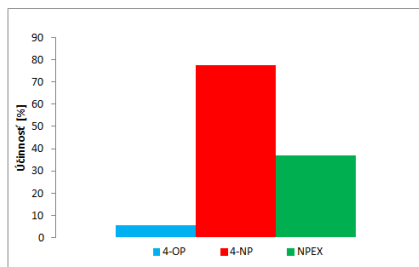
### Ozonizácia

Na obr. 1 sú znázornené závislosti poklesu koncentrácie jednotlivých AF od času ozonizácie. Vidíme, že už po 10 minútach koncentrácia sledovaných látok prudko klesla. Z výsledkov spracovania respirometrických meraní pomocou Monodovej rovnice vyplýva, že najvyššia hodnota maximálnej špecifickej respiračnej rýchlosti bola nameraná so vzorkami

ozonizovanej reálnej odpadovej vody s obsahom AF do 40 minút ich ozonizácie. Pri dlhšom čase ozonizácie došlo k poklesu hodnoty tejto rýchlosti. Svedčí to o tom, že pri dlhšom čase ozonizácie prevláda transformácia biologicky rozložiteľných látok na toxické .



Obr. 1 Pokles koncentrácie AF od času ozonizácie



Obr. 2 Hodnoty účinnosti adsorpcie AF na aktivovanom kale po 60 min

### Adsorpcia na aktivovaný kal

Prvá sada experimentov bola uskutočnená s koncentráciou aktivovaného kalu  $2 \text{ g.l}^{-1}$ . Chromatografickou analýzou, sme získali údaje o koncentrácie týchto látok vo vodnej fáze po 0, 30, 60, 120 a 180 minútach adsorpcie. Z obr. 2 je vidieť, že 4-NF sa odstraňoval s najlepšou účinnosťou, ktorá dosiahla hodnotu až 90 %. Pre ďalšie AF účinnosť odstraňovania bola menšia ako 50 %. V druhej sade experimentov odpadová voda obsahovala tie isté látky ako v prvom. Sledovali sme adsorpciu alkylfenolov na kal pri jeho rozdielnych koncentráciách. Zároveň sme skúmali ako sa prejaví na účinnosti adsorpcie použitie nestabilizovaného alebo aeróbne stabilizovaného aktivovaného kalu.

### PodĎakovanie

Táto práca bola finančne podporovaná Agentúrou na podporu výskumu a vývoja na základe Zmluvy č. APVV-0656-12 a agentúrou VEGA finančnou podporou grantu VEGA 1/0859/14.

### Záver

Cieľom experimentálnej časti bolo skúmať vplyv ozónu na odstraňovanie, transformáciu a produkciu ľahko rozložiteľných látok oxidáciou reálnych odpadových vôd s obsahom AF. Bola skúmaná priemyselná odpadová voda obsahujúca 4-OF, OFEX, 4-NF a NFEX. Účinnosť poklesu 4-OF a 4-NF dosiahla 98,0 %, resp. 97,0 %. OFEX boli odstránené úplne. Najmenšia účinnosť odstraňovania bola pozorovaná pre NFEX, ktorých podiel v odpadovej vode bol podstatne väčší. Ďalším cieľom práce bolo posúdiť účinnosť adsorpcie sledovaných látok na aktivovaný kal. Vyhodnocovali sme obsah AF v kvapalnej fáze. Z výsledkov vyplýva, že po čase 180 minút sa odstránilo 21,6 % 4-OF a 44,1 % NFEX. Účinnosť odstraňovania 4-NF bola 90,0%. Z opakovaných meraní, ktoré boli zamerané aj na porovnanie adsorpcie na aeróbne stabilizovanom a nestabilizovanom kale vyplýva, že sledované látky, okrem 4-OF, sa lepšie adsorbujú na stabilizovaný kal.

Z výsledkov celkovo vyplýva, že ozonizáciou boli v porovnaní s adsorpciou dosiahnuté vyššie účinnosti poklesu AF z odpadovej vody počas kratšieho času.

## DROGY A LIEČIVÁ AKO MIKROPOLUTANTY

Paulína Koláriková<sup>a</sup>, doc. Ing. Tomáš Mackul'ak, PhD.<sup>b</sup>

<sup>a</sup> *Gymnázium Ladislava Novomeského, Tomášikova 2, 821 04 Bratislava*

<sup>b</sup> *Fakulta chemickej a potravinárskej technológie STU, Radlinského 9, 812 37 Bratislava*

*pauli4329@gmail.com, mackulakt@azet.sk*

### Abstrakt

Chceli by ste vedieť čo všetko sa nachádza v našich vodách a čo všetko z toho spôsobujete vy užívatelia omamných látok či rôznych liečiv? V tejto štúdiu sme sa snažili analyzovať vybrané liečivá a drogy v povrchových vodách Slovenska. Výsledky naznačujú, že v koncentrácii ng/l sa v riekach vyskytujú najmä zlúčeniny ako kofeín, diklofenak či karbamazepín.

### Úvod

Jedným z hlavných problémov, ktorý trápi nielen Slovensko, ale aj celý svet, je nadbytočné užívanie omamných látok, alkoholu, cigariet a veľkého množstva liekov, často krát zbytočne (platí najmä u antibiotík). V posledných rokoch dochádza stále k vyššiemu a vyššiemu nárastu spotreby liekov po celom svete. Mnohé prieskumy a štúdie nám ukazujú ako stúpa užívanie týchto látok najmä v mladšom veku medzi oboma pohlaviami. Táto štúdia poukazuje na výskyt vybraných mikropolutantov v povrchových vodách u nás a ich možný zdroj, ktorým sú najmä obyvatelia.

### Experimentálna časť

Odberom vzoriek z riek Čierna Voda a Dunaj sme získali vhodný materiál pre náš výskum. Jednalo sa o bodové vzorky a sledovali sme najmä vplyv dediny na Čiernu vodu a vplyv čistiarne odpadových vôd na Dunaj. Za pomoci LC-MS/MS systému sa vykonala analýza odobraných vzoriek. Bolo analyzovaných vyše 50 rôznych liečiv, drog a ich metabolitov. Následne sme výsledky vyhodnotili a porovnali s dotazníkovou štúdiou, ktorá bola realizovaná v Kráľovej pri Senci a medzi obyvateľmi Bratislavy.

### Výsledky

Experimentálna časť nám potvrdila výskyt mnohých omamných látok a liečiv v povrchových vodách Slovenska, respektíve v riekach Čierna Voda a Dunaj. Koncentrácia týchto látok sa zvyšovala pri pretekaní rieky cez dedinu (tab. 1 hlavne antibiotiká) a za odtokom Petržalskej čistiarne odpadových vôd. Obyvatelia tohto mesta a dediny v ankete potvrdili užívanie rôznych liečiv a omamných látok. Pre porovnanie bola použitá aj anketa spred pätnástich rokov, ktorá ukázala, že užívateľov omamných látok narastá a aktívny pohyb ľudí značne klesá.

**Tabuľka 1** Výskyt liečiv, drog a ich metabolitov pred a za dedinou v rieke Čierna Voda

zlúčenina [ng/l]	Kráľová pri Senci 17.6.2017 8:25 hod pred dedinou	Kráľová pri Senci 17.6.2017 8:35 hod za dedinou
2-oxy-3-hydroxy-LSD (metabolit LSD)	< 1.7	< 1.1
6-acetylmorfín (metabolit)	< 1.3	< 0.88

heroínu)		
amfetamín	< 2.1	< 1.1
bisoprolol	9.2	8.2
kofeín	90	85
karbamazepín	86	79
cetirizín	61	60
citalopram	17	9.2
klaritromycín	8.6	16
klindamycín	10	10
kokaín	< 1	< 1
diklofenak	70	54
metamfetamín	9.6	6.2
metoprolol	32	30
telmisartan	110	100
THC-COOH (sekundárny metabolit THC)	< 2.8	< 2.6
tramadol	41	37
trans-dihydro-dihydroxyCBZ	85	88
valsartan	54	55
venlafaxín	13	13

---

### Záver

Dosiahnuté výsledky poukazujú na mierny vplyv dediny na výskyt liečiv na onemocnenia spojené s kardiovaskulárnym obehom (valsartan, telmisartan, metoprolol, bisoprolol), analgetiká ako diklofenak a tramadol a drogy ako kofeín a metamfetamín v rieke Čierna Voda. Prítomnosť kofeínu je spôsobená s jeho častou spotrebou u obyvateľstva Slovenska, prítomnosť metamfetamínu je okolo 10 ng/l, čo je spôsobené skutočnosťou, že patrí spolu s marihuanou medzi najčastejšie užívané drogy u nás. Okrem popísaných mikropolutantov sa v povrchových vodách vyskytujú aj antibiotiká, antidepresíva ako venlafaxín a citalopram a tiež antiepileptikum karbamazepín a jeho metabolit trans-Dihydro-Dihydroxy CBZ. Následne boli výsledky analýz porovnané s dotazníkovou formou. Bolo zistené, že aj lieky, ktoré sa vyskytujú v rieke patria medzi často užívané práve v danej obci. V súčasnosti stále však nevieme presne povedať, aké môže mať výskyt týchto zlúčenín v koncentráciách okolo desiatok ng/l dopad na životné prostredie.

### PodĎakovanie

Táto práca vznikla vďaka grantovej schéme na podporu mladých výskumníkov v podmienkach STU v Bratislave: Nanomateriály – inovatívny postup odstraňovania mikropolutantov a grantovej schéme na podporu excelentných tímov mladých výskumníkov v podmienkach STU v Bratislave: Mikropolutanty a rezistentné kmene baktérií ich monitoring a možnosti použitia inovatívnych postupov na ich odstránenie – nanomateriály a železany. Touto cestou by som rada poďakovala aj mojej p. prof. **Mgr. Horehárovej** za čas, ktorý mi venovala a za jej cenné rady a pripomienky.

### Literatúra

**Mgr. Lívia Horehárová (Baková), SOČ-Postoje študentov k zdravému spôsobu života, rok 2003, Želiezovce, doc. Ing. Tomáš Mackuľak, PhD. a kol. Drogy a liečivá ako mikropolutanty (monografia – FCHPT STU 2016)**

# ZHODNOCENÍ EXPOZICE ČLOVĚKA ORGANOFOSFÁTOVÝMI RETARDÉRY HOŘENÍ NA ZÁKLADĚ ANALÝZY PRACHU VNITŘNÍHO PROSTŘEDÍ

Miroslava Jeřábková, Tomáš Gramblička, Jana Pulkrabová

*Vysoká škola chemicko-technologická v Praze, Technická 5, 166 28, Praha 6  
Ústav analýzy potravin a výživy*

m.jerabkova19@gmail.com

## Úvod

Během několika posledních desetiletí vzrostla produkce a používání mnohých materiálů ošetřených zpomalovači hoření, mezi něž patří i tzv. organofosfátové retardéry hoření (OPFR). Tyto látky slouží jako alternativa za některé již zakázané bromované retardéry hoření (penta- a okta-technické směsi polybromovaných difenyletherů, hexabromcyklododekan), u nichž byly zpozorovány negativní účinky na lidské zdraví. OPFR jsou charakteristické snadným uvolňováním z ošetřených materiálů a následnou kumulací v životním prostředí (např. v ovzduší), ale i v prostředí člověka (v prachu vnitřního prostředí). Nedávné studie poukázaly na možné karcinogenní účinky (skupina 2B) tris(1,3-dichlor-2-propyl) fosfátu v případě testování na myších. Pro odhad expozice člověka těmito látkami je často využívána analýza prachu vnitřního prostředí, neboť tato matrice představuje nedílnou součást prostředí člověka. Mezi nejčastější cestu expozice je považováno vdechnutí prachových částic, jelikož lidé tráví v uzavřených prostorech většinu času (cca 80 %). Za nejvíce rizikovou skupinu jsou považovány batolata a malé děti, které ve větší míře přicházejí do kontaktu se zaprášenými předměty než dospělí jedinci. [1]–[4]

Cílem této studie bylo stanovit 15 OPFR v prachu vnitřního prostředí, kdy byla nejprve provedena validace metody extrakce methanolem s využitím analytické koncovky ultra-účinné kapalinové chromatografie s tandemovou hmotnostní spektrometrií a elektrosprejem v pozitivním módu (UHPLC-ESI<sup>+</sup>-MS/MS). Následně bylo analyzováno 32 vzorků prachu. V poslední části této práce byla zhodnocena expozice člověka.

## Experimentální část

Úkolem experimentální části bylo stanovení 15 OPFR: trimethyl fosfát (TMP), triethyl fosfát (TEP), tripropyl fosfát (TPrP), tri-*iso*- a tri-*n*-butyl fosfát (TiBP a TnBP), tris (2-chlorethyl) fosfát (TCEP), tris (2-chlor-1-propyl) fosfát (TCPP), tris (1,3-dichlor-2-propyl) fosfát (TDCPP), tris (2-butoxyethyl) fosfát (TBEP), tris (2-ethylhexyl) fosfát (TEHP), trifenyl fosfát (TPhP), trikresyl fosfát (TCP), 2-ethylhexyl difenyl fosfát (EHDPP), kresyl difenyl fosfát (CDPP) a tris (4-*terc*-butyl fenyl) fosfát (TtBPP) v prachu z českých domácností. Nejprve byl validován analytický postup. Bylo naváženo 100 mg vzorku prachu v šesti opakováních. Následovala extrakce přídatkem 10 ml methanolu s následným třepáním po dobu 3 min. Získaný extrakt byl analyzován prostřednictvím UHPLC-ESI<sup>+</sup>-MS/MS (přístroj: kapalinový chromatograf Agilent 1290 Infinity II, hmotnostně spektrometrický detektor typu trojitý kvadrupól, 6495–Triple Quad LC/MS, kolona: UPLC BEH C<sub>18</sub>, 100 mm x 2,1 mm x 1,7 μm). Dále následovala analýza 32 vzorků prachu, jež byly nashromážděny z různých domácností České republiky.

## Výsledky a diskuze

Při validaci metody byly vyhodnoceny následující pracovní charakteristiky metody pro studované analyty: výtěžnost (84–120 %), opakovatelnost (6–10 %) a limit kvantifikace (5 ng/g prachu).

Dále byly analyzovány vzorky prachu z domácností. V žádném ve vzorcích nebyly detekovány analyty TPrP a TMP. Naopak ve všech vzorcích byly přítomny TEP, TCEP, TCPP, TPhP, TiBP, TnBP, CDPP, TCP, EHDPP, TBEP, TiBPP a TEHP. V nejvyšších koncentracích byl detekován TCPP (165–178 608 ng/g prachu), dále také TPhP (118–15 929 ng/g), CDPP (122–16 736 ng/g), TBEP (125–74 907 ng/g) a TCP (167–36 952 ng/g). Koncentrace ostatních OPFR (TEP, TCEP, TDCPP, TiBP, TnBP, EHDPP, TiBPP a TEHP) se pohybovaly v rozmezí od 5 do 3 710 ng/g.

Následně byla zhodnocena expozice dospělých jedinců a dětí. Při výpočtu byly zohledněny dva stavy: průměrný (dospělí: 0,02 g/den, děti: 0,05 g/den) a nejvyšší příjem prachu (dospělí: 0,05 g/den, děti: 0,2 g/den). V případě průměrného příjmu prachu byly zjištěny hodnoty v rozmezí 0,01–0,59 (dospělí) a 0,1–8,54 (děti), naopak při možnosti nejvyššího příjmu prachu by byly jedinci exponováni ve větší míře, v rozmezí 0,02–1,48 (dospělí) a 0,39–34,57 (děti) ng/kg tělesné hmotnosti/den. Při porovnání se zahraničními studii byly v jiných zemích odhadnuty vyšší denní příjmy např. ve vědecké studii z Pákistánu (Ali a kol., 2013) nebo Číny (Wu a kol., 2016). [5] [6]

## Závěr

V této práci byla úspěšně validována analytická metoda pro stanovení 15 OPFR v prachu, metoda je založená na extrakci cílových analytů methanolem s následnou analýzou získaného extraktu s využitím analytické platformy UHPLC-ESI<sup>+</sup>-MS/MS. Zhodnoceny byly pracovní charakteristiky této metody výtěžnost (84–120 %), opakovatelnost (6–10 %) a limity kvantifikace (5 ng/g prachu) pro studované látky. Druhým cílem bylo vyšetření 32 vzorků prachu na přítomnost OPFR. Detekované analyty byly nalezeny v koncentracích 5 (TEP)–178 608 (TCPP) ng/g prachu, z nichž celkem dvanáct OPFR bylo přítomno ve všech analyzovaných vzorcích. Následně byla zhodnocena expozice dospělých a dětí, kdy byly zjištěno, že průměrná expozice by dosahovala hodnot 0,01–0,59 pro dospělé a 0,1–8,54 pro děti, naopak nejvyšší 0,02–1,48 a 0,39–34,57 ng/kg tělesné hmotnosti/den.

## Literatura

- [1] Cristale, J.; Hurtado, A.; Gómez-Canela, C.; Lacorte, S. Occurrence and sources of brominated and organophosphorus flame retardants in dust from different indoor environments in Barcelona, Spain. *Environmental Research* **2016**, *149*, 66–76
- [2] Ali, N.; Eqani, S. A. M. A. S.; Ismail, I. M. I.; Malarvannan, G.; Kadi, M. W.; Albar, H. M. S.; et al. Brominated and organophosphate flame retardants in indoor dust of Jeddah, Kingdom of Saudi Arabia: Implications for human exposure. *Science of the Total Environment* **2016**, *569*, 269–277
- [3] Wu, M.; Yu, G.; Cao, Z.; Wu, D.; Liu, K.; Deng, S.; et al. Organophosphate flame retardants in household dust before and after introduction of new furniture. *Chemosphere* **2016**, *150*, 465–471
- [4] Kim, J.; Isobe, T.; Sudaryanto, A.; Malarvannan, G.; Chang, K.; Muto, M.; et al. Organophosphorus flame retardants in house dust from the Philippines: occurrence and assessment of human exposure. *Environmental Science and Pollution Research* **2013**, *20*, 812–822
- [5] Ali, N.; Ali, L.; Mehdi, T.; Dirtu, A. C.; Al-Shammari, F.; Neels, H.; Covaci, A. Levels and profiles of organochlorines and flame retardants in car and house dust from Kuwait and Pakistan: Implication for human exposure via dust ingestion. *Environment International* **2013**, *55*, 62–70
- [6] Wu, M.; Yu, G.; Cao, Z.; Wu, D.; Liu, K.; Deng, S.; et al. Characterization and human exposure assessment of organophosphate flame retardants in indoor dust from several microenvironments of Beijing, China. *Chemosphere* **2016**, *150*, 465–471

## PÔSOBENIE VYBRANÝCH NANOMATERIÁLOV A LIEČIV NA ŽIVOTNÉ PROSTREDIE

Michaela Majerová, Tomáš Mackuľak, Paula Brandeburová

*Oddelenie environmentálneho inžinierstva FCHPT STU Bratislava, Radlinského 9, 812 37  
Bratislava*

*michaela.majerova2@gmail.com*

### Úvod

Nanomateriály a mikropolutanty sú v dnešnej dobe často preberanou témou, najmä keď sa jedná o životné prostredie.

Nanomateriály sú častice, ktorých veľkosť dosahuje len niekoľko nm a môžu pochádzať buď z prírodných, alebo antropogénnych zdrojov. S formujúcou sa spoločnosťou a jej zvyšujúcimi sa nárokmi na život, sa rozvíjajú aj nanotechnológie, ktoré sa využívajú v rôznych oblastiach ako je napr. automobilový a farmaceutický priemysel. Avšak, nové materiály a ich doteraz neobjavené vlastnosti nesú so sebou riziká pre ľudské zdravie a životné prostredie. Môžu byť kontaminantmi, ktoré vstupujú do vôd, ovzdušia a pôd [1].

Už dlhšiu dobu môžeme pozorovať zvýšené znehodnocovanie environmentu, a to aj napriek rozvíjajúcim sa technológiám a záujmu našej spoločnosti o zlepšenie kvality životného prostredia. A práve liečivá, ktorými sa zaoberám vo svojej práci, patria k jedným najčastejšie skúmaným polutantov. Nemocnice, liečebne a psychiatrické zariadenia sú obrovským zdrojom týchto znečisťujúcich látok. Ľudské telo nedokáže spracovať niektoré z týchto látok a vylučuje ich do kanalizácií, ktoré ďalej smerujú do čistiarní odpadových vôd. Tu sa určitá časť spracuje, ale zvyšok pokračuje do riek, čím vnikajú do životného prostredia [2].

### Experimentálna časť

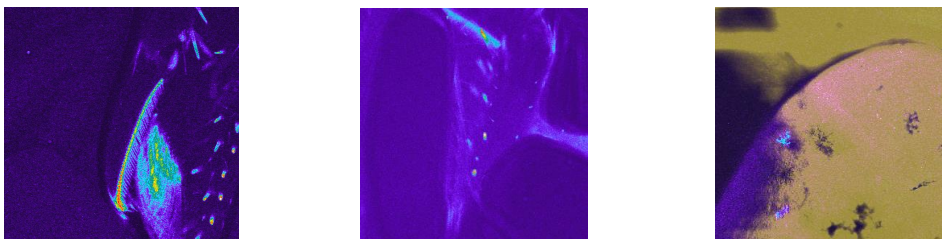
Ako vybraný nanomateriál bol použitý silikátový Syloblock S700, ktorý bol modifikovaný rôznymi fluorescenčnými farbivami (fluoresceín, eozín a umbeliferon). Pripravili sme si 3 roztoky, ktoré vznikli zmiešaním 100 ml vody so 100 mg nanomateriálu a 50 mg daným farbivom. Tieto zmesi boli následne miešané po dobu 6 hodín pri izbovej teplote a frekvencii 250 s<sup>-1</sup>. Prichystali sme si 3 akvária, do ktorých sme vložili po tri krevety a už modifikované nanomateriály. Doplnili na objem jeden liter vodou. Po dvoch týždňov sme krevety vybrali z akvárií a opláchlí pod tečúcou vodou, aby boli pripravené na analýzu pod konfokálnym mikroskopom.

Odobrali sme kal z kanalizácie pred ČOV Petržalka. Pripravili sme si roztok štandardu 10,11-dihydro-10,11-dihydroxykarbamazepín – 100 mg 10,11-dihydro-10,11-dihydroxy + 1 l vody z vodovodu a dali sme ho miešať na 1 hodinu. Následne sme 125 ml štandardu vyliali do 125 ml kalu a dali miešať pri laboratórnej teplote. Po krátkom premiešaní sme malé množstvo kalu prefiltrovali a dali zamraziť. Tento postup odobratia vzorky sme ďalej opakovali pri 1 hod., 4 hod., 24. hod a 48. hod. Po uplynutí tejto doby sme vzorky rozmrazili a analyzovali na prístroji HPLC s PDA.

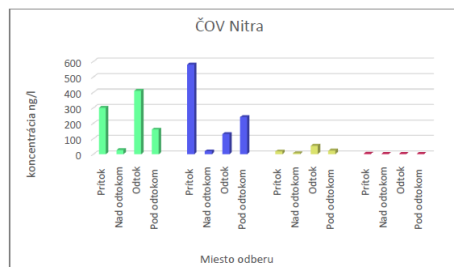
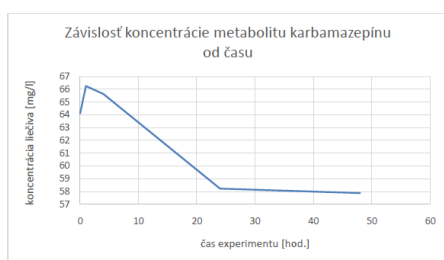
### Výsledky a diskusia

Na nasledujúcich snímkach krevety je možné pozorovať kumuláciu modifikovaných nanomateriálov v jednotlivých častiach krevety. Hlava krevety vykazuje značnú kontamináciu nanomateriálmi. Miernu emisiu farbiva modifikovaných nanočastíc je možné sledovať na snímku

tráviacej trubice. Zaujímavosťou je, že modifikované nanočastice boli nájdené aj v ikrách skúmaných kreviet.



Jednotlivé grafy popisujú koncentráciu karbamazepínu a jeho metabolitov, a to pri vykonaní laboratórneho testu a monitoringu reálnych vzoriek na čistiarniach odpadových vôd na Slovensku.



Popis odberných miest na ČOV Nitra a zmeny koncentrácií daných zlučenin – karbamazepín, 10,11-dihydro-10,11-dihydroxy karbamazepín, karbamazepín, 10,11-epoxid a 10,11-dihydrokarbamazepín

## Záver

V prvej časti mojej práce, konfokálna analýza potvrdila, že modifikované nanočastice sú naozaj schopné prenikať do jednotlivých častí krevety. Tieto nanomateriály boli najviac koncentrované v žalúdku a v hlave, pričom v ostatných častiach kreviet bola táto koncentrácia nižšia, resp. neboli identifikované.

V druhej časti sa vykonal laboratórny test, pri ktorom výsledky naznačujú, že metabolit karbamazepínu sa počas 48 hodín v kale nedegradoval. Ďalej vykonaný monitoring reálnych vzoriek karbamazepínu a jeho metabolitov na troch ČOV na Slovensku potvrdzuje, že karbamazepín a jeho metabolity sú biologicky inertné a prenikajú cez odtok do povrchových vôd.

## PodĎakovanie

Táto práca vznikla vďaka grantovej schéme na podporu mladých výskumníkov v podmienkach STU v Bratislave: Nanomateriály – inovatívny postup odstraňovania mikropolutantov a grantovej schéme na podporu excelentných tímov mladých výskumníkov v podmienkach STU v Bratislave: Mikropolutanty a rezistentné kmene baktérií, ich monitoring a možnosti použitia inovatívnych postupov na ich odstránenie – nanomateriály a železany. Práca vznikla na základe projektu Agentúry na podporu výskumu a vývoja APVV-0372-12 a Vega 1/0631/15.

## Literatúra

Ruzer, I. S.; Halley, N. H. *Aerosols handbook*, 1. st. ed. Boca raton 2005. ISBN 1-56670-611-4.  
Castensson, S.; Gunnarsson, B.; *Environment and pharmaceuticals*, Stockholm 2006.



# Tlačové technológie

# PRÍPRAVA TLAČENÝCH KOMPOZITNÝCH ELEKTRÓD NA BÁZE VODIVÉHO POLYMÉRU PEDOT:PSS A HALLOYZITU PRE HYBRIDNÉ SOLÁRNE ČLÁNKY

**Maroš Lалуha, Pavol Gemeiner**

*Slovenská technická univerzita v Bratislave,  
Fakulta chemickej a potravinárskej technológie,  
Oddelenie polygrafie a aplikovanej fotochémie,  
Radlinského 9, 812 37 Bratislava*

*maros.laluha@gmail.com*

## Úvod

So zvyšujúcim sa nárastom dopytu po fosílnych palivách sa mnoho výskumov snaží nájsť spoľahlivý, čistý zdroj energie ako náhradu za neobnoviteľné zdroje energie. Nadmerná spotreba fosílnych palív spôsobuje mnoho environmentálnych problémov, ktoré sú nepriaznivé pre ľudské zdravie a sociálny rozvoj. Jednou z najľubnejších stratégií sú fotovoltaičné technológie, ktoré by sa mali s týmto problémom vyrovnáť pomocou premeny slnečného žiarenia na elektrickú energiu, a teda získavaním čistej a dostupnej solárnej energie [1].

Cieľom práce bolo zostrojenie farbivom senzibilizovaných solárnych článkov (DSSC) so sieťotlačenými protielektródami na báze kompozitného materiálu: vodivého polyméru PEDOT:PSS a halloyzitu. Sledovaný bol vplyv množstva prídavku halloyzitu na štruktúrne vlastnosti protielektród. V pripravených solárnych článkoch boli hodnotené ich fotovoltaičné parametre. Vedľajším cieľom bolo sledovanie vplyvu ultrazvuku počas prípravy disperzií na ich vlastnosti.

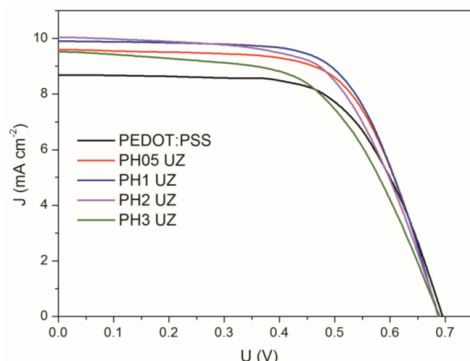
## Experimentálna časť

Substrátom pre našu prácu boli sklenené podložky s vodivou vrstvou FTO (fluórom dopovaný oxid ciničitý). Pripravené boli disperzie PEDOT:PSS s rozličným obsahom halloyzitu (hmotnostný zlomok  $w = 0\%$ ;  $0,5\%$ ;  $1\%$ ;  $2\%$  a  $3\%$ ). K vodnému roztoku PEDOT:PSS (PH1000) sme pridali dopant etylénglykol, halloyzit, reologické činidlo, odpeňovač a na 40 minút sme disperziu vystavili ultrazvuku. Jednotlivé solárne články boli zostrojené pomocou vopred pripravených  $\text{TiO}_2$  fotoanód, ruténiového farbiva, iodidového elektrolytu a protielektród s nanosenými vrstvami PEDOT:PSS s rozličným prídavkom halloyzitu.

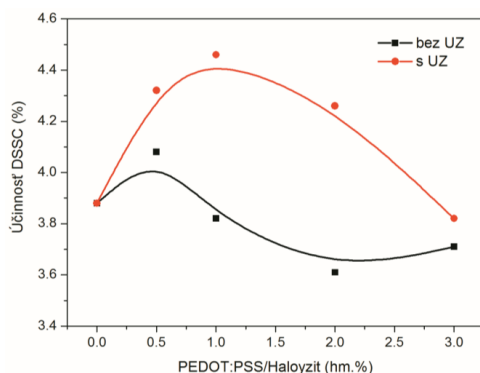
## Výsledky a diskusia

Najpoužívanejšou metódou charakterizujúcou solárny článok je volt-ampérová charakteristika. Získava sa osvetlením článku, čím sa naň privedie napätie a meria sa prechádzajúci prúd [2].

Sledovali sme vplyv ultrazvuku počas prípravy disperzií PEDOT:PSS. Pre každú vzorku bola vyhodnotená V/A závislosť. Pre každú pripravenú vzorku môžeme pozorovať značný nárast hodnôt prúdovej hustoty a účinnosti oproti disperziám pripravených bez ultrazvuku. Najvyšší nárast pozorujeme u vzoriek s prídavkom 1 a 2 hm.% halloyzitu. Ultrazvuk však nemusí len podporovať zlepšenie dispergácie častíc halloyzitu v disperziách PEDOT:PSS a následne aj v sieťotlačených vrstvách, ale podľa UV-VIS meraní môže ovplyvniť chemické vlastnosti PEDOT:PSS. Pri vyšších frekvenciách ultrazvuku môže dochádzať k rozrušeniu štruktúry polyméru, avšak toto štúdium nebolo predmetom tejto práce.



Obr.1 Volt-ampérové charakteristiky DSSC pripravených pomocou pôsobenia ultrazvuku z strany protielektródy



Obr.2 Závislosť účinnosti od množstva prídavku halloyzitu pre pôvodné a ultrazvukované vzorky

### Záver

Z našich meraní je zjavný vplyv halloyzitu na vodivosť disperzií PEDOT:PSS. Prídavok halloyzitu zabezpečuje vznik porézneho povrchu, čím zvyšuje aktívnu plochu protielektródy PEDOT:PSS a tým aj viac aktívnych miest, ktoré prichádzajú do kontaktu s kvapalným elektrolytom v DSSC. Na základe uskutočnených meraní môžeme kompozitné elektródy PEDOT:PSS/halloyzit považovať za perspektívny materiál, čo sa týka ich budúceho využitia pri príprave protielektród vo farbivom senzibilizovaných solárnych článkoch.

### Literatúra

- [1] Khan, M.Z.H et al. Performance improvement of modified dye-sensitized solar cells. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 2017, vol. 71, s.602-617.
- [2] YUE,G.T. et al., Dye-sensitized solar cell based on PEDOT:PSS counter electrode, *Chinese Science Bulletin*,vol.53,2013,s.559-566

## HYBRIDNÉ SOLÁRNE ČLÁNKY SO ZADNOU UHLÍKOVOU ELEKTRÓDOU

**Michaela Pavličková**

*Slovenská technická univerzita v Bratislave, Fakulta chemickej a potravinárskej technológie,  
Oddelenie polygrafie a aplikovanej fotochémiie,  
Radlinského 9, 812 37 Bratislava*

*michaela.pavlickova15@gmail.com*

### Úvod

Organicko-anorganické perovskitové solárne články (PSC) sú považované za jedny z najslubnejších solárnych článkov budúcej generácie. Medzi ich hlavné výhody patria nízke náklady na výrobu, vysoké dosahované účinnosti a jednoduché spracovanie.

Práca sa zaoberá prípravou vodivých uhlíkových disperzií pre zhotovenie zadného kontaktu spolu s prípravou ostatných vrstiev funkčného PSC [1].

### Experimentálna časť

Pripravili sa uhlíkové pasty dvoma spôsobmi a to odparovaním a mixovaním aby sa našiel ideálny pomer grafitu a vodivých sadzí (CB) pre dosiahnutie maximálnej vodivosti. V ideálnom pomere grafitu a CB 70:30 sa pripravili pasty, ktoré obsahovali rôzne koncentrácie uhlíka s cieľom sledovať vplyv koncentrácie na vodivosť a samotnú spracovateľnosť pasty. Pasty sa naniesli na interdigitálne štruktúry na skle pomocou šablóny metódou DoctorBlade a nechali sa sušiť v sušiarňi. Následne sa zhotovil PSC, ktorého štruktúru tvorí: sklenený substrát s transparentnou vodivou vrstvou oxidu (FTO), blokačná a mezoporézna vrstva  $\text{TiO}_2$ , perovskit a uhlíkový zadný kontakt. Na prípravu PSC sa použilo sklo s vodivou FTO vrstvou, ktoré sa dobre očistilo, vysušilo a určitá plocha sa vyleptala. Pomocou pásky sa vymedzili plochy, na ktoré sa postupne naniesla kompaktná a mezoporézna  $\text{TiO}_2$  vrstva. Vrstva perovskitu sa naniesla dvojkrokovou metódou. Pomocou rotačného ovrstvovania sa naniesli roztoky anorganickej ( $\text{PbI}_2$ ) a organickej ( $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{I}$ ) soli. V poslednom kroku sa naniesla uhlíková pasta, ktorá slúžila ako zadný kontakt.

Plošný odpor jednotlivých vrstiev rôznej hrúbky sa zmeral multimetrom. Na meranie sa použili interdigitálne štruktúry pripravené siet'otlačou striebornej vodivej pasty na sklenenom substráte, na ktorých boli nanesené jednotlivé uhlíkové disperzie. Pomocou optického mikroskopu sa vytvorili 2D a 3D snímky. Na záver sa zmerali fotovoltické parametre zhotovených solárnych článkov s rôznou hrúbkou zadného uhlíkového kontaktu. Pre každý typ článku sa zhotovila volt-ampérová charakteristika - graf závislosti prúdovej hustoty od napätia. Meranie prebiehalo v expozičnom boxe pod osvetlením simulujúcim slnečné žiarenie. Z týchto údajov sa následne vypočítali dôležité údaje ako sú faktor plnenia (FF) a konverzná účinnosť ( $\eta$ ) premeny slnečnej energie na elektrickú.

### Výsledky a diskusia

Zmerali sa plošné odpory nanesených vrstiev pripravených z uhlíkových disperzií pomocou šablón s rôznou hrúbkou. Pri odparovacej metóde sa merali vzorky pripravené pomocou šablón s hrúbkou 80, 160 a 240  $\mu\text{m}$ . Vytvoril sa graf závislosti plošného odporu od koncentrácie CB v zmesi G/CB. Najnižší plošný odpor (29,4 ohm/sq) sa nameral pre hrúbku šablóny 240  $\mu\text{m}$  pri koncentrácii

CB 25 %. Pri metóde mixovaním teflónovým valcom sa zmerali vodivosti vzoriek s hrúbkou šablóny 80  $\mu\text{m}$ . Zhotovil sa tiež graf závislosti plošného odporu od koncentrácie CB v zmesi G/CB. Porovnaním týchto metód, môžeme povedať, že odparovacia metóda je menej vhodná, pretože hodnoty plošného odporu sú vyššie. Ďalšou nevýhodou je tak isto väčšia časová náročnosť procesu a jeho horšia reprodukovateľnosť. Pri mixovacej metóde je najnižší plošný odpor (15,1 ohm/sq) pri koncentracii 30 % CB. Môžeme teda potvrdiť, že pomer grafitu a CB 70:30 je ten optimálny. Pri príprave mixovaním optimálneho pomeru uhlíka s rôznou koncentráciou sa zmerali plošné odpory pre vzorky pripravené so šablónou hrúbky 80  $\mu\text{m}$ . Najnižší plošný odpor (8,7 ohm/sq) máme pre koncentráciu C 30 %.

Pri vzorkách sa zmerala aj hrúbka vrstiev z profilogramov získaných z 3D snímok z optického mikroskopu. Z týchto hodnôt sa nakoniec spravil graf závislosti plošného odporu a hrúbky vrstvy od koncentrácie C. Najnižší odpor dosiahla vrstva zhotovená z disperzie s obsahom uhlíka 30 %. Avšak pri nanášaní disperzie metódou DoctorBlade dochádzalo k jej trhaniu, rovnako ako v prípade disperzie s obsahom uhlíka 25 %. Na základe toho bola v prípade zhotovenia solárnych článkov použitá disperzia s obsahom uhlíka 20 %. Okrem vplyvu na vodivosť, koncentrácia uhlíka výrazne ovplyvňovala tak isto hrúbky nanášaných vrstiev.

Následne sa zhotovili snímky povrchu vrstiev pomocou optického mikroskopu. Pre vzorky sa spravili 2D a 3D snímky pri 20- násobnom zväčšení. V prípade zvyšovania množstva CB v zmesi grafit/CB dochádza k postupnému vyhladeniu povrchu, pričom v prípade disperzie s obsahom čistého CB došlo k popraskaniu vrstvy. Vplyv na štruktúru vrstvy má tak isto aj celková koncentrácia uhlíka v disperzii.

Ako posledné sa zmerali volt-ampérové charakteristiky solárnych článkov zhotovených pomocou uhlíkovej zadnej elektródy pripravenej za pomoci šablón s hrúbkou 40, 60, 80 a 100  $\mu\text{m}$  pri simulovanom slnečnom žiarení ( $\sim 100 \text{ mW/cm}^2$ ). Pre každú hrúbku sa zhotovil graf závislosti prúdovej hustoty od napätia. Zhotovený solárny článok dosiahol najlepšie výstupné charakteristiky (FF=42,5 %,  $\eta=0,37$  %) pri hrúbke 100  $\mu\text{m}$ .

Na záver sa spravil graf závislosti faktoru plnenia a konverznnej účinnosti od hrúbky. Z grafu jednoznačne vyplýva priamy vplyv hrúbky zadného kontaktu na hodnotu faktoru plnenia a výslednú konverznú účinnosť solárneho článku.

## Záver

Perovskitové solárne články boli pripravené pomocou tlače a ovrstvovacích techník. Z nameraných plošných odporov môžeme povedať, že v prípade prípravy pást metódou mixovania teflónovým valcom bolo možné dosiahnuť lepších hodnôt odporov, pričom v porovnaní s odparovacou metódou je tento proces reprodukovateľnejší a výrazne menej časovo náročný. Zistilo sa, že optimálny pomer grafitu a CB je 70:30 a optimálna koncentrácia uhlíka z hľadiska vodivostných vlastností a spracovateľnosti je 20 %. Z nameraných volt-ampérových charakteristík sa vypočítali základné fotovoltické parametre zhotovených článkov. Najvyšší faktor plnenia 43 % a najvyššia konverzná účinnosť 0,37 % sa dosiahli pri solárnom článku s uhlíkovou zadnou elektródou pripravenou pomocou šablóny s hrúbkou 100  $\mu\text{m}$ .

## Literatúra

[1] Wei Yin, Lijia Pan, Tingbin Yang and Yongye Liang, *Molecules*, 21, 837 (2016).

## Príprava sieťotlačených uhlíkových elektród pre biosenzory

Lucia Parráková

*Slovenská technická univerzita v Bratislave, Fakulta chemickej a potravinárskej technológie,  
Oddelenie polygrafie a aplikovanej fotochémie,  
Radlinského 9, 812 37 Bratislava*

[lucia.parrakova@gmail.com](mailto:lucia.parrakova@gmail.com)

### Úvod

V posledných desaťročiach sa elektrochemické senzory stali populárnymi a veľmi často sa používajú v elektro-analytických metódach. Vzhľadom na praktické využitie, nízke výrobné náklady, flexibilitu dizajnu a na možnosti použitia malých objemov sú tieto zariadenia veľmi atraktívne, zároveň sú vhodné pre rôzne cieľové analyty/vzorky [1]. Tlačené elektródy sú zariadenia, ktoré sa vyrábajú postupným nanášaním viacerých vrstiev rôznych disperzií pomocou zvolenej tlačovej techniky na pevný nosič, pričom je dôležité správne stanoviť ich zloženie v súlade s výkonnosťou a aplikáciami, v ktorých budú použité [2]. Predmetom tejto práce bolo zhotovenie sieťotlačených elektród pre biosenzory na báze rôznych uhlíkových častíc a aditív. Prídavkom rôzneho rozpúšťadla a spojiva/reologického činidla sme hľadali najefektívnejšiu uhlíkovú disperziu tak ako pre tlač, tak pre elektrochemické aplikácie. Zhodnotenú boli reologické vlastnosti pripravených disperzií, odpor a povrchová štruktúra tlačených uhlíkových vrstiev. Elektródy bolo pripravené sieťotlačou na polymérnych substrátoch a následne boli úspešne aplikované pri cyklickej voltampérometrii detekcii flutamidu, látky využívanej pri liečbe nádorových ochorení.

### Experimentálna časť

Presné zloženie disperzií uvádzam v tabuľke 1.

Tabuľka 1 Presné zloženie disperzií

	Uhlík	Rozpúšťadlo	Spojivo	Plastifikačné činidlo/aditíva
1.disperzia	grafit 33,2%	cyklohexanón 18%	PVC 40,5%	dioctylftalát 8.3%
2.disperzia	grafit 30%	–	PVC 40 %	dioctylftalát 30 %
3.disperzia	carbon black 20%	acetón	PVC 60 %	plastifikačné činidlo 20 %
4.disperzia	carbon black 20%	etanol 96%	etylcelulóza 60 %	terpineol 40 %
5.disperzia	carbon black 20%	acetón	akrylát 40 %	xylén 40 %
6.disperzia	carbon black	deionizovaná voda	priemyselné spojivo	–
7.disperzia	carbon black 20%	acetón	akrylát 40 %	terpineol 40 %

## Výsledky a diskusia

### Reologické meranie

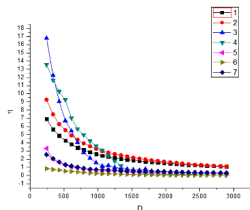
Viskozita v závislosti od šmykovej rýchlosti klesá ako môžete vidieť na obr. č. 1, z čoho môžeme vyhodnotiť, že disperzie sa z reologického hľadiska správajú ako ne-newtonovské, pseudoplastické tekutiny, ktoré sú vhodné pre sieťotlač.

### Meranie odporu

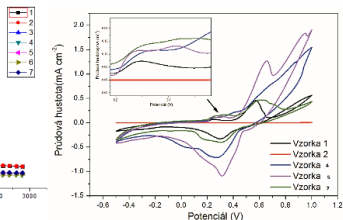
Odpor má v závislosti od zvyšovania teploty klesajúci charakter ako je vidno na obr. 3, čo je spôsobené odparovaním rozpúšťadla.

Pri obrazovej analýze sme vyhodnocovali správanie sa povrchu v závislosti od teploty. Z čoho sme vyberali optimálnu teplotu na sušenie natlačených disperzií.

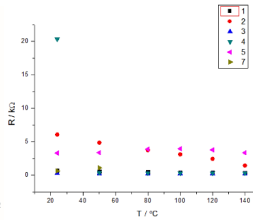
Výsledné elektródy sa použili pri elektrochemickej analýze cyklickou voltampérometriou. Výsledky sú zobrazené na obr. 2. Stanovovaná látka bol flutamid, ktorý sa využíva v medicíne pri liečbe nádorových ochorení, predovšetkým pri rakovine prostaty.



Obrázok 1 Graf závislosti viskozity od šmykovej rýchlosti



Obrázok 2 Graf znázorňujúci závislosť potenciálu od prúdovej hustoty pre meranie cyklickej voltametrie.



Obrázok 3 Graf znázorňujúci odpor vodivého striebra v závislosti od teploty

## Záver

Výbornú katalitickú aktivitu a stabilitu preukázala sieťotlačená uhlíková elektróda (vzorka 1) pripravená z disperzie v zložení: grafit/PVC/cyklohexanón/dioktylfthalát. Na elektróde boli detekované anodické a katodické píky prislúchajúce oxidačno-redukčným reakciám flutamidu prebiehajúcich na elektróde. Zloženie tejto elektródy sa javí ako vhodné na ďalšie precíznejšie štúdium, či už koncentrácií jednotlivých komponentov alebo následnej chemickej modifikácii povrchu elektródy.

## Použitá literatúra

- [1] H. M. Mohamed, "Screen-printed disposable electrodes: Pharmaceutical applications and recent developments," *TrAC - Trends Anal. Chem.*, vol. 82, pp. 1–11, 2016.
- [2] C. Cristea, E. Bodoki, V. Sima, and R. Sandulescu, "Modified screen printed electrodes for the development of biosensors," *IFMBE Proc.*, vol. 26, pp. 89–92, 2009.

# OPTIMALIZACE TISKOVÝCH INKOUSTŮ PRO GALERIJNÍ DOZIMETRY

**Markéta Kabelková**

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

*xckabelkovam@fch.vutbr.cz*

## Úvod

Osvětlování vnitřních prostor muzeí a galerií je velice komplikovaný problém, ve kterém se kombinují požadavky návštěvníků a požadavky na ochranu exponátů. Tento nelehký úkol leží na bedrech kurátorů v galeriích, kteří se snaží nalézt kompromis mezi osvětlením, které umožní návštěvníkovi prohlédnout si daný exponát, nepoškodí jej, a především exponát zachová pro další generace. Existují takové exponáty, které jsou málo citlivé, naopak jsou zde i takové, které jsou velice citlivé. Každému exponátu jsou dle citlivosti na světlo doporučeny hodnoty intenzity osvětlení. Pokud dojde k překročení těchto hodnot, z důvodu regenerace materiálu bývají tato umělecká díla umístěna do archívů, kde setrvávají stanovenou dobu ve tmě. A právě u citlivých exponátů je nutné světelnou expozici co nejlevnějším a nejjednodušším způsobem indikovat. K tomuto účelu slouží světelný jednorázový dozimetr.

Experimentální práce vedoucí k vytvoření tištěných dozimetrů uvedených v této práci byly součástí projektu TAČR, a s ohledem na závazky řešitelů projektu není možné uvést klíčové složky těchto dozimetrů.

## Experimentální část

Tato práce byla zaměřena na přípravu světelného dozimetru na základě dvou barviv. Cílem bylo zoptimalizovat složení dozimetru s ohledem na techniku nanášení vrstev a citlivost dozimetru a otestovat barevnou odezvu na osvit. Pro přípravu kompozice byla využívána dvě barviva, červené a modré, dále byly testovány různé polymery a citlivost dozimetru byla upravována pomocí kalibračních činidel a chemikálií pro úpravu pH. Připravená kompozice byla následně nanášena na bílou PET fólii pomocí dvou ovrstvovacích technik. První technikou bylo nanášení vrstev za pomoci Mayerovy tyče. Touto technikou bylo možné nanášet kompozice o nižší hustotě. Druhou technikou bylo nanášení vrstev pomocí Bakerova natahovacího pravítka. Pomocí této techniky bylo možné připravit vrstvy z kompozic o vyšší hustotě. Vrstvy byly sušeny v sušárně nebo na vzduchu a následně exponovány v temné komoře pomocí LED svítidel. Vzorčky byly ozařovány po předem určených hodnotách osvitů. Vzorčky byly měřeny před a po každé expozici pomocí spektrofotometru v rozmezí 380–730 nm a byla tak získávána reflektanční spektra a barevné souřadnice, ze kterých se následně daly posuzovat barevné změny.

## Závěr

Během optimalizace byly využity úpravy několika parametrů, kterými byly pH, poměr barviv, množství polymeru, nebo sušení vrstev. Byly testovány tři různé polymery, které byly následně upravovány tak, aby bylo dosaženo rychlé a výrazné barevné změny. U každé kompozice byly podrobně studovány barevné odezvy na osvit. Cílem bylo připravit citlivý dozimetr s dobře rozpoznatelnou změnou barvy. Ze všech poznatků byla vybrána kompozice tvořená roztokem



polymeru B, ktorá se z doposud provedených experimentů zdála nejvhodnější. Oproti jiným kompozicím byly vrstvy stálé i po dlouhém setrvání vzorků ve tmě a měly výraznou barevnou změnu, jelikož docházelo k barevnému přechodu z fialové do světle růžové. Barevná změna byla detekovatelná již po 10 klx·h. Takto připravený dozimetr by byl vhodný pro velmi citlivé exponáty.

#### **Literatura**

- [1] KABELKOVÁ, M. *Optimalizace tiskových inkoustů pro galerijní dozimetry*. Brno: Vysoké učení technické v Brně, Fakulta chemická, 2017. 46 s. Vedoucí bakalářské práce doc. Ing. Michal Veselý, CSc.

# PRÍPRAVA A SPEKTRÁLNA CHARAKTERIZÁCIA VYBRANÝCH VRSTVIEV PRE HYBRIDNÉ SOLÁRNE ČLÁNKY

Anna Mária Popovičová

*SLOVENSKÁ TECHNICKÁ UNIVERZITA V BRATISLAVE  
Fakulta chemickej a potravinárskej technológie, Oddelenie polygrafie a aplikovanej  
fotochémie, Radlinského 9, 812 37 Bratislava*

*anicka.popovicova@gmail.com*

## Úvod

Solárna energia je pokladaná za sľubný zdroj lacnej obnoviteľnej energie, ktorá môže byť riešením zvyšujúcich sa energetických nárokov, klesajúceho množstva ľahko dostupných zdrojov fosílnych palív a globálneho otepľovania. [1]

V práci sa sumarizovali poznatky o vrstvách nanoštruktúrnych materiálov používaných v hybridných solárnych článkoch 3. generácie ( $\text{TiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{ZnO}$ , uhlíkové materiály a iné) s orientáciou na nízкотеплотný proces aplikovateľný na plastové podložky.

V experimente sa sledovali najmä možnosti spektrálnej analýzy vybraných vrstiev využívaných v systémoch solárnych článkov. V spektrálnej oblasti IR a UV-Vis sa charakterizovali polymérne vrstvy PEDOT:PSS s prídavkom sekundárnych dopantov (dimetylsulfoxid (DMSO), etylénglykol (EG) a polyetylénglykol (PEG)). Porovnávali sa spektrá získané rôznymi, pričom sa zistili výrazné diferencie. Zároveň sa zistil relatívne malý vplyv dopantov na charakter spektra. Spektrálne sa analyzovala tiež blokujúca vrstva TiAcAc, perovskitová vrstva a uhlíková vrstva slúžiaca ako zadná elektróda.

## Experimentálna časť

V práci sme sa užšie zamerali na prípravu a najmä analýzu vybraných vrstiev využívaných v hybridných solárnych článkoch a PSC.

Prípravili sme vrstvy komerčného PEDOT:PSS (PH1000) s prídavkom troch sekundárnych dopantov (DMSO, EG a PEG<sub>6000</sub>) nanosené na mikroskopických sklíčkach priamo a s vákuovo naparenou hliníkovou vrstvou metódou nanosenia nožom s medzerou a sieťotlačou. Keďže je známe, že sekundárne dopanty dramaticky zvyšujú vodivosť PEDOT:PSS vrstiev (až 1000 krát), zaujímalo nás v akej miere sa ich prítomnosť prejaví v absorpčných spektrách.

Použili sme 3 techniky merania FTIR spektier (ATR – technika tlmeného totálneho odrazu, R30 - technika jednoduchého odrazu pri uhle 30°, metóda KBr tablety a následné zmeranie metódou difúzneho odrazu - DRIFT)

Merali sme aj transmisné a reflexné spektrá vzoriek v UV-Vis oblasti do 1100 nm (aj v blízkej IR). V prípade transmisných spektier boli vzorky nanosené na skle a v prípade reflexných na skle s vákuovo napareným hliníkom.

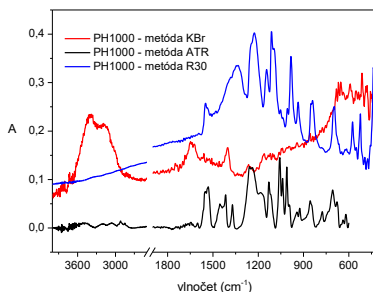
Ďalej sme analyzovali tenkú, kompaktnú vrstvu oxidu titánu, ktorá je nevyhnutnou súčasťou hybridných solárnych článkov (DSSC, PSC), kde plní funkciu vrstvy transportujúcej

elektróny a blokuje prenos kladných dier, jednoducho nazývaná blokujúca vrstva. Pripravili sme blokujúce  $\text{TiO}_2$  vrstvy pomocou procesu sól-gél z prekursora  $\text{TiAcAc}$  rozpustenom v čistom izopropanole nanosené na skle s naparenou hliníkovou vrstvou metódou voľného vytáhovania. Vzorky sme charakterizovali UV - Vis aj FTIR spektroskopiou.

Medzi ďalšie dôležité vrstvy systému solárneho článku patrí vrstva organo - kovového perovskitu  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$  (kľúčová vrstva PSC) a zadná elektróda (môže byť uhlíková), ktorým sme sa venovali iba okrajovo.

### Diskusia a závery:

V tejto práci sme sa venovali spektrálnej analýze niektorých vrstiev využívaných v systémoch solárnych článkov.



**Obrázok 1** Porovnanie absorpčných FTIR spektier, nameraných rôznymi metódami pre vzorku PH1000

Sledovali sme spektrá vrstiev pripravených technikou ovrstvenia nožom z komerčne vyrábaného PEDOT:PSS s prídavkom sekundárných dopantov. Vplyv dopantov na FTIR absorpčné spektrum bol malý. Absorpčné pásy FTIR spektier získaných tromi technikami sa v zmysle pozície pásov nezhodovali, pričom ATR pásy vykazovali najlepšiu zhodu s údajmi z literatúry. V prípade KBr - DRIFT techniky sme získali menej výrazné zašumené spektrum.

V transmisnom UV-Vis spektre sme mohli pozorovať mierny nárast v oblasti 600 nm spôsobený absorpciou žiarenia vodivostnými elektrónmi konjugovaného systému (najvýraznejší nárast v prípade dopantu DMSO). V reflexnom spektre sú viditeľné interferencie, ktoré sme využili na stanovenie hrúbky vrstvy. Hrúbky vrstiev boli menej ako  $1\mu\text{m}$ . V prípade vzorky s polymérnym sekundárnym dopantom  $\text{PEG}_{6000}$  sme interferencie nepozorovali.

Hrúbku  $\text{TiO}_x$  vrstiev sme stanovili z interferencií z UV-Vis reflexného spektra. Po nanosení druhej vrstvy nebol nárast hrúbky presne aditívny, čo je zrejme dôsledkom čiastočnej deštrukcie prvej vrstvy. Na FTIR absorpčných spektrách sme pozorovali pokles pásov zodpovedajúcich organickým skupinám v závislosti od zvyšujúcej sa teploty sintrovania vrstiev.

FTIR spektrum vrstvy perovskitu bolo jednoduché s dvomi výraznejšími pásmi. Pomocou AFM mikroskopu sme zistili, že veľkosť kryštálov perovskitu bola menej ako  $1\mu\text{m}$ . Absorpčné spektrá uhlíkovej vrstvy neposkytli takmer žiadne informácie, okrem silnej homogénnej absorpcie v celej spektrálnej oblasti.

### Literatúra

- [1] Meidan Ye, Xueqin Liu, James Iocozzia, Xiangyang Liu a Zhiqun Lin, *Nanomaterials for Sustainable Energy*, 2016, ISBN: 978-3-319-32021-2

# OPTIMALIZACE TISKOVÝCH INKOUSTŮ PRO OZONOVÝ DOZIMETR

**Zuzana Petříčková**

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

[xcpetrickova@fch.vutbr.cz](mailto:xcpetrickova@fch.vutbr.cz)

## Úvod

Ozon je unikátní molekulou, jehož chemie má dopad v mnoha oblastech naší společnosti. Tento dopad může být jak pozitivní, tak negativní. Ve stratosféře slouží jako ochrana proti škodlivému UV záření s pozitivními účinky. Ozon ve spodní části atmosféry – troposféře, má účinky již škodlivé. V troposféře může vznikat spalováním fosilních paliv z automobilového provozu nebo díky průmyslu. V posledních letech proto dochází k velkému nárůstu koncentrace přízemního ozonu, a proto přitahuje stále větší pozornost. Ozon je toxický, reaktivní plyn s oxidačními účinky. Jeho nadměrná expozice má nepříznivý dopad na lidské zdraví, plodiny a materiály. Proto je jeho detekce velice důležitá. Ozon je obvykle sledován pomocí přístrojů, které jsou drahé a náročné na vyhodnocení. Alternativním řešením může být jednoduchý, levný, malý a přenosný opto-chemický senzor. Expozice senzoru, takzvaného ozonového dozimetru, ozonem způsobí změnu barvy, která odpovídá dávce ozonu. Barevná změna je vyhodnocena pomocí přiloženého etalonu.

## Experimentální část

Předmětem experimentální části je optimalizace kompozic ozonového dozimetru. Cílem bylo dosáhnout výraznější barevné změny mezi jednotlivými dávkami, lepší mechanické odolnosti vrstev a možnosti regulace citlivosti vůči ozonu. Toho se docílilo změnou poměru látek v kompozicích nebo přidáním dalších látek

Kompozice byly namíchány z barviva Oranž I, ethanolu, práškového plniva A, laku CH, kalibračního činidla C, D a F a  $\alpha$ -terpineolu.

Kompozice byly pravítkem dle Bakera nanášeny automatickým aplikátorem TQC nebo metodou sítotisku na bílou PET tiskovou fólii. Po nanášení byly vzorky sušeny v sušárně. U takto připravených vzorků byla změřena reflektanční spektra (380-730 nm) a barevné souřadnice (CIE Lab) spektrofotometrem. Naměřená data byla zaznamenána a zpracována v programu MS Excel. U takto změřených vzorků došlo k expozici ozonem. Aparatura na vyvíjení ozonu se skládala z tlakové láhve se stlačeným vzduchem, průtokoměrem s regulátorem vzduchu, ozonizátoru, kyvety, optických vláken, deuteriového zdroje, USB spektrofotometru a reakční komory. Vzorky byly exponovány v 15 nebo 30 minutových intervalech, čímž byla zajištěna postupná degradace barviva při různých dávkách ozonu. Vzorky se exponovaly tak dlouho, dokud nedošlo k jejich odbarvení. Po expozici se opět změřila reflektance, aby se zjistilo, k jakému došlo odbarvení.

## Závěr

Byl vytvořen dozimetr, u kterého se našlo optimální množství barviva tak, aby byla okem dobře rozpoznatelná barevná změna mezi jednotlivými expozičními dávkami ozonu. Tvrdost vrstev byla stanovena na B podle tužkového testu ISO 15184:1998 (E), což odpovídá střední tvrdosti a tedy dobré mechanické odolnosti vrstev. Některé látky způsobovaly rychlejší či pomalejší degradaci barviva vůči ozonu a tím bylo docíleno možnosti regulovat citlivost dozimetru vůči ozonu. K takto

připravenému dozimetru byl vytvořen etalon s barevnou škálou, kdy každá barva opovídala příslušné dávce ozonu. Výsledná vrstva byla vytištěna metodou sítotisku.

#### **Literatúra**

- [1] PETŘÍČKOVÁ, Z. Optimalizace tiskových inkoustů pro ozonový dozimetr. Brno: Vysoké učení technické v Brně, Fakulta chemická, 2017. 49 s. Vedoucí bakalářské práce doc. Ing. Michal Veselý, CSc

# PRÍPRAVA A CHARAKTERIZÁCIA STRIEBORNÝCH NANOČASTÍC PRE POVRCHOVO ZOSILNENÚ RAMANOVU SPEKTROSKOPIU (SERS)

Ladislav Kotrba

*Slovenská technická univerzita v Bratislave,  
Fakulta chemickej a potravinárskej technológie,  
Oddelenie polygrafie a aplikovanej fotochémie,  
Radlinského 9, 812 37 Bratislava*

*laci.kotrba@gmail.com*

## Úvod

Určenie pravosti dokumentu je založené na mnohých faktoroch, jedným z najdôležitejších je charakterizácia tlačových zariadení a písacích prostriedkov, použitých na tvorbu dokumentu. Povrchovo zosilnená Ramanova spektroskopia je moderná analytická metóda s množstvom výhod oproti klasickej Ramanovej spektroskopii. Na dosiahnutie korektných výsledkov je však pri tejto analýze potrebná príprava vhodného koloidu nanočastíc. Hlavná úloha pri príprave nanočastíc spočíva vo vytvorení takých podmienok syntézy, ktorými by bol dosiahnutý vznik nanočastíc požadovaného tvaru, veľkosti a stability. Najpoužívanejším kovom používaným pri príprave SERS substrátov je striebro. Chemická cesta prípravy nanočastíc spočíva v oxidačno – redukčnej reakcii medzi kationmi striebra a redukčným činidlom. V súčasnosti je známych niekoľko spôsobov prípravy nanočastíc, avšak optimalizácia vlastností nanočastíc pre SERS a zisťovanie súvislostí medzi ich vlastnosťami a podmienkami syntézy predstavuje veľkú výzvu.

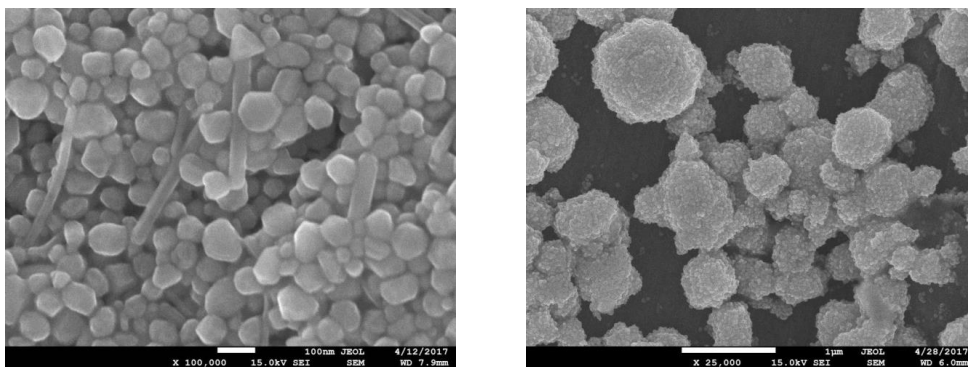
## Experimentálna časť

Cieľom práce bolo pripraviť strieborné nanočastice citrátovou metódou, borhydridovou metódou (s rôznym prídavkom KBr) a metódou prídavku nanočastíc pripravených z citrátovej a borhydridovej metódy. Pripravené koloidy sa ďalej skúmali pomocou UV Vis spektroskopie, pričom pri borhydridovej metóde sa overoval vplyv prídavku KBr na polohu absorpčného maxima. Nakoniec sa pripravené nanočastice odcentrifugovali a pomocou skenovacej elektrónovej mikroskopie (SEM) sa sledoval ich veľkosť a tvar.

## Výsledky a diskusia

Koloid pripravený citrátovou metódou vykazoval absorpčné maximum pri 426 nm a jeho farba bola sivá. Pri borhydridovej metóde vznikli roztoky štyroch rôznych farieb v závislosti od objemu pridaného KBr. Koloid s prídavkom 16  $\mu\text{l}$  KBr bol modrý, s prídavkom 21  $\mu\text{l}$  KBr tehlovo-červený, s prídavkom 22  $\mu\text{l}$  KBr oranžový a roztok s prídavkom 25  $\mu\text{l}$  KBr mal žltú farbu. Absorbčné maximá sa vyskytovali v rozmedzí 410 – 427 nm. Pri najmenšom prídavku bolo maximum pri 427 nm, zatiaľ čo pri najväčšom nastávalo už pri 410 nm. Z týchto meraní vyplýva, že s prídávajúcim sa objemom KBr dochádza k hypsochrómnemu posunu absorpčného maxima. Pri metóde prídavku nanočastíc nastala farebná zmena skôr ako pri citrátovej metóde. Taktiež možno farebne odlišiť koloidy oboch prídavkov, farba roztoku nanočastíc pripravených prídavkom z citrátovej metódy bola sivá, zatiaľ čo pri prídavku nanočastíc z borhydridovej metódy bola farba červená. Absorbčné maximum nastávalo pri 411 (prídavok z citrátovej metódy) a 419 nm (prídavok z borhydridovej metódy).

SEM mikroskopia potvrdila pri citrátovej metóde prítomnosť nanočastíc tvaru mnohouholníka s priemerom 70 nm, rovnomerne rozmiestnených po celom objeme pozorovanej kvapky. V menšom množstve boli prítomné aj nanočastice tvaru prútov s dĺžkou niekoľko sto nanometrov. Pri borhydridovej metóde SEM mikroskopia nepotvrdila prítomnosť nanočastíc. Pravdepodobne to bolo spôsobené tým, že nanočastice premigrovali na kraj kvapnutej vzorky, zatiaľ čo sa SEM analýza sústredila na stred vzorky. Pri metóde prídavku citrátovo pripravených nanočastíc boli veľkosť aj rozmiestnenie podobné s citrátovou metódou, ale počet prútov bol nižší. Pri metóde prídavku borhydridovo pripravených nanočastíc boli viditeľné dve zaujímavosti. Prvou bolo, že nanočastice sa zoskupovali do väčších klastrov, pričom veľkosť niektorých takýchto zhhlukov bola až 1000 nm. Druhou zvláštnosťou je, že na kraji kvapky bolo prítomných 7-krát viac nanočastíc ako v jej strede. Veľkosť samotných nanočastíc bola 20 – 30 nm.



Obr. 1: SEM snímok strieborných nanočastíc pripravených citrátovou metódou (vľavo) a strieborných nanočastíc pripravených prídavkom z borhydridovej metódy (vpravo)

### Záver

Boli pripravené strieborné nanočastice citrátovou metódou, borhydridovou metódou a metódou prídavku nanočastíc. Absorbčné maximá koloidov sa pohybovali v rozmedzí 410 – 427 nm. Pri borhydridovej metóde bola dokázaná súvislosť medzi objemom pridaného KBr a polohou absorbčného maxima. Taktiež bolo dokázané, že prídavok malého množstva nanočastíc podporuje generáciu a rast nových nanočastíc.

Nanočastice mali tvar mnohouholníkov a prútov. Pri metóde prídavku borhydridovo pripravených nanočastíc mali tendenciu tvoriť klastre. Pri borhydridovej metóde nebola potvrdená prítomnosť nanočastíc.

### Literatúra

- [1] A. J. Franck, et al., 2010, Synthesis of Silver Nanoprisms with Variable Size and Investigation of Their Optical Properties, A First-Year Undergraduate Experiment Exploring Plasmonic Nanoparticles. J. Chem. Educ. 2010, 87 (10), s. 1098–1101,
- [2] Z. S. Pillai – S. V. Kamat, 2004, 2004, What factors control the size and shape of silver nanoparticles in the citrate ion reduction method?, J. Phys. Chem. B 108, 945–951 (2004)
- [3] K. C. Song et al., 2009, Preparation of colloidal silver nanoparticles by chemical reduction method, Korean J. Chem. Eng. 26 (1), p 153–155,

# TLAČITEĽNÉ PEROVSKITOVÉ SOLÁRNE ČLÁNKY

Matej Hvojník, Michal Hatala, Milan Mikula

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

*matej.hvojník@gmail.com*

## Úvod

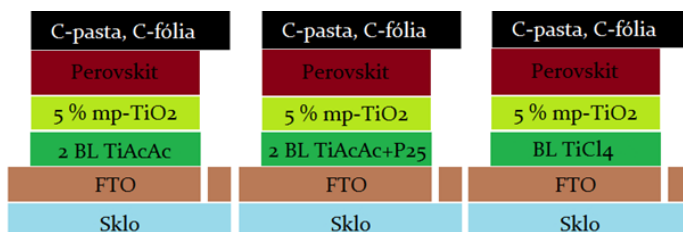
Zvyšujúca sa energetická náročnosť, klesajúce množstvo ľahko dostupných fosílnych zdrojov paliva a obavy z globálneho otepľovania vedú k rozvoju čistých, lacných a obnoviteľných zdrojov energie. Solárna energia je všeobecne uznávaná ako sľubný obnoviteľný zdroj energie pre podporu budúcnosti ľudstva. Solárne články predstavujú priamy spôsob premeny slnečnej energie na elektrickú energiu. Organicko-anorganické hybridné perovskitové solárne články sú považované za najľubnejšiu generáciu fotovoltických zariadení vďaka ich nízkej cene, vysokej účinnosti a jednoduchšej výrobe [1, 2].

## Cieľ práce

Cieľom práce bolo oboznámiť sa s problematikou hybridných perovskitových solárnych článkov s nízкотеплотnou prípravou pre možnú aplikáciu na flexibilné plastové podložky ovrstvováciami a tlačovými technikami (roll-to-roll). Pripraviť perovskitové modelové solárne články s mezoporéznou i bez mezoporéznej oxidovej vrstvy, včítane charakterizácie článkov a ich jednotlivých funkčných vrstiev.

## Experimentálna časť

Nízкотеплотným procesom sme pripravili modelové planárne a mezoporézne perovskitové solárne články (PSC) na komerčných ITO/PET a FTO/sklo substrátoch. Na substráty sme aplikovali 3 rôzne blokačné vrstvy (TiAcAc, TiAcAc+P25, rutilovú TiO<sub>2</sub> pripravenú z TiCl<sub>4</sub>), v prípade mezoporéznych PSC sme na blokačné vrstvy aplikovali aj mp-TiO<sub>2</sub> vrstvu. Ďalej sme aplikovali perovskit a zadnú elektródu. Perovskit sme nanášali dvojkrokovým postupom bez predmáčania a s predmáčaním PbI<sub>2</sub> v izopropylalkohole. Ako zadnú elektródu sme používali samostatnú uhlíkovú pastu, uhlíkovú fóliu, alebo kombináciu oboch. Pre porovnanie sme zhotovili PSC vysokотеплотným procesom.

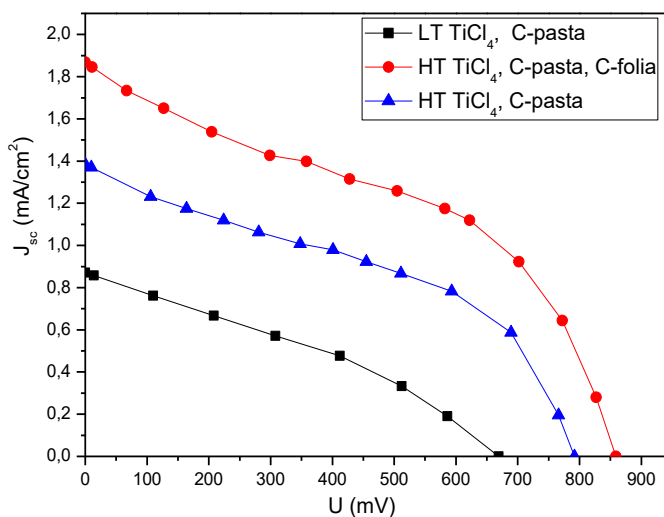


Obr. 1: Porézne PSC na sklenej podložke s rôznou blokačnou vrstvou.



## Výsledky a záver

Solárne články, ktoré využívali blokačné vrstvy typu TiAcAc a TiAcAc+P25 dosiahli veľmi nízke až nulové hodnoty fotoprúdov na oboch typoch podložných substrátov zrejme kvôli poruchám a mikroskratovým dieram samotných blokačných vrstiev. Ďalším dôvodom môže byť veľká drsnosť FTO vrstvy, na ktorej sme zrejme nedokázali pripraviť kompaktnú blokačnú vrstvu typu TiAcAc a TiAcAc+P25. Najlepšiu účinnosť dosiahli mezoporézne PSC, ktoré využívali blokačnú vrstvu pripravenú z  $\text{TiCl}_4$ . PSC ktorých perovskit bol pripravený dvojkrokovým postupom s predmáčaním  $\text{PbI}_2$  vrstvy v izopropylalkohole dosiahli vyššie účinnosti ako bez predmáčania vďaka zvýšenej konverznej reakcie  $\text{PbI}_2$  na perovskit. Na kontaktovanie sme používali samostatnú uhlíkovú pastu, uhlíkovú fóliu, alebo kombináciu oboch. Najlepšie výsledky dosiahla kombinácia uhlíkovej pasty a uhlíkovej fólie, kde sa dosiahli vyššie fotoprúdy, pretože sa skombinoval dobrý kontakt uhlíkovej vrstvy a nízky odpor uhlíkovej fólie.



Obr. 2: V-A zátťažové krivky PSC pre nízkoteplošný (LT) a vysokoteplošný (HT) spôsob prípravy s rôznym kontaktným materiálom.

## Pod'akovanie

Práca bola finančne podporená dvoma slovenskými grantovými agentúrami: VEGA-1/0900/16 a APVV-15-0460 PlasmArt.

## Literatúra

- [1] Wei, Yin; Lijia, Pan; Tingbin, Yang; Yongye, Liang 2016. Recent advances in interface engineering for planar heterojunction perovskite solar cells. *Molecules* 2016, 21, 837.
- [2] Yella, A.; Heiniger, L.P.; Gao, P.; Nazeeruddin, M.K.; Grätzel, M. 2014. Nanocrystalline rutile electron extraction layer enables low-temperature solution processed perovskite photovoltaics with 13,7 % efficiency. *Nano Lett.* 2014, 14, 2591–2596.

## **POROVNANIE NUTRIČNEJ KVALITY PŠENICE LETNEJ (*TRITICUM AESTIVUM L.*) A KUKURICE SIATEJ (*ZEAMAYS L.*)**

**Andrea Špaleková, Dana Rajnincová, Zdenka Gálová**

*Slovenská poľnohospodárska univerzita, Fakulta biotechnológie a potravinárstva, Katedra biochémie a biotechnológie, Tr. A. Hlinku 2, 949 76 Nitra*

*dana.rajnincova@gmail.com*

### **Úvod**

Najdôležitejšími poľnohospodárskymi plodinami na svete sú obilniny, ktoré vďaka svojmu obsahu sacharidov, bielkovín, vitamínov, minerálnych látok a vlákniny v zrne sú dôležitou súčasťou každodennej stravy [1]. Bielkoviny obilnín sa na základe ich rozpustnosti v rôznych rozpúšťadlách rozdeľujú na albumíny, globulíny, prolamíny a glutelíny [2]. Albumíny a globulíny, nazývané cytoplazmatické bielkoviny, patria medzi enzymaticky aktívne bielkoviny, ktorých vyšší obsah pozitívne vplyva na nutričnú kvalitu obilnín, nakoľko vykazujú vyššie zastúpenie esenciálnych aminokyselín v porovnaní so zásobnými bielkovinami, ktorými sú prolamíny a glutelíny. Zásobné bielkoviny zrna ovplyvňujú technologickú kvalitu výsledného pekárskeho produktu. V pšenici ich nazývame gluténové bielkoviny a sú spolu s tukmi zodpovedné za viskoelastické vlastnosti cesta [3].

### **Experimentálna časť**

Cieľom našej práce bolo porovnať nutričnú kvalitu dvoch druhov obilnín. Analyzované bolo zrno 10 odrôd pšenice letnej formy ozimnej (*Triticum aestivum L.*) slovenského pôvodu (Bertold, Silvanus, Viola, Filemon, Natanael, Rupert, Torysa, Vígľanka, Elinor, PS Puqa), ktoré boli získané zo šľachtiteľskej stanice Hordeum s.r.o v Sládkovičove a Výskumno-šľachtiteľskej stanice Vígľaš – Pstruša pri NPPC ÚRV Piešťany. Ďalej sa analyzovalo zrno 10 odrôd kukurice siatej (*Zeamays L.*) amerického pôvodu (Miniature, Queen Anne, Spring Gold, Early King, Golden Harvest, Golden Beauty F1, Stowell's F1, Golden Cross Bantam (early), Extra Early Golden Bantam, Fore Most Extra Early (EE1) F1) získané z Genové banky ÚRV Praha-Ruzyně, ČR. V zrnách bol stanovený celkový obsah dusíka podľa Kjeldahla a frakčná skladba bielkovín ICC metódou podľa Golenkova [4]. Následne bol vypočítaný celkový obsah bielkovín a koeficient nutričnej kvality.

### **Výsledky a diskusia**

Z obsahu celkového dusíka bol pomocou prepočítavacích koeficientov vypočítaný obsah bielkovín, ktorý je dôležitým kvalitatívnym ukazovateľom určujúcim smer využitia danej plodiny. Celkový obsah hrubých bielkovín bol v zrnách pšenice priemerne 9,27 %, kým v kukurici 13,66 %, čo je o 4,39 % viac bielkovín. Obsah albumínov a globulínov, ktoré sú dôležité z hľadiska nutričnej kvality, bol vyšší v kukurici (26,75 %) o 2,71 % v porovnaní so pšenicom, pričom najvyššiu hodnotu dosiahla odroda kukurice Golden Cross Bantam (early) – 31,61 %. Z technologického hľadiska sú v pekárenskom priemysle dôležité prolamíny a glutelíny, v obsahu ktorých dominovala pšenica (65,87 %), s najvyššou hodnotou v odrode Bertold (69,68 %). Zastúpenie zásobných

bielkovín v zrnách kukurice bolo v priemere 52,83 %. Vhodnosť zastúpenia jednotlivých frakcií pre využitie vo výžive reprezentuje koeficient nutričnej kvality, ktorý bol v priemere 101,41 % v pšenici a 194,85 % v kukurici. Najvhodnejšou odrodou z tohto hľadiska, bola kukurica Fore Most Extra Early (EE1) F1 (281,57 %). Získané výsledky sú v súlade s výsledkami z iných výskumov [5,6,7].

### Záver

Z nutričného hľadiska, v ktorom je významný najmä obsah bielkovín bohatých na esenciálne aminokyseliny, sa dá zhodnotiť, že kukurica je výživnejšou obilninou pre jej vyšší obsah hrubých bielkovín, albumínov a globulínov, a tiež koeficient nutričnej kvality. Z technologického pohľadu je kvalitnejšia pšenica s vyšším obsahom zásobných – gluténových bielkovín, čo je nevyhnutné pre jej uplatnenie v pekárskom priemysle.

### PodĎakovanie

Táto práca vznikla za finančnej podpory projektu ITMS 26220120054 (50 %) a projektu KEGA 020SPU-4/2016 (50 %).

### Literatúra

- [1] Yeo, S. K.; Ewe, J. A. Effect of fermentation on the phytochemical contents and antioxidant properties of plant foods. In *HOLZAPFEL, Wilhelm. Advances in Fermented Foods and Beverages-Improving Quality, Technologies and Health Benefits*; Woodhead Publishing: UK, **2015**; p 109.
- [2] Prugar, J.; Baranyk, P.; Bárta, J.; Bjelková, M.; Bradová, J. *Kvalita rastlinných produktů na prahu 3. tisíciletí*; Výzkumný ústav pivovarský a sladařský: Praha, **2008**; p 326.
- [3] Prugar, J.; Hraška, Š. *Kvalita pšenice*. Příroda: Bratislava, **1986**; p 220.
- [4] Michalík, I. Unifikovaná metóda diskontinuálnej frakcionácie bielkovinového komplexu zrna obilnín. *Polnohospodárstvo* **2002**, 48, 333-341.
- [5] Gálová, Z.; Kečkešová, M.; Kopálová, Z.; Chňapek, M.; Poláčková, A. Quality of cereals, pseudocereals and legume from the point of view gluten free diet. *Potravinárstvo* **2011**, 5, 268–273.
- [6] Cazares-Sanchez, E.; Chavez-Servia, J.L.; Salinas-Moreno, Y.; Castillo-Gonzalez, F.; Ramirez-Vallejo, P. Grain composition variation among native maize (*Zea mays* L.) of Yucatan, Mexico. *Agrociencia* **2015**, 49, 15-30.
- [7] Socha, P.; Raždíková, A.; Urminská, D. Optimization of celiac disease active proteins estimation in cereals and pseudocereals. *Potravinárstvo* **2010**, 4, 497–508.

## **BEZPEČNOST DĚTSKÉ VÝŽIVY Z POHLEDU VÝSKYTU MYKOTOXINŮ**

**Mariya Glushchenko, Petra Jonátová, Milena Stránská**

*Ústav analýzy potravin a výživy, Fakulta potravinářské a biochemické technologie, Vysoká škola  
chemicko-technologická v Praze, Technická 3, 166 28, Praha 6, Česká republika*

*glushchm@vscht.cz*

### **Úvod**

V dnešní době lze v potravinách detekovat značné množství různých druhů kontaminantů, které nepříznivě ovlivňují jejich kvalitu a mohou negativně ovlivnit také zdravotní stav konzumentů. Jedním z mnoha faktorů ovlivňujících chemickou bezpečnost potravin je výskyt mikroskopických vláknitých hub (plísni) a jejich toxických sekundárních metabolitů – mykotoxinů. Pro zdraví lidí i zvířat mohou představovat tyto látky riziko především díky svým akutním, sub-akutním a chronickým toxikologickým účinkům. (Wen, Mu et al. 2016). Častými potravinářskými komoditami obsahujícími mykotoxiny jsou cereálie, ovoce, zelenina, ořechy, sušené ovoce, káva, kakao, koření, olejnatá semena a luštěniny (Jha, 2015).

Nejpřísněji legislativně regulovanými komoditami z pohledu výskytu mykotoxinů jsou zpracované obilné, ovocné a zeleninové příkrmy pro kojence a malé děti. Důvodem přísné legislativy je vysoká zranitelnost této konkrétní spotřebitelské skupiny v důsledku ještě nedostatečně vyvinutého detoxikačního systému a míra spotřeby potravin na hmotnostní jednotku ve srovnání s dospělými. I přes přísnou kontrolu je stále pravděpodobné, že potraviny, určené pro dětskou výživu, mohou být kontaminovány nebezpečnými chemickými látkami, a je tedy nutné jim věnovat důkladnou pozornost (Pereira, Fernandes et al., 2015).

### **Experimentální část**

Experimentální část byla založena na zhodnocení míry kontaminace mykotoxiny ve vzorcích dětské výživy zakoupených v roce 2017 v rámci českého trhu. Konkrétně se jednalo o dva druhy potravin: cereální křupky (n=21) a jednodruhové zeleninové příkrmy (n=12). Mimo jiné byly výsledné koncentrace mykotoxinů v daných vzorcích porovnávány s legislativními limity podle Nařízení komise (ES) č. 1881/2006 v konsolidovaném znění a doporučení komise ze dne 27. 3. 2013.

Cílové analyty byly ze vzorků extrahovány metodou QuEChERS, vlastní detekce 57 mykotoxinů byla provedena pomocí ultra-účinné kapalinové chromatografie s tandemovou hmotnostně-spektrometrickou detekcí U-HPLC-MS/MS.

### **Výsledky a diskuze**

Ve vzorcích křupek bylo detekováno 10 mykotoxinů: enniatin B, B1, beauvericin, roquefortin, zearalenon, T-2 toxin, sterigmatocystin, fumonisin B1, fumonisin B2 v rozsahu koncentrací od 0,91

µg/kg do 942 µg/kg. 9 vzorků z celkového množství 21 (43 %) bylo pozitivní na alespoň jeden mykotoxin a jeden vzorek překročil maximální limit pro kategorii kukuřičné příkrmy pro kojenca a malé děti o 468 %, maximální limit pro kategorii kukuřičné svačinky 42 % a maximální limit pro kategorii kukuřičné potraviny určené k přímé spotřebě o 13,6 %.

Ve vzorcích zeleninových příkrmů byly nalezeny celkem 4 mykotoxiny ve dvou vzorcích z celkem 12 analyzovaných (17 %). Konkrétně se jednalo o mykotoxiny enniatin A1, enniatin B, beauvericin a alternariol monomethylether. Veškeré nálezy mykotoxinů v těchto příkrmech byly ovšem velmi nízké, těsně nad mezi stanovitelnosti daných analytů a žádný z nich není zatím legislativně regulován.

### **Závěr**

Cílem předkládaného projektu bylo zhodnocení úrovně mykotoxinové kontaminace v souboru vzorků, který čítal 21 vzorků převážně na cereálním základě (kukuřice – 62 %, pohanka – 14 %, rýže – 10 %, hrách – 10 %, žito – 4 %), 11 vzorků jednodruhových (mrkev – 55 %, dýně – 18 %, pastinák – 18 %, hrášek – 9 %) a 1 vzorek vícedruhových (mrkev 65 %, pitná voda, brambory 11 %, špenát 5 %, pastinák 4 %) zeleninových příkrmů. Kromě kvantitativního stanovení mykotoxinů byly zjištěné hladiny také porovnány s dostupnou evropskou legislativou. Ze získaných výsledků vyplynulo, že jeden z celkově 33 testovaných produktů evropské legislativě nevyhovoval.

### **Literatura**

Doporučení Komise ze dne 27. března 2013 ohledně přítomnosti toxinů T-2 a HT-2 v obilovinách a výrobcích z obilovin.

Jha, S. N. (2015) 2.2 Mycotoxins. Rapid Detection of Food Adulterants and Contaminants - Theory and Practice, Elsevier.

Pereira, V. L., et al. (2015). "Comparative assessment of three cleanup procedures after QuEChERS extraction for determination of trichothecenes (type A and type B) in processed cereal-based baby foods by GC-MS." Food Chemistry **182**: 143-149.

Wen, J., et al. (2016). "Mycotoxins: cytotoxicity and biotransformation in animal cells." Toxicology Research **5**(2): 377-387.

Nařízení Komise (ES) č. 1881/2006. *Evropská komise*, kterým se stanoví maximální limity některých kontaminujících látek v potravinách.

## REZIDUA PESTICIDŮ V CITRUSOVÝCH PLODECH

Michaela Sihlovcová, Marie Suchanová, Jana Ondřejková

*Vysoká škola chemicko-technologická v Praze, Technická 5, 166 28 Praha 6 - Dejvice*

*m.sihlovcova@gmail.com*

### Úvod

Citrusové plody se díky svému nutričnímu složení staly součástí běžné výživy lidí po celém světě. Z důvodu ochrany před nejrůznějšími škůdci, prodloužení skladovatelnosti a zvýšení výnosů se v průběhu jejich pěstování i distribuce používají pesticidní přípravky. Používání pesticidů však také přináší riziko výskytu jejich reziduí v plodech, která představují potenciální zdravotní riziko pro zdravé konzumenty. Maximální reziduální limity (MRL) udávají horní přípustné limity koncentrace v potravinách a jsou legislativně stanoveny. Hladiny pesticidů v potravinách se monitorují v rámci Evropské unie. Výsledky stanovení a posouzení plnění limitů (MRL) může být však ovlivněno výběrem plodů při odběru vzorků, které mohou být ošetřeny pesticidními přípravky nerovnoměrně.

Cíle této studie byly následující:

- (i) Zjistit rovnoměrnost kontaminace plodů citronů rezidui pesticidů a to jak v rámci jednotlivých plodů, tak v rámci jedné šarže.
- (ii) Testování distribuce reziduí pesticidů mezi kůrou a dužinou.
- (iii) Možnost eliminace reziduí pesticidů pomocí oplachu vodou nebo čištěním kartáčkem.
- (iv) Sledování obsahu reziduí pesticidů ve vyluzích citronů do vody a bílého rumu.

### Experimentální část

Pro zjištění rovnoměrnosti rozložení obsahu reziduí pesticidů v rámci šarže, bylo testováno 35 citronů. Každý z nich byl rozpůlen a následně byla každá půlka i s kůrou zvlášť homogenizována.

Pro oplachové testy byly připraveny dva typy vzorků. První test bylo oplachování 10 citronů po dobu 15 sekund pod tekoucí vodou ( $t = 35\text{ }^{\circ}\text{C}$ ) a druhý čištění 10 citronů kartáčkem po dobu 30 sekund pod tekoucí vodou ( $t = 35\text{ }^{\circ}\text{C}$ ). Následně byly citrony homogenizovány. Dalších 6 citronů bylo oloupano a kůra i dužina byly homogenizovány zvlášť. Výluhy byly provedeny do studené vody ( $t = 20\text{ }^{\circ}\text{C}$ ), do horké vody ( $t = 100\text{ }^{\circ}\text{C}$ ) a do bílého rumu. Citrony byly nakrájeny na kousky, vloženy do kádinek a následně k nim byla přidána voda nebo rum. Vzorky výluhu k analýze pak byly odebírány v určených časech (0 min, 20 min, 60 min, 120 min, 240 min, 300 min od přidání vody nebo rumu)

Jako extrakční metoda pro izolaci reziduí pesticidů byla použita metoda QuEChERS (Quick, Easy, Cheap, Effective, Rugged, Safe – rychlá, jednoduchá, levná, efektivní, robustní, bezpečná). Separace, identifikace a kvantifikace analytů byla provedena pomocí ultra-účinné kapalinové chromatografie ve spojení s tandemovým hmotnostním spektrometrem. Sledováno bylo celkem 336 pesticidů.

### Výsledky a diskuze

V první části studie byly zjištěny pracovní charakteristiky použité metody pro 25 vybraných analytů na dvou koncentračních hladinách (0,04 mg/kg a 0,004 mg/kg). Výtěžnost se na hladině 0,004 mg/kg pohybovala v rozmezí 80–95 % a na hladině 0,040 mg/kg mezi 72–92 %. Opakovatelnost byla vyjádřena jako relativní směrodatná odchylka, která se pohybovala v rozmezí 0–6 % na obou koncentračních hladinách. Podle evropského dokumentu SANTE/11945/2015, který

udává pokyny k analytické kontrole a validaci metod pro rezidua pesticidů v potravinách a krmivech by se měla výťažnost pohybovat mezi 70–120% a opakovatelnost by měla dosahovat hodnot  $\leq 20\%$ . [1] Všechny sledované analyty tyto podmínky splnily.

V analyzované šarži citronů pro zjištění rovnoměrnosti kontaminace bylo detekováno celkem 9 reziduí pesticidů (imazalil, buprofezin, prochloraz, pyridaben, pyriproxifen, thiabendazol, chlorpyrifos, fenbutatin-oxide, carbendazim). Z výsledků po statistickém zpracování je patrné, že koncentrace reziduí pesticidů byly v celé šarži nehomogenní, v rámci jednotlivých plodů pak byly homogenní.

Oplachové testy ukázaly, že opláchnutí vodou ani umytí pomocí kartáčku nemá výrazný vliv na výsledný obsah reziduí pesticidů. Tyto výsledky však mohly být ovlivněny dříve zmíněnou nehomogenní šarží. Po samostatných analýzách kůry a dužiny se ukázalo, že rezidua jsou obsažena převážně v kůře citronů.

Při analýze výluhů bylo detekováno celkem 5 reziduí pesticidů (imazalil, imidacloprid, pyraclostrobin, pyrimethanil, thiabendazol). Analýza výluhů ukázala, že obsah reziduí ve výluhu s časem roste a nebyl prokázán významný rozdíl mezi třemi testovanými typy výluhů.

### **Závěr**

V rámci této práce byla provedena verifikace metody pro 25 vybraných analytů. Bylo zjištěno značně nerovnoměrné rozdělení obsahu reziduí pesticidů v rámci šarže citronů. V rámci jednotlivých plodů byl obsah reziduí téměř shodný. Z výsledků je patrné, že rezidua se nacházejí převážně v kůře plodů a oplachem vodou rezidua pesticidů výrazně nesnížíme. Obsah reziduí ve výluhu se časem zvyšuje. Konzumentům lze doporučit, aby kůru z plodů produkovaných v konvenčním zemědělství nestrouhali do pečiva ani nesusili. Na tyto účely a také k ochucení různých nápojů případně použili citrony v bio kvalitě.

### **Literatura:**

[1] Guidance dokument on analytical quality control and method validation procedures for pesticides residues analysis in food and feed. SANTE/11945/2015, 2015. European Commission. [http://ec.europa.eu/food/plant/docs/plant\\_pesticides\\_mrl\\_guidelines\\_wrkdoc\\_11945\\_en.pdf](http://ec.europa.eu/food/plant/docs/plant_pesticides_mrl_guidelines_wrkdoc_11945_en.pdf). (accessed Oct 18, 2017).

## MYKOTOXINY A REZIDUA PESTICIDŮ V KRMIVECH PRO DOMÁCÍ ZVÍŘATA

**Bc. Aneta Bumbová; Ing. Zbyněk Džuman, Ph.D.;**  
**prof. Ing. Hajšlová Jana, CSc.**

*Vysoká škola chemicko-technologická v Praze, Ústav analýzy potravin a výživy, Technická 3,  
166 28 Praha 6*

[bumbovaa@vscht.cz](mailto:bumbovaa@vscht.cz)

Krmiva pro domácí mazlíčky se v současné době dostávají do popředí zájmu nejen jejich majitelů, ale i výrobců, a jejich prodej neustále roste. Mezi nejvýznamnější výrobce krmiv patří také společnosti, které jsou spotřebiteli vnímány pouze jako producenti potravin (Nestlé, Mars, ad.), přestože krmiva a produkty pro domácí mazlíčky tvoří významnou část jejich zisku. Důraz je kladen zejména na senzoryckou kvalitu krmiva, je nutné kontrolovat ale také jakost hygienicko-toxikologickou, tj. kontaminaci toxickými a cizorodými látkami, např. rezidui agrochemikálií. Hlavními složkami komerčních krmiv pro domácí zvířata jsou suroviny rostlinného původu (obilniny, ořechy a semena), s nimiž se do finálních produktů mohou dostat především široce rozšířené mykotoxiny.

Mykotoxiny jsou toxické sekundární metabolity vláknitých mikromycet napadající rostliny již během růstu, či při sklizni, během zpracování, skladování nebo transportu. [1] Nejčastěji detekované mykotoxiny v krmivech pro domácí mazlíčky jsou aflatoxiny, ochratoxiny a fusariové mykotoxiny, mezi které patří fumonisiny, deoxynivalenol, zearalenon, T-2 a HT-2 toxiny. [2] Tyto nežádoucí látky mohou vykazovat karcinogenní, genotoxické, teratogenní, mutagenní, nefrotoxické a imunotoxické účinky. Byly zaznamenány jak akutní, tak chronické formy intoxikace domácích zvířat, projevující se např. zvracením a dokonce až smrtí. [3] Legislativa Evropské unie stanovuje limity pro obsah některých mykotoxinů v krmivech pro hospodářská zvířata, nikoliv však pro domácí mazlíčky. V této oblasti je legislativa nedostatečně definovaná, neharmonizovaná a není uplatňována žádná efektivní kontrola. V současné době je směrnici Evropského parlamentu a Rady o nežádoucích látkách v krmných surovinách a doplňkových a kompletních krmivech regulován pouze aflatoxin B<sub>1</sub>, u dalších mykotoxinů (deoxynivalenol, zearalenon, ochratoxin A, fumonisin B<sub>1</sub> + B<sub>2</sub> a toxiny T-2 a HT-2 v krmných směsích pro kočky) Evropská komise doporučuje směrné hodnoty pro produkty určené ke krmení zvířat.

Krmiva pro domácí zvířata mohou být rovněž kontaminována rezidui pesticidů. Pesticidy jsou chemické přípravky na ochranu rostlin proti škůdcům v průběhu výroby, zpracování, skladování, přepravy nebo distribuce potravin, zemědělských komodit a krmiv. [4] Jako rezidua pesticidů jsou označovány zbytková množství těchto toxických látek, kterou mohou přetrvávat na nebo v plodinách po jejich aplikaci. Pesticidy jsou nejčastěji klasifikovány podle druhu cílového organismu. Nejvýznamnějšími skupinami jsou fungicidy (plísně, cizopasně houby), herbicidy (plevelné rostliny), insekticidy (hmyz), a rodenticidy (hlodavci). [5] Příznaky expozice zvířat pesticidům jsou podobné jako u mykotoxinů, a i v tomto případě mohou vést až ke smrti zvířete. [6] Maximální limity reziduí pesticidů jsou vymezeny pro potraviny a krmiva rostlinného a živočišného původu v Nařízení Evropského parlamentu a Rady o maximálních limitech reziduí pesticidů v potravinách a krmivech rostlinného a živočišného původu a na jejich povrchu.

Cílem této práce bylo zhodnocení míry kontaminace krmiv pro domácí zvířata mykotoxiny a rezidui pesticidů. V tržní síti České republiky bylo zakoupeno 35 vzorků krmiv, z nichž 15 bylo určeno pro psy (štěňata a dospělé psy), 10 pro hlodavce (křečky, potkany, pískomily, morčata



a králiky) a 10 pro ptactvo (andulky, kanáry, papoušky a venkovní ptactvo). Zvolena byla jak krmiva kompletní, tak doplňková. Většina krmiv byla označena jako krmiva základní, některá jako prémiová či ultra-prémiová. Analýza vzorků byla realizována s využitím zavedené analytické metody pro stanovení širokého souboru různých tříd mykotoxinů ( $n = 57$ ) a reziduí pesticidů ( $n = 390$ ). Vzorky byly extrahovány modifikovanou metodou QuEChERS (*Quick, Easy, Cheap, Effective, Rugged, Safe*). Separace analytů byla provedena s využitím ultra-účinné kapalinové chromatografie (U-HPLC) na koloně s reverzní fází. Byly využity separátní metody v pozitivním a negativním módu ionizace elektrosprejem za účelem dosažení co nejnižších detekčních limitů stanovovaných analytů. Pro detekci byla použita technika vysokorozlišovací hmotnostní spektrometrie v tandemovém uspořádání (HRMS/MS) s využitím instrumentu Q-Exactive Plus (Thermo Scientific) vybaveným hmotnostními analyzátory kvadrupólem a orbitální iontovou pastí. Data byla vyhodnocena pomocí softwaru TraceFinder 3.3 a Xcalibur 4.0 (Thermo Scientific) a kriticky zhodnocena.

### Literatura

- [1] Bhat, R.; Rai, R. V.; Karim, A. A. Mycotoxins in Food and Feed: Present Status and Future Concerns. *Comprehensive Reviews in Food Science and Food Safety* **2010**, 9 (1), 57–81.
- [2] Carrión, P. A.; Thompson, L. J. *Pet Food. Food Safety Management*; Elsevier, **2014**; Chapter 15, pp 379–396.
- [3] Leung, M. C. K.; Diaz-Llano, G.; Smith, T. K. Mycotoxins in pet food: A review on worldwide prevalence and preventative strategies. *Journal of Agricultural and Food Chemistry* **2006**, 54 (26), 9623–9635.
- [4] Guidelines for the management of small quantities of unwanted and obsolete pesticides, **1999**. Food and Agriculture Organization of the United States.  
<http://www.fao.org/docrep/x1531e/X1531e02.htm> (accessed Oct 21, 2017)
- [5] Costa, L. G. Basic toxicology of pesticides. *Occupational Medicine - State of the Art Reviews* **1997**, 12 (2), 251–268.
- [6] Caloni, F.; Cortinovis, C.; Rivolta, M.; Davanzo, F. Suspected poisoning of domestic animals by pesticides. *Science of the Total Environment* **2016**, 539, 331–336.

## **OBSAH A IDENTIFIKÁCIA BIOKATÍVNYCH ZLOŽIEK V BRUSNICIACH A STANOVENIE ICH CELKOVEJ ANTIOXIDAČNEJ AKTIVITY**

**Aneta Ácsová, Anna Mikulajová**

*Oddelenie výživy a hodnotenia kvality potravín, Fakulta chemickej a potravinárskej technológie,  
Radlinského 9, 812 37 Bratislava*

*aneta.acsova@gmail.com*

Z botanického hľadiska patria brusnice do skupiny drobného ovocia mierneho podnebného pásma, ktorých plodom sú bobule, ktoré môžeme nájsť aj v našich zemepisných šírkach. Jednou z primárnych výhod tohto ovocia je jeho nenáročnosť na rast a preto ho možno nájsť rovnako na nevýživných suchých miestach ako aj na vlhkých pôdach s organickou pôdou. Medzi látky vykazujúce biologickú aktivitu, obsiahnuté v brusniciach, patria fenolické zlúčeniny, organické kyseliny, vitamíny a stopové množstvá minerálnych látok. V minulosti sa pripisovali liečivé účinky brusníc ich vysokej kyslosti. Predpokladalo sa, že so znižujúcou sa hodnotou pH moču sa úmerne znižuje aj schopnosť adhézie baktérií na bunkovú výstelku močových ciest a tým pádom dochádza k eliminácii bakteriálneho zdroja infekcie. V súčasnosti sú známe nové fakty a skutočnosti, podložené vedeckými štúdiami, týkajúce sa prospešných účinkov brusníc. Zväčša sú založené na *in vitro* pokusoch a mechanizmy pôsobenia fenolických frakcií brusníc v ľudskom tele je potrebné ešte ďalej skúmať z dôvodu ich rôznych biotransformácií, ktoré ovplyvňujú zmenu ich solubility a antioxidačnú dostupnosť v živom organizme.

Predložená práca sa zaoberá štúdiom biologicky aktívnych látok v brusniciach. Cieľom práce bolo stanoviť a navzájom porovnať intenzitu antioxidačnej aktivity dvoch časovo sa rozlišujúcich vzoriek, ktoré boli podrobené extrakcii štyrmi extrakčnými činidlami, a to etanolom, metanolom, acetónom a metanol/vodou (1/1) v pomere 1:10 (w/v). Tento kvalitatívny parameter sme stanovovali troma metódami DPPH testom, ABTS testom, FRAP testom. Látky, ktoré považujeme za najvýznamnejšie prírodné antioxidanty a ktoré boli aj cieľom štúdie, sú fenolické zlúčeniny. Sledovali sme kvantitatívny a kvalitatívny podiel samotných ale aj celkových fenolov v bobuliach. Hodnotili sme tiež vplyv extrakčného činidla na antioxidačnú kapacitu získaných extraktov.

Zo získaných výsledkov je zjavné, že extrakty z roku 2013 mali lepšiu antioxidačnú aktivitu a aj obsah bioaktívnych látok bol takmer dvojnásobne vyšší v porovnaní s extraktmi z roku 2014. Obsah flavonoidov bol v priemere o 67% vyšší ako v roku 2014. Na druhej strane, priaznivejšia korelácia medzi fenolickými zlúčeninami a antioxidačnou aktivitou brusníc stanovenou troma diferenčnými metódami nastala v prípade extraktov z roku 2014 – hodnoty v rozmedzí od 0,11 po 0,96, zatiaľ čo extrakty z roku 2013 nadobúdali záporné hodnoty (max -0,717). Obsah antokyanínov bol v sledovaných rokoch takmer rovnaký (2013 – 3,113 mg/100 g vzorky vs. 2014 – 3,154 mg/100 g vzorky;  $P > 0,05$ ). Z derivátov kyseliny benzoovej bola najviac zastúpená kyselina vanilová a z derivátov kyseliny škoricovej to bola kyselina ferulová. Použitie rôznych extrakčných činidiel viedlo ku kvalitatívnym a kvantitatívnym zmenám v zastúpení jednotlivých fenolických zlúčenín. Ďalším cieľom experimentálnej práce je aplikácia brusníc do potravinovej matrice so zámerom navýšiť v nej obsah sledovaných bioaktívnych zložiek.

### **Pod'akovanie**

Práca vznikla v rámci riešenia projektu Vega 1/0980/15 „Hodnotenie bioaktívnych prírodných látok a ich využitie v potravinách s preventívno-lekáorskými vlastnosťami“.

## BIOAKTÍVNE ZLOŽKY VO FERMENTOVANÝCH POHÁNKOVÝCH PRODUKTOCH

Angela Antáľková, Anna Mikulajová

FCHPT STU Radlinského 9, 812 37 Bratislava

angelaantalkova@gmail.com

Fermentácia potravín je jedným z najstarších biotechnologických procesov, ktoré hrajú dôležitú úlohu v obohatení a zlepšení potravín prostredníctvom zvýšenia chuti, arómy, proteínov, esenciálnych aminokyselín a vitamínov a zmeny v štruktúre, konzervácii potravín pomocou kyseliny octovej, kyseliny mliečnej, alkoholického a alkalického kvasenia, detoxikácie potravín a skrátenia doby varenia.

Najvýznamnejšie skupiny mikroorganizmov podieľajúcich sa na prirodzenej fermentácii potravín sú baktérie mliečneho kysnutia.

Výsledky vedeckých štúdií naznačujú, že v procese fermentácie dochádza k mnohým biochemickým procesom, ktoré spôsobujú zmeny nutričných a ďalších biologicky aktívnych zložiek, a tiež zlepšenie antioxidačných vlastností.

V práci bol sledovaný obsah celkových fenolových zlúčenín, flavonoidov a antioxidačná aktivita pohánkových kaší v procese fermentácie. Pripravené boli vodné a mliečne (polotučné UHT mlieko/ bezlaktózové mlieko) kaše s čokoládovou príchuťou. Testovaný bol vplyv prídavku kultúry Fresco DVS 1010 a *Lactobacillus plantarum*, pričom fermentácia bola uskutočnená dvomi spôsobmi: a) samostatná fermentácia kultúrou Fresco a až následné pridanie *Lb. plantarum*; b) spoločná fermentácia kultúrou Fresco a *Lb. plantarum*.

Fermentácia trvala 8 hodín pri 30°C, nasledovalo skladovanie 21 dní pri 6°C. Výsledky boli porovnané s kašami bez prídavku kultúry. Na hodnotenie antioxidačnej aktivity boli použité metódy FRAP a DPPH.

Obsah celkových fenolových zlúčenín vo všetkých vzorkách po 8 hodinovej fermentácii vzrástol o 22 až 62%. V priebehu skladovania ich obsah len mierne klesol, resp. sa nemenil ( $P=0,05$ ).

Zmeny v antioxidačnej aktivite boli pri DPPH metóde len nepatrné. Antioxidačná aktivita pri hodnotení FRAP metódou sa menila výraznejšie, vzrastala počas celej doby sledovania (v 21 deň skladovania vzrástla hodnota FRAP o polovicu, resp. pri niektorých vzorkách až o vyše dvojnásobok).

Vodné kaše obsahovali viac fenolových zlúčenín a mali aj lepšie antioxidačné vlastnosti ako mliečne kaše.

Na základe výsledkov možno konštatovať, že fermentácia pri zvolených podmienkach viedla k zvýšeniu množstva fenolov a zlepšeniu antioxidačných účinkov.

### Literatúra

Charalampopoulos, D.; Wang, R.; Pandiella, S. S.; Webb, C.: Application of cereals and cereal components in functional foods: a review. International Journal of Food Microbiology, 79, 2002, 131-141.

Blandino, A.; Al-Aseeri, M. E.; Pandiella, S. S.; Cantero, D.; Webb, C.: Cereal-based fermented foods and beverages. *Food Research International*, 36, 2003, 527-543.

Kohajdová, Z.; Karovičová, J.: Fermentation of cereals for specific purpose. *Journal of Food and Nutrition Research*, 46, 2007, 51-57.

Kilci, A.; Gocmen, D.: Changes in antioxidant activity and phenolic acid composition of tarhana with steel-cut oats. *Food Chemistry*, 145, 2014, 777–783.

Dordevic, T. M. et al.: Effect of fermentation on antioxidant properties of some cereals and pseudo cereals. *Food Chemistry*, 119, 2010, 957–963.

# VLIV ZPRACOVÁNÍ NA OBSAH BIOLOGICKY AKTIVNÍCH LÁTEK A SENZORICKOU KVALITU MRKVE

Tereza Pávková, Aleš Krmela, Věra Schulzová

*Vysoká škola chemicko-technologická v Praze, Fakulta potravinářské a biochemické technologie,  
Ústav analýzy potravin a výživy, Technická 3, 166 28 Praha 6 - Dejvice*

*tereza.pavkova@vscht.cz*

## Úvod

Potraviny rostlinného původu jsou díky svým fyziologickým a senzorickým vlastnostem vyhledávanými zdroji potravy, obzvláště v oblasti zdravé výživy. Mezi tyto potraviny patří především ovoce a zelenina, které jsou důležitým zdrojem nejen minerálních látek, vitamínů a vlákniny, ale také biologicky aktivních látek. Biologicky aktivní látky mohou mít na organismus jak pozitivní, tak i negativní účinky [1]. Některé z těchto látek nejsou v potravinách stabilní a v důsledku vnějších vlivů (teplota, vlhkost, světlo, aj.) během skladování či zpracování dochází ke změně jejich obsahu či struktury [2, 3].

Cílem předkládané práce bylo sledovat změny obsahu karotenoidů, askorbové kyseliny a metabolických profilů u vzorků mrkve upravených různým technologickým a kulinárním způsobem. Pro kulinárně upravené vzorky mrkve bylo také provedeno senzorické hodnocení. Karotenoidy patří mezi biologicky aktivní látky, které se přirozeně vyskytují jako barevné pigmenty. Působí preventivně proti řadě chronických nemocí, kardiovaskulárním onemocněním, diabetu a některým typům rakoviny [4]. Některé karotenoidy navíc vykazují aktivitu vitamínu A, tudíž mohou sloužit také jako jeho nepřímý zdroj. Velmi snadno podléhají oxidaci či izomeraci, a to především kvůli své citlivosti na přítomnost vzdušného kyslíku, slunečního záření či vysokých teplot. Z těchto důvodů mají podmínky skladování a tepelné úpravy karotenoidy obsahujících matric významný vliv na jejich obsah.

## Experimentální část

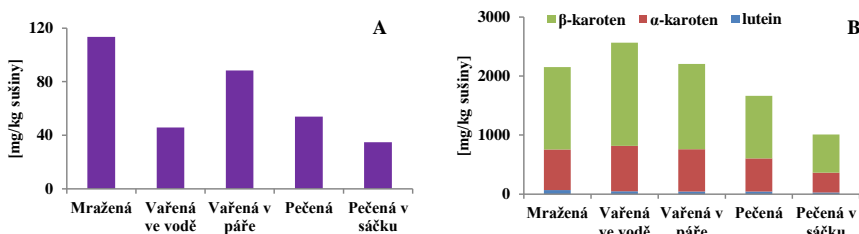
V tržní síti ČR byl zakoupen vzorek mražené mrkve, která byla následně kulinárně upravena (vaření ve vodě a v páře, pečení na pečicím papíru a v pečicím sáčku). Askorbová kyselina byla ze vzorků extrahována kyselinou metafosforečnou. Karotenoidy byly extrahovány hexanem. Pro stanovení askorbové kyseliny a karotenoidů byla použita vysokoúčinná kapalinová chromatografie ve spojení s detektorem s diodovým polem (HPLC-DAD).

Askorbová kyselina byla analyzována s využitím kolony LichroCART (250 x 4 mm; 5  $\mu$ m; LiChrospher 100 RP-18, Merc) a mobilní fáze 5% MeOH okyselený na pH = 3 ( $H_3PO_4$ ). Karotenoidy byly separovány na koloně Poroshell 120 EC-C<sub>18</sub> (120 x 2,1 mm; 2,7  $\mu$ m; Agilent Technologies) v systému mobilních fází (A) 100% MeOH a (B) 90% MeOH s gradientovou elucí. Doba analýzy jednoho vzorku byla 20 minut. Analyty byly ve vzorcích identifikovány na základě srovnání retenčního času ve vzorku a standardu. Pro kvantifikaci bylo použito přímé porovnání plochy standardu s plochou příslušného analytu identifikovaného v analyzovaných vzorcích.

Pro metabolické profilování byly vzorky extrahovány 80% MeOH a ethyl-acetátem a analyzovány pomocí U-HPLC-QTOF-MS/MS, při separaci na koloně Acquity UPLC®BEH C18 (100 x 2,1 mm; 1,7  $\mu$ m) v systému mobilních fází (A) 0,05% mravenčí kyselina ve vodě a (B) acetonitril s gradientovou elucí. Bylo využito ionizace elektrospřem (ESI) v pozitivním i negativním módu.

### Výsledky a diskuse

U všech tepelně upravených vzorků mrkve lze pozorovat pokles askorbové kyseliny v důsledku tepelné degradace, jak je znázorněno na **Grafu 1A**. V mrkvi vařené ve vodě byl zaznamenán výraznější pokles, než u mrkve vařené v páře v důsledku vyluhování tohoto vitamínu do vody. Nejvyšší obsah askorbové kyseliny byl stanoven ve vzorku mražené mrkve (bez kulinární úpravy) a to 114 mg/kg sušiny. Ve všech vzorcích byly identifikovány tři karotenoidy: lutein,  $\alpha$ -karoten a  $\beta$ -karoten, jak je znázorněno na **Grafu 1B**. Obsah luteinu se pohyboval v rozmezí 24 – 70 mg/kg sušiny,  $\alpha$ -karotenu 337 – 770 mg/kg sušiny a  $\beta$ -karotenu 650 - 1450 mg/kg sušiny. Celkově bylo nejvíce karotenoidů stanoven v vzorku mrkve vařené ve vodě a to 2565 mg/kg sušiny. Celkový obsah karotenoidů v mrkvi mražené a vařené v páře je srovnatelný – zhruba 2200 mg/kg sušiny. Vyšší obsah karotenoidů v mrkvi vařené ve vodě může být způsoben účinnější degradací rostlinné tkáně a tím i lepším uvolněním karotenoidů při extrakci.



**Graf 1:** (A) Obsah askorbové kyseliny a (B) obsah karotenoidů ve vzorcích mrkve

Byly porovnány metabolické profily metanolických a etyl-acetátových extraktů a byla navržena identifikace 23 různých sloučenin především ze skupin polyfenolických látek, sacharidů a lipidů. U některých z těchto látek (chlorogenová kyselina, 5-kaffeoyl-chinová kyselina aj.) byly zaznamenány rozdíly v závislosti na úpravě vzorků.

Vyhodnocení senzorycké analýzy (trojúhelníkového testu) ukázalo, že na hladině významnosti  $\alpha = 0,01$  je statisticky vnímatelný rozdíl mezi vzorky mrkve vařené ve vodě a v páře. V žádném ze sledovaných deskriptorů nebyly nalezeny statisticky významné rozdíly mezi vzorky.

### Závěr

Bylo zjištěno, že nejšetnějším způsobem přípravy z hlediska obsahu askorbové kyseliny je vaření v páře. Nejvyšší celkový obsah karotenoidů byl stanoven ve vzorku mrkve vařené ve vodě. Metabolickým profilováním byla navržena identifikace 23 různých sloučenin a byl prokázán vliv kulinárních úprav na obsah některých z těchto látek.

### Literatura

1. Baranska, M. a Kaczor, A.: Carotenoids: nutrition, analysis and technology. 2016: John Wiley & Sons.
2. Bureau, S. a kol.: Are folates, carotenoids and vitamin C affected by cooking? Four domestic procedures are compared on a large diversity of frozen vegetables. *LWT-Food Science and Technology*, 2015. **64**(2): p. 735-741.
3. Palermo, M., Pellegrini, N. a Fogliano, V.: The effect of cooking on the phytochemical content of vegetables. *Journal of the Science of Food and Agriculture*, 2014. **94**(6): p. 1057-1070.
4. Fiedor, J. a Burda, K.: Potential role of carotenoids as antioxidants in human health and disease. *Nutrients*, 2014. **6**(2): p. 466-488.

## Složení frakcí izolovaných z plodů *Morus nigra*

Autor: Bc. Martina Matisková

Vysoká škola chemicko-technologická v Praze, Technická 5, 16628 Praha 6 - Dejvice

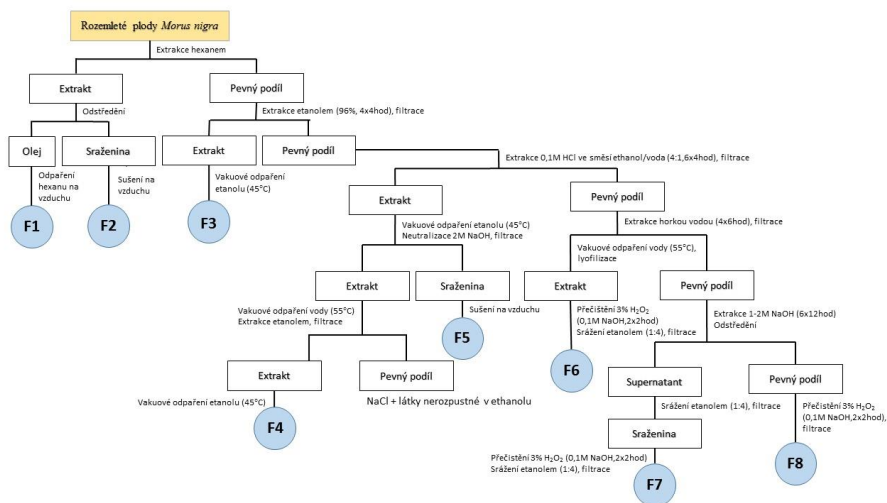
mmatiskova@gmail.com

### Úvod

Tento příspěvek je věnován popisu postupu izolace polysacharidů z vybrané netradiční plodiny, konkrétně z plodů *Morus nigra*. Morušovník (*Morus*) je rod rostlin z čeledi Morušovníkovitých (*Moraceae*). Listy moruše bílé (*Morus alba*) byly primárně používány jako zdroj potravy pro bource morušového (*Bombyx mori*), který je producentem hedvábí. Kůra kořene byla užívána v tradiční čínské medicíně k léčbě chorob, jako je cukrovka, anémie, artritida či revmatismus.<sup>1</sup> Nejbohatším zdrojem bioaktivních látek moruše, jako jsou polysacharidy či fenolické látky, je plod, ale i listy a kořeny obsahují mnoho využitelných sloučenin.<sup>2</sup>

### Experimentální část

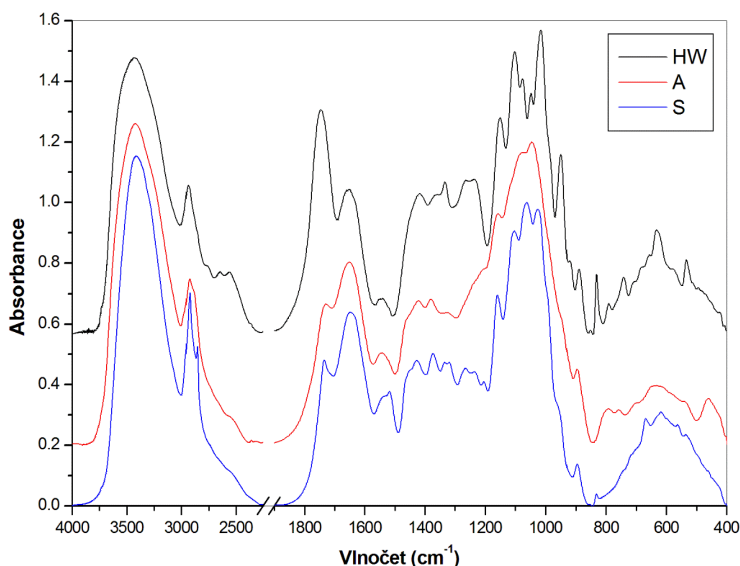
Vzorek Moruše černé (*Morus nigra*) byl poskytnut Institutem ochrany biodiverzity a biologické bezpečnosti Zemědělské univerzity v Nitře ve Slovenské republice. Před samotnou extrakcí byly plody rozdrceny pomocí laboratorního mlýnku a pomocí sít byly odstraněny větší kusy semenek. Zhomogenizovaný rozemletý vzorek o hmotnosti 259,01 g byl odebrán k extrakci a analýze. Postup izolace je přehledně zobrazen na izolační schéma (viz obr. 1). Po extrakci jednotlivých frakcí byla provedena analýza pomocí FTIR a FT-Raman spektroskopii. K měření spekter FTIR (oblast 400 – 4000  $\text{cm}^{-1}$ ) byla nejdříve připravena KBr tableta se vzorkem. Spektra byly naměřeny na spektrometru Nicolet 6700 a zaznamenané programem Omnic 8.0.



Obr. 1: Izolační schéma *Morus Nigra*

## Výsledky a diskuse

Frakce byly identifikovány jako lipidické (F1, F2), prášek po kyselé extrakci obsahující fenolické látky a sacharidy (F3), sirupy obsahující fenolické látky a sacharidy (F4, F5) a polysacharidy (F6, F7, F8). Polysacharidy jsou v plodech moruše obsaženy v 10,77%. Největší obsah polysacharidů (9,81%) měla nerozpustná frakce F8. Výtěžky alkalické extrakce a extrakce horkou vodou byly podstatně nižší (0,51% a 0,45%). Velká část látek plodů moruše je tedy nerozpustná.



Obr. 12: FTIR spektra frakcí F6 (HW), F7 (A) a F8 (S) měřeny pomocí KBr tablet

## Závěr

Z plodů *Morus nigra* bylo izolováno osm frakcí, které byly charakterizovány pomocí vibračních spektroskopických metod (FTIR, FT Raman). Výtěžky a složení jednotlivých frakcí bylo vyhodnoceno pomocí získaných spektroskopických dat. Na základě výsledku lze říci, že analýza frakcí z plodů *Morus nigra* byla obtížná z důvodů vysokého obsahu barviv, které se vyskytovaly ve všech frakcích i po početných extrakcích pevného podílu k jejich odstranění. Nicméně, podařilo se rozdělit pektiny, hemicelulózy a celulózu buněčné stěny. Lipidové frakce byly odděleny od polárních molekul (fenolických látek a sacharidů).

## Literatura

1. Ercisli, S.; Orhan, E., Chemical composition of white (*Morus alba*), red (*Morus rubra*) and black (*Morus nigra*) mulberry fruits. *Food Chemistry* **2007**, *103* (4), 1380-1384.
2. Zhao, X.; Li, L.; Luo, Q.; Ye, M.; Luo, G.; Kuang, Z., Effects of mulberry (*Morus Alba* L.) leaf polysaccharides on growth performance, diarrhea, blood parameters, and gut microbiota of early-weanling pigs. *Livestock Science* **2015**, *177*, 88-94.



# Zoznam autorov

## A

Ácsová, A., 411  
Andrušková, V., 356  
Antálková, A., 412  
Artzová, P., 326  
Augustín, M., 18  
Aulitisová, K., 357

## B

Bača, L., 74  
Balková, V., 25  
Baluchová, S., 8  
Baroch, M., 37  
Bartáček, J., 296  
Bartoš, M., 260  
Bedeová, K., 217  
Belišová, N., 374  
Benköová, M., 80  
Benžová, P., 345  
Bezáková, J., 107  
Biela, M., 238  
Bieliková, L., 99  
Bírošová, L., 289  
Bizoň, M., 180  
Blaškovičová, J., 18  
Bodík, I., 197, 204  
Bohunická, A., 152  
Boroš, D., 329  
Božoňová, M., 202  
Bračíková, L., 361  
Brenkusová, A., 188  
Brezina, J., 72  
Brisudová, A., 30  
Brokešová, E., 35  
Buchtová, K., 287

Budiačová, T., 356  
Budovská, M., 294  
Bujdoš, M., 370, 372  
Bumbová, A., 409

## C

Čacho, F., 4, 20, 22, 25  
Čakl, J., 206  
Čaplová, J., 215  
Čáповá, A., 3  
Čeriová, J., 154  
Černá, Z., 182  
Červenský, J., 315  
Česáková, J., 342  
Česlová, L., 43  
Chlebová, Ž., 182  
Chrenková, V., 62  
Chupáčová, N., 162  
Čierna, M., 90  
Činková, K., 12  
Cyprichová, V., 376

## D

Danielik, V., 66  
Daučík, P., 342  
Dejmková, H., 37  
Derco, J., 378  
Dobóová, K., 14  
Drabina, P., 296  
Drbohlavová, J., 220  
Drdajová, L., 166  
Dubeňová, B., 188  
Dudáková, Z., 333  
Dulanská, S., 10, 16  
Dundálek, J., 273  
Ďuricová, B., 139

Ďurina, L., 305  
Dušíčková, B., 47  
Dvořák, D., 56  
Džuman, Z., 409

## F

Fašková, A., 82  
Fedorová, K., 331  
Fellner, O., 58  
Filipová, L., 154  
Filounová, B., 39  
Fischer, J., 43  
Forraiová, D., 117  
Fukasová, V., 344  
Furka, M., 334  
Fusková, M., 135

## G

Gajdošíková, H., 215  
Galan, D., 160  
Gáliková, M., 184  
Gálová, Z., 403  
Gašparovičová, D., 350, 357  
Gemeiner, P., 387  
Gharwalová, L., 209  
Gibalová, A., 222  
Glushchenko, M., 405  
Godová, N., 354  
Gorodylova, N., 78  
Gramblička, T., 382  
Grešová, D., 143  
Grivalská, K., 112  
Grošík, M., 168  
Gyuranová, D., 124

## H

Hajdu, F., 145  
Hájek, M., 244  
Hajšlová, J., 405, 409  
Hamárová, A., 23  
Hanulová, L., 328  
Hanus, K., 255  
Hasáková, K., 107  
Hatala, M., 401  
Havlíček, L., 60

Havlíková, M., 240  
Ház, A., 168  
Hegedüsová, L., 28  
Hégliová, D., 313  
Hencelová, K., 204  
Herichová, I., 101, 107  
Híveš, J., 82  
Hlavínek, P., 193  
Hložeková, K., 141  
Homolová, N., 212  
Horáčková, T., 303  
Horňáček, M., 336, 338, 340, 344  
Horváth, B., 352, 354  
Horváth, P., 22  
Horváth, S., 323  
Horváthová, M., 327  
Hrevušová, I., 184  
Hribová, K., 95  
Hroboňová, K., 35  
Hronec, M., 356, 359  
Hrouzková, S., 30, 31  
Hrstka, S., 332  
Hruška, M., 271  
Hudecová, L., 116  
Húlek, L., 74  
Hutňan, M., 202  
Hutníková, E., 321  
Hvojník, M., 401

## I

Ilašenková, R., 178  
Ivanová, L., 197, 204

## J

Jakubíková, M., 14  
Jančovičová, V., 141, 143  
Jankovičová, V., 133  
Janotka, E., 109  
Jarábková, S., 232, 240  
Jemelková, M., 193  
Jeřábková, M., 382  
Jerigová, M., 28  
Jílková, A., 234  
Jonátová, P., 405

Juričová, M., 43  
Jurinová, I., 279  
Jurkasová, A., 105

## K

Kabelková, M., 393  
Kalendová, A., 191  
Kalmík, M., 309  
Karlová, M., 76  
Kasáková, D., 103  
Kašparová, P., 121  
Kašparová, S., 6  
Kaszyński, A., 361, 365, 367  
Kianičková, K., 12  
Kittová, R., 251  
Kohajdová, Z., 315  
Kohout, M., 298  
Koláriková, P., 380  
Kolenčík, M., 370  
Koles, I., 158  
Kollárová, D., 230  
Kolouchová, I., 209  
Kontár, S., 105  
Koňuchová, M., 287  
Kořenková, L., 370  
Kosek, J., 273  
Kotrba, L., 399  
Kováč, D., 174  
Kováč, M., 129  
Kováčová, Z., 74  
Kováčsová, F., 200  
Krahulcová, M., 289  
Králíková, E., 86  
Krištofiková, L., 222  
Křížek, T., 39  
Krmela, A., 45, 414  
Krochtová, K., 294  
Kronek, J., 301  
Krstevska, K., 213  
Krůšek, J., 8  
Kryštofová, S., 97, 99, 103  
Kubela, S., 352  
Kubiňáková, E., 82  
Kučerík, J., 193

Kupkovičová, V., 350  
Kyznar, J., 281, 291

## L

Labuda, J., 18  
Laluha, M., 387  
Lehotová, V., 283  
Lépesová, K., 289  
Lépesová, L., 361, 365, 367  
Liptáková, D., 285, 287  
Lisý, A., 162  
Loupancová, K., 281  
Lukeš, V., 236

## M

Machatová, Z., 143  
Mackulak, T., 380  
Magyarová, Z., 359  
Majerčíková, M., 301  
Majerová, M., 384  
Malinčík, J., 298  
Mališová, M., 336  
Mandová, A., 319  
Markošová, K., 116, 212  
Marková, E., 264  
Masác, J., 20  
Maťátková, O., 121  
Matejčeková, Z., 285, 287  
Matejová, M., 277  
Mátel, L., 10, 16  
Matisková, M., 416  
Matulová, M., 16  
Matúš, P., 370, 372  
Mazúr, P., 273  
Medvedová, A., 275, 279, 283  
Měkotová, M., 244  
Meloun, M., 2, 3  
Michalík, M., 236  
Mičková, M., 182  
Mihal, M., 267  
Mikešová, Z., 191  
Miklošová, S., 150  
Mikolaj, P., 338  
Mikula, M., 401

Mikulajová, A., 411, 412  
Molnárová, N., 97  
Moncoľ, J., 52  
Moravčíková, D., 186  
Mosná, B., 103  
Mravec, F., 232, 240, 242  
Mrlík, J., 273  
Muchová, E., 251  
Múčka, A., 182  
Musil, M., 226, 228

## N

Nedvěd, M., 8  
Nemec, M., 6  
Němeček, M., 4, 20, 22  
Nosko, J., 330  
Novotná, V., 298

## O

Ondrášková, Z., 365, 367  
Ondřejková, J., 317, 407  
Oravcová, K., 66  
Oravcová, L., 31  
Oravcová, M., 103  
Orvoš, J., 307  
Ostrihoňová, M., 262

## P

Packa, D., 173  
Palacka, D., 31  
Panák, B., 311  
Pančík, F., 33  
Pániková, D., 4  
Paračková, P., 131  
Párkánzská, K., 204  
Parráková, L., 391  
Paškevič, J., 195  
Pávková, T., 414  
Pavličková, M., 389  
Pavlíková, S., 242  
Petříčková, Z., 397  
Pidíková, P., 101  
Pilařová, L., 2, 3  
Piroš, M., 54  
Pocedič, J., 273

Pokorná, E., 123  
Polák, F., 372  
Poliaková, K., 84  
Popovičová, A., 395  
Pravcová, K., 43  
Pulkrabová, J., 41, 382

## R

Ragan, R., 176  
Rajničová, D., 403  
Rákošová, V., 173  
Rebroš, M., 116, 212  
Reis, R., 107  
Repaský, M., 246  
Riadnykh, K., 378  
Richterová, K., 45  
Romanová, K., 114  
Rosenbergová, Z., 211  
Rosskopfová, O., 23

## S

Sádecká, J., 14  
Sádecká, L., 236  
Safková, L., 340  
Sameliaková, Z., 197  
Sanitrová, V., 186  
Šarinová, M., 365, 367  
Šašura, M., 170  
Schoeller, M., 52  
Schulzová, V., 45, 414  
Schwarzová-Pecková, K., 8  
Šebesta, M., 370  
Sedlák, M., 296  
Sembolová, E., 119  
Ševčík, J., 193  
Sihlovcová, M., 407  
Šilhárová, D., 219  
Šimková, L., 78  
Šimkovič, M., 105  
Siváková, V., 350  
Skubanová, N., 164  
Škumátová, I., 156  
Slaný, M., 65  
Slavíček, P., 251

Šmogrovičová, D., 215  
Smolný, M., 206  
Soták, T., 356, 359, 363  
Špacírová, Z., 145  
Špaleková, A., 403  
Spodniaková, S., 285  
Staňová, V., 361  
Štefanko, D., 258  
Štekláč, M., 224  
Štofaničková, M., 10  
Stojkovičová, D., 135  
Stránská, M., 405  
Stržincová, P., 154  
Stupák, M., 41  
Šturdíková, M., 156  
Suchanová, M., 317, 407  
Šulcová, P., 78  
Šuržinová, V., 363  
Švédová, A., 93  
Šviráková, E., 281  
Švoboda, J., 298  
Švorc, L., 12  
Szabová, J., 232  
Szabová, P., 204  
Szarka, A., 31  
Szendreiiová, D., 68

## T

Taylor, A., 8  
Tholtová, A., 347  
Tiňo, R., 164  
Tomáško, J., 41  
Trousil, V., 206

## U

Uhlík, P., 372  
Urgelová, K., 283  
Urík, M., 370, 372  
Urminská, B., 378  
Urminská, D., 114

## V

Václaviková, I., 137  
Vágenknechtová, P., 317  
Valigura, D., 62

Valík, E., 285  
Valocková, D., 357  
Váňa, J., 296  
Vaňková, E., 121  
Vašíček, T., 300  
Vávra, A., 244  
Vávra, I., 370  
Vavro, M., 267  
Vavrušová, M., 253  
Véghová, L., 269  
Velič, D., 28  
Vicián, M., 107  
Víglaš, J., 126  
Vrábová, L., 275  
Vrána, J., 273  
Vrublevskaya, M., 209

## Z

Záchenská, J., 70  
Zahoranová, A., 301  
Zajacová, M., 50  
Zdražil, L., 249  
Zelienka, P., 88  
Zeman, M., 107  
Zichová, S., 30, 31  
Žilinská, V., 147  
Zmeškal, O., 249